

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zakład Technologii Wody i Inżynierii Środowiska



Rozprawa doktorska

**Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO_2/C
do oczyszczania wody i ścieków**

Ewelina Katarzyna Kusiak-Nejman

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. inż. Antoniego W. Morawskiego

Szczecin 2012

Serdecznie dziękuję:

mojemu promotorowi panu **prof. dr hab. inż. Antoniemu W. Morawskiemu** za lata owocnej współpracy, poświęcony czas i cenne uwagi w trakcie realizacji pracy doktorskiej;

pani **dr inż. Magdalenie Janus** za wszelką pomoc i wskazówki, które rozświetliły niejedną zawiłą fotokatalityczny problem;

całemu zespołowi naukowemu i doktorantom Zakładu Technologii Wody i Inżynierii Środowiska za życzliwość i wszelkie okazane wsparcie;

mojej mamie, mężowi Kamilowi i braciom za nieograniczone wsparcie w dążeniu do mojego naukowego celu – to właśnie Wam dedykuję tę pracę.

Ewelina Kusiak-Nejman

Spis treści

Część literaturowa	7
1. Wstęp	7
2. Fotokataliza	8
2.1. Podstawy teoretyczne procesu fotokatalizy	8
2.2. Czynniki warunkujące proces fotokatalizy	12
3. Tlenek tytanu (IV).....	15
3.1. Struktura i właściwości TiO_2	15
3.2. Aktywność fotokatalityczna odmian polimorficznych TiO_2	19
3.2.1. Skład fazowy	20
3.2.2. Powierzchnia właściwa	21
3.2.3. Rozmiar krystalitów	22
3.2.4. Wpływ obcych domieszek	22
3.3. Praktyczne zastosowanie TiO_2	24
3.3.1. Pigmenty ditlenku tytanu	25
3.3.2. TiO_2 jako fotokatalizator	26
4. Modyfikacja TiO_2 węglem	30
4.1. Pokrywanie węgla ditlenkiem tytanu	30
4.1.1. Metody otrzymywania kompozytów/mieszanin TiO_2 /węgiel	31
4.1.2. Aktywność kompozytów/mieszanin TiO_2 /AC	33
4.1.3. Kompozyty TiO_2 /grafen	35
4.2. Pokrywanie TiO_2 za pomocą węgla	37
4.2.1. Pokrywanie TiO_2 za pomocą fullerenów C_{60}	39
4.3. Modyfikacje TiO_2 za pomocą nanorurek węglowych	41
4.4. Domieszkowanie TiO_2 węglem	45
4.4.1. Mechanizmy domieszkowania TiO_2 za pomocą węgla	46
4.4.2. Preparatyka i aktywność fotokatalizatorów TiO_2 /C	49

Część doświadczalna	53
1. Cel i zakres prowadzonych badań.....	53
2. Charakterystyka stosowanych materiałów	54
2.1. Komercyjny TiO ₂	54
2.1.1. Amorficzny TiO ₂ (Z. Ch. „POLICE” S.A.)	54
2.1.2. Komercyjny P25 (Evonik, Niemcy)	55
2.2. Prekursory węgla	56
2.3. Modelowe zanieczyszczenia organiczne	57
2.3.1. Fenol	57
2.3.2. Barwniki organiczne	58
3. Preparatyka fotokatalizatorów TiO₂/C	61
4. Charakterystyka stosowanych metod analitycznych	63
4.1. Spektroskopia UV-Vis i UV-Vis/DR	63
4.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera i techniką rozproszonego odbicia FTIR/DRS	63
4.3. Spektroskopia fluorescencyjna	64
4.4. Analiza termograwimetryczna	64
4.5. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego XRD	65
4.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM	65
4.7. Analiza ogólnego węgla organicznego	65
4.8. Pomiar powierzchni właściwej BET	66
4.9. Pomiar rozkładu wielkości cząstek i potencjału zeta	66
5. Opis aparatury i procedur badawczych	67
5.1. Fotokatalityczny rozkład zanieczyszczeń organicznych	67
5.2. Wyznaczanie pojemności adsorpcyjnej	69
5.3. Żywotność fotokatalizatorów TiO ₂ /C	70
5.4. Dezaktywacja bakterii <i>Escherichia coli</i>	71
6. Wyniki i dyskusja	72
6.1. Dobór parametrów prowadzenia badań	72
6.1.1. Dobór dawki fotokatalizatora	72

6.1.2. Wybór czasu prowadzenia modyfikacji	74
6.1.3. Wybór temperatury modyfikacji	75
6.1.4. Czas prowadzenia adsorpcji w ciemni	77
6.2. Charakterystyka fotokatalizatorów TiO ₂ /C	78
6.3. Fotokatalityczny rozkład barwników azowych w obecności fotokatalizatorów TiO ₂ /C	87
6.3.1. Promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	87
6.3.2. Sztuczne światło słoneczne	91
6.3.3. Promieniowanie widzialne	92
6.4. Fotokatalityczny rozkład fenolu w obecności fotokatalizatorów TiO ₂ /C	93
6.4.1. Promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	94
6.4.2. Sztuczne światło słoneczne	95
6.4.3. Promieniowanie widzialne	97
6.5. Fotokatalityczny rozkład błękitu metylenowego w obecności fotokatalizatorów TiO ₂ /C	98
6.5.1. Promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	98
6.5.2. Sztuczne światło słoneczne	100
6.5.3. Promieniowanie widzialne	102
6.6. Właściwości adsorpcyjne nanokrystalicznych materiałów TiO ₂ /C	103
6.7. Żywotność materiałów TiO ₂ /C	110
6.8. Właściwości bakteriobójcze fotokatalizatorów TiO ₂ /C	115
7. Wnioski	121
Spis tabel	123
Spis rysunków.....	124
Dorobek naukowy	130
Streszczenie	134
Abstract	135
Literatura przedmiotu	136

Objaśnienia skrótów/akronimów

A11	- komercyjny TiO ₂ (Z.Ch. POLICE S.A., Polska)
AC	- węgiel aktywny (activated carbon)
ACF	- włókna węglowe (activated carbon fiber)
ALD	- metoda osadzania warstw atomowych (atomic layer deposition)
B⁺	- kationorodnik barwnika
BA	- barwnik azowy
BET	- powierzchnia właściwa (metoda Brunauer-Emmett-Teller)
CB	- pasmo przewodnictwa (conduction band)
CNT	- nanorurki węglowe (carbon nanotubes)
CNT-TiO₂	- kompozyty tlenku tytanu (IV) osadzanego na nanorurkach węglowych
CVD	- chemiczne osadzanie z fazy gazowej (chemical vapour deposition)
DAH	- bezpośrednia hydroliza powietrzna (direct air-hydrolysis)
DG 99	- Zielen Bezpośrednia 99 (Direct Green 99)
DLS	- metoda dynamicznego rozpraszania światła (dynamic light scattering)
E_{sr}	- średnia efektywność rozkładu zanieczyszczeń modelowych
FTIR/DRS	- spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera i techniką rozproszonego odbicia (Fourier transformation infrared with diffuse reflectance spectroscopy)
GAC	- węgiel aktywny granulowany (granular activated carbon)
HTI	- wysokotemperaturowa impregnacja (high temperature impregnation)
HPC	- hydroksypropyloceluloza (hydroxy propyl cellulose)
IUPAC	- Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (International Union of Pure and Applied Chemistry)
KT	- kwas tereftalowy
MB	- błękit metylenowy (Methylene Blue)
MO	- oranż metylowy (Methyl Orange)
MOCVD	- chemiczne osadzanie z fazy gazowej z zastosowaniem związków metaloorganicznych (metalorganic chemical vapour deposition)
P25	- komercyjny TiO ₂ (Evonik, Niemcy)
pH	- wykładnik stężenia jonów wodorowych
pH_{pzc}	- punkt izoelektryczny
PET	- poli(tereftalan etylenu) (poly ethylene terephthalate)

PVA	- alkohol poliwinylowy (poli(vinyl alcohol))
PVD	- fizyczne osadzanie par (physical vapour deposition)
ROS	- reaktywne formy tlenu (reactive oxidation species)
RR 198	- Czerwień Reaktywna 198 (Reactive Red 198)
SEM	- skaningowa mikroskopia elektronowa (scanning electron microscopy)
SHE	- standardowa elektroda wodorowa (standard hydrogen electrode)
SM	- stopień mineralizacji
SR	- stopień rozkładu
ST-01	- komercyjny TiO ₂ (Ishihara-Sangyo, Japonia)
TC	- węgiel ogólny (total carbon)
TiO₂/C	- tlenek tytanu (IV) modyfikowany węglem
TBOT	- tetra-butanolan tytanu (IV)
TIP	- izopropanolan tytanu (IV)
TNB	- n-butanolan tytanu (IV)
TIC	- ogólny węgiel nieorganiczny (total inorganic carbon)
TOC	- ogólny węgiel organiczny (total organic carbon)
TTIP	- tetraizopropanolan tytanu (IV)
TTB	- tert-butanolan tytanu (IV)
UV	- promieniowanie ultrafioletowe
UV-Vis/DR	- spektroskopia odbicia promieniowania UV-Vis (UV-Vis diffuse reflectance)
VB	- pasmo walencyjne (valence band)
Vis	- promieniowanie widzialne
XRD	- dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (Xray diffraction)

Wykaz symboli

α	- współczynnik ekstynkcji	-
β	- szerokość refleksu w połowie wysokości	nm
B	- współczynnik absorpcji	-
D	- średnia wielkość krystalitów danej fazy	nm
e^-	- elektron	-
e	- ładunek elektronu	C
ε	- stała dielektryczna półprzewodnika	F/m
ε_0	- stała dielektryczna próżni	F/m
E_a	- energia centrum akceptorowego	eV
E_d	- energia centrum donorowego	eV
E_g	- energia pasma wzbronionego	eV
E_h	- potencjał oksydacyjno-redukcyjny	V
h^+	- luka elektronowa w paśmie walencyjnym	-
h	- stała Plancka	J·s
K	- stała Scherrera	-
k_F	- stała eksperymentalna (równanie izotermy Freundlicha)	mg/g
k_L	- stała empiryczna (równanie izotermy Langmuira)	dm ³ /mg
λ	- długość fali	nm
λ_{max}	- długość fali o maksymalnej mocy promieniowania	nm
n	- stała empiryczna (równanie izotermy Freundlicha)	-
N_d	- ilość atomów wprowadzanej domieszki	-
$\cdot OH$	- rodnik hydroksylowy	-
$O_2^{\cdot -}$	- anionorodnik nadtlenny	-
Q_t	- ilość barwnika zaadsorbowana na powierzchni materiału	mg/g
q_m	- pojemność adsorpcyjna monowarstwy	mg/g
σ	- odchylenie standardowe	-
θ	- kąt odbłyску	rad
ν	- częstość światła	s ⁻¹
$\bar{\nu}$	- liczba falowa	cm ⁻¹
V_s	- potencjał powierzchniowy półprzewodnika	V
W	- odległość między parą ładunków $e^- - h^+$	m

Część literaturowa

1. Wstęp

Woda i powietrze to dwa nieodłączne składniki warunkujące przebieg wszelkich procesów życiowych. O niezwykle istotnej roli wody w przyrodzie i konieczności jej ochrony jesteśmy informowani niemalże na każdym kroku. O powadze problemu świadczyć może corocznie publikowana liczba artykułów poświęconych właśnie temu zjawisku. Co więcej niebezpiecznie wzrasta współczynnik śmiertelności wśród ludności, zwłaszcza dzieci, co spowodowane jest w dużym stopniu niedoborem i zanieczyszczeniem wody pitnej.

Biorąc pod uwagę rodzaje i pochodzenie zanieczyszczeń występujących w wodzie i ściekach (zasady, sole metali ciężkich, pestycydy, substancje powierzchniowo czynne, substancje barwne, aminy aromatyczne, substancje promieniotwórcze, węglowodory, fenole, itp.) stosowanie standardowych metod oczyszczania jest dzisiaj niewystarczające. Wzrost świadomości społecznej odnośnie występowania problemu zanieczyszczenia wód, a co za tym idzie zagrożeń bezpośrednio związanych z tym zjawiskiem, spowodował znaczący wzrost zainteresowania nowymi rozwiązaniami technologicznymi mającymi na celu oczyszczanie i ochronę zasobów wodnych naszej planety. Jednocześnie zwraca się uwagę, aby takie technologie były tanie, wydajniejsze i ograniczały przenoszenie zanieczyszczeń z jednej fazy do drugiej. Jednym z takich rozwiązań jest fotokataliza heterogeniczna z wykorzystaniem ditlenku tytanu, która spełnia szereg zasad zielonej chemii. Podstawową zaletą tego procesu jest pełna mineralizacja niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych obecnych w wodzie do dwutlenku węgla i wody. Dodatkowo, odpowiednia modyfikacja TiO_2 daje możliwość wykorzystania naturalnego światła słonecznego jako aktywatora ditlenku tytanu, co ogranicza koszty związane z poborem energii elektrycznej wykorzystywanej na wzbudzenie fotokatalizatora promieniowaniem z zakresu UV. Otrzymanie nowego typu materiału na bazie TiO_2 , nazywanego często katalizatorem drugiej generacji, pozwoli na stworzenie nowej, niedrogiej, proekologicznej metody oczyszczania wody, ścieków, a także powietrza z zanieczyszczeń pochodzenia organicznego. Nie wyklucza się możliwości zastosowania tego rodzaju nanomateriałów w innego rodzaju procesach mających na celu eliminację czynników stanowiących swoiste zagrożenie dla organizmów żywych.

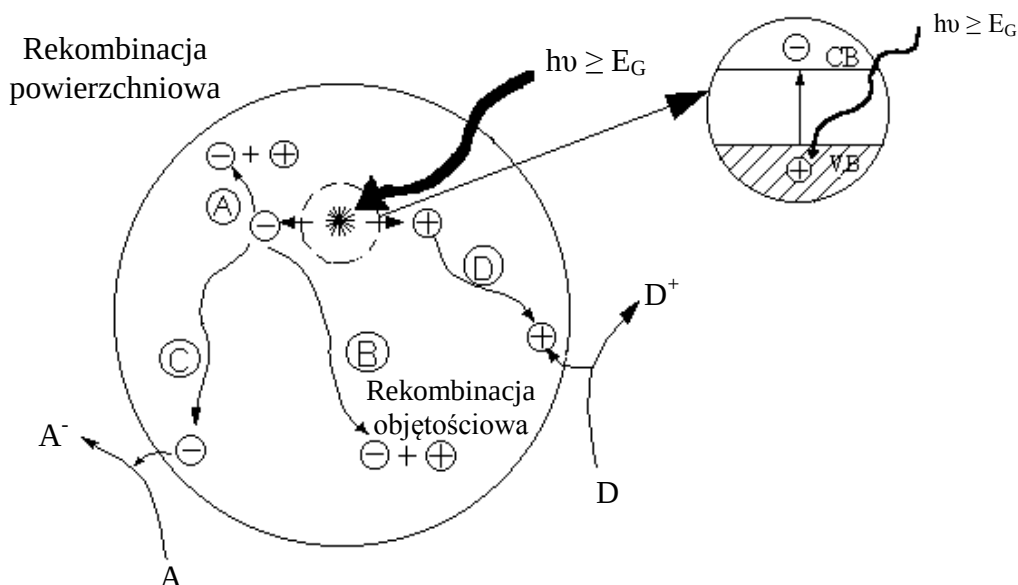
2. Fotokataliza

Fotokataliza, według definicji IUPAC, jest to proces chemiczny polegający na zmianie szybkości reakcji chemicznej z udziałem światła i w obecności fotokatalizatora, który absorbując kwant promieniowania przyczynia się do przemiany reagentów. Należy zaznaczyć, że sam materiał w postaci fotokatalizatora powinien być odzyskany po zakończeniu procesu w niezmienionej postaci [1-5]. W procesie fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń stosuje się półprzewodniki, wśród których wymienia się siarczki, selenki i tellurki metali (CdS, ZnS, WS₂, CdSe, CdTe) oraz tlenki metali (SnO₂, ZnO, α -Fe₂O₃, WO₃, ZrO₂, TiO₂) [6-10]. Tlenek tytanu (IV), ze względu na swoje właściwości, jest materiałem najczęściej stosowanym w przypadku procesów fotokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń organicznych. Za przełom w dziedzinie katalizy heterogenicznej z wykorzystaniem tlenku tytanu (IV) należy uznać fotokatalityczny rozkład wody na elektrodach z TiO₂ [11] oraz przeprowadzony przez Carey i in. [12] proces fotokatalitycznej degradacji bifenyłu i chlorobifenyli w obecności ditlenku tytanu. Od tego momentu rocznie publikowanych jest kilka tysięcy artykułów naukowych dotyczących wykorzystania właściwości fotokatalitycznych TiO₂. Obecnie w literaturze przedmiotu bardzo często opisywane są różnego rodzaju połączenia TiO₂ z innymi półprzewodnikami w celu uzyskania fotokatalizatorów o dużo wyższej aktywności [13-15].

2.1. Podstawy teoretyczne procesu fotokatalizy

Fotokataliza jest procesem zaliczanym do procesów zaawansowanego utleniania (Advanced Oxidation Processes), w wyniku którego zanieczyszczenia organiczne zawarte w wodzie, powietrzu czy glebie ulegają rozkładowi do związków o prostszej budowie chemicznej, a w efekcie finalnym ma miejsce mineralizacja do CO₂ i H₂O. W wyniku naświetlania półprzewodnika promieniowaniem o energii równej lub większej energii przejścia półprzewodnika (band gap energy E_g), zaabsorbowany foton ($h\nu$) może przyczynić się do przeniesienia elektronu (e^-) z pasma walencyjnego (valence band VB) do pasma przewodnictwa (conduction band CB) z wytworzeniem luki elektronowej (tzw. dziury elektronowej h^+), czyli nieobsadzonego poziomu energetycznego. Wytworzona w ten sposób luka elektronowa zachowuje się jak dodatni nośnik ładunku elektrycznego [16-18]. W stanie podstawowym pasmo walencyjne półprzewodnika jest całkowicie obsadzone elektronami, zajmującymi wszystkie poziomy energetyczne tego pasma,

natomiast pasmo przewodnictwa nie jest obsadzone. Wymienione pasma energetyczne warunkują właściwości optyczne półprzewodników. Proces fotowzbudzenia półprzewodnika został przedstawiony na rysunku 1 [19,20].

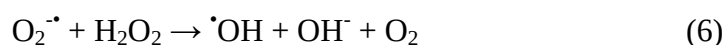
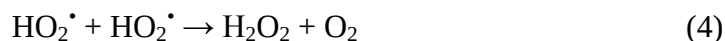


Rysunek 1. Schemat fotowzbudzenia półprzewodnika: A) rekombinacja powierzchniowa ładunków, B) rekombinacja objętościowa ładunków, C) redukcja akceptora, D) utlenianie donora

Transfer elektronu może odbywać się w dwojaki sposób. Tak więc przeniesienie elektronu może odbywać się do zaadsorbowanych na powierzchni związków nieorganicznych i organicznych lub też wybity z pasma walencyjnego elektron przenoszony jest do cząsteczki rozpuszczalnika. Etap ten poprzedzony jest jednak migracją elektronów i powstałych po ich wybiciu luk elektronowych do powierzchni półprzewodnika [21]. Na powierzchni półprzewodnika elektrony mogą przyczyniać się do redukcji grupy akceptorowej (etap C), natomiast pozytywnie naładowana dziura elektronowa h^+ jest odpowiedzialna za proces utleniania grupy donorowej (etap D). Wygenerowane nośniki ładunków (e^-h^+) mogą ulegać również rekombinacji, który to proces współzawodniczy z transferem ładunków do zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodnika związków. W cząsteczce półprzewodnika wyróżnić można dwa rodzaje rekombinacji: objętościową (etap B) i powierzchniową (etap A), której towarzyszy wydzielanie ciepła [19,20,22].

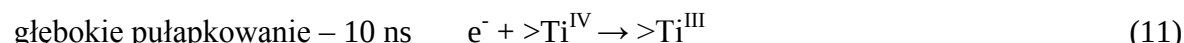
Jeżeli proces fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń zachodzi w roztworze wodnym to dodatkowo zachodzi szereg innych reakcji chemicznych, które odgrywają znaczącą rolę w tymże procesie. Wytworzone luki elektronowe łatwo reagują bowiem z cząsteczkami wody generując rodniki hydroksylowe, które charakteryzują się silnymi

właściwościami utleniającymi, i tak wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wyznaczonego dla rodnika hydroksylowego wynosi +2,76 V, natomiast dla ozonu wartość ta została określona na poziomie +2,07 V, a dla nadtlenu wodoru +1.78V w skali SHE [23]. Wolne elektrony zaś w wyniku reakcji z tlenem tworzą anionorodniki nadtlennkowe [24]. Wyżej wspomniane procesy zostały przedstawione w postaci równań 1–7.

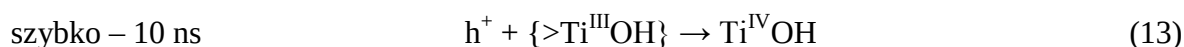
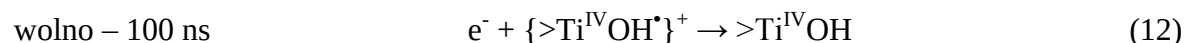


Hoffmann i in. [22,25], wykorzystując pomiary techniką fotolizy błyskowej, dokonali pomiaru czasu reakcji fotokatalitycznej prowadzonej w obecności TiO_2 . Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowali oni mechanizm procesu fotokatalizy, który przedstawiają równania 8–15.

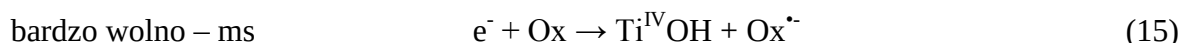
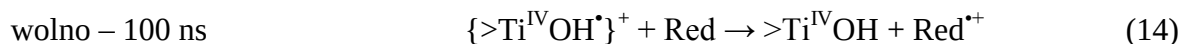
1. generowanie nośników ładunku



2. rekombinacja nośnika ładunku



3. przeniesienie ładunku na granicy faz

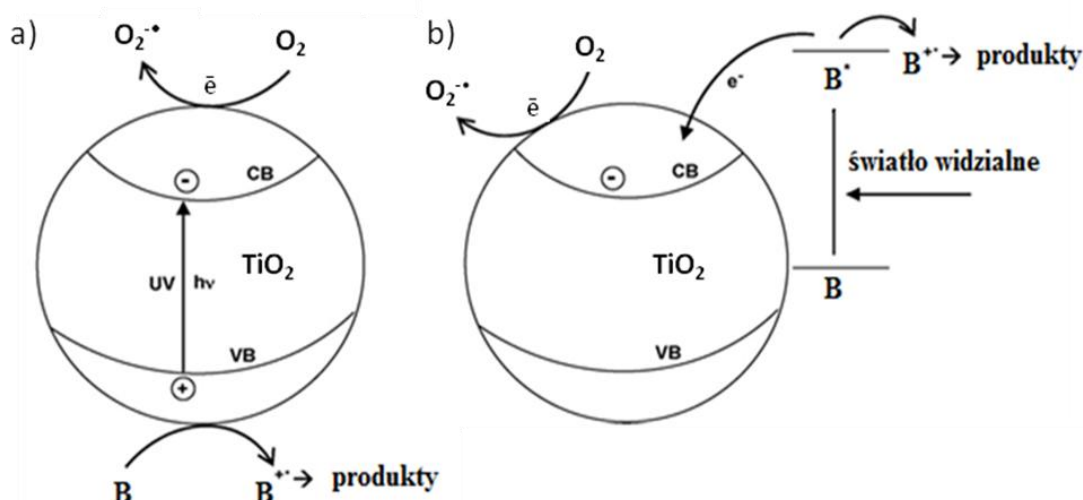


gdzie: $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ – pierwotne uwodnienie funkcyjne grupy powierzchniowej TiO_2 ;

$\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\cdot}\}^+$ – powierzchniowo uwięziona dziura pasma walencyjnego (powierzchniowo związanym rodnikiem hydroksylowym);

$\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ – powierzchniowo uwięziony elektron pasma przewodnictwa.

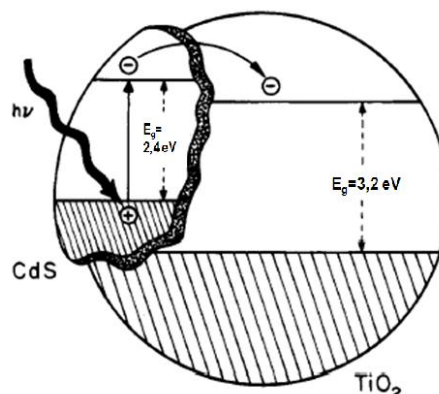
W katalizie heterogenicznej prowadzonej z udziałem promieniowania widzialnego wyróżnia się tzw. fotokatalizę sensybilizowaną. Ten rodzaj fotokatalizy dotyczy przypadków, w których degradacji katalitycznej poddaje się barwniki, często wykorzystywane jako modelowe zanieczyszczenia w procesach nad wyznaczeniem fotoaktywności nanomateriałów TiO_2 . W wyniku działania promieniowania widzialnego następuje wzbudzenie cząsteczki barwnika zaadsorbowanej na powierzchni półprzewodnika. Następuje przeniesienie elektronu barwnika do pasma przewodnictwa katalizatora z jednoczesnym wytworzeniem kationorodnika $\text{B}^{+\bullet}$. Kationorodnik ten może ulegać dalszym reakcjom, w wyniku których następowała będzie pełna mineralizacja rozkładanego barwnika. Barwik nazywany jest wówczas sensybilizatorem [16,26]. Różnice w procesie katalitycznego utleniania (a) i fotosensybilizacji (b) barwników przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Mechanizm katalitycznego fotoutleniania (a) i fotosensybilizacji (b) barwników na powierzchni tlenku tytanu (IV)

W celu zwiększenia wydajności procesu degradacji zanieczyszczeń bardzo często stosuje się różnego rodzaju połączenia półprzewodników. Przykładowy mechanizm fotowzbudzenia sprzężonych ze sobą katalizatorów CdS-TiO_2 został przedstawiony na rysunku 3 [27]. Fotowzbudzeniu nie ulega w tym przypadku cząsteczka TiO_2 , ale cząsteczka CdS . Energia emitowanego promieniowania jest zbyt niska, aby wzbudzić TiO_2 ($E_g=3,2$ eV), ale wystarczająco wysoka, żeby wzbudzeniu uległa cząsteczka CdS ($E_g=2,4$ eV). Wybity z pasma walencyjnego CdS elektron zostaje przeniesiony do pasma przewodnictwa TiO_2 , co zwiększa stopień separacji ładunków, a tym samym wydajność procesu. Zjawisko polegające na współdziałaniu, w tym wypadku dwóch różnych

półprzewodników, w celu poprawy wydajności prowadzenia procesu nazywane jest efektem synergicznym.



Rysunek 3. Mechanizm fotowzbudzenia w układzie sprzężonych półprzewodników CdS-TiO₂

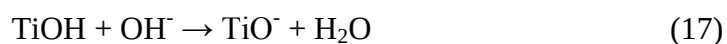
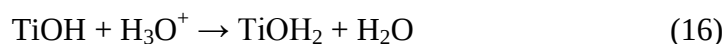
2.2. Czynniki warunkujące proces fotokatalizy

Wśród czynników, które znacząco wpływają na efektywność reakcji fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń wymienić należy: natężenie promieniowania i czas naświetlania, dostępność tlenu, temperaturę prowadzenia procesu, wartość pH, stężenie wyjściowe usuwanego zanieczyszczenia, stężenie stosowanego fotokatalizatora i jego właściwości fizykochemiczne.

Natężenie promieniowania jest czynnikiem bardzo istotnym dla prowadzenia procesu fotokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń, gdyż w miarę wzrostu intensywności promieniowania zwiększa się ilość fotonów docierających do powierzchni fotokatalizatora, a tym samym generowanych jest więcej rodników hydroksylowych, w wyniku czego następuje wzrost szybkości reakcji fotokatalitycznej. Dowiedziono, że przy niskim natężeniu promieniowania, tj. od 0 do 20 mW/cm² szybkość ta wzrasta liniowo wraz ze wzrostem intensywności, natomiast przy średniej intensywności, czyli powyżej 25 mW/cm², szybkość zależy od pierwiastka kwadratowego z natężenia światła. Znaczny wzrost natężenia przyczynia się do konkurowania procesu tworzenia par (e^-h^+) z ich rekombinacją, w wyniku czego wpływ wspomnianego czynnika na szybkość reakcji fotokatalitycznej zostanie ograniczony. W przypadku czasu naświetlania, jego wydłużenie sprzyjało będzie wzrostowi stopnia degradacji usuwanych zanieczyszczeń do momentu, kiedy ilość pośrednich produktów rozkładu nie będzie na tyle duża, że rozpocznie się konkurowanie o miejsca aktywne na powierzchni fotokatalizatora [16,24,28].

Przy omawianiu czynników wpływających na proces fotokatalizy nie należy zapominać o znaczącej roli tlenu w tym procesie. Zwiększona dostępność tlenu poprawia bowiem efektywność fotoutleniania związków chemicznych, gdyż tlen zaadsorbowany na powierzchni fotokatalizatora jest nie tylko akceptorem elektronów, co zapobiega rekombinacji par elektron – luka elektronowa, ale bierze również udział w późniejszych reakcjach utleniania zanieczyszczeń [29,30]. Dostępność tlenu ma także znaczący wpływ na długość życia fotokatalizatorów. Proces fotoutleniania przebiega wówczas znacznie efektywniej, a na powierzchni fotokatalizatora nie zachodzi proces adsorpcji produktów przejściowych rozkładu, które blokują dostęp do miejsc aktywnych, co z kolei wpływa na obniżenie aktywności badanego materiału [31,32]. Ograniczenie dostępności tlenu, np. przez podwyższenie temperatury procesu, będzie skutkowało obniżeniem szybkości usuwania wygenerowanych elektronów z powierzchni fotokatalizatora, czyli następuje szybsza rekombinacja nośników ładunku i desorpcja zanieczyszczeń z powierzchni fotokatalizatora [16,24,33].

Istotny wpływ na przebieg i efektywność procesu fotokatalizy ma również wartość pH. Oddziaływania z akceptorami elektronów i kationowymi donorami elektronów będą korzystne w roztworach o wartościach pH wyższych od pH_{pzc} , czyli od wartości pH przy której ładunek całkowity cząsteczki fotokatalizatora wynosi zero. Natomiast oddziaływania z anionowymi donorami elektronów i akceptorami elektronów będą korzystne w zakresach pH niższego od pH_{pzc} [25,34]. W przypadku tlenku tytanu (IV) wartość pH ma znaczący wpływ na ładunek powierzchni fotokatalizatora [28,35]. W niskich zakresach pH ($pH < pH_{pzc}$) powierzchnia TiO_2 jest naładowana dodatnio (równanie 16), podczas gdy w wysokich zakresach pH ($pH > pH_{pzc}$) powierzchnia naładowana jest ujemnie (równanie 17).



Zmiany pH roztworu wpływają też na adsorpcję związków organicznych na powierzchni fotokatalizatora. Przykładowo, barwniki anionowe wykazują dużo lepsze zdolności adsorpcyjne w środowisku kwaśnym, zaś barwniki kationowe w środowisku zasadowym [36-38]. Przy określaniu wpływu pH na proces fotokatalizy nie należy zapominać także o właściwościach kwasowo-zasadowych usuwanych zanieczyszczeń.

Zastosowanie optymalnej dawki fotokatalizatora powoduje, że proces rozkładu zanieczyszczeń przebiega najefektywniej. Wartość graniczną dawki fotokatalizatora

wyznacza się oczywiście w oparciu o warunki pracy i geometrię reaktora, w którym prowadzony jest rozkład oraz stężenie początkowe usuwanego zanieczyszczenia. Zastosowanie zbyt małej dawki fotokatalizatora przy zbyt wysokim stężeniu rozkładanej substancji spowoduje wzmożoną adsorpcję tego związku na powierzchni półprzewodnika, co wpłynie na zahamowanie procesu degradacji. Stosując zbyt wysokie stężenie substancji usuwanej można zaobserwować też tzw. efekt ekranowania, który polega na pochłanianiu przez cząsteczki zanieczyszczenia znacznej ilości promieniowania. W obu tych przypadkach do powierzchni fotokatalizatora dociera mniejsza liczba fotonów, a tym samym generowanych jest mniej rodników hydroksylowych, biorących udział w procesie fotokatalitycznego utleniania. Efekt ekranowania może zachodzić również w przypadku zastosowania zbyt wysokiej dawki fotokatalizatora. Następuje wówczas wzrost mętności roztworu, co znacznie ogranicza możliwość swobodnego docierania promieniowania do cząsteczek fotokatalizatora i zmniejsza się jego powierzchnia mogąca ulec aktywacji [16,24,39].

Na przebieg procesu fotokatalizy wpływ mają również rodzaj stosowanego półprzewodnika oraz jego właściwości fizykochemiczne. Szczegółowe omówienie zależności aktywności fotokatalitycznej od właściwości fizykochemicznych stosowanego półprzewodnika zostało przedstawione w dalszej części niniejszej dysertacji.

3. Tlenek tytanu (IV)

W przyrodzie występuje kilka minerałów tytanu, wśród których wyróżnić można rutyl (TiO_2), ilmenit (FeTiO_2), tytanit (CaTiSiO_5) czy leukoksen [40]. Dytlenek tytanu jako jeden z najpopularniejszych półprzewodników znalazł szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Dzięki bardzo dobrym właściwościom kryjącym i optycznym znalazł on zastosowanie do produkcji bieli tytanowej jako składnika farb, tuszy drukarskich lub materiałów budowlanych. W miarę postępu badań nad aktywnością TiO_2 w świetle UV i UV-Vis, zaczął być także wykorzystywany do produkcji wielu materiałów, których działanie oparte jest na wykorzystaniu jego właściwości fotokatalitycznych. Jedną z najbardziej interesujących, a tym samym jedną z najbardziej przydatnych dróg wykorzystania fotoaktywności TiO_2 jest stosowanie go w procesach oczyszczania wody i powietrza oraz w walce z chorobami nowotworowymi.

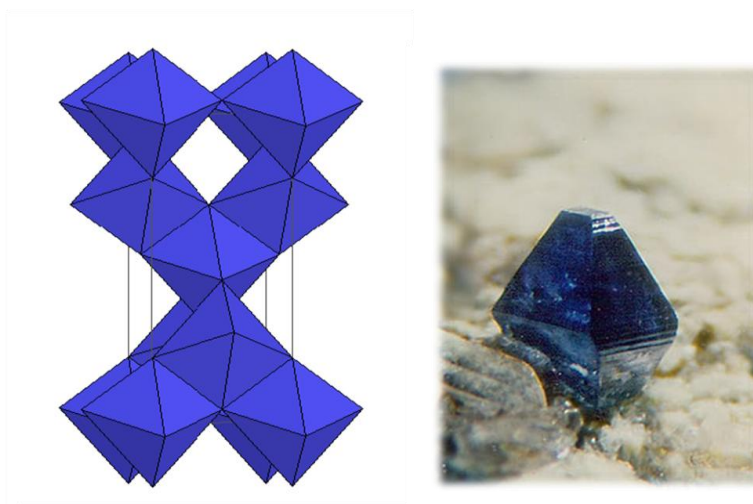
3.1. Struktura i właściwości TiO_2

Tlenek tytanu (IV) posiada właściwości amfoteryczne. W reakcji ze stężonym kwasem siarkowym tworzy siarczan tytanu, natomiast stapiany z wodorotlenkami, węglanami lub innymi tlenkami metali przechodzi w tytaniany. Związek ten charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, wysoką stabilnością fotochemiczną i jest praktycznie nierozpuszczalny. TiO_2 występuje w postaci trzech odmian polimorficznych: anatazu i rutylu o strukturze tetragonalnej oraz brukitu o strukturze rombowej [28,41,42].

W strukturze ditlenku tytanu powstającego w warunkach naturalnych każdy jon tytanu jest połączony wiązaniem z sześcioma jonami tlenu, które tworzą naroża ośmiościanu. Wzajemne ułożenie oktaedrów w sieci każdej z odmian polimorficznych jest inne, co przedstawione zostało na rysunkach 4–6 [43].

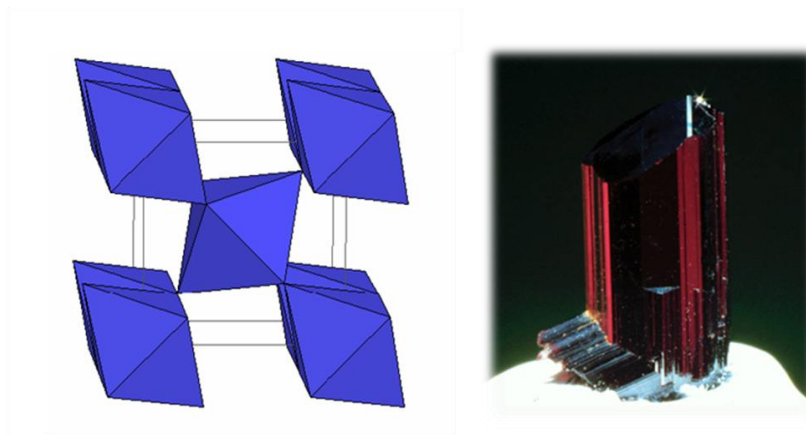
Anataz (gr. *anataxis* - wydłużenie) tworzy kryształy ostro zakończone w postaci podwójnej piramidy. Występuje bardzo rzadko niemal wyłącznie w postaci małych, rozproszonych kryształów. Minerał ten charakteryzuje się kruchością, metaliczno-diaamentowym połyskiem, przezroczystością, ale także występowaniem polichromizmu (kryształy o zabarwieniu żółtobrazowym, brązowym i zielonkawoniebieskim). W zależności od zawartych zanieczyszczeń kryształy anatazu mogą mieć także barwę różową, czerwoną, brunatną, niebieską i czarną. Anataz wchodzi w skład skał magmowych i metamorficznych [44]. W Polsce kryształy anatazu zostały odkryte w okolicach Jeleniej

Góry, Strzelina, Kowar oraz w Sudetach, na świecie zaś w Austrii, Szwajcarii, Norwegii, Brazylii, Pakistanie, Myanmar. Kryształ ten jest bardzo ceniony w przemyśle jubilerskim.



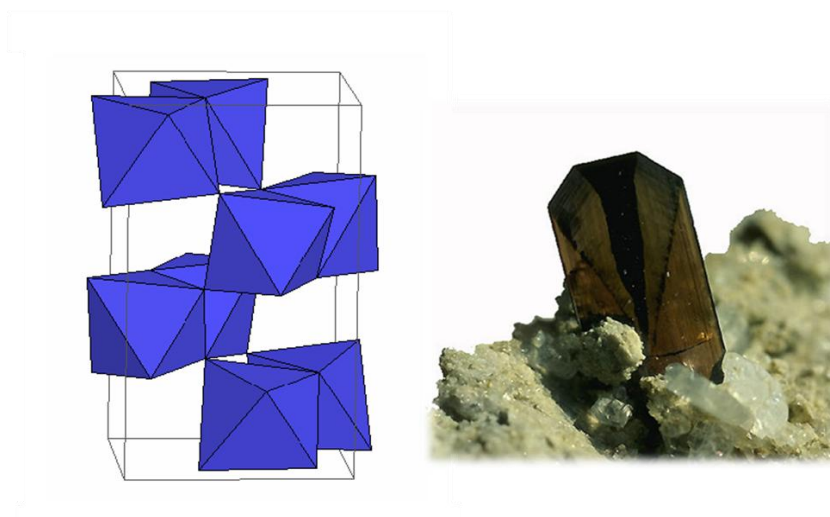
Rysunek 4. Schemat ułożenia oktaedrów tytanowo-tlenowych w anatazie i przykład naturalnego występowania w przyrodzie (parametry komórki elementarnej $a=b=3,782 \text{ \AA}$, $c=9,502 \text{ \AA}$)

Rutyl (łac. *rutilus* - gorejący) jest minerałem bardzo pospolitym, występującym na całym świecie (Norwegii, Austrii, Szwajcarii, Rosji, Kanadzie, USA, Australii, RPA, Indiach). W Polsce rutyl spotykany jest w Górach Sowich, Górach Izerskich, Tatrach, Pieninach, w okolicach Suwałk [44]. Czysty rutyl jest bezbarwny z odcieniem niebieskawym. Podobnie jak anataz, w zależności od zawartych zanieczyszczeń rutyl może mieć barwę czerwoną, brunatnoczerwoną, zielonkawoczną, żółtą lub niebieskawą. Ze względu na częste występowanie znalazł on szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, metalurgicznym, szklarskim czy jubilerskim. W przyrodzie spotykany jest często w postaci domieszek zwłaszcza w kwarcu. Cechą charakterystyczną, odróżniającą rutyl od pozostałych odmian krystalograficznych TiO_2 jest zdolność do podwójnego załamania światła (dwójłomność). Jest to wysokotemperaturowa i najtrwalsza odmiana tlenku tytanu (IV).



Rysunek 5. Schemat ułożenia oktaedrów tytanowo-tlenowych w rutilu i przykład naturalnego występowania w przyrodzie (parametry komórki elementarnej $a=b=4,584 \text{ \AA}$, $c=2,953 \text{ \AA}$)

Brukity, którego nazwa wywodzi się od brytyjskiego naukowca Henry'ego Brooke'a, jest minerałem bardzo rzadkim, kruchym, przezroczystym, wykazującym silny polichromizm o barwach od żółtej przez czerwoną do złocistobrunatnej. Brukit tworzy kryształy o charakterystycznych prążkowanych ścianach. Często przyjmuje postać podwójnej pseudoheksagonalnej piramidy. Kryształy rutilu zostały odkryte na terenie Polski w Sudetach. Większe skupiska tego minerału znaleziono w Szwajcarii, USA, Kanadzie, Pakistanie, Wielkiej Brytanii, Austrii, Rosji [44].



Rysunek 6. Schemat ułożenia oktaedrów tytanowo-tlenowych w brukicie i przykład naturalnego występowania w przyrodzie

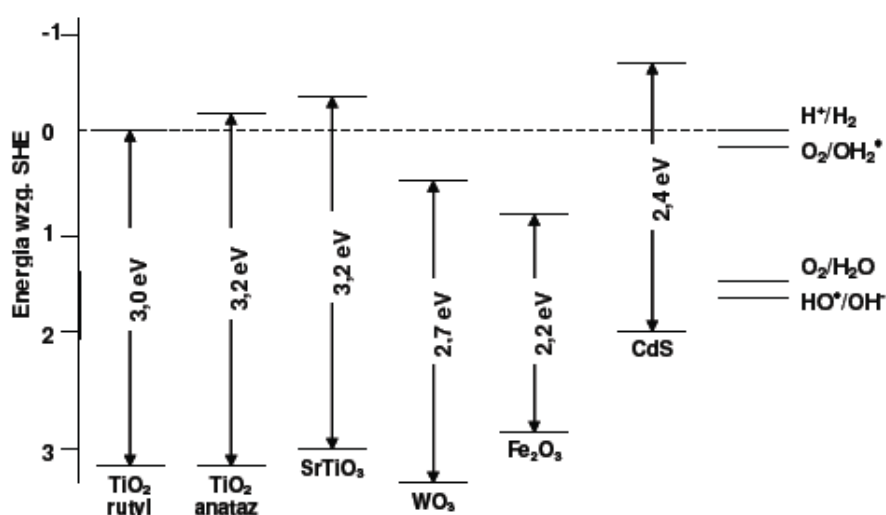
Rutyl jest najtrwalszą termodynamicznie odmianą polimorficzną TiO_2 , natomiast anatazy jest odmianą metastabilną. Proces przejścia anatazu w rutyl jest reakcją nieodwracalną i zachodzi w temperaturze $400\text{--}800^\circ\text{C}$. Zakres stosowanych temperatur zależy jednak od wielu czynników: obecności domieszek innych jonów w strukturze TiO_2 [45,46], ciśnienia parcjalego tlenu [47], domieszek brukitu [48]. Podczas krystalizacji

anatazu mogą zachodzić procesy dwójakiego rodzaju: wbudowywanie się domieszek w strukturę TiO_2 bądź tworzenie defektów strukturalnych, które przyspieszają proces transformacji anatazu w rutyl. W tabeli 1 zestawiono porównanie właściwości fizykochemicznych odmian polimorficznych TiO_2 [19,41,43,49].

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne odmian polimorficznych tlenku tytanu (IV)

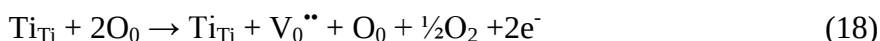
Właściwość	Anataz	Rutyl	Brukite
układ krystalograficzny	tetragonalny	tetragonalny	rombowy
liczba koordynacyjna	6	6	6
współczynnik załamania światła	2,554	2,616	2,700
twardość wg Mosha	5,5-6,0	6,0-6,5	5,5-6,0
gęstość [g/cm^3]	3,90	4,27	4,14
długość wiązania Ti-O [$\text{\AA}$]	1,95	1,94	-
stabilność termiczna [$^{\circ}\text{C}$]	400-800	>1 500	>800
energia pasma wzbronionego [eV]	3,26	3,02	2,96

TiO_2 należy do grupy półprzewodników nadmiarowych (typ n). Położenie pasma walencyjnego w cząsteczce fotokatalizatora jest jednakowe dla anatazu, rutylu i brukitu. Różne wartości energii pasma wzbronionego związane są z położeniem dolnego skraju pasma przewodnictwa, który dla każdej odmiany polimorficznej zajmuje inny poziom [3,50]. Rysunek 7 przedstawia położenie pasm dla wybranych półprzewodników [3,20].



Rysunek 7. Położenie pasm walencyjnych i pasm przewodnictwa dla wybranych półprzewodników względem potencjału standardowej elektrody wodorowej SHE

Long i in. [51] podali, że pasmo walencyjne TiO_2 zbudowane jest ze zhybrydizowanych orbitali tlenu (orbital 2p) oraz tytanu (orbital 3d). Pasma przewodnictwa stanowi przede wszystkim orbital 3d tytanu, natomiast udział orbitali 2p tlenu dotyczy tylko górnej części tego pasma. Paxton i Thien-Nga [52] stwierdzili dodatkowo, że w przypadku rutylu orbitale 3d tytanu mają konfigurację elektronową ze względu na zniekształcenia oktaedrycznego otoczenia atomu Ti^{4+} . Rutyl wykazuje więc przewodnictwo elektronowe, co oznacza że liczba elektronów w paśmie przewodnictwa przekracza liczbę luk w paśmie walencyjnym w wyniku czego powstają wakancje tlenowe [19,53]. Można to zapisać w postaci równania:



gdzie: Ti_{Ti} – atom tytanu w pozycji węzłowej;

O_0 – atom tlenu w pozycji węzłowej;

$\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ – pozytywnie naładowana wakancja tlenowa.

Atomy tytanu mogą być ulokowane międzywęzłowo w cząsteczce TiO_2 , co także stanowi pewnego rodzaju odstępstwo od składu stechiometrycznego tego związku. Równanie opisujące taki stan zostało zaproponowane przez Baka i in. [54]:



gdzie: $\text{Ti}_{\text{i}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ – atom tytanu w pozycji międzywęzłowej.

Autorzy ci stwierdzili również, że zmiana przewodnictwa z n na p jest możliwa w warunkach wysokiej temperatury ($>1000^\circ\text{C}$) i wysokiego ciśnienia parcjalnego tlenu. Obniżenie prężności tlenu powoduje znaczny wzrost stężenia wakancji tlenowych, w konsekwencji czego powstają płaszczyzny ścinania i trwałe termodynamicznie fazy Magnéliego [43].

3.2. Aktywność fotokatalityczna odmian polimorficznych TiO_2

W badaniach nad wyznaczeniem aktywności fotokatalitycznej stosuje się dwie odmiany TiO_2 : anataz i rutyl. Amorficzna postać TiO_2 uznawana jest za praktycznie nieaktywną fotokatalitycznie [19]. Na aktywność tę wpływ ma nie tylko rodzaj zastosowanego fotokatalizatora, ale jego właściwości fizykochemiczne: wielkość powierzchni właściwej i rodzaj porów, stopień hydroksylacji powierzchni, wielkość oraz stopień aglomeracji cząstek fotokatalizatora, a także stopień krystalizacji i ilość defektów w strukturze krystalicznej [55]. Różnice w efektywności fotokatalizatorów wynikają

z wpływu właściwości fizykochemicznych m.in. na wielkość przerwy energetycznej, szybkość rekombinacji par e^-h^+ czy ilość grup hydroksylowych na powierzchni TiO_2 .

3.2.1. Skład fazowy

Skład fazowy badanego materiału stanowi bardzo ważny czynnik w procesie wyznaczania aktywności fotokatalitycznej TiO_2 . W wielu publikacjach wskazano, że anataz wykazuje dużo wyższą fotoaktywność w porównaniu z rutylem [56,57,58]. Tanaka i in. [59] oraz Kumar i in. [60] zasugerowali, że wyższa aktywność w przypadku anatazu jest wynikiem mniejszej zdolności do adsorpcji tlenu, wyższego stopnia hydroksylacji powierzchni TiO_2 i dużej powierzchni właściwej, co daje wiele miejsc aktywnych dla adsorpcji usuwanych zanieczyszczeń. Zbyt duża powierzchnia właściwa pociąga za sobą obecność wielu defektów strukturalnych, w konsekwencji czego proces rekombinacji par nośników ładunku przebiega znacznie szybciej. Na zmniejszenie stopnia rekombinacji ma wpływ ilość grup OH^- na powierzchni fotokatalizatora, które pułapują wygenerowane dziury [19,20,22,28]. Za kolejną przyczynę takiego zachowania należy uznać położenia pasma przewodnictwa, umożliwiające zachodzenie procesów z wykorzystaniem fotowzbudzonych elektronów.

W przypadku rutylu, mimo węższego pasma wzbronionego, bardzo rzadko obserwuje się wyższą aktywność w odniesieniu do anatazu. Rutyl cechuje się znacznie mniejszą ilością miejsc aktywnych i niższym stopniem hydroksylacji powierzchni [22,28] oraz szybszą rekombinacją elektronów i dziur. Inagaki i in. [57] oraz Grzechulska-Damszel i in. [61] podali, że istotny wpływ na zmniejszenie aktywności katalitycznej rutylu ma także temperatura przejścia anatazu w rutyl. Stosowanie wysokich temperatur prowadzi do spiekania ziaren fotokatalizatora, co sprzyja aglomeracji cząstek, powodując wzrost ich wielkości i zmniejszenie powierzchni właściwej. W literaturze przedmiotu dotrzeć można też do prac, w których opisana została wyższa aktywność fotokatalityczna rutylu w stosunku do anatazu [62,63].

Basca i in. [64] oraz Ohno i in. [65,66] prowadzili badania nad określeniem wzajemnego wpływu obu faz na fotoaktywność TiO_2 . Wykazali oni, że fotokatalizatory będące mieszaninami anatazu (70-75%) i rutylu (30-25%) wykazywały dużo wyższą aktywność niż czysty anataz. Wywnioskowali oni, że wysoka aktywność fotokatalityczna spowodowana jest efektem synergicznym. O efekcie tym mówi się często w przypadku komercyjnego ditlenku tytanu P25 (80% anatazu, 20% rutylu), który nieformalnie uznany został jako materiał referencyjny. Z teorią taką nie zgadza się jednak Ohtani [67],

twierdząc, że wysoka aktywność fotokatalityczna P25 nie ma nic wspólnego z efektem synergicznym, a sam P25 jest mieszaniną trzech faz: amorficznej, anatazu i rutylu.

3.2.2. Powierzchnia właściwa

Powierzchnia właściwa jest czynnikiem bezpośrednio związanym ze składem fazowym TiO_2 , odgrywającym znaczący wpływ na jego aktywność fotokatalityczną. Ogólnie wiadomym jest, że im bardziej rozwinięta powierzchnia właściwa TiO_2 , tym więcej miejsc aktywnych na jego powierzchni. Od ilości centrów aktywnych zależy ilość zanieczyszczeń zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora. Ao i in. [68] zauważyli, że wielkość powierzchni aktywnej ma znaczący wpływ na proces fotoutleniania, prowadzonego przy niskiej prężności par wody. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem powierzchni właściwej wzrasta ilość rodników hydroksylowych na powierzchni TiO_2 , które to rodniki ogrywają znaczącą rolę w procesie fotoutleniania substancji stanowiących zanieczyszczenia.

Wielkość powierzchni aktywnej zależy od kilku czynników: ilości i wielkości cząstek fazy amorficznej i krystalicznej oraz czasu i temperatury, w której otrzymywana jest faza amorficzna. Jak wspomniano wcześniej (rozdział 3.2.1.) stosowanie wysokich temperatur kalcynacji prowadzi do spiekania i aglomeracji cząstek katalizatora, w wyniku czego otrzymuje się materiał o mniejszej powierzchni aktywnej. Tak więc w celu uzyskania materiału o odpowiednio dużej powierzchni właściwej zalecane jest stosowanie temperatur wygrzewania/kalcynacji w zakresie $120\text{--}500^\circ\text{C}$. Należy też zaznaczyć, że w celu uniknięcia spiekania ziaren katalizatora proponuje się stosowanie krótkich czasów kalcynacji. Porter i in. [69] oraz Reddy i in. [70] dowiedli, że stosowanie niższych temperatur kalcynacji wpływa korzystnie na aktywność fotokatalityczną ze względu na uzyskanie materiałów o większej powierzchni aktywnej. Górská i in. [71] prowadzili kalcynację otrzymanego TiO_2 w zakresie temperatur $350\text{--}750^\circ\text{C}$. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji zmniejszeniu ulega powierzchnia właściwa, a wielkość porów wzrasta. Najlepszą aktywnością fotokatalityczną odznaczały się materiały kalcynowane w najniższych zastosowanych temperaturach, tj. $350^\circ\text{C}\text{--}450^\circ\text{C}$. Powierzchnia BET wynosiła odpowiednio $200\text{ m}^2/\text{g}$ i $180\text{ m}^2/\text{g}$, zaś dla TiO_2 kalcynowanego w temp. 750°C tylko $8,3\text{ m}^2/\text{g}$.

3.2.3. Rozmiar krystalitów

Obok składu fazowego i związanej z nim wielkości powierzchni właściwej, rozmiar krystalitów stanowi kolejny, istotny z punktu widzenia aktywności fotokatalitycznej parametr bezpośrednio wpływający na tę wielkość. Ogólnie wiadomym jest, że im mniejsze krystality tym większa powierzchnia właściwa i więcej miejsc aktywnych na powierzchni fotokatalizatora. Wielkość krystalitów wpływa na efekt hipsochromowego przesunięcia pasma absorpcji. Efekt ten związany jest z efektem kwantowym w półprzewodnikach krystalicznych, w wyniku którego następuje poszerzenie efektywnej przerwy wzbronionej. Poszerzenie to wynika z obniżenia wielkości krystalitów [43]. Mills i in. [3] stwierdzili, że stosowanie nanomateriałów wpływa na podwyższenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego par e^-h^+ , ponieważ droga migracji nośników ładunku do powierzchni półprzewodnika będzie krótsza. Tym samym ilość par e^-h^+ na powierzchni będzie większa, co wpływa znacząco na efektywność fotoutleniania zanieczyszczeń.

Wang i in. [72] wywnioskowali, że wydajność procesu rozkładu chloroformu w obecności nanokrystalicznego TiO_2 nie wzrasta proporcjonalnie do spadku wielkości krystalitów. Dla procesu tego wyznaczyli oni optymalną wielkość krystalitów (ok. 10 nm), dla której aktywność fotokatalityczna nano- TiO_2 była najwyższa. Inagaki i in. [57] wykazali, że wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji wzrasta wielkość krystalitów, a maleje ilość defektów strukturalnych. W niskim zakresie temperatur wielkość krystalitów zmienia się nieznacznie, natomiast zauważalne są zmiany w ilości defektów (duża ilość defektów dla A11, mała dla ST-01). W przypadku wysokich temperatur ilość defektów jest na tyle mała, że nie wpływa znacząco na wielkość cząstek. Kwestię wpływu temperatury kalcynacji na wielkość krystalitów i wielkość powierzchni właściwej poruszyli też Górski i in. [71] oraz Yu i in. [73].

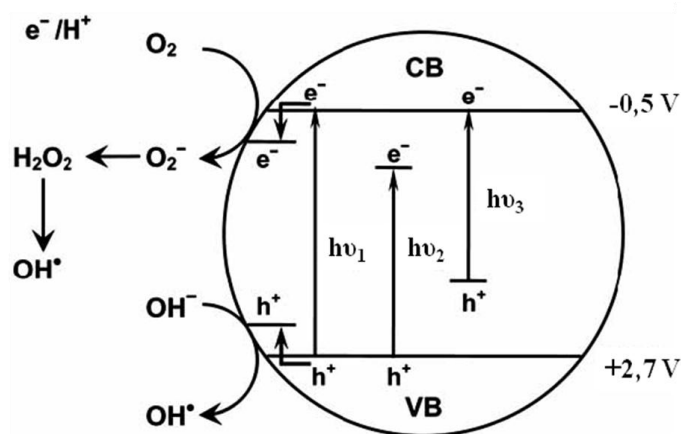
3.2.4. Wpływ obcych domieszek

W celu poprawy właściwości fotokatalitycznych TiO_2 wprowadza się w strukturę tlenku różnego rodzaju jony metali bądź atomy niemetalu. Aktywność TiO_2 domieszkowanego jonami metali zależy w dużej mierze od wartościowości wprowadzanych jonów. Jeżeli prowadzi się modyfikacje z wykorzystaniem jonów metali o tym samym ładunku co jon Ti w kryształce to efektem finalnym jest zmiana oddziaływań pomiędzy atomami metali. W przypadku domieszkowania TiO_2 za pomocą jonów Ce^{4+} dowiedziono, że rekombinacja nośników ładunku przebiega szybciej, co wpływa na

obniżenie fotoaktywności [74]. Wprowadzenie w strukturę ditlenku tytanu jonów metali o wartościowości niższej niż Ti^{4+} (Y^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Pd^{2+}) sprzyja zmianie wielkości przerwy wzbronionej i obniżeniu stężenia defektów punktowych. Mówi się wówczas o domieszce akceptorowej, która powoduje pojawienie się nowego stanu energetycznego w pobliżu skraju pasma walencyjnego fotokatalizatora. W konsekwencji proces rekombinacji par e^-h^+ ulega wydłużeniu. Mozia i in. [75] prowadzili badania nad określeniem wpływu jonów żelaza na aktywność TiO_2 w procesie powstawania biogazu w wyniku rozkładu kwasu octowego. Wywnioskowali oni, że poprawa aktywności fotokatalizatorów TiO_2/Fe związana jest z obniżeniem stopnia rekombinacji par e^-h^+ w wyniku wprowadzenia jonów żelaza w strukturę ditlenku tytanu. Tryba i in. [76] prowadzili badania nad zastosowaniem modyfikacji TiO_2 za pomocą WO_3 . Wprowadzenie wolframu spowodowało batochromowe przesunięcie pasma absorpcji i zmniejszenie przerwy energetycznej, co przyczyniło się zwiększenie wydajności procesu rozkładu pąsu kwasowego zarówno pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu UV jak i UV-Vis.

Wśród niemetalii wpływających na poprawę fotoaktywności TiO_2 zwłaszcza w zakresie światła widzialnego wymienia się azot, węgiel, siarkę, bor, fosfor, fluor i jod [77-82]. Atomy obcego pierwiastka mogą zastępować atomy tytanu (domieszkowanie kationowe), atomy tlenu lub powierzchniowe grupy hydroksylowe (domieszkowanie anionowe) bądź wbudowywać się międzywęzłowo w strukturę TiO_2 . Przyjmuje się, że modyfikacja TiO_2 niemetalami powodować może: zwężenie przerwy energetycznej na skutek przesunięcia maksimum absorpcji promieniowania w kierunku wyższych długości fali, pojawieniem się nowych stanów energetycznych oraz wakancji tlenowych. Zwężenie pasma wzbronionego jest spowodowane mieszaniem się pasm energetycznych pierwiastków zastosowanych jako domieszki (siarka, azot) z pasmem walencyjnym TiO_2 . Wprowadzanie węgla i fosforu w strukturę ditlenku tytanu prowadzi do powstania nowych pasm energetycznych, które zlokalizowane są poza pasmem wzbronionym TiO_2 . Podstawienie jodu w miejsce atomów tytanu powoduje powstanie momentu dipolowego, który sprzyja separacji wzbudzonych nośników ładunku [82]. Obecność wakancji tlenowych może skutkować pojawieniem się nowych poziomów energetycznych w pobliżu pasma przewodnictwa TiO_2 , co wpływa na proces pułapkowania wzbudzonych elektronów, a w konsekwencji przyczynia się do obniżenia efektywności fotokatalizatora [83]. Na rysunku 8 przedstawiono proces fotokatalizy zachodzący w cząsteczce TiO_2 domieszkowanego jonami metali lub niemetalami [83]. Obecność obcego pierwiastka

w strukturze TiO_2 może przyczynić się do zmiany jego składu fazowego, wpływając na podwyższenie temperatury przejścia anatazu w rutyl [56,57] lub też wpływać na wielkość krystalitów [39].



Rysunek 8. Schemat fotowzbudzenia: $h\nu_1$ – niemodyfikowanego TiO_2 ; $h\nu_2$ – TiO_2 domieszkowanego jonami metali; $h\nu_3$ – TiO_2 domieszkowanego niemetalami

Obecnie, coraz większą rolę w procesie modyfikacji TiO_2 zaczyna odgrywać jednocześnie domieszkowanie dwoma rodzajami obcych atomów. Heteroatomy te dobiera się tak, aby jeden pułapkował powstałe w wyniku wzbudzenia luki elektronowe, a drugi stanowił centrum akceptorowe dla wygenerowanych elektronów [84,85].

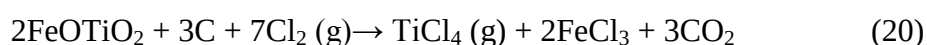
3.3. Praktyczne zastosowanie TiO_2

Tlenek tytanu (IV), jako produkt komercyjny w postaci bieli tytanowej znalazł szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Pigmenty TiO_2 pełnią najważniejszą rolę spośród wszystkich pigmentów nieorganicznych i są najszerzej stosowane wśród białych pigmentów. Coraz częściej wykorzystywane są także właściwości fotokatalityczne TiO_2 ze względu na jego wysoką fotoaktywność zarówno w fazie gazowej jak i wodnej [25,29,86].

Na skalę przemysłową biel tytanową otrzymuje się z wykorzystaniem metody siarczanowej i chlorkowej. W metodzie siarczanowej ruda tytanowa poddawana jest roztwarzaniu w stężonym kwasie siarkowym (VI), a otrzymany produkt pośredni TiOSO_4 w dalszych etapach poddawany jest hydrolizie, w rezultacie której otrzymywany jest tlenek tytanu (IV). Bardzo istotnym etapem procesu siarczanowego jest proces filtrowania otrzymanej bieli tytanowej w celu oddzielenia tzw. soli zielonej czyli $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, która stanowi zanieczyszczenie TiO_2 [87]. Technologia siarczanowa, oparta na licencji niemieckiej firmy KRONOS International Ltd., wykorzystywana jest do produkcji bieli

tytanowej w Z. Ch. „POLICE” S.A., która to spółka jest jedynym producentem bieli (TYTANPOL) na rynku krajowym.

Metoda chlorkowa otrzymywania bieli tytanowej została opracowana przez amerykańską firmę Du Pont. Metoda ta wymaga stosowania wzbogaconych surowców tytanowych i w porównaniu z metodą siarczanową jest procesem dużo kosztowniejszym. W technologii tej surowiec tytanowy poddaje się chlorowaniu w podwyższonej temperaturze (900°C) w wyniku czego otrzymuje się gazowy TiCl_4 (równanie 20). Proces ten prowadzony jest w obecności składników redukujących (koks). W dalszych etapach TiCl_4 oczyszcza się i poddaje utlenianiu w atmosferze tlenu i w temperaturze 1000°C do ditlenku tytanu i gazowego chloru (równanie 21) [88].



W oparciu o metodę chlorkową otrzymywany jest TiO_2 -P25 produkowany przez niemiecką firmę Evonik (dawniej Degussa). Stanowi mieszaninę anatazu i rutylu w stosunku 80:20. Metoda siarczanowa jest metodą, w której w dużo prostszy sposób można kontrolować skład produktu, natomiast produktem wytworzonym w procesie chlorkowym jest przeważnie odmiana rutyłowa TiO_2 .

3.4.1. Pigmenty ditlenku tytanu

Najważniejszym zastosowaniem bieli tytanowej jest jej wykorzystanie w przemyśle farb i lakierów (60% światowej produkcji). Pigmenty TiO_2 stosuje się tu w celu uzyskania odpowiedniej barwy i nieprzezroczystości powłok oraz zwiększenia ich trwałości. Dodatek bieli tytanowej do farb pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia krycia podłoża [89]. Pigmenty anatazowe klasyfikuje się do pigmentów o niższej trwałości niż pigmenty rutyłowe i stosuje się do tanich farb dyspersyjnych, w farbach fotokatalitycznych czy farbach do znakowania dróg. Pigmenty rutyłowe, znacznie trwalsze i droższe, stosuje się praktycznie we wszystkich rodzajach farb [90,91]. Oprócz dodatków do farb i lakierów, pigmenty TiO_2 stosowane są także w tuszach drukarskich w celu nadania powłoce nieprzezroczystości i jaskrawości. Pigmenty takie muszą charakteryzować się wąskim rozkładem wielkości cząstek i nie zawierać aglomeratów ze względu na niewielką grubość powłok drukarskich.

Biel tytanowa, a zwłaszcza jej odmiana rutyłowa, znalazła też bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych (12%). Odmiana rutyłowa bieli tytanowej

spełnia szereg wymogów stawianych pigmentom stosowanym do barwienia tworzyw sztucznych: wykazuje wysoką odporność na działanie czynników atmosferycznych, posiada wyższy współczynnik załamania światła niż odmiana anatazowa, wykazuje dobrą dyspergowalność i zdolność do podwyższania odporności pigmentowanych wyrobów na oddziaływanie podwyższonych temperatur [92,93]. TiO_2 jest najczęściej stosowanym pigmentem do wyrobów z poliolefin (polietylenu i polipropylenu), poli(chlorku) winylu czy tworzyw konstrukcyjnych (polistyrenu, kopolimerów akrylonitrylu, butadienu i styrenu). Pigmentowane poliolefiny stosuje się przede wszystkim do produkcji wyrobów foliowych, zaś barwiony poli(chlorek) winylu do produkcji rur, ram okiennych, kabli i różnego rodzaju przewodów, polistyren natomiast do wyrobu materiałów opakowaniowych. W przemyśle papierniczym TiO_2 wykorzystywany jest, obok wielu innych wypełniaczy, jako substancja zapewniająca krycie i białość. Zastosowanie TiO_2 zapewnia uzyskanie gładkości i wysokiej jaskrawości [90].

Pigmenty ditlenku tytanu znajdują również zastosowanie w przemyśle włókien sztucznych, zapewniając włóknom nieprzezroczystość, matowość i zwiększenie wytrzymałości włókien na zrywanie podczas procesu przędzenia. W przemyśle gumowym biel tytanowa stosowana jest do produkcji elastomerów, gumy i różnego rodzaju wykładzin podłogowych. W przypadku tego rodzaju produktów TiO_2 wchodzi w skład warstwy ochronnej przed działaniem warunków atmosferycznych, charakteryzuje się poza tym dobrymi właściwościami kryjącymi. Ponadto biel tytanowa, jako substancja nietoksyczna, stosowana jest w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym (E171) do barwienia artykułów żywnościowych (guma do żucia, słodycze, polewy do ciast itp.), ale także do barwienia opakowań, mających bezpośredni z nimi kontakt (butelki, folie, papiery, kartony). Odmiany anatazowe bieli tytanowej stosowane są też w przemyśle papierosowym do barwienia ustników, bibulek papierosowych i wybielania popiołu. TiO_2 jako biały pigment wykorzystywany jest również w przemyśle bitumicznym, emalierskim, ceramicznym, elektroceramicznym, kosmetycznym, przemyśle materiałów budowlanych oraz chemicznym, m.in. jako produkt wyjściowy do produkcji innych związków tytanu [86,90,91].

3.4.2. TiO_2 jako fotokatalizator

W ostatnim dziesięcioleciu zaczęto dostrzegać i szeroko wykorzystywać w przemyśle właściwości fotokatalityczne ditlenku tytanu. Wśród firm wykorzystujących TiO_2 na skalę przemysłową przodują firmy japońskie [94].

Oczyszczanie wody i powietrza

Od wielu lat prowadzone są badania nad zastosowaniem TiO_2 w procesach oczyszczania wody z toksycznych zanieczyszczeń. Pierwsze doniesienia literaturowe nad wykorzystaniem katalitycznych właściwości TiO_2 w celu oczyszczania wody datuje się na rok 1977. Frank i in. [95,96] zauważyli, że zawiesina TiO_2 w zanieczyszczonej wodzie z dużą wydajnością przyspiesza konwersję cyjanku do cyjanianu, powodując tym samym usunięcie niebezpiecznych substancji z wody. Dytlenek tytanu, ze względu na swoje właściwości, wydawał się być katalizatorem znacznie usprawniającym procesy rozkładu substancji niepożądanych. Do aktywacji TiO_2 potrzebne jest promieniowanie UV, a sam ditlenek tytanu jest związkiem nietoksycznym. Zasadniczą wadą oczyszczania wody w układzie TiO_2/UV jest możliwość stosowania tego układu tylko do zanieczyszczeń o niskim stężeniu. Należy jednak zaznaczyć, że wszystkie tego rodzaju badania prowadzone były na skalę laboratoryjną. Malato i in. podjęli próbę oczyszczania ścieków pochodzenia przemysłowego [97], rolniczego [98,99] i miejskiego [100] z wykorzystaniem pilotażowej instalacji (rysunek 9) wykorzystując zawieszinę TiO_2 . Rozkład zanieczyszczeń prowadzony był pod wpływem naświetlania promieniowaniem słonecznym.



Rysunek 9. Plataforma Solar del Almaria w Hiszpanii

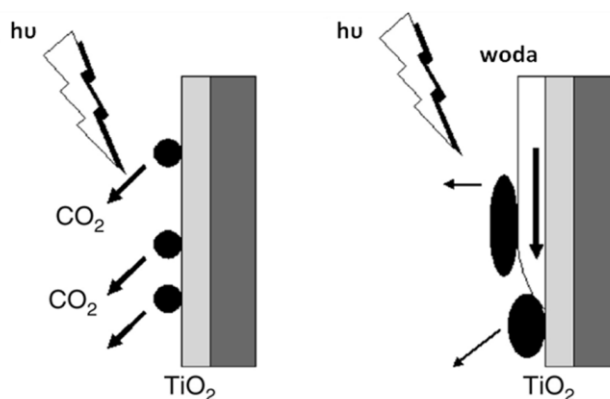
Tematem bardzo szeroko poruszonym w literaturze przedmiotu jest temat poświęcony usuwaniu pestycydów z wody [101-103]. Coraz częściej wykorzystuje się właściwości fotokatalityczne TiO_2 do usuwania z wody pozostałości leków, hormonów i sterydów [104-106].

W procesach remediacji powietrza TiO_2 stosowany jest przede wszystkim do usuwania szkodliwych tlenków azotu NO_x , dymu papierosowego, dioksyn, spalin samochodowych itp. Djeghri i in. [107] po raz pierwszy zastosowali ditlenek tytanu jako katalizator w procesie fotoindukowanego utleniania alkanów do aldehydów i ketonów. Zaproponowany mechanizm sugeruje, że prowadzenie procesu w obecności TiO_2 skutkuje

powstaniem produktów pośrednich w postaci różnorzędowych alkoholi. Obecnie dużą uwagę poświęca się także procesom usuwania z powietrza α -benzopirenu [108]. TiO_2 coraz częściej znajduje zastosowanie w procesach usuwania zanieczyszczeń z pomieszczeń, gdzie z mebli i innych konstrukcji drewnianych może wydobywać się formaldehyd, toluen i inne szkodliwe substancje, wywołując „syndrom chorego budynku” (SBS). W celu eliminacji substancji szkodliwych z powietrza wewnątrz budynków stosuje się specjalne filtry z TiO_2 , na których najpierw adsorbowane są zanieczyszczenia, a później rozkładane. Stwierdzono, że filtry takie znalazły również zastosowanie w procesach dezaktywacji bakterii i grzybów.

Powierzchnie samoczyszczące i samosterylizujące

Możliwość rozkładu zanieczyszczeń zaadsorbowanych na powierzchni TiO_2 w wyniku naświetlania takiej powierzchni promieniowaniem z zakresu UV została wykorzystana do produkcji tzw. powierzchni samoczyszczących [17,109,110]. Na rysunku 10 przedstawiono zasadę działania superhydrofilowych powierzchni samoczyszczących pokrytych TiO_2 [29].



Rysunek 10. Schemat rozkładu zanieczyszczeń na superhydrofilowych powierzchniach samoczyszczących pokrytych TiO_2

Zazwyczaj, powierzchnia ditlenku tytanu staje się mętna pod wpływem działania wody, gdyż kąt zwilżenia pomiędzy powierzchnią TiO_2 a kroplą wody wynosi $50\text{--}80^\circ$. Pokrycie takiej powierzchni cienkim filmem TiO_2 powoduje, że pod wpływem działania promieniowania UV kąt zwilżenia ulega zmniejszeniu do 0° , a naświetlana powierzchnia nie ulega mętnieniu. Powierzchnia taka jest całkowicie zwilżana poprzez utworzenie jednolitej warstwy cieczy, co zapobiega jej zaparowaniu (tzw. efekt przeciwmgłowy) [29,110-112]. Po raz pierwszy właściwość tę wykorzystano na skalę przemysłową do produkcji oświetlenia montowanego w tunelach autostrad. W późniejszych latach cienkie

filmy TiO_2 zaczęto również wykorzystywać do produkcji okien, szyb samochodowych, luster, lusterek samochodowych płytek ceramicznych, cementu, tynków budowlanych, materiałów, z których wykonuje się namioty [113].

Japońska firma TOTO, Inc., pionier wśród firm zajmujących się produkcją materiałów pokrytych powłokami TiO_2 , opublikowała raport, z którego wynika, że po ok. 5 latach budynki pokryte zwykłym szkłem wymagają generalnego czyszczenia, zaś budynki, które pokryte są szkłem z domieszką TiO_2 pozostają czyste nawet do 20 lat [29]. Zhang i in. [114,115] badali również zastosowanie szkła pokrytego cienkim filmem TiO_2 do zastosowania produkcji paneli słonecznych.

Kiwi i in. [116,117] prowadzili badania nad wykorzystaniem właściwości samosterylizujących TiO_2 do produkcji tekstyliów, które mogłyby znaleźć szerokie zastosowanie w szpitalach. Powierzchnie takie w łatwy sposób przyczyniają się dezaktywacji groźnych bakterii i wirusów. Bardzo często sale szpitalne pokrywane są płytkami ceramicznymi z cienkim filmem TiO_2 w celach dezynfekcyjnych. Właściwość tę zastosowano także przy produkcji środków antyseptycznych (ściany cewników). Należy również zaznaczyć, że właściwości fotokatalityczne TiO_2 często wykorzystywane są do walki z wirusami (bakteriofag T4, MS-2 i *Lactobacillus* PL-1, wirus Polio, rotawirusy, Hepatitis B) i grzybami (*Saccharoyces cerevisiae*, *Hyphomonas polymorpha*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*) [118].

Unieszkodliwianie komórek nowotworowych

Tematem bardzo ciekawym z punktu widzenia fotokatalizy jest zastosowanie TiO_2 do walki z komórkami nowotworowymi [119,120]. W przypadku tego rodzaju komórek, mechanizm ich unieszkodliwiania w obecności ditlenku tytanu jest dużo bardziej skomplikowany niż ma to miejsce w przypadku bakterii, wirusów czy grzybów. W wyniku naświetlania TiO_2 promieniowaniem z zakresu UV ma miejsce apoptoza czyli programowana śmierć komórek nowotworowych. Rozhkova i in. [120] wykorzystali nanokrystaliczny TiO_2 i monochromatyczne promieniowanie widzialne do całkowitego unieszkodliwiania komórek nowotworowych. Po 5 min ekspozycji na światło widzialne, wzbudzenie TiO_2 zainicjowało powstawanie reaktywnych form tlenu, które odegrały znaczącą rolę w destrukcji ścian komórkowych nowotworów, doprowadzając je do programowanej śmierci. Stwierdzono także, że nawet po 48 godzinach naświetlania toksyczność TiO_2 w stosunku do badanych komórek rakowych była nadal wysoka.

4. Modyfikacja TiO_2 węglem

Literatura przedmiotu podaje trzy podstawowe modyfikacje ditlenku tytanu z wykorzystaniem węgla:

1. pokrywanie węgla za pomocą TiO_2 (carbon-loaded/mounted TiO_2);
2. pokrywanie TiO_2 węglem (carbon-coated TiO_2);
3. domieszkowanie TiO_2 za pomocą atomów węgla (carbon-doped TiO_2).

Wśród rodzajów modyfikacji TiO_2 węglem wymienić można też otrzymywanie kompozytów TiO_2 w połączeniu z nanorurkami węglowymi, fullerenami lub eksfoliowanym grafenem. W rozdziale tym omówiony zostanie szczegółowy przegląd literatury dotyczący metod otrzymywania fotokatalizatorów $\text{TiO}_2\text{-C}$ oraz roli węgla w poszczególnych rodzajach modyfikacji.

4.1. Pokrywanie węgla ditlenkiem tytanu

Ditlenek tytanu stosowany w procesach usuwania zanieczyszczeń z wody jest materiałem bardzo trudnym do usunięcia po procesie degradacji ze względu na rozmiar cząstek obecnych w wodzie (nanocząstki). Ponadto dowiedziono, że podczas procesu fotodegradacji możliwe jest wystąpienie różnego rodzaju interakcji pomiędzy cząsteczkami usuwanych zanieczyszczeń lub pośrednimi produktami ich rozkładu. Występowanie takiego zjawiska przyczynia się do tworzenia aglomeratów TiO_2 , co z kolei prowadzi do obniżenia wielkości powierzchni aktywnej, a tym samym aktywności TiO_2 [121]. W związku z powyższym za korzystne rozwiązanie uznaje się pokrywanie węgla aktywnych (AC–activated carbon) ditlenkiem tytanu. Literatura podaje szereg zalet stosowania układu TiO_2/AC w procesach fotodestrukcji zanieczyszczeń [121]:

- stosowane węgle aktywne charakteryzują się wysoką powierzchnią aktywną (900 – 1200 m^2/g), w konsekwencji czego nanocząstki TiO_2 mogą łatwo ulegać immobilizacji na powierzchni węgla;
- wyższa zawartość węgla aktywnego w kompozycie TiO_2/AC przekłada się na większą powierzchnię właściwą wspomaganego fotokatalizatora, a tym samym wyższą pojemność adsorpcyjną;
- stosowanie do modyfikacji węgla aktywnego w ilości nie większej niż 13% mas. sprzyja wytworzeniu homogenicznej warstwy TiO_2 na powierzchni węgla, co zapobiega aglomeracji cząstek TiO_2 i AC;

- w przypadku kompozytów TiO_2/AC obserwuje się występowanie efektu synergicznego, który polega na przyciąganiu przez węgiel aktywny cząsteczek zanieczyszczenia w pobliże miejsc aktywnych występujących na TiO_2 ;
- zastosowanie węgla aktywnych umożliwia zajście procesów rozkładu związków przejściowych z dużą wydajnością, nie stanowiąc procesu konkurencyjnego dla procesu rozkładu zanieczyszczenia wyjściowego;
- stosowanie kompozytów TiO_2/AC jest łatwe do usunięcia z zawiesiny po zakończonym procesie fotodegradacji ze względu na łatwość usunięcia osadzonego na węglu TiO_2 w procesie filtracji (węgle aktywne stosuje się najczęściej w postaci granulek);
- pomimo dużej porowatości węgla aktywnych cząstki TiO_2 osadzają się na ich powierzchni, głównie w makroporach, nie zaś w mezo- i mikroporach;
- dodatkowo węgle aktywne są materiałami obojętnymi chemicznie, niepolarnymi, o wysokiej pojemności adsorpcyjnej i tanimi jeśli chodzi o wytwarzanie i zakup.

4.1.1. Metody otrzymywania kompozytów/mieszanin TiO_2 /węgiel

Wybór metody otrzymywania materiałów z wykorzystaniem TiO_2 nanoszonego na węgle zależy m.in. od rodzaju (kule węglowe, węgle aktywne, granulowane węgle aktywne, nanorurki węglowe, włókna węglowe) i właściwości stosowanego węgla, rodzaju usuwanego zanieczyszczenia oraz środowiska reakcji fotodestrukcji. W tabeli 2 zestawiono wybrane metody otrzymywania TiO_2 nanoszonego na węgiel aktywny z uwzględnieniem rodzaju rozkładanego zanieczyszczenia. Jak wynika z tabeli, najczęstszą metodą otrzymywania kompozytów TiO_2/AC jest metoda zol-żel, ze względu na możliwość pełnej kontroli przebiegu reakcji otrzymywania TiO_2 z prekursora, a także pewność zachowania żądanego składu i uzyskanie nanokompozytów o określonych właściwościach. Li Puma i in. [121] za jedną z najbardziej obiecujących metod preparatyki kompozytów TiO_2/AC uznali metodę chemicznego osadzania z fazy gazowej z zastosowaniem związków metaloorganicznych MOCVD. Otrzymywanie materiałów TiO_2/AC wspomnianą metodą pozwala m.in. na kontrolowanie składu fazowego TiO_2 i wielkości krystalitów osadzanych na węglu aktywnym. Stosowane w tym procesie związki metaloorganiczne posiadają relatywnie niską temperaturę rozkładu i charakteryzują się wysoką lotnością, czego wymaga proces. Dodatkowo redukcja i aktywacja fotokatalizatora mogą zachodzić jednocześnie w reaktorze przed zajściem właściwego rozkładu zanieczyszczeń.

Tabela 2. Metody otrzymywania mieszanin/kompozytów TiO_2 /węgiel

Metoda otrzymywania TiO_2/AC	Warunki preparatyki	Rodzaj połączenia TiO_2/AC	Prekursor TiO_2	Rozkładane zanieczyszczenie	Źródło promieniowania	Literatura
zol- żel	wytrząsanie TiO_2/AC (2 h), wirowanie, przemycie wodą destylowaną (pH=7), suszenie (300°C/1 h)	kompozyt	izopropanolan tytanu (IV) TIP	dichlorometan	UV (lampa 40 W)	[122]
zol- żel	uzyskanie TiO_2/AC (różny % mas. AC), kalcynacja w piecu rurowym (1 h) w temp. 700, 800, 900°C	kompozyt	izopropanolan tytanu (IV) TIP	fenol	UV-Vis (6 lamp x 20 W każda)	[123]
zol- żel, sonikacja	zanurzenie AC w zawiesinie TiO_2 (5 min), sonikacja zawiesiny (30 min), suszenie (100°C/7-8h)	kompozyt	tert-butanolan tytanu (IV) TTB	fenol	bezelektrodowa lampa wyładowawcza EDL	[124]
metoda hydrotermiczna	uzyskanie mieszaniny TiO_2/AC (dojrzewanie 25°C /10 h), przemywanie, suszenie (70°C/24 h)	kompozyt	chlorek tytanu (IV)	fenol, chrom (VI), oranż metylowy	UV-A (lampa UV moc 8 W, $\lambda_{\text{max}}=365$ nm)	[125]
mieszanie mechaniczne	mieszanina 50 mg $\text{TiO}_2\text{-P25}$ i 10 mg AC (z drzewa <i>T. pentaphylla</i>)	mieszanina	$\text{TiO}_2\text{-P25}^*$	4-chlorofenol	UV-A (lampa rtęciowa 125 W, $\lambda < 340$ nm)	[126]
mieszanie hybrydowe	suszenie GAC (103,5°C/24 h), mieszanina 1,5 g $\text{TiO}_2\text{-P25}$ i GAC	mieszanina	$\text{TiO}_2\text{-P25}^*$	metsulfuron metylowy	UV-C (3 lampy x 8W każda)	[127]
MOCVD	1 ml/min TTIP i gaz nośny (N_2 lub O_2) w piecu (temp. 400-1000°C)	kompozyt	izopropanolan tytanu (IV) TIP	utlenianie NO_x	UV-A, światło widzialne (LED)	[128]
MOCVD	TBOT w strumieniu N_2 osadzany na AC (5g) w temp. 500°C przez 6-24 h	kompozyt	tetrabutanolan tytanu (IV) TBOT	oranż metylowy	UV-A (lampa 300 W)	[129,130]
kalcynacja żywic epoksydowych	mieszanie 5g $\text{TiO}_2\text{-P25}$ w 120 ml acetonu z zaw. 1,182g żywicy, dodanie do 6,4g ACF, kalcynacja (460°C/2 h)	kompozyt	$\text{TiO}_2\text{-P25}^*$	ścieki z mielenia papieru, β -cyklodekstrin	UV-A (lampa 500W)	[131,132]
osadzanie warstw atomowych ALD	TTIP i AC w reaktorze przepływowym kalcynacja kompozytu (500°C/3 h)	kompozyt	tetraizopropanolan tytanu (IV) TTIP	błękit metylenowy	UV-A (lampa UV moc 0,27 W, $\lambda_{\text{max}}=365$ nm)	[133]
CVD, hydroliza powietrzna, wysokotemp. impregnacja	omówiono w tekście (punkt 4.1.1.)	kompozyt	tetraizopropanolan tytanu (IV) TTIP	błękit metylenowy	adsorpcja w ciemności	[134]

*produkt komercyjny

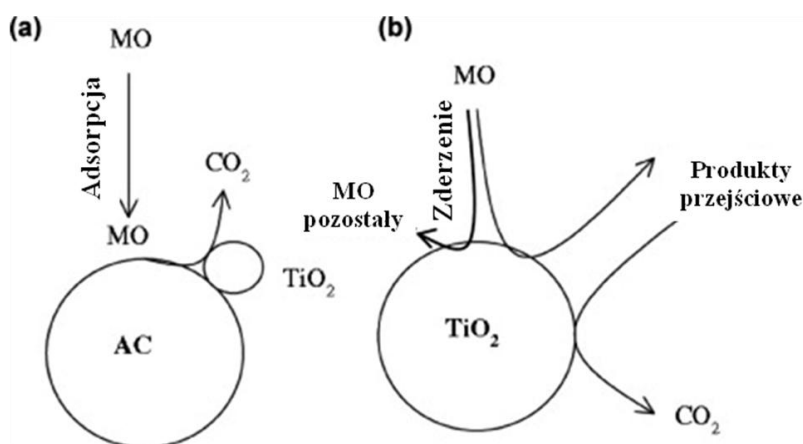
El-Sheikhet i in. [134] nanosili TiO_2 na węgiel aktywny przy wykorzystaniu metody chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD, bezpośredniej hydrolizy powietrznej DAH i wysokotemperaturowej impregnacji HTI. W przypadku zastosowania metody CVD, przed wprowadzeniem prekursora TiO_2 do pieca rurowego, roztwór TTIP poddano odparowaniu w łaźni wodnej. Roztwór wprowadzono do rury kwarcowej znajdującej się we wnętrzu pieca, zaopatrzonej w filtr, na którym naniesiono węgiel aktywny i przepuszczono przez niego pary TTIP. Otrzymany kompozyt poddano kalcynacji w temp. 500°C przez 3h. Preparowanie kompozytów TiO_2/AC przy wykorzystaniu metody DAH polegało na hydrolizie TTIP na powierzchni węgla aktywnego. Odpowiednie ilości TTIP i AC poddawano działaniu ultradźwięków, a następnie ogrzewano w łaźni olejowej w temp. $140\text{--}150^\circ\text{C}$. Kompozyt TiO_2/AC przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia niezwiązanego z powierzchnią AC ditlenku tytanu, suszono w temp. 150°C i kalcynowano w 500°C przez 3h. W celu immobilizacji TiO_2 na powierzchni węgla aktywnego metodą HTI wykorzystano spreparowany wcześniej ditlenek tytanu w formie anatazowej. 0,05 g anatazu wprowadzono do 50 ml wody destylowanej. Zawiesinę mieszano przy jednoczesnym podgrzewaniu do temperatury 70°C . Następnie do zawiesiny wprowadzono 1 g węgla aktywnego i mieszano do momentu uzyskania jednolitej szarej fazy TiO_2/AC . Nadsącz poddano dekantacji, natomiast kompozyt suszono w temp. 150°C przez kilka godzin. Kompozyt TiO_2/AC przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia niezwiązanego z powierzchnią AC ditlenku tytanu, a następnie suszono w temp. 150°C . Na podstawie adsorpcji błękitu metylenowego stwierdzono, że najbardziej stabilny termicznie materiał otrzymano metodą CVD ze względu na możliwość trwałego osadzenia TiO_2 na powierzchni i w porach AC.

4.1.2. Aktywność kompozytów/mieszanin TiO_2/AC

Zasadniczym celem badań prowadzonych przez Torimoto i in. [122] było określenie wpływu ilości stosowanego węgla aktywnego na aktywność kompozytów TiO_2/AC . Aktywność tę wyznaczono w oparciu o fotoutlenianie dichlorometanu. Stosowanie większych ilości węgla aktywnego powodowała dostarczenie nowych miejsc dla adsorpcji zanieczyszczenia, a w konsekwencji poprawę zdolności adsorpcyjnych kompozytu. Zbyt duża ilość węgla wpływała zaś negatywnie na efektywność procesu rozkładu dichlorometanu, gdyż cząsteczki rozkładanego zanieczyszczenia osadzały się w porach węgla, blokując proces degradacji.

Aktywność fotokatalityczna kompozytów TiO_2/AC była również wyznaczana w oparciu o rozkład fenolu [123-125]. Tryba i in. [123] zauważyli, że stosowany węgiel powodował podwyższenie temperatury przejścia anatazu w rutyl (w 700°C obecność wyłącznie fazy anatazowej). Dla materiałów otrzymanych w tej temperaturze stopień rozkładu fenolu po 12 h naświetlania promieniowaniem UV wynosił praktycznie 100%. Otrzymane kompozyty w łatwy sposób można było odseparować od fazy ciekłej, a także powtórnie wykorzystać w procesie usuwania zanieczyszczeń fenolowych. Także Matos i in. [135] stwierdzili, że stosowanie węgla aktywnych o rozwiniętej powierzchni właściwej przyczynia się do podwyższenia fotoaktywności mieszaniny TiO_2/AC wskutek występowania efektu synergicznego między obiema fazami. Dowiedziono również, że wydajność stosowania mieszanin TiO_2/AC w procesie usuwania fenolu znacznie przewyższa wydajność procesu podczas stosowania wyłącznie TiO_2 . Po trzykrotnym użyciu tej samej mieszaniny TiO_2/AC aktywność rozkładu fenolu była wyższa niż w przypadku jednokrotnego zastosowania czystego TiO_2 . Liu i in. [124], wykorzystując promieniowanie mikrofalowe (niska temperatura), otrzymali kompozyty TiO_2/AC o aktywności dwukrotnie przewyższającej aktywność komercyjnego P25. Nie odnotowali oni natomiast znaczącego wpływu temperatury kalcynacji na fotoaktywność materiałów. Stopień usunięcia fenolu z roztworu był prawie identyczny w przypadku prowadzenia rozkładu w obecności fotokatalizatorów niepoddawanych obróbce termicznej i kalcynowanych w 500°C . Liu i in. [125] wykorzystali wysoką aktywność spreparowanych fotokatalizatorów do usuwania fenolu, oranżu metylowego i redukcji chromu (VI). Najlepsze wyniki uzyskano dla materiałów z 5% zawartością AC, którą uznano za dawkę optymalną. Zastosowanie metody hydrotermalnej nie wpłynęło na zmiany w składzie fazowym, ale skutkowało pojawieniem się nowych stanów energetycznych, a wysoka aktywność fotokatalityczna przypisana została wysokiej pojemności adsorpcyjnej kompozytów.

Aktywność fotokatalityczna kompozytów bądź mieszanin TiO_2/AC wyznacza się również bardzo często w oparciu o rozkład barwników organicznych [125,130,134,136-138]. Każde z doniesień literaturowych potwierdza wyższą aktywność fotokatalizatorów TiO_2/AC , wynikającą z występowania efektu synergicznego między ditlenkiem tytanu a węglem stosowanym w różnej postaci. Zhang i in. [129,130] zaproponowali mechanizm fotoutleniania oranżu metylowego (MO) w obecności kompozytów TiO_2/AC oraz niemodyfikowanego TiO_2 (rysunek 11). Duża powierzchnia adsorpcyjna stosowanego węgla aktywnego sprzyjała wysokiej koncentracji MO w pobliżu TiO_2 osadzonego na AC.

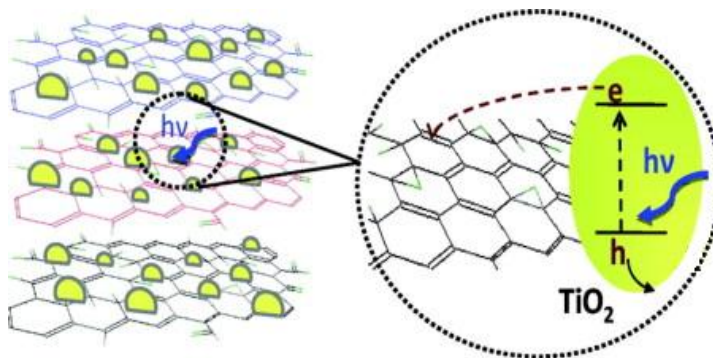


Rysunek 11. Proponowany mechanizm fotodegradacji oranżu metylowego (MO) w obecności: a) kompozytu TiO_2/AC ; b) czystego TiO_2 w postaci proszku

Proces fotokatalitycznego utleniania przebiegał znacznie efektywniej, gdyż ilość produktów przejściowych tworzących się podczas rozkładu była zauważalnie niższa niż w przypadku stosowania samego TiO_2 . Cząsteczki barwnika konkurują o miejsca na powierzchni TiO_2 , stąd proces rozkładu trwa znacznie dłużej.

4.1.3. Kompozyty TiO_2 -grafen

Grafen tworzący dwuwymiarowe płaszczyzny o dużej powierzchni właściwej (ok. $2600 \text{ m}^2/\text{g}$) stał się materiałem często wykorzystywanym w procesie otrzymywania nanokompozytów TiO_2 /grafen, w których cząstki TiO_2 osadzone są na powierzchni matrycy grafenowych. Ponadto wysoka jakość matrycy grafenu sprzyja transferowi elektronów bez efektu rozpraszania ładunków [139]. Struktura nanokompozytów TiO_2 /grafen została przedstawiona na rysunku 12. Bezpośredni kontakt cząsteczek TiO_2 z płaszczyzną grafenu powoduje wzajemną interakcję pomiędzy orbitalem d w TiO_2 (w paśmie przewodnictwa) i orbitalem π w grafenie, co prowadzi do powstania nowego połączenia d- π między TiO_2 i grafenem. Tego rodzaju nakładanie się orbitali wywołuje efekt synergiczny i poprawę aktywności nanokompozytu [140].



Rysunek 12. Przyłączanie nanokrystalicznego TiO_2 do płaszczyzny grafenu

Williams i in. [141] zaproponowali metodę otrzymywania nanokompozytów TiO_2 /grafen opartą na wykorzystaniu chemicznego utleniania grafenu do tlenku grafenu. W obecności etanolu i promieniowania UV wygenerowane dziury elektronowe h^+ przyczyniają się do utworzenia rodników etylowych $\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, natomiast uwolnione elektrony e^- są akumulowane w cząstkach TiO_2 . Następnie wolne elektrony reagują z płaszczyzną tlenku grafenu w celu redukcji odpowiednich grup funkcyjnych, w wyniku czego otrzymuje się zredukowaną postać tlenku grafenu. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się kompozyt TiO_2 /grafen w postaci proszku.

Lambert i in. [142] otrzymali kompozyty TiO_2 /tlenek grafenu w wyniku hydrolizy TiF_4 w obecności tlenku grafenu. W rezultacie uzyskali krystality anatazu osadzone między płaszczyznami grafenu. Zhang i in. [143] wykorzystali kompozyty TiO_2 /grafen, otrzymane metodą hydrotermiczną do wyznaczenia aktywności tych materiałów w oparciu o rozkład błękitu metylenowego. Wzrost aktywności w stosunku do materiałów porównawczych tłumaczono wielkością powierzchni właściwej grafenu, co sprzyjało adsorpcji barwnika na płaszczyźnie grafenu i spowolnieniu rekombinacji wygenerowanych ładunków. Wzrost fotoaktywności spowodowany był również przesunięciem pasma absorpcji w kierunku światła widzialnego, co uzyskano dzięki wysokiej transparentności, natomiast zmniejszenie energii pasma wzbronionego wynikało z obecności wiązań Ti-O-C w strukturze kompozytu. Rozkład błękitu metylenowego w obecności hybryd TiO_2 /grafen był również prowadzony przez Wang i in. [144]. Kompozyty TiO_2 /grafen z różną zawartością grafenu otrzymano w wyniku dodatku komercyjnego ditlenku tytanu P25 do zdyspergowanej zawiesiny melaniny w alkoholu metylowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymany proszek kalcynowano w temperaturze 550°C przez 3 h (atmosfera azotu). Wzrost fotoaktywności badanych kompozytów był spowodowany, tak jak w poprzednim przypadku, spowolnieniem procesu rekombinacji nośników ładunku.

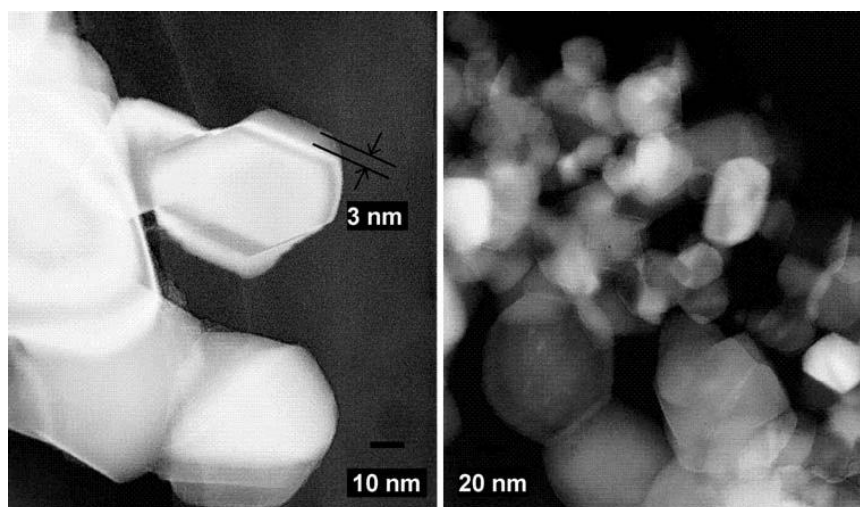
Meng i in. [145] spreparowali arkusze grafenowe poprzez utlenianie grafitu według zmodyfikowanej metody Hummer'a. Do otrzymania nanokompozytów TiO_2 /grafen wykorzystano metodę nakładania powłok warstwa po warstwie (ALD) oraz prekursor TiO_2 w postaci tetraizopropanolanu tytanu (IV) TTIP. Stwierdzono, że kompozyty otrzymane na drodze nakładania cienkich warstw wykazują bardzo podobne właściwości jak kompozyty TiO_2 /grafen otrzymywane w roztworze.

4.2. Pokrywanie TiO_2 za pomocą węgla

Wśród metod modyfikacji TiO_2 polegających na pokrywaniu ditlenku tytanu węglem najczęściej stosowanym sposobem jest mieszanie mechaniczne gotowego bądź spreparowanego wcześniej TiO_2 z prekursorem węgla lub impregnacja. Metody te są metodami tanimi ze względu na wyeliminowanie konieczności stosowania złożonej aparatury w procesie preparatyki fotokatalizatorów, a sama metodyka otrzymywania mieszanin bądź kompozytów TiO_2/C odznacza się małym stopniem skomplikowania, natomiast aktywność spreparowanych materiałów jest stosunkowo wysoka. Metody otrzymywania fotokatalizatorów TiO_2 pokrytych węglem zestawiono w tabeli 3.

Tryba i in. [146,147], Toyoda i in. [148] oraz Inagaki i in. [149] oraz badali efekt synergiczny pomiędzy komercyjnym TiO_2 ST-01 a pokrywającym go węglem, którego źródłem był alkohol poliwinylowy (PVA). Inagaki zastosował dodatkowo dwa inne źródła węgla: hydroksypropylocelulozę (HPC) oraz poli(terefalan etylenu) (PET). Mieszaniny zawierały różne stosunki masowe TiO_2 oraz węgla i były kalcynowane w temp. 700-900°C w atmosferze azotu. Zasadniczą zaletą pokrywania powierzchni TiO_2 węglem było zahamowanie przejścia anatazu w rutyl, zahamowanie spiekania ziaren fotokatalizatora i wielkości krystalitów, co wpływało na wysoką aktywność tych materiałów.

Matsunaga i in. [150] potwierdzili możliwość stosowania fotokatalizatorów TiO_2/C w procesach usuwania NO z powietrza, a także barwników z wody, przy czym najwyższą aktywność odnotowano dla materiałów zawierających 5% masowych węgla. Zbyt duża ilość węgla pokrywającego powierzchnię TiO_2 obniża zdolność przenikania promieniowania UV do cząsteczki fotokatalizatora, a tym samym jego aktywację.



Rysunek 13. Ditlenek tytanu pokryty warstwą węgla jako mieszanina TiO_2/PVA (80:20) kalcynowany w 800°C [151]

Tabela 3. Metody pokrywania TiO_2 za pomocą węgla

Metoda otrzymywania TiO_2 /węgiel	Warunki preparatyki	Rodzaj połączenia TiO_2 /węgiel	Prekursor TiO_2	Rozkładane zanieczyszczenie	Źródło promieniowania	Literatura
mieszanie mechaniczne	mieszanie ST-01 z alkoholem poliwinylowym, hydroksypropylocelulozą, poli(tereftalanem etylenu), kalcynacja w atm. N_2 (500–1000°C/1 h)	mieszanina	komercyjny TiO_2 ST-01	$\text{NO}_{(\text{g})}$, błękit metylenowy MB, trioctan iminoakty-dyny	UV (2 lampy o mocy 19 W każda)	[150,148, 149]
mieszanie mechaniczne	mieszanie ST-01 z alkoholem poliwinylowym (80:20, 90:10, 95:5), kalcynacja w atm. Ar (400-800°C/1 h)	mieszanina	TiO_2 - P25	błękit metylenowy MB bisfenol A	UV-C (8 lamp o mocy 8 W każda, $\lambda_{\text{max}}=253.7$ nm)	[151]
impregnacja, piroliza sacharozy	uzyskanie TiO_2 metodą zol-żel, kalcynacja TiO_2 (450°C/4 h), impregnacja sacharozą, kalcynacja (2 h) w temp. 400, 500, 600°C	kompozyt	siarczan (VI) tytanu	błękit metylenowy MB	UV (lampa 8 W, $\lambda_{\text{max}}=365$ nm), UV-Vis (lampa 150 W, $\lambda>340$ nm)	[152]
impregnacja	impregnacja TiO_2 sacharozą, przemyszenie, suszenie (100°C/3 h) kalcynacja w temp. 500°C	kompozyt	TiO_2 anataz (99% Acros)	błękit metylenowy MB	naturalne światło słoneczne	[153]
zol-żel	TTIP wkroplony do wodnego roztw. alkoholu poliwinylowego, kalcynacja w atm. Ar (400-1100°C)	kompozyt	tetraizopropanolan tytanu TTIP	–	–	[154]
zol-żel	TiCl_4 wkroplony do mieszaniny D-fruktozy i alk. benzylowym, mieszanie, kalcynacja (300-900°C/2 h)	kompozyt	chlorek tytanu (IV)	błękit metylenowy MB	UV (lampa ksenonowa 150 W)	[155]
zol-żel	TTIP wkroplony do AC, suszenie, kalcynacja w kuchence mikrofalowej 600 W (3 h)	kompozyt	tetraizopropanolan tytanu TTIP	mikrocystyna-LR	UV (lampa 4 W, $\lambda_{\text{max}}=370$ nm)	[156]
płomieniowa metoda otrzymywania aerozoli	spalanie TTIP w atm. acetyleny, spalanie TiCl_4 w atm. tlenu, azotu i propan butanu	kompozyt	tetraizopropanolan tytanu TTIP	-	-	[157,158]
kopolimeryzacja, zol-żel, sonikacja	kopolimeryzacja diwinylobenzenu w atm. N_2 (70°C/8h), wkroplenie TBOT do etanolu z kopolimerem, sonikacja, kalcynacja w piecu muflowym w temp. 400, 450 i 500°C (2 h)	kompozyt	tetrabutanolan tytanu (IV) TBOT	błękit metylenowy MB	UV (lampa rtęciowa 300 W)	[159]

Lin i in. [152] stwierdzili, że pokrycie TiO_2 cienką warstwą węgla przyczynia się do znacznej poprawy właściwości fotokatalitycznych badanych fotokatalizatorów, na co wpływ miało spowolnienie procesu transformacji anatazu w rutyl czy zwiększenie pojemności adsorpcyjnej materiałów. Dowiedli oni również, że pokrycie powierzchni ditlenku tytanu węglem przyczynia się do możliwości wykorzystania promieniowania widzialnego w procesie aktywacji TiO_2 , co zostało potwierdzone również przez Yun i in. [153].

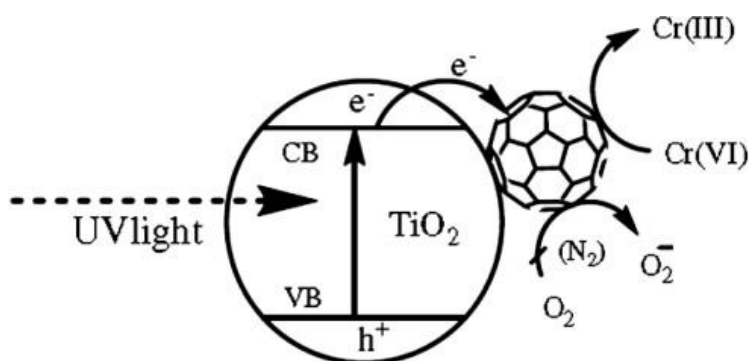
Zhang i in. [160] badali wpływ zawartości węgla w kompozytach TiO_2/C uzyskanych w wyniku mieszania TiO_2 (ST-01) z glikolem polietylenowym, na ich aktywność w procesie rozkładu benzenu. Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji wzrastała zawartość węgla w kompozytach. Węgiel pełnił rolę inhibitora wzrostu krystalitów TiO_2 . Materiały kalcynowane w niższych temperaturach (500°C i 700°C), a więc zawierające wyłącznie anataz, wykazywały wyższą aktywność w stosunku do wyjściowego ST-01, co wynikało z podwyższonej zdolności adsorpcyjnej kompozytów TiO_2/C oraz efektywnej separacji nośników ładunku wynikającej z przewodnictwa węgla. Wysoka fotoaktywność wynika z równowagi między zawartością węgla a krystalicznością fazy anatazowej. W przypadku kompozytów kalcynowanych w 900°C oprócz pojawienia się fazy rutyłowej odnotowano również obecność nowej fazy Ti_9O_{17} , która powstała w wyniku występowania termicznej redukcji pomiędzy TiO_2 a węglem.

4.2.1. Pokrywanie TiO_2 za pomocą fullerenów C_{60}

Wykorzystanie fullerenów w procesach pokrywania nimi TiO_2 jest zjawiskiem stosunkowo nowym. Apostolopoulou i in. [161] prowadzili badania nad zastosowaniem fullerenów C_{60} osadzonych na TiO_2 w celu poprawy jego aktywności. C_{60} wykazuje bardzo silną absorpcję w zakresie UV, natomiast umiarkowaną w świetle widzialnym. Naświetlanie promieniowaniem z zakresu UV-Vis prowadzi do wzbudzenia C_{60} ze stanu podstawowego poprzez krótkotrwały stan wzbudzony $^1\text{C}_{60}^*$ (singlet) do leżącego niżej stanu $^3\text{C}_{60}^*$ (tryplet). Wzbudzone fullereny są lepszymi donorami i akceptorami nośników ładunku niż C_{60} w stanie podstawowym. W wyniku pokrycia TiO_2 warstwą fullerenów możliwe jest przejście elektronów z cząsteczki TiO_2 do C_{60} , co prowadzi do powstania anionorodnika $\text{C}_{60}^{\bullet-}$, który reaguje z zanieczyszczeniami zaadsorbowanymi pomiędzy TiO_2 a fullerenem [162]. Fullereny lub ich pochodne z połączeniu z ditlenkiem tytanu mogą pełnić rolę akceptorów elektronów, w wyniku czego wzrasta aktywność fotokatalizatorów na skutek spowolnienia rekombinacji par $e^- - h^+$ bądź donorów

elektronów, które przyczyniają się do poprawy fotoaktywności na skutek sensybilizacji TiO_2 [163].

Krishna i in. [164] jako pierwsi przeprowadzili badania nad określeniem wpływu rozpuszczalnych w wodzie polihydroksyfullerenów na efektywność TiO_2 w procesie rozkładu czerwieni reaktywnej 2 pod UV. Wywnioskowali, że zastosowane pochodne fullerenów pełnią właśnie rolę akceptorów fotowzbudzonych elektronów. Mu i in. [165] otrzymali fotokatalizatory $\text{C}_{60}(\text{CHCOOH})_2\text{-TiO}_2$ stosując metodę ponownego napływu. Kompozyty zastosowano w procesie redukcji chromu (VI), którego mechanizm ilustruje rysunek 14.



Rysunek 14. Mechanizm fotoredukcji Cr (VI) w obecności kompozytów TiO_2 –fullereny C60

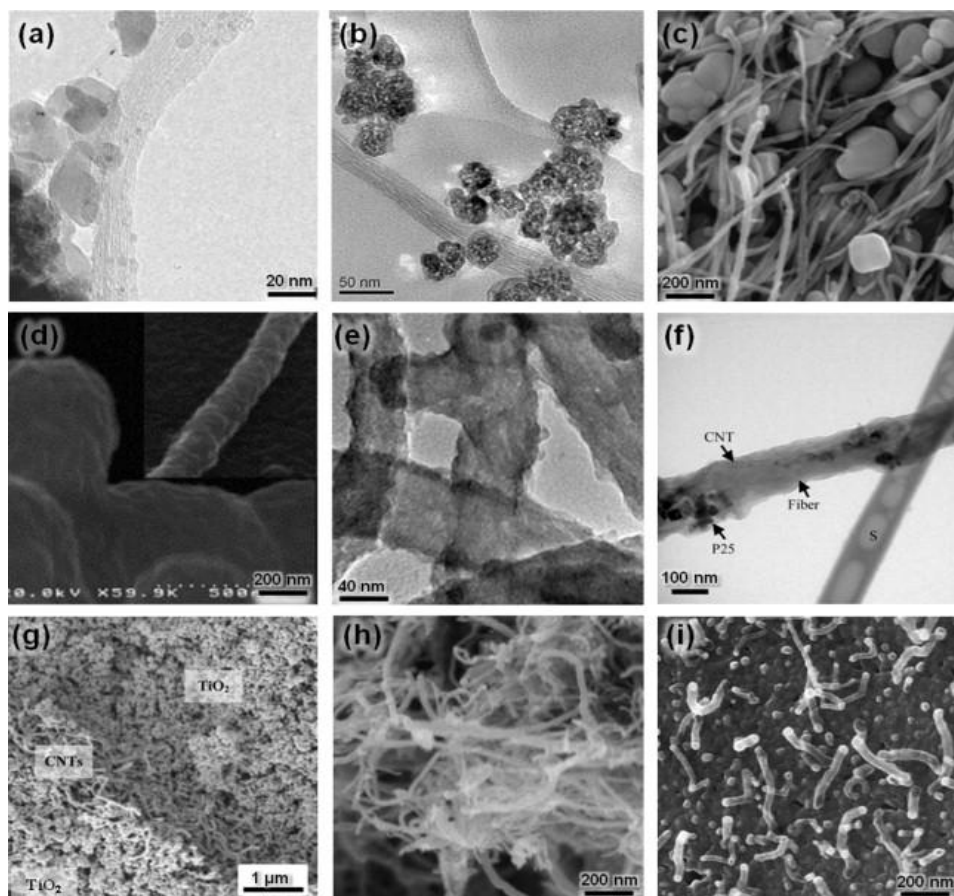
Fulleren C60 „wymiatą” fotowzbudzone elektrony z pasma przewodnictwa TiO_2 opóźniając rekombinację par elektron–luka elektronowa. Powstały w ten sposób anion fullerenowy bierze udział w procesie redukcji Cr (VI) do Cr(III). Spowolnienie procesu redukcji może być spowodowane redukcją O_2 , który to proces jest procesem konkurencyjnym w stosunku do redukcji chromu.

Oh i in. prowadzili badania nad wyznaczeniem aktywności kompozytów $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$, $\text{Pt-C}_{60}\text{-TiO}_2$ oraz $\text{V-C}_{60}\text{-TiO}_2$ w oparciu o rozkład błękitu metylenowego. Fotokatalizatory $\text{TiO}_2\text{-C}_{60}$ i $\text{Pt-C}_{60}\text{-TiO}_2$ otrzymano w wyniku utleniania z wykorzystaniem kwasu m-chloroperoksybenzoesowego [166,167], natomiast $\text{V-C}_{60}\text{-TiO}_2$ otrzymano metodą zol-żel [168]. Kompozyty wykazywały znacznie wyższą aktywność w stosunku do wyjściowego TiO_2 , co było tłumaczone przenoszeniem elektronów z powierzchni fullereny do TiO_2 oraz wzrostem stopnia adsorpcji MB i dalszym transferem barwnika w pobliże ditlenku tytanu.

4.3. Modyfikacje TiO_2 za pomocą nanorurek węglowych

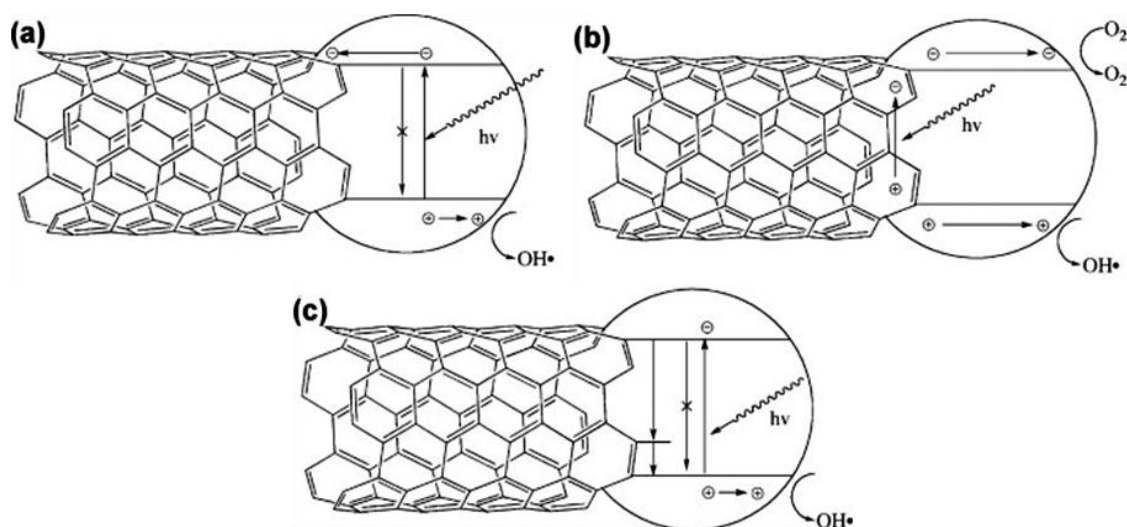
Od czasu opublikowania przełomowej pracy Iijima [169] zaczęto doceniać unikalne właściwości nanorurek węglowych (CNTs), co zostało wykorzystane w wielu dziedzinach nauki. Jedną z dróg wykorzystania CNTs jest stosowanie ich w katalizie heterogenicznej, a ściślej w fotokatalizie. Właściwości nanorurek (wysoka powierzchnia właściwa, duża ilość miejsc aktywnych, spowolnienie procesu rekombinacji par e^-h^+ czy aktywność w zakresie światła widzialnego) pozwoliły na prowadzenie badań w kierunku wykorzystania połączeń CNTs– TiO_2 w procesach degradacji zanieczyszczeń, dezaktywacji komórek bakteryjnych czy fotokatalitycznego rozkładu wody. Ze względu na wysoką powierzchnię właściwą (dla nanorurek jednościennych SWCNTs mieści się ona w granicach 400–900 m^2/g , dla wielościennych MWCNTs wynosi 200–400 m^2/g) zastosowanie nanorurek daje możliwość większej kontroli struktury otrzymywanych kompozytów bądź mieszanin CNTs– TiO_2 .

Do kompozytów CNTs– TiO_2 najczęściej wykorzystywanych w procesach degradacji zanieczyszczeń zaliczyć należy kompozyty, w których TiO_2 jest związany na powierzchni CNTs. Tego rodzaju fotokatalizatory otrzymuje się na drodze zarodkowania i wzrostu TiO_2 na powierzchni nanorurek zdyspergowanych w ciekłym medium. Coraz częściej zaczęto stosować także metodą hydrotermalną, która daje możliwość otrzymania struktury anatazu. Ze względu na wysoką aktywność połączeń CNTs– TiO_2 (anataz) oraz na konieczność zabezpieczenia nanorurek przed zwęgleniem na etapie kalcynacji stosuje się temperatury w zakresie 300–500°C [162]. Elektroprzędzenie jest stosunkowo nową metodą syntezy kompozytów CNTs– TiO_2 od kiedy odkryto możliwość osadzania nanorurek i TiO_2 na włóknach polimerowych w celu otrzymania m.in. laminatów [170]. Tak otrzymane nanomateriały charakteryzują się dużo lepszymi właściwościami mechanicznymi w odniesieniu do nanowłókien TiO_2 . Zestawienie najczęściej stosowanych metod otrzymywania mieszanin/kompozytów CNTs– TiO_2 zostało przedstawione w tabeli 4, zaś rodzaje kompozytów CNTs– TiO_2 przedstawia rysunek 15 [162].



Rysunek 15. Rodzaje kompozytów CNTs– TiO_2 : a) nanokrystaliczny TiO_2 osadzony na SWCNTs; b) nanokrystaliczny TiO_2 osadzony na MWCNTs; c) nanorurki SWCNTs osadzone na nanokrystalicznym TiO_2 ; d) TiO_2 pokryty SWCNTs; e) TiO_2 pokryty MWCNTs; f) TiO_2 i CNT osadzone na włóknie polimerowym; g) laminat; h) mieszanina nanorurek CNTs i TiO_2 ; i) MWCNTs wzrastające lub osadzone na TiO_2 o dużych rozmiarach

Wzrost fotoaktywności ditlenku tytanu w połączeniu z nanorurkami węglowymi może zachodzić trzema drogami, które ilustruje rysunek 16 [162]. W wyniku fotowzbudzenia TiO_2 elektrony z pasma przewodnictwa mogą w łatwy sposób być wiązane na powierzchni CNTs, a powstałe luki elektronowe w paśmie walencyjnym mogą migrować na powierzchnię TiO_2 i wchodzić w reakcję z zaabsorbowanymi na niej zanieczyszczeniami. Spowolnieniu ulega proces rekombinacji, a sam TiO_2 zachowuje się jak półprzewodnik typu *p* (rysunek 16 a). Xu i in. [171] zasugerowali, że wysoki współczynnik proporcji i geometria nanorurek przyczyniają się do akumulacji ładunku na końcach CNTs dostarczając miejsc redukcyjnych, charakteryzujących się wysoką efektywnością w procesie rozkładu zanieczyszczeń.



Rysunek 16. Podwyższenie fotoaktywności kompozytów CNTs– TiO_2 przez: a) spowolnienie rekombinacji e^-h^+ w cząsteczce TiO_2 w wyniku umożliwienia przejścia elektronów do CNTs; b) mechanizm fotosensybilizacji w oparciu o wytworzenie i przekazanie elektronów z CNTs do TiO_2 ; c) wykorzystanie CNTs jako domieszki, która przyczynia się do powstania nowego poziomu energetycznego w kompozycie

Wang i in. [172] zaproponowali nieco inny mechanizm działania nanorurek węglowych w połączeniu z TiO_2 . W tym przypadku nanorurki odgrywają rolę fotosensybilizatorów, oddając wygenerowane elektrony do cząsteczki TiO_2 , co jest efektem bardzo pożądanym zwłaszcza podczas prowadzenia procesu rozkładu zanieczyszczeń w zakresie widzialnym (rysunek 16 b). Dodatkowo naładowane CNTs wymuszają wygenerowanie elektronu z pasma walencyjnego TiO_2 , przyczyniając się tym samym do powstania luki elektronowej, która bierze udział w procesach fotoutleniania zanieczyszczeń zaadsorbowanych na powierzchni kompozytów CNTs– TiO_2 .

Woan i in. [173] stwierdzili, że procesy zachodzące w kompozytach CNTs– TiO_2 są dużo bardziej skomplikowane, w wyniku występowania dwóch odmiennych zjawisk, sprzyjających poprawie aktywności fotokatalitycznej (rysunek 16 c). I tak wzrost fotoaktywności, zwłaszcza w świetle widzialnym, spowodowany jest przez pojawienie się nowego wiązania C–O–Ti (przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych) oraz wytworzenie nowych pośrednich stanów energetycznych w strukturze nanorurek. Zaproponowano również, że podczas procesu fotokatalizy część nanorurek ulega utlenieniu, co umożliwia wytworzenie przejściowych stanów energetycznych, przyczyniających się do wygenerowania par elektron–luka elektronowa.

Tabela 4. Metody otrzymywania kompozytów CNT– TiO_2

Metoda otrzymywania CNT– TiO_2	Warunki preparatyki	Rodzaj połączenia CNT– TiO_2	Prekursor CNT i TiO_2	Wyznaczanie fotoaktywności	Źródło promieniowania	Literatura
mieszanie mechaniczne	uzyskanie CNTs metodą CVD w wyniku pirolizy metanu na cząsteczkach niklu, mieszanie z TiO_2	mieszanina	TiO_2 anataz (Merck) MWCNTs	rozkład czerwieni bezpośredniej 2	UV (lampa 8 W, $\lambda_{\text{max}} = 254, 365, 410 \text{ nm}$)	[174]
zol-żel	utlenianie MWCNTs kwasem m-chlorobenzoesowym, ogrzanie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, suszenie, mieszanie z TNB, rozkład termiczny w temp. 675°C	kompozyt	n-butanolan tytanu (IV) TNB, MWCNTs	rozkład błękitu metylenowego	UV (lampa 20 W, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$)	[175]
metoda hydrotermalna	wkraplanie chlorku tytanu (IV), mieszanie z MWCNTs, kalcynacja w temp. 400°C	TiO_2 osadzony na MWCNTs	chlorek tytanu (IV), MWCNTs na cienkim filmie Ni/Si	dezaktywacja bakterii <i>E. coli</i>	Vis (lampa rtęciowa, $\lambda > 400 \text{ nm}$)	[176]
metoda solwotermalna	otrzymanie zolu z TTB, kwasu octowego, wody, solwotermalna wygrzewanie w 120°C	TiO_2 osadzony na MWCNTs	tert-butanolan tytanu (IV) TTB, MWCNTs	redukcja Cr (VI), rozkład sulfoftalocyaniny	UV (lampa rtęciowa 300 W, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$)	[171,177]
osadzanie elektroforetyczne	zawiesina MWCNTs (woda, Tritone-X, jodyna), zawiesina P25 w acetylo-acetonie, osadzanie ($20\text{--}55 \text{ W/cm}^{-1}$)	cienki film i laminat	TiO_2 –P25 MWCNTs	–	–	[178]
elektroprządzenie	TiO_2 –P25, MWCNTs i poli-(akrylonitryl) w celu oddzielenia dimetyloformaminy, mieszanie (elektrowirnik 12 kV)	TiO_2 i MWCNTs w nanowłóknach polimerowych	TiO_2 –P25 MWCNTs poli(akrylonitryl)	rozkład acetonu	UV ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$)	[170]
elektroplaterowanie	elektroliza w zawiesinie TNB/benzen w celu otrzymania TiO_2 na elektrodzie CNT, kalcynacja (temp. 375°C)	kompozyt TiO_2 na powierzchni CNT	n-butanolan tytanu (IV) TNB, matryca CNT	rozkład błękitu metylenowego	UV (lampa 20 W, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$)	[179]
CVD	wzrost MWCNTs w wyniku zastosowania metody CVD w atm. metanu	wzrost MWCNTs na TiO_2 –Ni	tert-butanolan tytanu (IV) TTB, CH_4 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	fotocchemiczny rozkład wody	UV-Vis (lampa 150 W, zakres $380\text{--}780 \text{ nm}$)	[180]
MOCVD	pokrywanie w temp. 400°C w atm. N_2	TiO_2 na SWCNTs	TiO_2 , SWCNTs	–	–	[181]

4.4. Domieszkowanie TiO_2 węglem

Proces modyfikacji ditlenku tytanu za pomocą jonów metali lub domieszek w postaci związków nieorganicznych jest tematem bardzo szeroko opisanym w literaturze przedmiotu. Wprowadzanie pierwiastka nieorganicznego w strukturę półprzewodnika niesie ze sobą wiele korzyści, które znacząco wpływają na poprawę aktywności fotokatalitycznej nowego fotokatalizatora. Duży nacisk kładzie się także na możliwość wzbudzenia TiO_2 przy pomocy światła widzialnego. Wzbudzenie czystego ditlenku tytanu możliwe jest tylko w wyniku naświetlania próbki promieniowaniem z zakresu UV ze względu na wielkość przerwy energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa w cząsteczce TiO_2 . W procesie fotokatalizy wykorzystywanych jest więc jedynie ok. 4% promieniowania słonecznego. Domieszkowanie TiO_2 za pomocą węgla jest jedną z efektywnych metod, które przyczyniają się do podwyższenia aktywności modyfikowanego ditlenku tytanu w zakresie światła widzialnego. Wśród korzyści wynikających z opisywanego rodzaju modyfikacji wymienić należy:

- niski koszt i powszechna dostępność domieszek węglowych;
- możliwość wykorzystania w procesie wzbudzenia TiO_2 promieniowania z zakresu widzialnego ze względu na przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku światła widzialnego [182,183];
- hamowanie przejścia fazowego z formy anatazowej w rutyłową poprzez podwyższenie temperatury transformacji [19,94,162];
- spowalnianie procesu rekombinacji par e^-h^+ poprzez separację wzbudzonych ładunków [19,94,162];
- możliwość lepszej separacji cząstek fotokatalizatora od roztworu poreakcyjnego ze względu na polepszenie właściwości sedymentacyjnych TiO_2/C [184];
- podwyższenie zdolności adsorpcyjnej fotokatalizatorów TiO_2/C ze względu na zmiany charakteru powierzchni nowych materiałów [37].

Carp i in. [19] podali, że stopień i szybkość rekombinacji fotowzbudzonych ładunków zależy w dużej mierze od ilości atomów obcego pierwiastka wprowadzanego w strukturę TiO_2 . Zjawisko to opisane zostało za pomocą równania 22.

$$W = \frac{2\varepsilon_0 V_s}{eN_d} \quad (22)$$

gdzie: W – odległość między parą ładunków e^-h^+ [m];

ϵ – stała dielektryczna półprzewodnika [F/m];
 ϵ_0 – stała dielektryczna próżni [F/m];
 V_s – potencjał powierzchniowy półprzewodnika [V];
 e – ładunek elektronu [C];
 N_d – ilość atomów wprowadzanej domieszki.

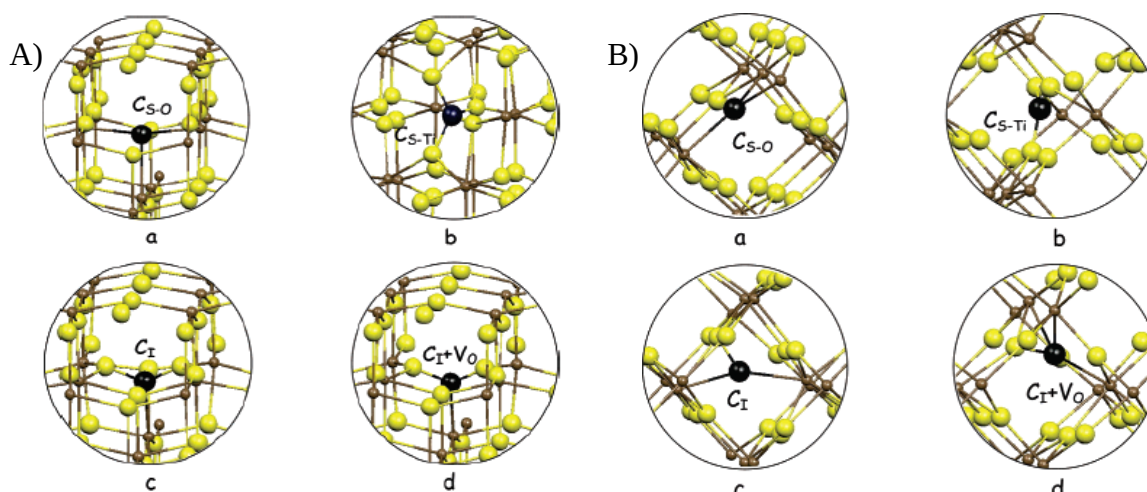
Wraz ze wzrostem ilości domieszki donorowej przestrzeń między wzbudzonymi parami e^-h^+ ulega zwężeniu. Pary te są jednak nadal efektywnie separowane w wyniku działania pola elektrycznego. Przy ustalaniu dawki domieszki ważne jest wyznaczenie optymalnej ilości obcego atomu, przy wykorzystaniu którego ma zachodzić modyfikacja TiO_2 . Zbyt wysokie stężenie domieszki prowadzi do rekombinacji par elektron-luka elektronowa, czego przyczyną jest mała odległość między tymi ładunkami i brak siły separującej [19,39].

4.4.1. Mechanizmy domieszkowania TiO_2 za pomocą węgla

Mechanizmy wprowadzania domieszki węglowej w strukturę TiO_2 zostały wyznaczone w oparciu o wyniki badań teoretycznych [185-190] jak i doświadczalnych [182,191-196].

Di Valentin i in. [185] przeprowadzili kalkulacje w oparciu o funkcjonalną teorię gęstości (DCF), na podstawie której możliwe było określenie miejsc, które może zająć węgiel w strukturze TiO_2 (rysunek 17). Tak więc atom węgla może zastąpić atom tlenu, atom tytanu bądź wbudować się międzywęzłowo w strukturę TiO_2 . W przypadku dwóch pierwszych mechanizmów rozerwaniu ulega wiązanie Ti-O (1,942 Å i 2,002 Å) w wyniku utworzenia dłuższych, ale słabszych wiązań Ti-C (2,008 Å i 2,217 Å) lub C-O. Podstawienie atomu węgla w miejsce tytanu jest możliwe w warunkach bogatych w tlen, natomiast w warunkach ubogich w tlen następuje podstawienie atomu węgla właśnie w miejsce tlenu. Międzywęzłowe wprowadzanie węgla w strukturę TiO_2 zachodzi dzięki małemu rozmiarowi atomów węgla, gdyż do ich wprowadzenia w pozycję międzywęzłową sieci krystalicznej nie wymagane są zbyt duże siły. Dodatkowo, na podstawie analizy struktury wykazano, że wprowadzanie węgla w strukturę anatazu prowadzi do serii zapełnionych stanów w paśmie wzbronionym, a ich rodzaj oraz gęstość zależą od stężenia obcego atomu, występowania wakacji tlenowych i wzajemnych oddziaływań z matrycą tlenową. W przypadku kiedy atom węgla zastępuje atom tlenu bądź też ma miejsce międzywęzłowe ulokowanie atomu domieszki możliwe jest zaobserwowanie

batochromowe przesunięcia widma absorpcyjnego, tj. w kierunku światła widzialnego, co zostało wcześniej potwierdzone przez Wang i in. [186]. Natomiast jeśli podstawieniu ulega atom tytanu niewielkie zmiany w widmie absorpcyjnym dotyczą jedynie rejonu UV, gdyż następuje jedynie nieznaczne zwężenie pasma wzbronionego.



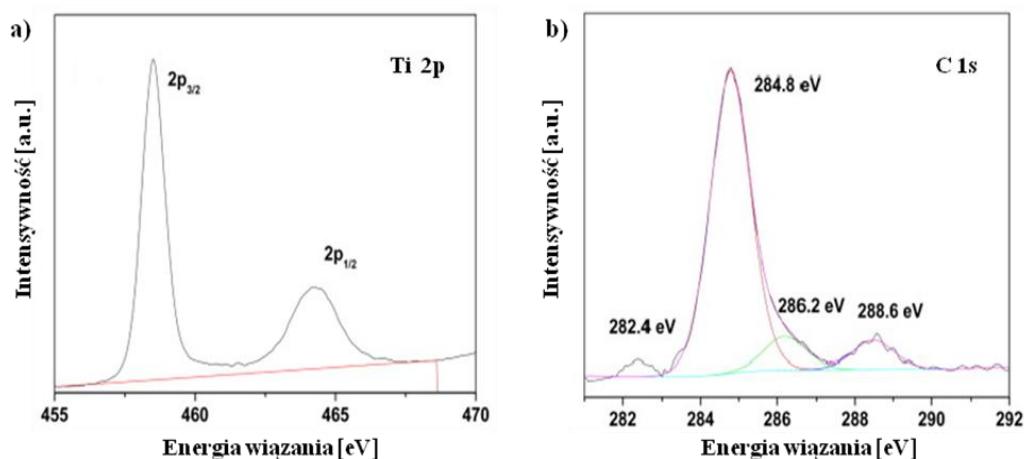
Rysunek 17. Częściowe modele teoretyczne wyznaczone dla A) anatazowej i B) rutyłowej odmiany polimorficznej TiO_2 dla: a) jednego atomu węgla zastępującego atom tlenu ($\text{C}_{5-\text{O}}$); b) jednego atomu węgla zastępującego atom tytanu ($\text{C}_{5-\text{Ti}}$); c) jednego atomu węgla w pozycji międzywęzłowej (C_I); d) jednego międzywęzłowego atomu węgla w pobliżu luki tlenowej ($\text{C}_\text{I}+\text{V}_\text{O}$). Kule brązowe – atomy tytanu, kule żółte – atomy tlenu, kule czarne – atomy wbudowanego węgla

Podobnie jak w przypadku anatazu, domieszkowanie węglem rutyłowej odmiany TiO_2 może prowadzić wprowadzenia węgla w miejsce atomu tlenu, międzywęzłowo bądź w miejsce atomu tytanu. W tym ostatnim przypadku różnica między anatazem a rutytem polega na tym, że nie obserwuje się nawet niewielkiego zwężenia pasma wzbronionego, a możliwe do zaobserwowania zmiany w zakresie UV przypisuje się przejściu fazowemu anataz-rutyl, które zachodzi podczas procesu domieszkowania. Dodatkowo stwierdzono również, że domieszkowanie TiO_2 za pomocą węgla sprzyja występowaniu wakacji tlenowych, co również wpływa na podwyższenie aktywności TiO_2 w zakresie światła widzialnego [185].

Graciani i in. [187] stwierdzili w oparciu o szereg obliczeń teoretycznych, że domieszkowanie rutyłu za pomocą węgla skutkuje pojawieniem się nowego stanu przejściowego w paśmie wzbronionych C 2p w przypadku podstawiania tlenu przez atom węgla, co zostało także potwierdzone przez Yang i in. [189] i Gao i in [190]. Wystąpienie takiego stanu pozwala na separację par elektron- luka elektronowa i łatwe przeniesienie elektronu. Skutkuje to oczywiście przesunięciem widma absorpcji w kierunku światła widzialnego i wyższą fotoaktywnością w tym rejonie.

Na podstawie szeregu badań eksperymentalnych wywnioskowano, że rodzaj wiązań jakie tworzy węgiel z atomami TiO_2 zależy od rodzaju zastosowanej metody otrzymywania fotokatalizatorów TiO_2/C . Występowanie wiązań Ti-C zostało potwierdzone w przypadku stosowania metody pirolizy płomieniowej, wysokotemperaturowego utleniania TiC oraz metody fizycznego osadzania z fazy gazowej [191-193]. Powstanie wiązań C-O obserwuje się natomiast w przypadku otrzymywania TiO_2/C metodą zol-żel czy reakcji prowadzonych z udziałem prekursora TiO_2 w wysokim zakresie temperatur [182,194-196].

Zmiany w strukturze TiO_2 oraz obecność węgla w sieci krystalicznej po procesie domieszkowania jest możliwa do zaobserwowania dzięki badaniom z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów XPS (rysunek 18). Dwa piki przy wartości energii wiązania równej 464,2 eV i 458,4 eV są przypisane odpowiednio dla orbitali Ti $2p_{1/2}$ i Ti $2p_{3/2}$ (rysunek 18 a), co odpowiada atomowi tytanu Ti^{4+} . Rysunek 18 b przedstawia widmo charakterystyczne dla orbitalu C 1s. Piki, którym odpowiadają wartości energii wiązania równej 284,8 eV, 286,2 eV i 288,6 eV to sygnały, które pochodzą najprawdopodobniej od pozostałości węgla z prekursora. Refleks zlokalizowany przy wartości 282,4 eV to pik, który odpowiada orbitalowi C 1s i pochodzi on od wiązania O-Ti-C, co wskazuje na substytucję węgla w miejsce atomu tlenu w cząsteczce TiO_2 [197].



Rysunek 18. Widmo XPS wyznaczone dla fotokatalizatora TiO_2/C : a) Ti 2p; b) C 1s

Obecność domieszki w postaci węgla w strukturze TiO_2 można również potwierdzić w oparciu o analizę widm UV-Vis. Domieszka węglowa powoduje bowiem batochromowe przesunięcie widma absorpcji. Sakthivel i in. [182], Khan i in. [192] oraz Janus i in. [198] stwierdzili występowanie dwóch maksimów absorpcji: jednego w zakresie UV, a drugiego w zakresie Vis, co świadczy o skutecznej modyfikacji TiO_2 węglem.

4.4.2. Preparatyka i aktywność fotokatalizatorów TiO_2/C

Fotokatalizatory na bazie TiO_2 domieszkowanego węglem otrzymać można na drodze m.in. hydrolizy lub wysokotemperaturowego utleniania prekursorów ditlenku tytanu, metodą hydrotermalną bądź solwotermalną czy też fizycznymi i chemicznymi metodami osadzania z fazy gazowej. Szczegółowe zestawienie metod otrzymywania nanomateriałów TiO_2/C zestawiono w tabeli 5. Jako prekursory TiO_2 stosuje się najczęściej izopropanolan tytanu (IV) TIP [200,206], tetra-butanolan tytanu (IV) TTB [197,210], chlorek tytanu (IV) TiCl_4 [182], węglik tytanu TiC [191], siarczan (VI) tytanu (IV) [207], etanolan tytanu (IV) [199] czy metaliczny tytan [192,203]. W celu pominięcia złożoności procesu rozkładu prekursora często stosuje się komercyjne TiO_2 [56,193,208,209]. Węglik tytanu, izopropanolan tytanu (IV) TIP oraz tetra-butanolan tytanu (IV) TTB stosowane były również jako źródło węgla [191,200,201]. Jako źródło domieszki węglowej stosowanych jest również szereg innych związków chemicznych, m.in. wodorotlenek tetra-n-butyloamoniowy [182], n-heksan i cykloheksan [184,195], alkohole (etanol, glikol etylenowy) [56,209], cukry (glicyna, glukoza, sacharoza) [197,202,207], mocznik i tiomocznik [194], CO i CO_2 [192,193].

Aktywność fotokatalityczną materiałów TiO_2/C wyznacza się najczęściej w oparciu o rozkład fenolu i jego pochodnych lub też barwników organicznych. Za pomocą fotokatalizatorów TiO_2/C usuwane są również zanieczyszczenia powietrza w postaci m.in. tlenków azotu czy toluenu.

Sakthivel i Kisch [182] w oparciu o rozkład 4-chlorofenolu w obecności nanokatalizatorów TiO_2/C z różną zawartością węgla stwierdzili, że modyfikacja węglem znacznie przyczynia się do poprawy aktywności fotokatalizatorów w zakresie widzialnym. Dodatkowo aktywność tych materiałów porównano z fotoaktywnością TiO_2/N , która była dużo niższa w stosunku do TiO_2/C . Park i in. [201] w oparciu o wyniki badań nad rozkładem 4-chlorofenolu pod promieniowaniem widzialnym stwierdzili, że fotoaktywność nanokatalizatorów TiO_2/C zależy od temperatury kalcynacji. Najwyższą wydajność rozkładu 4-chlorofenolu uzyskano przez zastosowanie materiałów kalcynowanych w 250°C . Wzrost temperatury powodował spadek fotoaktywności, co tłumaczone było hamowaniem możliwości wprowadzenia węgla w strukturę TiO_2 . Stwierdzono także, że w przypadku prowadzenia kalcynacji w temperaturze 250°C ilość węgla w strukturze jest najwyższa, stąd najwyższa wydajność rozkładu badanego zanieczyszczenia.

Tabela 5. Metody otrzymywania fotokatalizatorów TiO₂ domieszkowanych węglem

Metoda otrzymywania TiO ₂ /węgiel	Warunki preparatyki	Rodzaj połączenia TiO ₂ /węgiel	Prekursor węgla i TiO ₂	Wyznaczanie fotoaktywności	Źródło promieniowania	Literatura
wysokotemperaturowe utlenianie prekursorów TiO ₂ zawierających C	hydroliza TiCl ₄ w obecności wodorotlenku tetra-n-butyloamoniowego, kalcynacja 400°C/25 min i 1 h, 500°C/4 h	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	wodorotlenek tetra-n-butyloamoniowy, chlorek tytanu (IV)	rozkład kwasu benzoesowego do kwasu salicylowego, rozkład 4-chlorofenolu	sztuczne światło widzialne	[182]
piroliza płomieniowa w obecności CO ₂ i pary wodnej	stały przepływ O ₂ (350 ml/min), temp. płomienia 850°C, różne czasy wyprężania próbek	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	CO ₂ , cienka płytka Ti	rozkład wody do H ₂ i O ₂	-	[192, 203]
kalcynacja w oparach alkoholu	modyfikacja struktury TiO ₂ w oparach etanolu w piecu rurowym w zakresie temp. 150°C-400°C	węgiel obecny w strukturze i na powierzchni TiO ₂	etanol, komercyjny TiO ₂ A11	rozkład fenolu	sztuczne światło słoneczne (żarówka 100W)	[56]
metoda zol-żel	hydroliza Ti(OBu) ₄ , suszenie zolu w temp. 60°C, 1g TiO ₂ i 0,5g glukozy dodane do 70 ml wody, szkło sodowo-wapniowe przepłukane acetonem, obróbka w autoklawie w temp. 150°C/12 h, kalcynacja w piecu rurowym w temp. 100°C-450°C/1 h	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	glukoza, tert-butanolan tytanu (IV) TTB	rozkład Czerwieni Reaktywnej 2	UV (lampa rtęciowa 250 W, λ _{max} = 365 nm), Vis (lampa rtęciowa, λ> 400 nm)	[197]
metoda zol-żel z polikondensacją	0,1g rezolcynolu i 0,25 ml formaldehydu, dodawanie żelu rezolcynolu do TTIP i C ₃ H ₅ OH, dodatek Na ₂ CO ₃ jako katalizator w procesie otrzymania żelu rezolcynolu, wytrząsanie w temp. 0°C/36 h, kalcynacja w piecu w temp. 350°C/3 h	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	rezorcynol, tetraizopropanolan tytanu (IV) TTIP	rozkład 2-chlorofenolu	Vis (lampa ksenonowa 150 W, λ>400 nm)	[204]
metoda zol-żel w połączeniu z metodą wirową (spin coating)	hydroliza Ti(OBu) ₄ , nakładanie otrzymanego alkoholu na płytki kwarcowe metoda wirową, kalcynacja w temp. 300°C-600°C/2 h	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	tert-butanolan tytanu (IV) TTB	rozkład błękitu metylenowego	światło widzialne (lampa żarzeniowa 25 W)	[205]
metoda solwotermalna	hydroliza TIP w obecności furoaldehydu, obróbka solwotermalna w temp. 180°C w ciągu nocy, suszenie (temp. 80°C), kalcynacja w temp. 550°C/5 h	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	furoaldehyd, izopropanolan tytanu (IV) TIP	rozkład błękitu metylenowego	UV-Vis (lampa rtęciowa, sodowa, z halogenku metalu)	[206]

Tabela 5. Metody otrzymywania fotokatalizatorów TiO₂ domieszkowanych węglem, c.d.

Metoda otrzymywania TiO ₂ /węgiel	Warunki preparatyki	Rodzaj połączenia TiO ₂ /węgiel	Prekursor węgla i TiO ₂	Wyznaczanie fotoaktywności	Źródło promieniowania	Literatura
metoda hydrotermiczna	Ti(SO ₄) ₂ i sacharoza wygrzewane w autoklawie w 180°C/12 h, kalcynacja w piecu muflowym w temp. 100°C-300°C/2 h	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	sacharoza, siarczan (VI) tytanu (IV)	rozkład toluenu z powietrza	Vis (lampa ksenonowa 150 W, λ>425 nm)	[207]
mieszanie mechaniczne i kalcynacja	mieszanie węgla o stężeniu 10% mol. z TiO ₂ , kalcynacja w temp. 1000°C/30 min (atm. Ar, N ₂)	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	komercyjny węgiel, komercyjny TiO ₂	-	-	[208]
mieszanie mechaniczne z estryfikacją, kalcynacja	0,12 ml glikolu etylenowego dodano do 1g TiO ₂ , sonikacja, reakcja estryfikacji między kwasami karboksylowymi z utleniania polioliu i grupami hydroksylowymi z TiO ₂ , suszenie, kalcynacja w temp. 250°C/1 h	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	glikol etylenowy, komercyjny TiO ₂ (Kronos Titan)	rozkład 4-chlorofenolu	Vis λ≥455 nm)	[209]
milenie w młynie kulowym	ucieranie czystego TiO ₂ w młynie kulowym w obecności etanolu, kalcynacja w temp. 200°C, 300°C, 400°C	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	etanol, komercyjny TiO ₂	usuwanie NO _x	Vis (λ≥510 nm)	[210]
napyłanie magnetronowe	napyłanie płytek z krzemionki za pomocą Ti w obecności CO ₂ /Ar, wygrzewanie w temp. 400°C	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	CO ₂ , krążek Ti wysokiej czystości	badania nad hydrofilowymi właściwościami powierzchni TiO ₂ /C	UV i Vis (lampa ksenonowa, filtr odcinający)	[211]
PVD	otrzymanie cienkich filmów TiO ₂ /C (grubość warstwy 1,2 μm) poprzez osadzanie na powierzchni TiO ₂ węgla z CO, proces prowadzony w obecności O ₂ , temp. substratu 300°C	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	CO, TiO ₂ (rutyl)	rozkład błękitu metylenowego	Vis (lampa fluorescencyjna, λ _{max} =550 nm)	[193]
MOCVD	otrzymanie TiO ₂ z izopropanolanu tytanu (IV) w komorze MOCVD w temp. 500°C	węgiel obecny w strukturze TiO ₂	węgiel z kalcynacji, TiO ₂ z izopropanolanu tytanu (IV) TIP	usuwanie NO _x	UV, Vis (zielony, niebieski LED)	[200]
anodyzacja	przygotowanie elektrolitów, folia tytanowa 100 mm x 50 mm, anodyzacja (20 V/2 h), mycie i suszenie w temp. pokojowej	węgiel obecny w matrycy CNTs	glikol etylenowy, folia tytanowa	charakterystyka CNTs	–	[212]

Janus i in. [56] wyznaczyli aktywność fotokatalityczną nowych nanomateriałów TiO_2/C w oparciu o rozkład fenolu. Kalcynacji w różnym zakresie temperatur poddano komercyjny TiO_2 A11 (Z.Ch. „POLICE” S.A.) i TiO_2 P25 stosując etanol jako źródło węgla. Ze względu na różnice w powierzchni właściwej (A11 – $11,4 \text{ m}^2/\text{g}$, P25 $55,5 \text{ m}^2/\text{g}$) stwierdzono różną ilość węgla w próbkach kalcynowanych w tej samej temperaturze. Dodatkowo badania charakteru powierzchni fotokatalizatorów TiO_2/C potwierdziły obecność nowych grup $-\text{CH}_3$ ($3100\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ i 1378 cm^{-1}) pochodzących z rozkładu alkoholu. Obecność grup metylowych (1378 cm^{-1}) na powierzchni domieszkowanego TiO_2 A11 została również potwierdzona w wyniku zastosowania modyfikacji ciśnieniowej [198]. Fotoaktywność badanych materiałów w odniesieniu do modyfikowanego TiO_2 P25 była wyższa pod UV i porównywalna w zakresie światła widzialnego. Znaczej poprawie uległy właściwości sedymentacyjne fotokatalizatorów TiO_2 A11/C ze względu na zmianę charakteru powierzchni z hydrofilowej na hydrofobową w wyniku redukcji intensywności pasm pochodzących od grup OH^- (3300 cm^{-1}), co z kolei było wywołane obecnością grup metylowych $-\text{CH}_3$ ($3100\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$).

Aktywność fotokatalityczną nano- TiO_2/C wyznaczono również w oparciu o rozkład błękitu metylenowego [34,193,205,206,213] lub innych barwników organicznych [182,197,198]. W każdym z wymienionych przypadków domieszkowanie TiO_2 za pomocą węgla, pochodzącego z różnych źródeł skutkowało przesunięciem widma absorpcji w kierunku światła widzialnego i podwyższeniem fotoaktywności w tym regionie. Bai i in. [205] stwierdzili, że podwyższenie aktywności w zakresie Vis wynika z występowania efektu synergicznego wywołanego obecnością wakancji tlenowych, dobrym stopniem krystalizacji TiO_2 i silną absorpcją w zakresie bliskiego UV i Vis. Xiao i in. [34] stwierdzili, że aktywność materiałów TiO_2/C zależna jest od występowania wakancji tlenowych w paśmie wzbronionym, co jest wynikiem powstania Ti^{3+} w strukturze TiO_2/C . Badano również wpływ temperatury kalcynacji na proces generowania rodników $\cdot\text{OH}$ i ich rolę w rozkładzie błękitu metylenowego pod Vis [213]. Wykazano, że próbki kalcynowane w 600°C wykazywały najwyższą aktywność w stosunku do formowania rodników $\cdot\text{OH}$, co skutkowało też najwyższym stopniem rozkładu barwnika. Potwierdzono również obniżenie wartości energii przejścia ze względu na obecność wakancji tlenowych i redukcji formy Ti^{4+} , obecnej w materiale wyjściowym, do Ti^{3+} , co przyczyniło się do wyższej absorpcji w zakresie 450-600 nm. Treschev i in. [214] stwierdzili, że na wydajność procesu degradacji barwnika i NO wpływa obecność węgla w strukturze TiO_2 , który pełni rolę swoistego rodzaju pułapki dla wygenerowanych par e^-h^+ , co spowalnia ich rekombinację.

Część doświadczalna

1. Cel pracy i zakres prowadzonych badań

Zasadniczym celem niniejszej pracy było otrzymanie nanokrystalicznych fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych węglem, które wykazywałyby wysoką aktywność fotokatalityczną w stosunku do usuwanych zanieczyszczeń zawartych w wodzie i ściekach w wyniku naświetlania zawiesiny reakcyjnej promieniowaniem o różnej długości fali. Korzystanie z odnawialnych źródeł energii, w tym z promieniowania słonecznego, stanowi jedno z najważniejszych zagadnień propagowanej polityki proekologicznej. Biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne, niezwykle istotnym założeniem realizowanej pracy doktorskiej było wykorzystanie komercyjnego ditlenku tytanu (Z.Ch. „POLICE” S.A.), co eliminowało konieczność otrzymywania TiO_2 przez wykorzystanie jego prekursorów (odczynników chemicznych). Proces otrzymywania TiO_2 z prekursorów bardzo często uznawany jest za proces czasochłonny, skomplikowany i niejednokrotnie mało efektywny w stosunku do poniesionych nakładów finansowych [162,207]. Innowacyjność prowadzonych badań polegała również na wykorzystaniu różnych źródeł węgla w postaci alkoholi alifatycznych o różnej rzędowości, rzadko używanych w tego rodzaju procesach, które poddano termicznemu rozkładowi w warunkach podwyższonego ciśnienia.

Zakres prowadzonych badań obejmował także wyznaczenie aktywności fotokatalitycznej spreparowanych materiałów TiO_2/C w oparciu o rozkład modelowych zanieczyszczeń organicznych w postaci barwników występujących w ściekach oraz fenolu i jego pochodnych pod wpływem naświetlania zawiesiny reakcyjnej promieniowaniem z zakresu UV-Vis (o wysokim i niskim natężeniu promieniowania UV) i Vis. Jako materiał referencyjny zastosowano komercyjnie dostępny ditlenek tytanu w postaci P25 (Evonik, Niemcy). Wybrane grupy fotokatalizatorów zbadane zostały pod względem określenia zależności pomiędzy ich właściwościami fizykochemicznymi a wyznaczoną aktywnością fotokatalityczną. Istotnym etapem pracy było wyznaczenie pojemności adsorpcyjnej nowych materiałów w stosunku do usuwanych zanieczyszczeń barwnych (barwników azowych) oraz wyznaczenie żywotności fotokatalizatorów TiO_2/C . W oparciu o proces dezaktywacji bakterii *E. coli* określono również przydatność nanomateriałów w procesach dezynfekcyjnych. Określono także wpływ długości łańcucha węglowego prekursora węglowego na właściwości tych materiałów i efektywność rozkładu zanieczyszczeń modelowych.

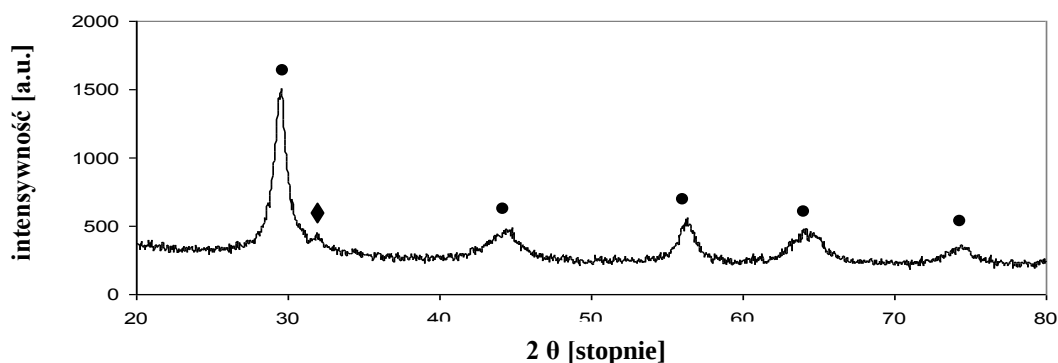
2. Charakterystyka stosowanych materiałów

W rozdziale tym przedstawiona została charakterystyka wykorzystanych w pracy surowców, prekursorów węgla oraz modelowych zanieczyszczeń organicznych, w oparciu o rozkład których wyznaczana była aktywność fotokatalityczna, zdolności adsorpcyjne oraz żywotność materiałów TiO_2 modyfikowanych węglem.

2.1. Komercyjny TiO_2

2.1.1. Amorficzny TiO_2 (Z.Ch. „POLICE” S.A.)

Fotokatalizatory TiO_2/C otrzymywane były na bazie amorficznego ditlenku tytanu, czyli komercyjnego kwasu metatytanowego $\text{TiO}(\text{OH})_2$, który wykorzystywany jest jako półprodukt do produkcji TiO_2 metodą siarczanową (Z.Ch. „POLICE” S.A.). W składzie uwodnionego półproduktu oprócz TiO_2 (52,2-66,8%) i zarodków rutytowych (3-3,5%) stwierdzono obecność zanieczyszczeń w postaci H_2SO_4 (0,73-2%) pochodzącego z roztwarzania rudy tytanowej oraz śladowych ilości pierwiastków stanowiących zanieczyszczenie stosowanego surowca tytanowego (Fe <0,06%; Na 0,0178-0,052%; Mg 0,017-0,04%; Si <0,013%; Sb 0,0014-0,005%; V 0,0178-0,052%). Na rysunku 19 przedstawiono dyfraktogram XRD uzyskany dla amorficznego TiO_2 .



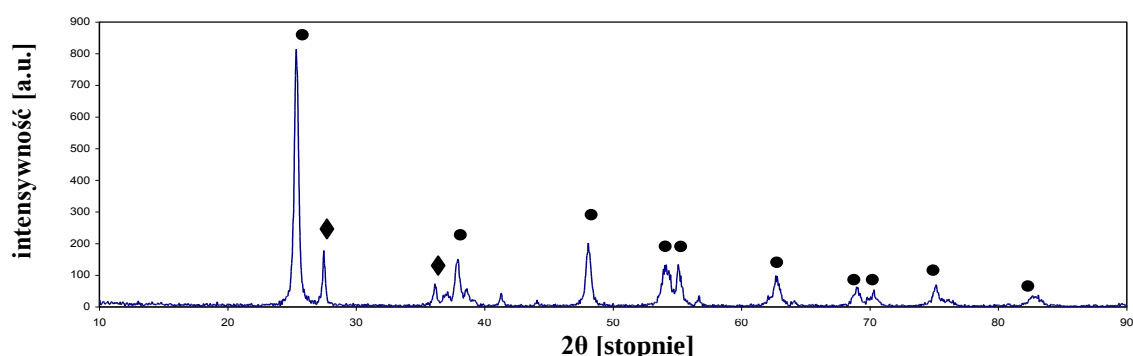
Rysunek 19. Dyfraktogram XRD amorficznego TiO_2 (● anataz; ◆ rutył) – badania własne

Surowy półprodukt (pH=2) poddano wstępnej obróbce w celu uzyskania materiału wyjściowego. Uwodniony TiO_2 poddano w pierwszej kolejności przemywaniu 25% roztworem wody amoniakalnej NH_4OH w celu oddzielenia i łatwego usunięcia rozpuszczalnego w wodzie siarczanu (VI) amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Materiał wyjściowy, który posłużył w procesie preparatyki fotokatalizatorów TiO_2/C wielokrotnie przemywano wodą demineralizowaną w celu usunięcia siarczanów i doprowadzenia zawiesiny do obojętnego pH. Wyjściowy TiO_2 poddano suszeniu w piecu muflowym w temperaturze 105°C w celu

usunięcia wody zaadsorbowanej na jego powierzchni oraz mieleniu w celu rozdrobnienia wysuszonego TiO_2 .

2.1.2. Komercyjny P25 (Evonik, Niemcy)

Ze względu na popularność ditlenku tytanu P25 produkowanego przez niemiecką firmę Evonik (wcześniej Degussa), także w tym wypadku fotokatalizator ten został zastosowany jako materiał referencyjny w stosunku do preparowanych nanokatalizatorów TiO_2/C . Na rysunku 20 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski P25. W tabeli 6 zestawiono właściwości fizykochemiczne amorficznego TiO_2 i P25, uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań.



Rysunek 20. Dyfraktogram XRD komercyjnego TiO_2 P25 (● anataz; ♦ rutil) – badania własne

Tabela 6. Właściwości fizykochemiczne komercyjnych TiO_2

Właściwość		amorficzny TiO_2	P25
skład fazowy [%]	faza amorficzna	68	-
	anataz	28,5	80
	rutil	3,5	20
wielkość krystalitów [nm]	anataz	15	25
	rutil	35	85
wielkość cząstek [nm]		248	256
powierzchnia właściwa [m^2/g]		222	55
pH_{pzc}		6,8	6,3

2.2. Prekursory węgla

W procesie otrzymywania fotokatalizatorów TiO_2/C wykorzystane zostały nasycone alkohole alifatyczne jednowodorotlenowe o różnej rzędowości. W tabeli 7 zestawiono właściwości fizykochemiczne zastosowanych prekursorów węgla (POCH S.A., Gliwice) [215]. Alkohole jako źródła węgla poddane zostały rozkładowi termicznemu, na skutek czego nastąpiła modyfikacja ditlenku tytanu. Wykorzystane odczynniki były substancjami cz.d.a.

Tabela 7. Właściwości fizykochemiczne użytych prekursorów węgla

Właściwość	metanol	etanol	2-propanol	1-butanol	2-butanol	tert-butanol
wzór chemiczny	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
masa molowa [g/mol]	32,04	46,07	60,10	74,12	74,12	74,12
stan skupienia	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz
barwa	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny
gęstość* [g/cm ³]	0,792	0,789	0,787	0,81	0,80	0,77
temperatura topnienia [°C]	-97,5	-114,3	-89	-89,5	-115	24,3
temperatura wrzenia [°C]	64,6	78,4	92,4	117,2	99,4	82,2
temperatura samozapłonu [°C]	455	425	425	340	390	490
kwasowość [pK _a]	15,5	15,74	16,5	18	18	18
lepkość [cP]	0,614	1,2	2,2	3	4,21	3,3
moment dipolowy [D]	1,7	1,69	1,66	1,66	1,79	1,70
rozpuszczalność w wodzie	tak	tak	tak	tak	tak	tak
rozpuszczalność w związkach org.	tak	tak	tak	tak	tak	tak
napięcie powierzchniowe* [dyn/cm]	22,6	22,3	22,0	24,6	23,0	21,7
dawka śmiertelna LD ₅₀ (człowiek doustnie) [g/kg]	0,01-0,1	6-10	3,57	brak danych	brak danych	brak danych
Numer CAS	67-56-1	64-17-5	67-63-0	71-36-3	78-92-2	75-65-0

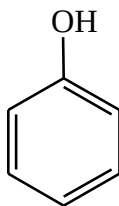
* pomiar w temp. 20°C

2.3. Modelowe zanieczyszczenia organiczne

2.3.1. Fenol

Fenol jest związkiem organicznym, w którym grupa hydroksylowa związana jest bezpośrednio z atomem węgla pierścienia aromatycznego. Fenol posiada szerokie zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych, produkcji barwników, farb, lakierów, żywic fenolowych, bisfenolu, kaprolaktamu, chlorofenoli, materiałów wybuchowych, a także środków dezynfekcyjnych i antyseptycznych [216,217].

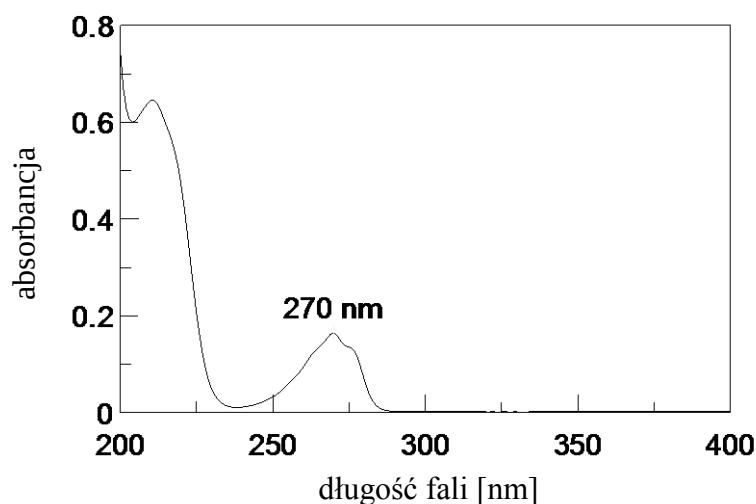
Fenol jako odczynnik analityczny jest bezbarwnym ciałem stałym o charakterystycznym zapachu i właściwościach higroskopijnych. Jest substancją palną, jego pary są cięższe od powietrza, z którym tworzy mieszaniny wybuchowe. Fenol jest zaliczany do grupy substancji kancerogennych. Na rysunkach 21 i 22 przedstawiono wzór strukturalny fenolu i widmo absorpcyjne, w tabeli 8 zestawione zostały właściwości fizykochemiczne fenolu [215].



Rysunek 21. Wzór strukturalny fenolu

Tabela 8. Właściwości fizykochemiczne fenolu

Właściwość	fenol
masa molowa [g/mol]	94,11
stan skupienia	ciało stałe
gęstość w 20°C [g/cm ³]	1,06
temperatura topnienia	41
temperatura wrzenia	182
temperatura samozapłonu	595
temperatura zapłonu	79
dolna granica wybuchowości	1,3% obj.
górną granicę wybuchowości	9,5% obj.
lepkość dynamiczna w 50°C [cP]	3,44
rozpuszczalność w wodzie w 20°C [g/l]	82
rozpuszczalność w rozpuszczalnikach org.	etanol, glicerol, chlorek metylenu



Rysunek 22. Widmo absorpcyjne fenolu – badania własne

Fenol powstaje w wyniku naturalnego, a dokładniej biologicznego rozkładu materii organicznej (flory dennej), jednak głównym źródłem zanieczyszczeń wód fenolem i jego pochodnymi są ścieki z koksowni, gazowni, przeróbki ropy naftowej, produkcji barwników, tworzyw sztucznych i żywic. Ścieki fenolowe uznaje się za niebezpieczne i uciążliwe dla środowiska, gdyż są toksyczne dla organizmów wodnych, powodując zakłócenie równowagi biologicznej wód i trudności przy zaopatrywaniu ludności w wodę pitną ze względu na zmianę właściwości organoleptycznych wody, wzmocnionych dodatkowo przez chlorowanie, w wyniku czego powstają chlorofenole wyczuwalne nawet przy niewielkim stężeniu [216]. Najwyższe dopuszczalne stężenie fenolu w wodzie do picia nie może przekroczyć wartości 0,5 µg/l [218].

2.3.2. Barwniki organiczne

Barwniki azowe, zawierające w swojej strukturze jedną lub kilka wiązań azowych ($-N=N-$), stanowią bardzo liczną grupę wszystkich stosowanych środków barwiących. Barwniki otrzymywane są głównie w reakcjach diazowania i sprzęgania. Niektóre z nich mogą wykazywać działanie alergizujące, mutagenne i kancerogenne, gdyż w warunkach redukcyjnych mogą uwalniać się szkodliwe aminy aromatyczne [219]. Błękit metylenowy jest barwnikiem tiazynowym, zawierającym w swojej cząsteczce sześciocząłowy pierścień heterocykliczny z atomem siarki i azotu (pierścień fenotiazynowy). Barwniki azowe zaliczane są do grupy barwników anionowych (kation sodowy i anion szkieletu organicznego), natomiast błękit metylenowy do grupy barwników kationowych (kation szkieletu organicznego i anion chlorkowy). W tabeli 9 zestawiono barwniki wykorzystane

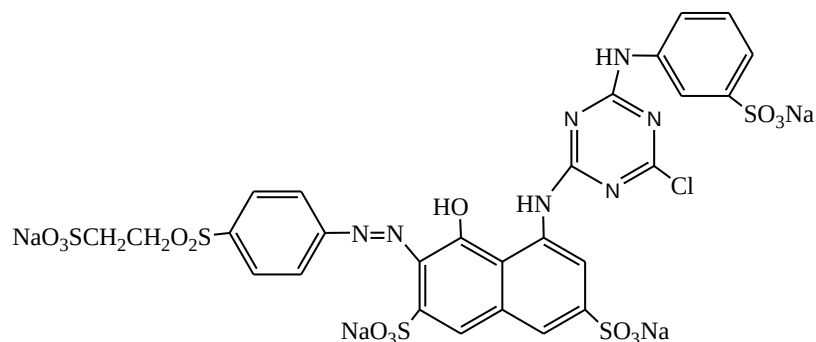
w realizacji pracy doktorskiej. Rysunki 23-25 przedstawiają wzory strukturalne i widma absorpcyjne tych barwników.

Ścieki barwne zakłócają równowagę biologiczną wód, hamując tym samym procesy rozkładu biochemicznego poprzez wiązanie tlenu rozpuszczonego w wodzie. Obecność ścieków barwnych w wodzie znacznie osłabia przepuszczalność promieniowania słonecznego, co wpływa na osłabienie procesów asymilacji roślin [220]. Wykazują także toksyczne działanie na rybostan i odznaczają się właściwościami korodującymi [221].

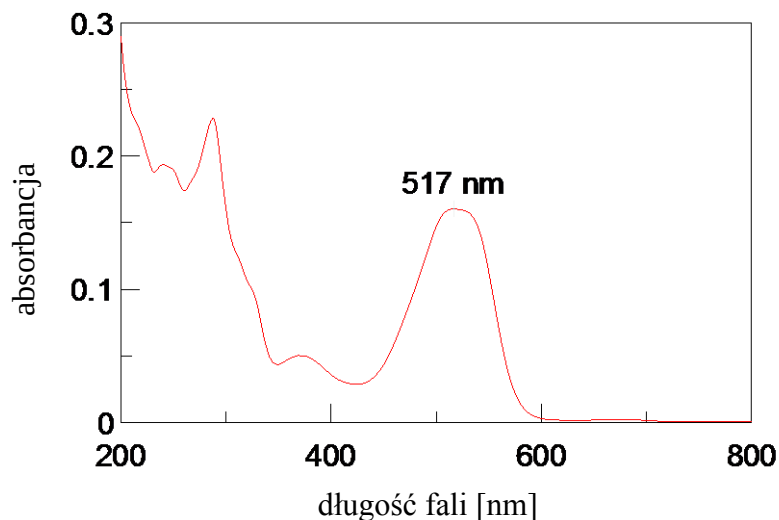
Tabela 9. Barwniki zastosowane jako zanieczyszczenia modelowe (Boruta-Kolor Sp. z o.o.)

Barwnik	Czerwień Reaktywna 198 (Reactive Red 198 – RR 198)	Zieleń Bezpośrednia 99 (Direct Green 99– DG 99)	Błękit Metylenowy (Methylene Blue – MB)
rodzaj barwnika	monoazowy	poliazowy	tiazynowy
wzór sumaryczny	$C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{15}S_5$	$C_{44}H_{28}N_{12}Na_4O_{14}S_4$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
masa molowa [g/mol]	968,2	1169,0	319,9
λ_{max} [nm]	521	627	664

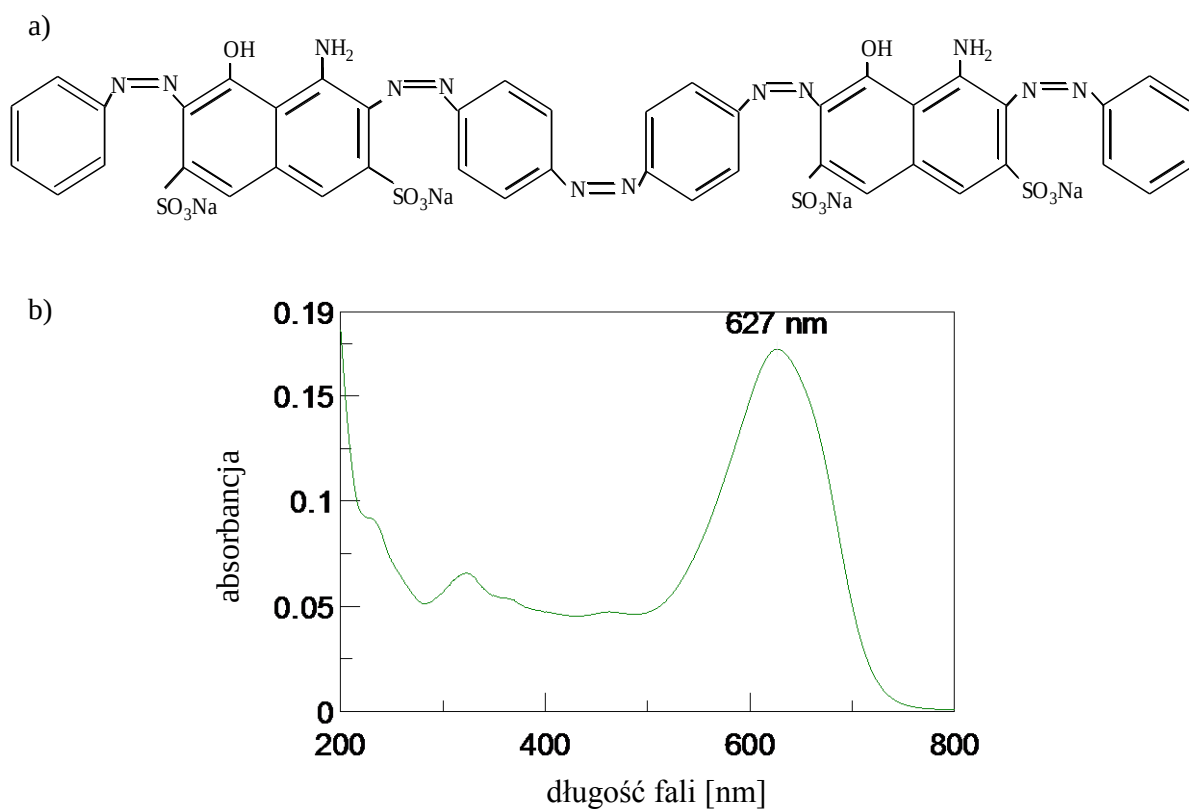
a)



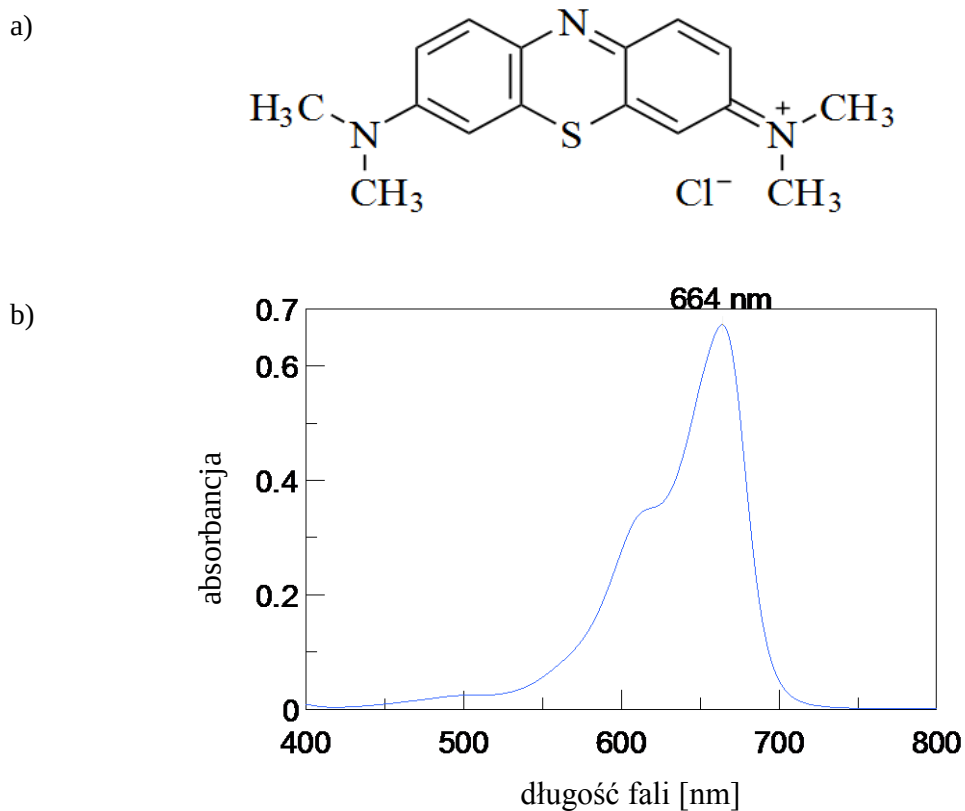
b)



Rysunek 23. Czerwień Reaktywna 198 (RR 198): a) wzór strukturalny; b) widmo absorpcyjne – badania własne



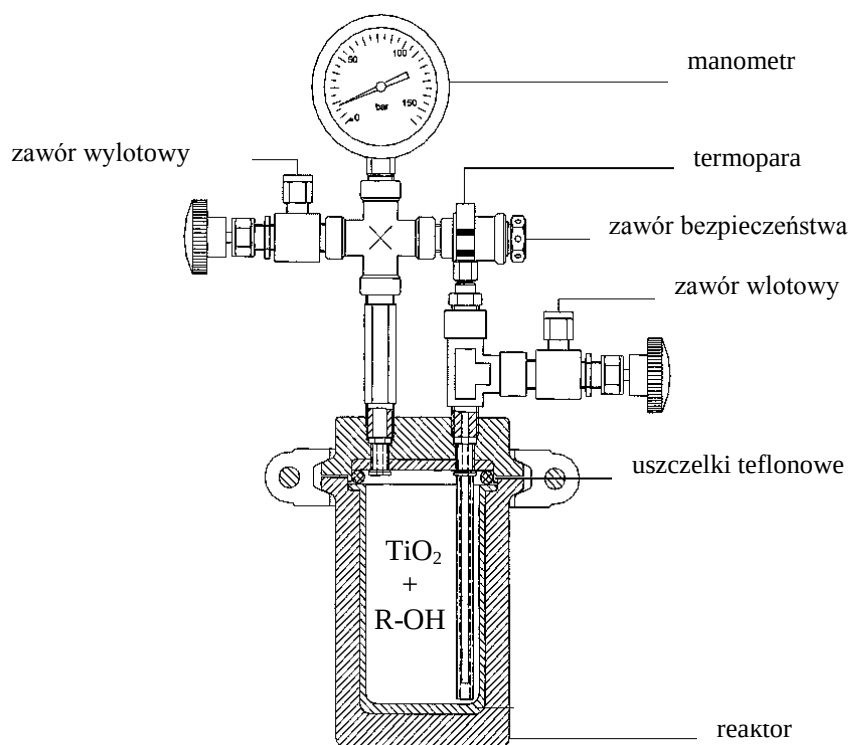
Rysunek 24. Zieleń Bezpośrednia 99 (DG 99): a) wzór strukturalny; b) widmo absorpcyjne – badania własne



Rysunek 25. Błękit metylenowy (MB): a) wzór strukturalny; b) widmo absorpcyjne – badania własne

3. Preparatyka fotokatalizatorów TiO_2/C

Fotokatalizatory TiO_2/C otrzymywano w warunkach podwyższonego ciśnienia w autoklawie ciśnieniowym BHL-800 (Berghof, Niemcy). Schemat budowy reaktora przedstawiono na rysunku 26. Ustaloną ilość TiO_2 (4g) i 5 ml odpowiedniego alkoholu (stosunek masowy 1:1) wprowadzono do komory reaktora, zakończonej uszczelką teflonową. Po zamknięciu autoklawu włączono programowane grzanie. Po ustaleniu zadanej temperatury mieszaninę reakcyjną w postaci TiO_2 i alkoholu utrzymywano przez 1, 4 lub 24 godziny. Modyfikację prowadzono w zakresie temperatur 120°C - 240°C ($\Delta t=40^\circ\text{C}$). Otrzymany fotokatalizator poddano suszeniu w temperaturze 105°C przez 24 godziny w celu usunięcia pozostałości alkoholu i wody zaadsorbowanej na powierzchni materiału. Warunki prowadzenia procesu modyfikacji zestawiono w tabeli 10. Programowanymi parametrami były temperatura i czas, uzyskane ciśnienie zależało od prężności par danego alkoholu w zadanej temperaturze.



Rysunek 26. Schemat reaktora ciśnieniowego BHL-800 do otrzymywania katalizatorów TiO_2/C

Spreparowane zostały trzy podstawowe grupy katalizatorów w zależności od czasu modyfikacji materiału wyjściowego. Biorąc pod uwagę temperaturę modyfikacji, czas modyfikacji i rodzaj zastosowanego prekursora węgla ogólnie spreparowano 72 próbki (po 24 w każdej grupie). Ze względu na ilość otrzymanych próbek poniżej przedstawiono przykładowe nazewnictwo materiałów, którym posługiwano się w dalszej części pracy, np. TiO_2/C -120/1-met, czyli fotokatalizator TiO_2 modyfikowany węglem, wygrzewany w temperaturze 120°C przez 1 godzinę, jako źródło węgla zastosowano alkohol metylowy.

Tabela 10. Warunki prowadzenia procesu modyfikacji TiO_2 za pomocą alkoholi alifatycznych

temperatura [°C]	ciśnienie [bar]					
	metanol	etanol	2-propanol	1-butanol	2-butanol	tert-butanol
120	6,1	4,2	3,8	2,0	2,8	3,8
160	12,4	9,6	9,2	5,4	5,9	9,3
200	14,2	13,9	12,5	8,8	11,3	14,3
240	17,5	16,7	15,8	11,6	14,1	16,9

Podczas preparatyki fotokatalizatorów TiO_2/C w autoklawie ciśnieniowym zauważono, że stosowana metoda preparatyki posiada ograniczenia temperaturowe. Z tego właśnie względu proces modyfikacji wyjściowego ditlenku tytanu prowadzony był w niskim zakresie temperatur. Zaznaczyć należy, że już prowadzenie modyfikacji w temperaturze 240°C wymagało wielogodzinnego nagrzewania reaktora w celu osiągnięcia zaprogramowanej temperatury. Jednakże w dalszej części pracy wykazano wpływ wygrzewania materiału wyjściowego w niskim zakresie temperatur i w warunkach uzyskanego ciśnienia autogenicznego na właściwości otrzymanych nanokrystalicznych materiałów TiO_2/C .

4. Charakterystyka stosowanych metod analitycznych

4.1. Spektroskopia UV-Vis i UV-Vis/DR

Spektrofotometria UV-Vis wykorzystana została w celu otrzymania widm absorpcyjnych rozkładanych zanieczyszczeń organicznych, na których postawie określano stężenie badanego zanieczyszczenia lub jego pochodnych w roztworze. Analizę jakościową przeprowadzono w świetle przechodzącym z wykorzystaniem kuwet kwarcowych o długości drogi optycznej 10 mm za pomocą spektrofotometru UV-Vis (Jasco V-630, Japonia).

Spektrofotometria UV-Vis/DR wykorzystana została do wyznaczenia widm absorpcyjnych fotokatalizatorów wyjściowego TiO_2 , TiO_2/C i P25. Analizę próbek stałych wykonano w świetle odbitym, na podstawie której wyznaczono wartość energii pasma wzbronionego w celu określenia wpływu modyfikacji węglem na wielkość przerwy energetycznej między pasmem walencyjnym (VB) i przewodnictwa (CB). Jako materiał referencyjny zastosowany został BaSO_4 . Energię przejścia elektronu (E_g) z pasma VB do CB określono przez wykorzystanie zmodyfikowanego równania Kubelka–Munka (równanie 23):

$$E_g = h\nu - \sqrt{\frac{\alpha h\nu}{B}} \quad (23)$$

gdzie: α – współczynnik ekstynkcji;

h – stała Plancka [$\text{J}\cdot\text{s}$];

ν – częstotliwość światła [s^{-1}];

B – współczynnik absorpcji.

4.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera i techniką rozproszonego odbicia FTIR/DRS

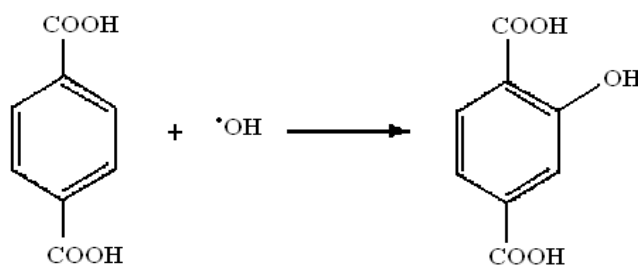
Spreparowane fotokatalizatory TiO_2/C , wybrane do dalszych badań scharakteryzowano za pomocą spektrometrii w podczerwieni FTIR/DRS (spektrofotometr FT/IR-4200 Jasco, Japonia z przystawką dyfuzyjno-refleksyjną DRS) w przedziale $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Metoda ta jest ważną metodą identyfikacji i badania struktury przede wszystkim związków organicznych. W metodzie tej próbkę poddaje się działaniu promieniowania podczerwonego, a obserwowane widmo jest obrazem jego specyficznej absorpcji przez obecne w cząsteczce układy atomów, których energia oscylacyjno-rotacyjna ulega zwiększeniu. Zmiana ta zachodzi, gdy drganiom atomów w cząsteczce towarzyszy zmiana

momentu dipolowego. Cechą charakterystyczną widma jest występowanie pasm absorpcyjnych, odpowiadających drganiom poszczególnych wiązań występujących zwykle w stałych przedziałach częstości promieniowania.

4.3. Spektroskopia fluorescencyjna

Pomiary ilości rodników hydroksylowych generowanych na powierzchni danego katalizatora podczas naświetlania zawiesiny reakcyjnej promieniowaniem o odpowiedniej długości fali przeprowadzono z wykorzystaniem spektrofotometru fluorescencyjnego F-2500 (Hitachi, Japonia). Pomiar widma emisji kwasu tereftalowego wykonano przy maksymalnej długości fali wynoszącej $\lambda_{\max} = 350$ nm, w zakresie 330–600 nm.

Zastosowana metoda pomiaru ilości rodników hydroksylowych generowanych na powierzchni katalizatora jest metodą pogładową, gdyż polega na pomiarze powierzchni piku kwasu 2-hydroksytereftalowego, będącego produktem reakcji rodników hydroksylowych z kwasem tereftalowym, który charakteryzuje się właściwościami fluorescencyjnymi. Zachodzącą reakcję przedstawiono na rysunku 27 [222].



Rysunek 27. Proces tworzenia kwasu 2-hydroksytereftalowego w wyniku reakcji kwasu tereftalowego z wygenerowanymi na powierzchni TiO_2 rodnikami hydroksylowymi

Przygotowaną zawiesinę odpowiedniego fotokatalizatora (0,02 g) w roztworze kwasu tereftalowego o stężeniu 0,083 g/l poddano naświetlaniu promieniowaniem o różnych długościach fali. Próbkę do pomiaru ilości wytworzonych na powierzchni TiO_2 rodników $\cdot\text{OH}$ pobierano co 10 minut przez 1,5 h w przypadku promieniowania UV-Vis o dużym natężeniu promieniowania UV oraz co 30 min przez 5 h w przypadku sztucznego promieniowania słonecznego i promieniowania widzialnego Vis.

4.4. Analiza termograwimetryczna

Zawartość węgla w badanych próbkach TiO_2/C oznaczono za pomocą analizy termogravimetrycznej (termowaga STA449, Netzsch, Niemcy) w wyniku spalania węgla

poprzez ogrzewanie próbki do temperatury 1000°C w atmosferze powietrza (przepływ 25 ml/min).

4.5. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego XRD

Dyfraktometr rentgenowski X'Pert PRO (Philips, Holandia) z promieniowaniem Cu K α ($\lambda=1,54056$ Å) wykorzystany został do określenia składu fazowego wybranych proszkowych próbek TiO₂/C w stosunku do materiału wyjściowego i referencyjnego.

Analizę XRD przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Interpretacji dyfraktogramów dokonano poprzez porównanie dyfraktogramów badanych próbek z kartami wzorców (Joint Committee for Powder Diffraction Studies). W oparciu o uzyskane wyniki wyznaczono również średnią wielkość krystalitów poszczególnych faz TiO₂ zgodnie z równaniem Scherrera (równanie 24).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (24)$$

gdzie: D – średnia wielkość krystalitów danej fazy TiO₂ [nm];

K – stała Scherrera (K=0,9);

λ – długość fali padającego promieniowania [Å];

θ – połowa kąta ugięcia [rad];

β – szerokość refleksu w połowie wysokości [nm].

4.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM

Skaningowy mikroskop elektronowy JEOL JSM- 6100 (JEOL Ltd., Japonia) wykorzystano do określenia charakteru powierzchni badanych materiałów przed i po procesie modyfikacji. W celu uzyskania obrazu badanej próbki poddaje się ją skanowaniu za pomocą strumienia ukierunkowanych elektronów. Emitowane sygnały charakterystyczne dla danego materiału są rejestrowane przez odpowiednie detektory, a dalej przetwarzane na obraz próbki.

4.7. Analiza ogólnego węgla organicznego

Na podstawie analizy zawartości ogólnego węgla organicznego w badanym roztworze (TOC – Total Organic Carbon) określano stopień mineralizacji organicznych zanieczyszczeń modelowych, wykorzystywanych w procesie wyznaczania aktywności fotokatalitycznej materiałów TiO₂/C. Analizę zawartości TOC przeprowadzono za pomocą analizatora Multi N/C (Analytik Jena, Niemcy). Analiza ta polegała na pomiarze

zawartości węgla ogólnego (TC) i węgla nieorganicznego (TIC). Zawartość TC w badanej próbce mierzono w wyniku spalania próbki w piecu w temperaturze 850°C w obecności katalizatora CeO₂, gdzie zachodzi piroliza i utlenianie próbki. Dwutlenek węgla jako produkt całkowitego spalania kierowany był do detektora podczerwieni, przy wykorzystaniu którego wyznaczane było stężenie CO₂. Zawartość węgla nieorganicznego (TIC) wyznaczano w oparciu o reakcje 10% kwasu ortofosforowego (V) z węglanami i wodorowęglanami zawartymi w badanym roztworze, których produktem jest CO₂, analizowanego ilościowo w detektorze podczerwieni. W celu wyznaczenia zawartości TOC odejmowano wyznaczoną zawartość TIC od stężenia węgla ogólnego (TC).

4.8. Pomiar powierzchni właściwej BET

Powierzchnia właściwa wybranych materiałów TiO₂/C, wyjściowego TiO₂ i P25 została wyznaczona metodą BET (Brunauer-Emmet-Teller) z wykorzystaniem systemu Quadrasorb SI (Quantachrome, USA). Próbki poddano wstępnemu odgazowaniu w próżni w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Oznaczenie wielkości powierzchni właściwej metodą BET prowadzono w oparciu o proces adsorpcji-desorpcji N₂ w temperaturze 77 K w przeliczeniu na jednostkę powierzchni badanej próbki.

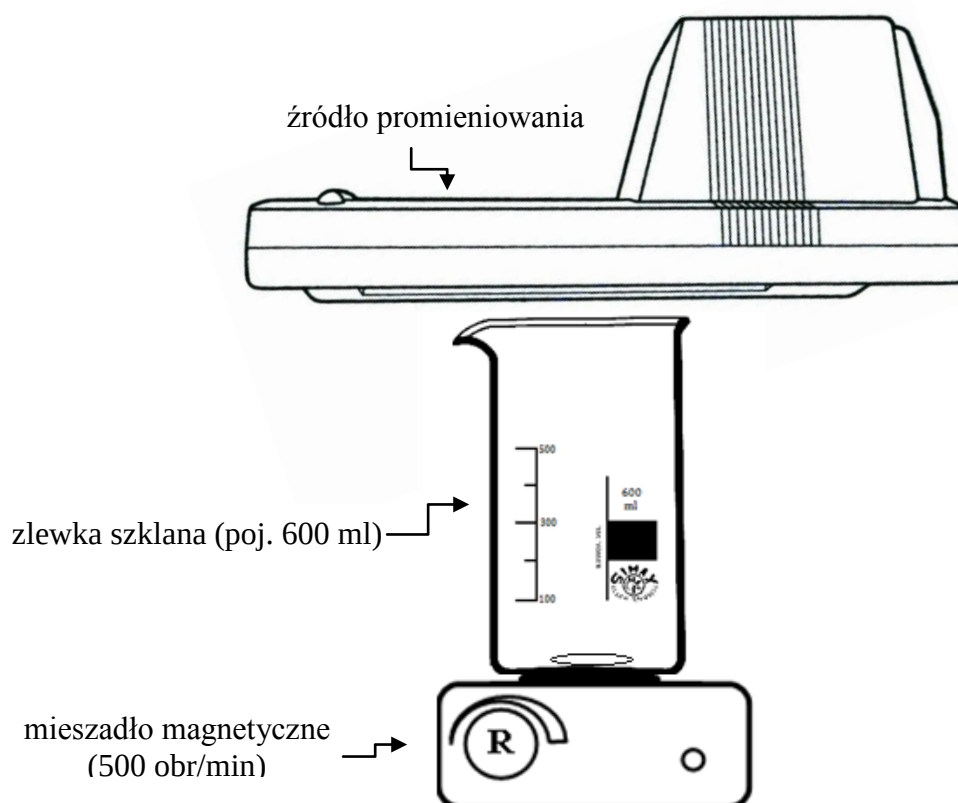
4.9. Pomiar rozkładu wielkości cząstek i potencjału zeta

Metoda dynamicznego rozpraszania światła (DLS) wykorzystana została w celu wyznaczenia dystrybucji wielkości cząstek fotokatalizatorów TiO₂/C i materiałów porównawczych. Metoda DLS oparta jest na modulowaniu częstotliwości światła rozproszonego przez własny ruch rozpraszających cząstek (w przypadku koloidów ruchy Browna). Pomiar potencjału zeta jest jednym z ważniejszych parametrów jeżeli chodzi o zachowanie cząstek w zawiesinie. Wielkość tę wyznacza się w celu kontroli elektrostatycznych właściwości zawiesin. Pomiar wielkości cząstek i potencjału zeta wyznaczono za pomocą Zeta Sizer NanoSeries (Malvern Instruments, Wielka Brytania).

5. Opis aparatury i procedur badawczych

5.1. Fotokatalityczny rozkład zanieczyszczeń organicznych

Fotokatalityczna degradacja modelowych zanieczyszczeń organicznych prowadzona była w reaktorze przedstawionym na rysunku 28. W zlewce szklanej umieszczano 0,2 g/l odpowiedniego fotokatalizatora i 500 ml roztworu barwnika lub fenolu. Początkowe stężenie fenolu wynosiło 10 mg/l, barwników azowych 20 mg/l, natomiast barwnika tiazynowego MB 5 mg/l.



Rysunek 28. Schemat reaktora do rozkładu modelowych zanieczyszczeń organicznych pod promieniowaniem UV-Vis o wysokim natężeniu UV, Vis i sztucznym promieniowaniem słonecznym

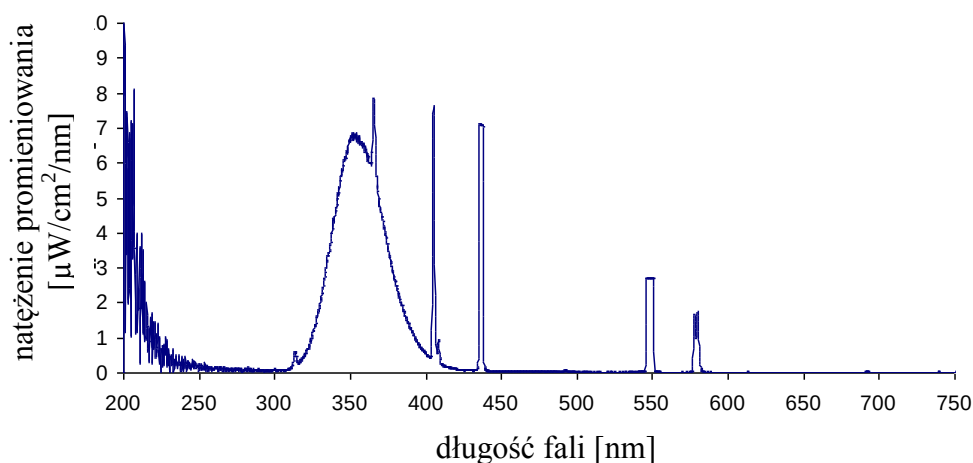
Proces degradacji zanieczyszczeń poprzedzony był etapem adsorpcji w ciemni prowadzonej do momentu ustalenia równowagi na granicy faz ciec-ciało stałe. Następnie włączano źródło promieniowania. Próbki pobierane były w równych, ustalonych wcześniej odstępach czasu i poddawane badaniom na spektrofotometrze UV-Vis w celu określenia aktywności fotokatalitycznej badanych materiałów oraz badaniom określającym stopień mineralizacji rozkładanych zanieczyszczeń (analiza TOC). Każde doświadczenie powtórzono przynajmniej dwukrotnie w celu określenia stabilności materiału. Stężenia poszczególnych związków wyznaczane były w oparciu o równania krzywych wzorcowych

wykreślonych dla danych związków. Równania te zostały zestawione w tabeli 11. Jako źródło promieniowania zastosowano lampy emitujące promieniowanie UV-Vis o wysokim natężeniu promieniowania UV, sztuczne promieniowanie słoneczne i Vis, których widma emisyjne przedstawiono na rysunkach 29-31. Prezentowane widma emisyjne wyznaczono przy wykorzystaniu miernika natężenia i rozkładu promieniowania UV i Vis USB4000 (Ocean Optics, USA). Dodatkowo natężenie promieniowania każdego ze źródeł mierzone było za pomocą miernika LB-901 zaopatrzonego w zewnętrzne czujniki do pomiaru natężenia promieniowania ultrafioletowego PD204AB (Macam Photometrics Ltd.) i pyranometru do pomiaru natężenia promieniowania widzialnego CM3 (Kipp&Zonen).

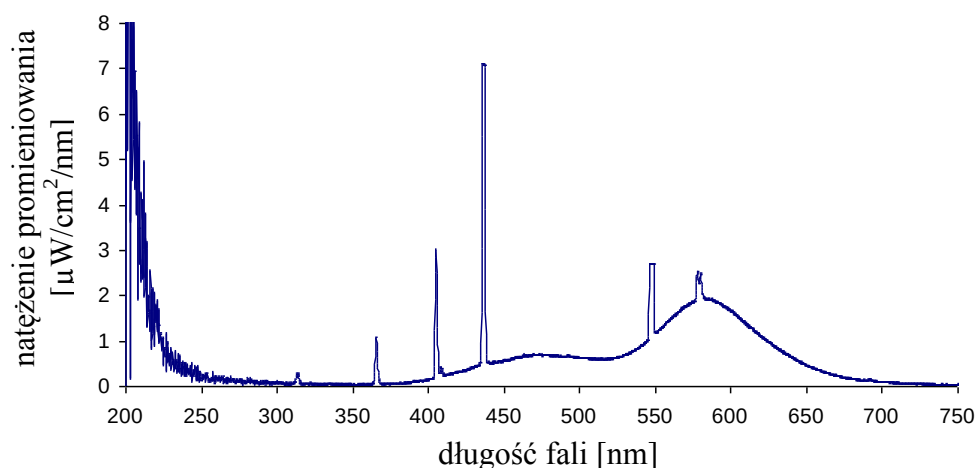
Fotokatalityczny rozkład zanieczyszczeń modelowych w obecności materiałów TiO_2/C pod promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV prowadzono do momentu całkowitego usunięcia zanieczyszczenia, natomiast w przypadku zastosowania sztucznego światła słonecznego i promieniowania widzialnego stopień rozkładu badanego zanieczyszczenia określano po 24 h naświetlania zawiesiny reakcyjnej danym rodzajem promieniowania.

Tabela 11. Równania krzywych kalibracji wyznaczonych dla rozkładanych zanieczyszczeń

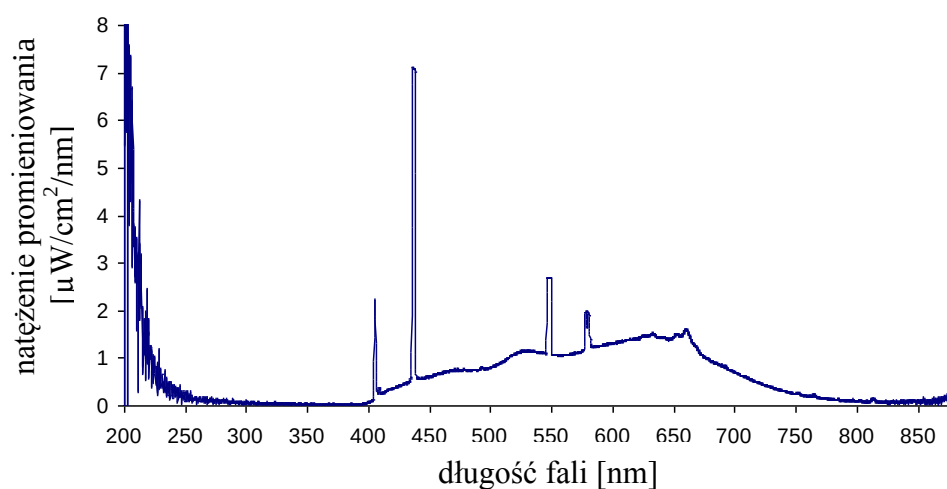
Nazwa zanieczyszczenia	Równanie krzywej kalibracji	Stężenie zanieczyszczenia w roztworze	Współczynnik dopasowania R^2
fenol	$\text{Abs}=0,0152261 \cdot C_t$	$C_t=\text{Abs}/0,0152261$	0,99
RR 198	$\text{Abs}=0,0145103 \cdot C_t$	$C_t=\text{Abs}/0,0145103$	0,99
DG 99	$\text{Abs}=0,0298 \cdot C_t$	$C_t=\text{Abs}/0,0298$	0,99
MB	$\text{Abs}=0,0135297 \cdot C_t$	$C_t=\text{Abs}/0,0135297$	0,97



Rysunek 29. Widmo emisyjne lampy UV-Vis (6 x 20W, Philips), 183 W/m^2 UV i 167 W/m^2 Vis



Rysunek 30. Widmo emisyjne sztucznego promieniowania słonecznego (żarówka 92W, Philips), 0,2 W/m² UV i 448 W/m² Vis



Rysunek 31. Widmo emisyjne lampy Vis (4 x 18 W, National), 26 W/m² Vis

5.2. Wyznaczanie pojemności adsorpcyjnej

Badania nad wyznaczeniem pojemności adsorpcyjnej prowadzone były w temperaturze 30°C w łaźni wodnej z wytrząsaniem. Jako adsorbenty zastosowano fotokatalizatory TiO₂/C oraz TiO₂ wyjściowy i referencyjny P25. Barwniki azowe Czerwień Reaktywną 198 (RR 198) i Zieleń Bezpośrednią 99 (DG 99) o stężeniu 20 mg/l zastosowano jako adsorbaty. W kolbach stożkowych (poj. 300 ml) umieszczano różne naważki adsorbentów, do których dodawano 250 ml roztworu barwnika. Próbkę wytrząsane były w łaźni wodnej przez 4 h, po czym zawiesinę poddano wirowaniu w celu odseparowania cząstek katalizatora. Stężenie barwnika pozostałego w roztworze zmierzono przy wykorzystaniu spektrofotometru UV-Vis. Wykorzystując program Statistica 10 wyznaczono izotermy adsorpcji dla badanych materiałów, a na podstawie

równań krzywych adsorpcji wyznaczono pojemność adsorpcyjną fotokatalizatorów TiO_2/C . Ilość barwnika zaadsorbowanego na powierzchni fotokatalizatora Q_t wyznaczono zgodnie z równaniem 25 [223]. Wielkość ta wykorzystana została podczas wykreślania izoterm adsorpcji dla badanych materiałów.

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \quad (25)$$

gdzie: C_0 – początkowe stężenie barwnika [mg/l];

C_t – stężenie barwnika po czasie t [mg/l];

m – stężenie fotokatalizatora [g/l].

Izoterm adsorpcji według modelu Freundlicha i Langmuira, które wykreślono na podstawie wyników prowadzonych badań zostały opisane równaniami 26 i 27.

$$Q_t = k_F C_t^n \quad (26)$$

gdzie: k_F – stała wyznaczana na drodze eksperymentalnej [mg/g];

n – stała empiryczna;

C_t – stężenie barwnika po czasie t [mg/l].

$$Q_t = \frac{q_m k_L C_t}{1 + k_L C_t} \quad (27)$$

gdzie: k_L – stała empiryczna [dm^3/mg];

q_m – pojemność adsorpcyjna monowarstwy [mg/g].

5.3. Żywotność fotokatalizatorów TiO_2/C

Wyznaczenie żywotności wybranych fotokatalizatorów TiO_2/C w stosunku do materiału wyjściowego i komercyjnego P25 prowadzono w oparciu o rozkład barwnika Czerwieni Reaktywnej 198 (RR 198) o stężeniu 10 mg/l w reaktorze przedstawionym na rysunku 28. Do roztworu barwnika (500 ml) wprowadzano 0,2 g/l odpowiedniego katalizatora (komercyjny P25, wyjściowy TiO_2 i TiO_2/C -2-120/4-et) i naświetlano promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV, którego widmo emisyjne przedstawiono na rysunku 29. Mierzono czas dekoloryzacji zawiesiny i powierzchni katalizatora. Następnie do odbarwionej zawiesiny dodawano odpowiednią objętość roztworu barwnika tak, aby otrzymać zawiesinę o stężeniu 10 mg/l, którą poddawano dalszemu naświetlaniu pod wybranym rodzajem promieniowania. Badania nad wyznaczeniem żywotności materiałów TiO_2/C prowadzono w oparciu o 10 cykli rozkładu barwnika RR 198 przy niezmiennym stężeniu katalizatora. Stopień mineralizacji

barwnika wyznaczono po 1 i 10 cyklu prowadzonego rozkładu. Dodatkowo badania nad żywotnością materiałów TiO_2/C prowadzone były z zastosowaniem napowietrzania zawiesiny reakcyjnej w celu określenia wpływu tlenu na wydajność procesu degradacji barwnika i jego żywotność. Średnia prędkość przepływu powietrza wynosiła 20 l/h.

5.4. Dezaktywacja bakterii *Escherichia coli*

Szczep bakterii *Escherichia coli* ACCT 25922 hodowano w pożywce bakteryjnej w temperaturze 37°C przez 24 h. Wymagane stężenie bakterii w pożywce zostało osiągnięte poprzez szereg rozcieńczeń w roztworze NaCl (0,9%). Proces dezaktywacji bakterii prowadzony był w reaktorze przedstawionym na rysunku 28. W zlewce szklanej umieszczano 0,2 g/l odpowiedniego fotokatalizatora, 500 ml wody ultra czystej i 5 ml medium z wyhodowanymi szczepami bakterii. Przygotowaną zawiesinę poddano naświetlaniu promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV i promieniowaniem z zakresu widzialnego, których widma emisyjne przedstawiono na rysunkach 29 i 31. Badaną zawiesinę naświetlano przez 45 minut, przy czym próbka pobierana była co 5 minut. W celu uzyskania wiarygodnych wyników każde badanie powtórzono trzykrotnie. Posiewy bakteryjne wykonano na agarze laktozowym Tergitol (Biocorp, Polska). Płytki z posiewami bakteryjnymi inkubowano w temperaturze 37°C przez 24 h, po czym przystąpiono do zliczania kolonii bakterii *E. coli* obecnych na płytkach z agarem. Wykonano także próbę kontrolną w ciemni w celu sprawdzenia zachowania bakterii w wodzie ultra czystej. W tym przypadku próbki pobierano co 10 minut. Na podstawie uzyskanych wyników badań określono właściwości dezynfekcyjne fotokatalizatorów TiO_2/C w stosunku do materiału wyjściowego i komercyjnego P25.

6. Wyniki i dyskusja

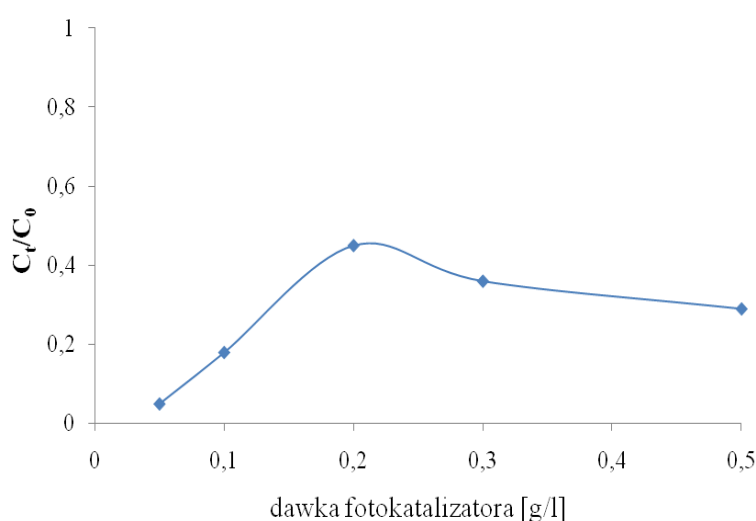
6.1. Dobór parametrów prowadzenia badań

6.1.1. Dobór dawki fotokatalizatora

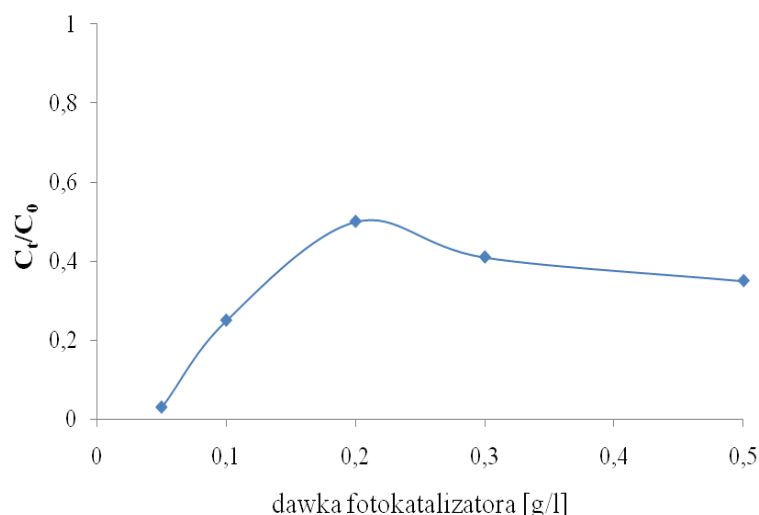
Dawka fotokatalizatora stosowana podczas rozkładu modelowych zanieczyszczeń organicznych w obecności nanokrystalicznych materiałów TiO_2/C pod wpływem naświetlania promieniowaniem o różnym zakresie wyznaczona zostało doświadczalnie. W tym celu wybrano przykładowe fotokatalizatory TiO_2/C modyfikowane różnymi rodzajami alkoholi, w różnych temperaturach i o różnym czasie modyfikacji. Badania przeprowadzono dla wszystkich użytych źródeł promieniowania i zanieczyszczeń modelowych. W tabeli 12 zestawiono warunki wyznaczania dawki fotokatalizatora. Wyniki badań nad doбором właściwej dawki fotokatalizatora przedstawione zostały na rysunkach 32-34.

Tabela 12. Warunki prowadzenia badań nad wyznaczeniem dawki fotokatalizatora

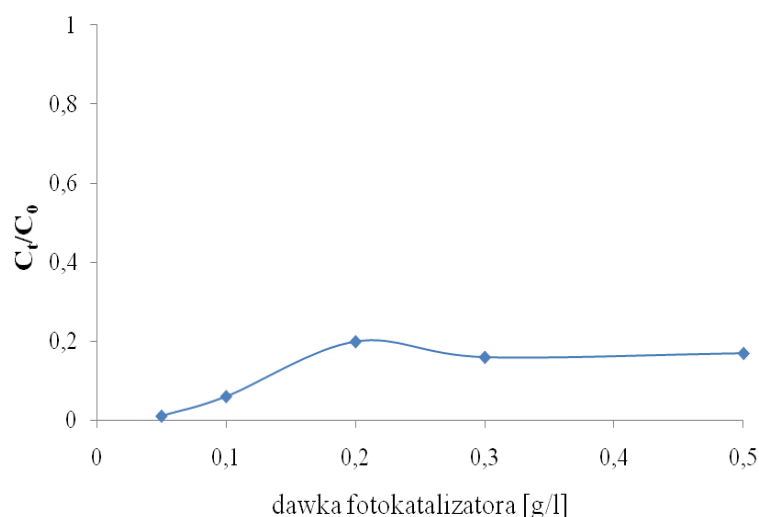
Nazwa fotokatalizatora	Rodzaj rozkładanego zanieczyszczenia modelowego		
	UV-Vis o dużym natężeniu UV	sztuczne światło słoneczne	Vis
TiO_2/C -120/1-met	fenol	—	—
TiO_2/C -120/4-1but	—	RR 198	—
TiO_2/C -160/24-et	—	—	MB



Rysunek 32. Wykres zależności stopnia rozkładu fenolu w obecności fotokatalizatora TiO_2/C -120/1-met od stężenia katalizatora. Warunki rozkładu: $C_i=10\text{mg/l}$, $V_i= 500\text{ ml}$, $t=5\text{ h}$, UV-Vis o dużym natężeniu UV



Rysunek 33. Wykres zależności stopnia rozkładu RR 198 w obecności fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-200/4-1but}$ od stężenia katalizatora. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20\text{mg/l}$, $V_{\text{RR198}}=500\text{ ml}$, $t=5\text{ h}$, sztuczne światło słoneczne

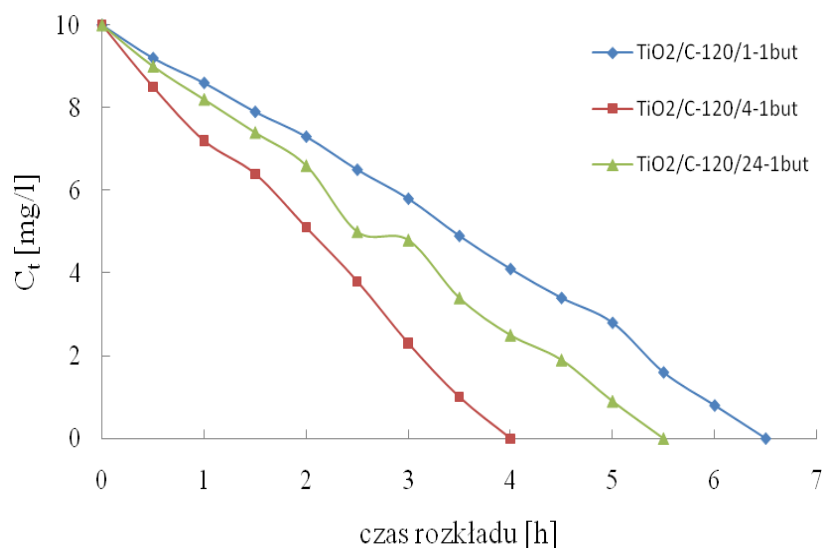


Rysunek 34. Wykres zależności stopnia rozkładu MB w obecności fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-160/24-et}$ od stężenia katalizatora. Warunki rozkładu: $C_{\text{MB}}=5\text{ mg/l}$, $V_{\text{MB}}=500\text{ ml}$, $t=24\text{ h}$, promieniowanie Vis

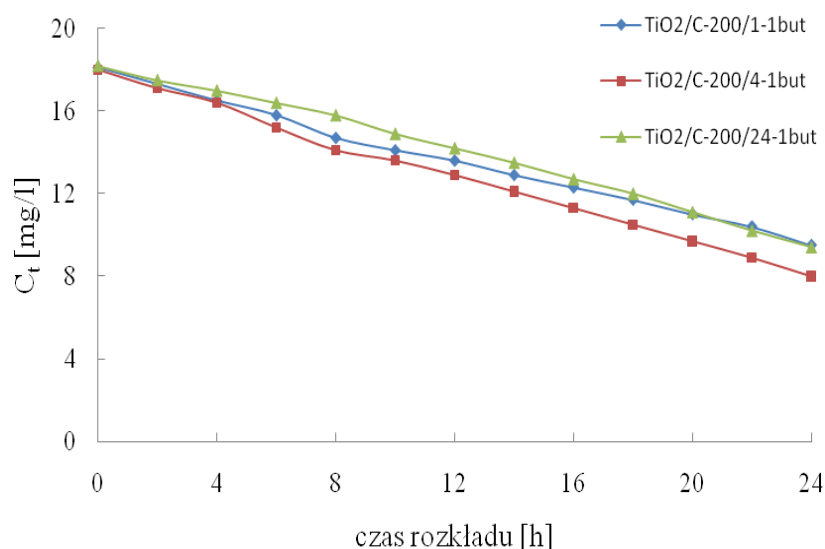
Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że proces rozkładu związków modelowych zachodzi z najwyższą efektywnością przy użyciu fotokatalizatorów, których stężenie w zawiesinie wynosiło 0,2 g/l. W przypadku wyższych dawek katalizatora (0,5 g) obserwuje się osadzanie cząstek materiału na dnie reaktora. Cząstki te nie cyrkulują w wodnym roztworze danego zanieczyszczenia, co może wpływać na obniżenie aktywności fotokatalitycznej. Dodatkowo, na obniżenie aktywności wpływ ma również występowanie efektu ekranowania promieniowania. Do dalszych badań nad wyznaczaniem fotoaktywności materiałów TiO_2/C wybrano więc stężenie katalizatora równe 0,2 g/l jako dawkę optymalną.

6.1.2. Wybór czasu prowadzenia modyfikacji

W oparciu o rozkład modelowych zanieczyszczeń organicznych w obecności przykładowych nanokrystalicznych materiałów TiO_2/C w wyniku naświetlania zawiesiny reakcyjnej promieniowaniem o różnej długości fali dokonano wyboru grupy katalizatorów, które poddano dalszym badaniom. Wyniki prowadzonych badań, na podstawie których wybrano czas prowadzenia modyfikacji przedstawiono na rysunkach 35 i 36.



Rysunek 35. Uśredniony stopień rozkładu fenolu w obecności fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{C-120/1-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/24-1but}$. Warunki rozkładu: $C_f=10\text{mg/l}$, $V_f= 500\text{ ml}$, UV-Vis o dużym natężeniu UV



Rysunek 36. Uśredniony stopień rozkładu RR 198 w obecności fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{C-200/1-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-200/4-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-200/24-1but}$. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20\text{ mg/l}$, $V_{\text{RR198}}= 500\text{ ml}$, sztuczne światło słoneczne

W przypadku fotokatalitycznego rozkładu barwnika RR 198 należy zaznaczyć, że analiza na rysunku 36 przedstawiony został stopień degradacji barwnika z uwzględnieniem wcześniej przeprowadzonej adsorpcji, stąd początkowe stężenie barwnika było niższe niż 20 mg/l.

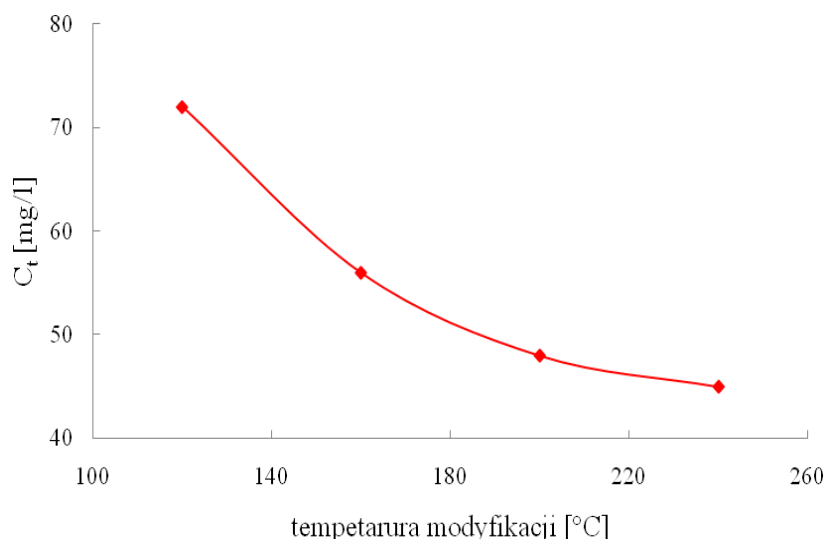
W oparciu o analizę otrzymanych wyników do dalszych badań wybrano grupę katalizatorów TiO_2/C , których preparatyka obejmowała 4 godzinny czas modyfikacji. Materiały te wykazywały najwyższą aktywność fotokatalityczną w stosunku do usuwanych zanieczyszczeń. Stwierdzono również, że prowadzenie procesu modyfikacji przez 1 h jest to czas niewystarczający do otrzymania stabilnych fotokatalitycznych materiałów. W tak krótkim czasie nie jest możliwy pełny rozkład stosowanych źródeł węgla, a tego rodzaju modyfikacja dotyczy przede wszystkim powierzchni TiO_2 , z którą grupy pochodzące z rozkładu alkoholi są nietrwale związane. Część grup węglowych zostaje usunięta z powierzchni w skutek wymycia. Przykładowo wyznaczona efektywność degradacji zanieczyszczenia modelowego w obecności wybranego fotokatalizatora TiO_2/C modyfikowanego alkoholem 1 h wraz z obliczonymi średnimi arytmetycznymi (E_{sr}) i odchyleniem standardowym (σ) zestawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Efektywność degradacji fenolu w czasie w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C -120/1-met z zastosowaniem promieniowania UV-Vis dużym natężeniu UV

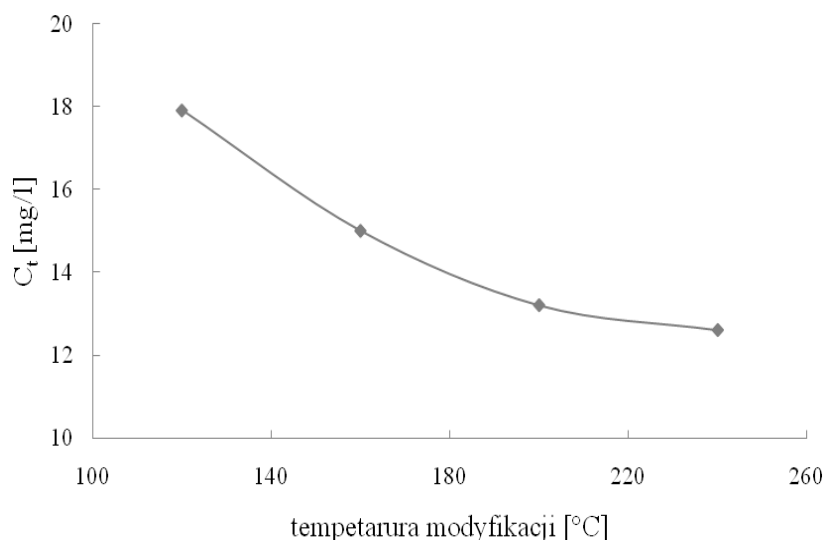
czas naświetlania [h]	Efektywność degradacji fenolu [mg/l]				
	pomiar 1	pomiar 2	pomiar 3	E_{sr}	σ
1	1,4	2	1	1,47	0,50
3	2,7	3,4	2	2,7	0,70
5	7,2	8	6,5	7,23	0,75

6.1.3. Wybór temperatury modyfikacji

Kolejny etap prowadzonych badań wstępnych polegał na wyborze temperatury modyfikacji, przy której materiały TiO_2/C wykazywały najwyższą aktywność fotokatalityczną w stosunku do usuwanych zanieczyszczeń. Wyniki prowadzonych badań przedstawione zostały na rysunkach 37 i 38. Tak, jak w poprzednich przypadkach jako fotokatalizatory zastosowano wybrane losowo materiały TiO_2/C , uwzględniając badania nad wybraną dawką katalizatora (0,2 g/l) i czasem modyfikacji (4 h).



Rysunek 37. Wykres zależności stopnia rozkładu RR 198 w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C wygrzewanych przez 4 h w atmosferze tert-butanolu od temperatury modyfikacji. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20$ mg/l, $V_{\text{RR198}}=500$ ml, $t=24$ h, sztuczne światło słoneczne

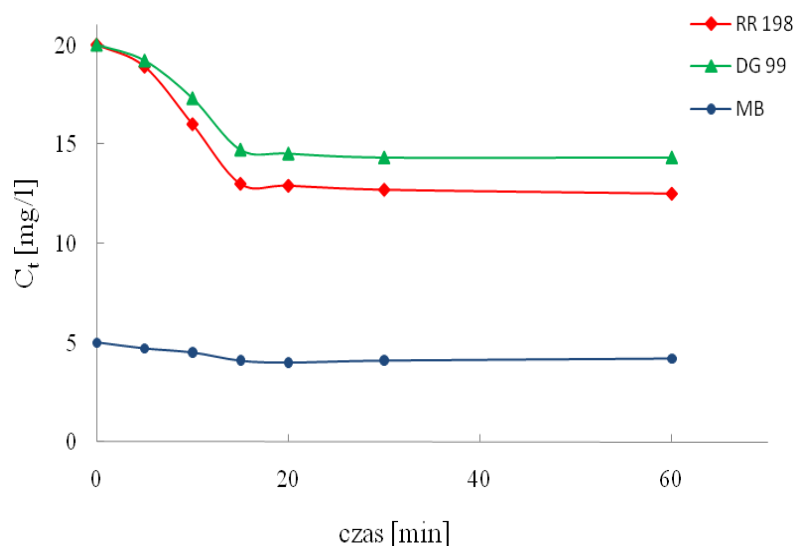


Rysunek 38. Wykres zależności stopnia rozkładu fenolu w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C wygrzewanych przez 4 h w atmosferze etanolu od temperatury modyfikacji. Warunki rozkładu: $C_f=10$ mg/l, $V_f=500$ ml, $t=24$ h, promieniowanie Vis

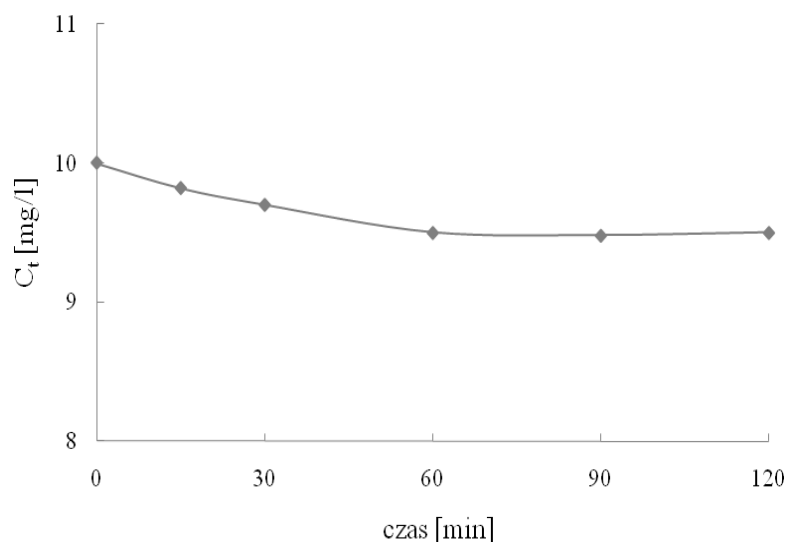
Najwyższą fotoaktywnością w stosunku do usuwanych zanieczyszczeń w obecności nanokrystalicznych materiałów TiO_2/C wykazywały się fotokatalizatory modyfikowane w temperaturze 120°C, którą to grupę wybrano do dalszych badań. Wraz ze wzrostem temperatury aktywność malała, jednakże różnice w aktywności materiałów modyfikowanych temperaturach 200°C i 240°C były nieznaczne.

6.1.4. Czas prowadzenia adsorpcji w ciemni

Badania nad wyznaczeniem czasu prowadzenia adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni testowanych fotokatalizatorów TiO_2/C prowadzone były indywidualnie dla każdego rozkładanego związku. Każde z badań wykonane zostało dwukrotnie w celu sprawdzenia stabilności nanokrystalicznych materiałów TiO_2 modyfikowanych węglem. Uśrednione wyniki badań przedstawiono na rysunkach 39 i 40.



Rysunek 39. Adsorpcja barwników azowych i błękitu metylenowego na powierzchni katalizatora TiO_2/C -120/4-met. Warunki procesu: $C_{\text{BA}}=20$ mg/l, $C_{\text{MB}}=5$ mg/l, $V_r=500$ ml, $C_{\text{kat.}}=0,2$ g/l



Rysunek 40. Adsorpcja fenolu na powierzchni katalizatora TiO_2/C -120/4-et. Warunki procesu: $C_f=10$ mg/l, $V_f=500$ ml, $C_{\text{kat.}}=0,2$ g/l

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że czas adsorpcji barwników azowych w obecności fotokatalizatora TiO_2/C będzie wynosił 15 min, fenolu 60 min, a błękitu metylenowego 30 min. W tabeli 14 zestawiono wartości określające ilość

zaadsorbowanych zanieczyszczeń na powierzchni badanych fotokatalizatorów.

Tabela 14. Uśredniony stopień adsorpcji stosowanych zanieczyszczeń modelowych na powierzchni badanych fotokatalizatorów

Nazwa fotokatalizatora	Stopień adsorpcji [%]			
	RR 198	DG 99	fenol	MB
P25	14,5	27,3	2,2	4,0
wyjściowy TiO ₂	13,2	21,0	1,0	4,0
TiO ₂ /C-120/4-met	17,4	25,2	1,3	4,1
TiO ₂ /C-120/4-et	19,5	28,3	2,3	8,9
TiO ₂ /C-120/4-2prop	14,1	22,3	1,0	11,9
TiO ₂ /C-120/4-1but	37,7	49,4	6,8	10,6
TiO ₂ /C-120/4-2but	30,9	40,6	4,5	5,7
TiO ₂ /C-120/4-tertbut	25,8	36,9	3,2	5,0

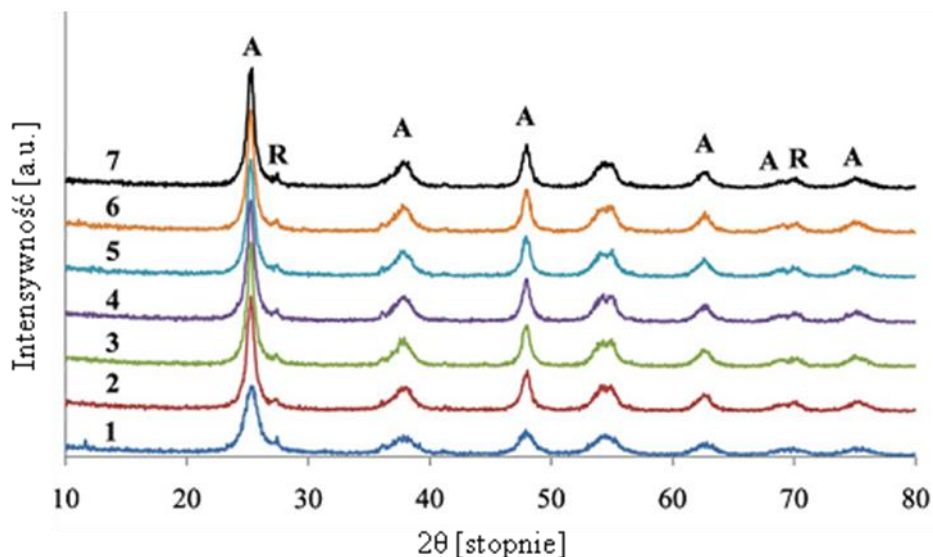
6.2. Charakterystyka fotokatalizatorów TiO₂/C

Na podstawie dokonanej charakterystyki badanych nanokrystalicznych materiałów TiO₂ określono wpływ właściwości fizykochemicznych na ich aktywność w stosunku do usuwanych zanieczyszczeń, właściwości adsorpcyjne i antybakteryjne. W tabeli 15 zestawiono właściwości fizykochemiczne badanych nanomateriałów.

Tabela 15. Właściwości fizykochemiczne fotokatalizatorów TiO₂/C modyfikowanych ciśnieniowo w temperaturze 120°C przez 4 h

Nazwa fotokatalizatora	Wielkość krystalitów anatazu [nm]	Wielkość cząstek [nm]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Zawartość węgla w próbce [%]
P25	25	256	55	0
wyjściowy TiO ₂	9	248	222	0
TiO ₂ /C-120/4-met	16	230	213	0,07
TiO ₂ /C-120/4-et	16	213	247	0,08
TiO ₂ /C-120/4-2prop	15	198	227	0,02
TiO ₂ /C-120/4-1but	16	223	200	0,90
TiO ₂ /C-120/4-2but	16	220	210	0,50
TiO ₂ /C-120/4-tertbut	16	214	238	0,27

Na rysunku 41 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie wyjściowego TiO_2 oraz badanej grupy fotokatalizatorów modyfikowanych węglem.

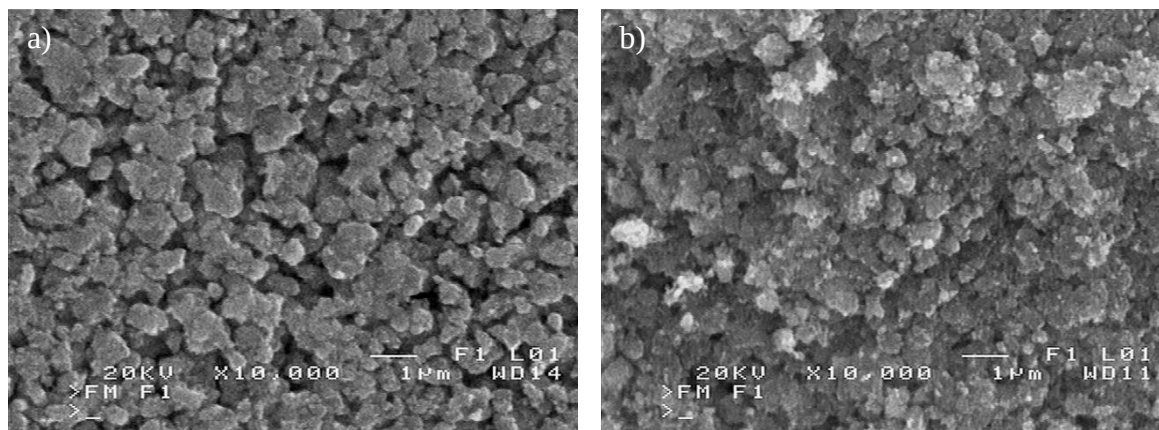


Rysunek 41. Dyfraktogramy XRD: 1- wyjściowego TiO_2 ; 2- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$; 3- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$; 4- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$; 5- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$; 6- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$; 7- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$. A- anataz, R- rutyl

Pierwszą zasadniczą zmianą, która miała miejsce wskutek modyfikacji TiO_2 za pomocą węgla jest wzrost wielkości krystalitów anatazu z 9 na 16 nm. Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich stwierdzono nieznaczny wzrost intensywności refleksów pochodzących od anatazu. Z naukowego punktu widzenia nie jest możliwe transformacja fazy amorficznej w anataz w tak niskim zakresie temperatur, w których prowadzona była modyfikacja. Ten rodzaj przejścia fazowego wywołany został działaniem ciśnienia autogenicznego na modyfikowany materiał. Dla potwierdzenia powyższej teorii spreparowano dwa nowe fotokatalizatory TiO_2/C z wykorzystaniem metody impregnacji. Jako źródło węgla zastosowano alkohol etylowy i 1-butyłowy. Analiza rentgenowska wykazała, że wielkość krystalitów anatazu wyznaczona dla fotokatalizatorów otrzymanych metodą impregnacji wynosiła 9 nm w przypadku zastosowania etanolu i 10 nm kiedy jako źródło węgla użyto 1-butanol. Zatem prowadzenie procesu modyfikacji w warunkach podwyższonego ciśnienia i w niskim zakresie temperatur w stosunku do opisywanych w literaturze temperatur kalcynacji, może korzystnie wpływać na zmiany w składzie fazowym i rozmiarze krystalitów TiO_2 .

W wyniku prowadzenia modyfikacji w atmosferze odpowiedniego alkoholu zmiany jakie zachodzą w wielkości cząstek i powierzchni właściwej można uznać na niewielkie w stosunku do materiału wyjściowego. Dla materiału $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$, który

charakteryzował się najwyższą powierzchnią właściwą w stosunku do materiału wyjściowego wykonano badania z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, co pozwoliło na stwierdzenie, że modyfikacja ciśnieniowa prowadzi do zmniejszenia wielkości aglomeratów TiO_2/C (rysunek 42).

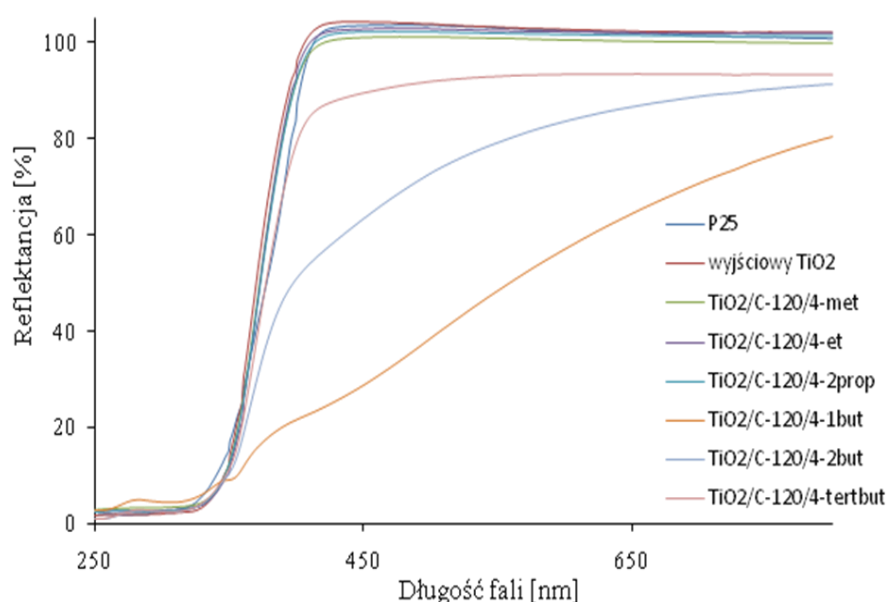


Rysunek 42. Obrazy mikroskopowe wykonane dla: a) wyjściowego TiO_2 ; b) fotokatalizatora TiO_2/C -120/4-et

Należy jednak zauważyć, że zawartość węgla w przypadku alkoholi butylowych maleje wraz ze wzrostem rzędowości alkoholi, a więc im prostsza budowa łańcucha węglowego tym więcej węgla resztkowego obecnego w próbce fotokatalizatora. Modyfikacja alkoholami metylowym, etylowym i 2-propylowym nie przyniosła większych zmian jeśli chodzi o obecność węgla w badanych próbkach. Potwierdzeniem zmian związanych z obecnością węgla w próbkach była zmiana koloru modyfikowanych fotokatalizatorów. Proszki TiO_2/C wygrzewane w atmosferze metanolu, etanolu i 2-propanolu, a więc materiały o bardzo niskiej zawartości węgla pozostały białe, natomiast modyfikacja alkoholami butylowymi przyczyniła się do zmiany barwy tych fotokatalizatorów z białej na jasno brązową. Stwierdzono również, że brązowy kolor proszków był tym intensywniejszy niż wyższa była zawartość węgla w próbce. Araujo i in. [224] stwierdzili, że produkty rozkładu alkoholi, które silnie adsorbują się na powierzchni TiO_2 , łączą się z powierzchniowymi atomami tytanu poprzez wytworzenie wiązania kowalencyjnego, w wyniku czego powstają kompleksy wielodonorowe.

Na rysunku 43 przedstawiono widma UV-Vis/DR wyznaczone dla P25, wyjściowego ditlenku tytanu i fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych różnymi źródłami węgla. Widma absorpcyjne wyznaczone dla proszków modyfikowanych alkoholami metylowym, etylowym i 2-propylowym nie różnią się praktycznie od widma wyjściowego TiO_2 . Na podstawie analizy widm można również stwierdzić, że otrzymane

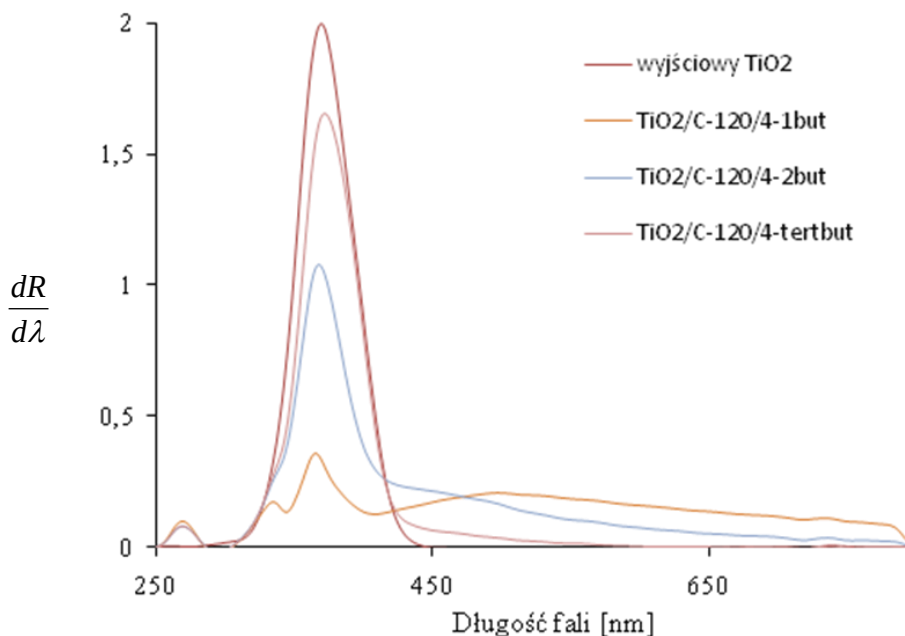
fotokatalizatory $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ i wyjściowy TiO_2 bardzo dobrze absorbują promieniowanie w zakresie UV, natomiast nie wykazują absorpcji w zakresie światła widzialnego, tak jak P25. Materiały otrzymane przez modyfikację alkoholami butylowymi w warunkach ciśnienia autogenicznego absorbują promieniowanie widzialne, ale zależne jest to od zawartości węgla w próbce. W miarę wzrostu zawartości węgla w próbce widmo UV-Vis/DR ulega obniżeniu, czyli obserwuje się spadek wartości współczynnika odbicia, co wywołane jest zmianą koloru fotokatalizatorów, ułatwiającą absorpcję promieniowania widzialnego. Zauważyć można również, że w przypadku zawartości 0,5% i 0,9% węgla w próbce kształt krzywej absorpcji ulega znacznym zmianom.



Rysunek 43. Widmo UV-Vis/DR wyznaczone dla materiału referencyjnego P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C

Zmiany w charakterze widm absorpcyjnych można również zaobserwować w oparciu o analizę pierwszych pochodnych widm UV-Vis/DR fotokatalizatorów modyfikowanych alkoholami butylowymi w odniesieniu do materiału wyjściowego (rysunek 44). Obecność węgla w próbce spowodowała mało znaczące przesunięcie maksimum widma absorpcji fotokatalizatorów modyfikowanych 1-butanolem ($\lambda_{\text{max}} = 365$ nm), 2-butanolem ($\lambda_{\text{max}} = 368$ nm) i tert-butanolem ($\lambda_{\text{max}} = 372$ nm) w stosunku do wyjściowego TiO_2 ($\lambda_{\text{max}} = 369$ nm). W przypadku stosowania 1-butanolu jako prekursora węgla należy jednak zauważyć wyodrębnienie nowych pasm o maksimum absorpcji przy długości fali równej 335 nm ($E_g = 3,7$ eV) oraz 498 nm ($E_g = 2,45$ eV). Dla wszystkich butylowych prekursorów stwierdzono też obecność jeszcze jednego pasma absorpcji

o maksimum przy długości fali 270 nm ($E_g=4,6$ eV). Pojawienie się nowych widm absorpcyjnych może świadczyć o zmianach w strukturze TiO_2 modyfikowanych alkoholami butylowymi, które wywołane zostały zajścia reakcji między grupami obecnymi na powierzchni ditlenku tytanu a grupami pochodzącymi z rozkładu alkoholi.



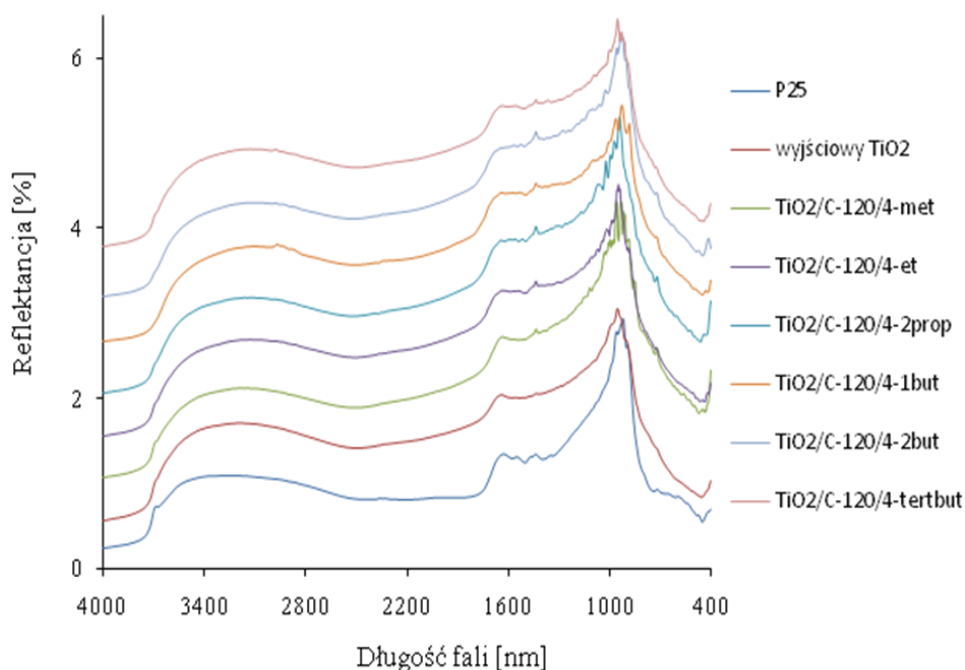
Rysunek 44. Pierwsze pochodne widm UV-Vis/DR wyznaczone dla fotokatalizatorów TiO_2/C oraz wyjściowego TiO_2

W tabeli 16 zestawiono wartości energii przejścia E_g wyznaczonej dla badanych fotokatalizatorów TiO_2/C , wyjściowego TiO_2 oraz materiału referencyjnego w postaci P25 według metody Kubelka-Munka. Dla żadnego z badanych materiałów nie zaobserwowano znaczących zmian w wartości przerwy energetycznej.

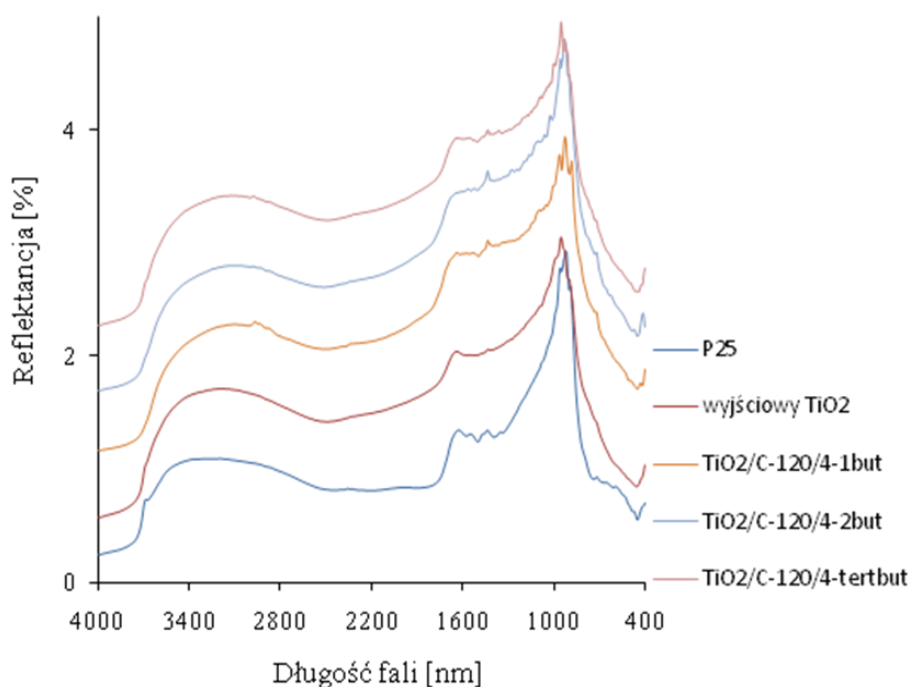
Tabela 16. Wartość energii pasma wzbronionego fotokatalizatorów TiO_2/C w odniesieniu do materiału wyjściowego i referencyjnego P25

Nazwa fotokatalizatora	Energia pasma wzbronionego E_g [eV]
P25	3,16
wyjściowy TiO_2	3,36
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$	3,34
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$	3,34
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$	3,34
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$	3,40
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$	3,37
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$	3,33

Charakterystyki powierzchni fotokatalizatorów TiO_2/C w odniesieniu do materiału wyjściowego i referencyjnego P25 dokonano poprzez wykorzystanie analizy FTIR/DRS (rysunek 45). Na rysunku 46 przedstawiono widma FTIR/DRS fotokatalizatorów komercyjnych i TiO_2/C modyfikowanych alkoholami butylowymi w celu lepszego przedstawienia charakteru widm badanych materiałów.



Rysunek 45. Widmo FTIR/DRS wyznaczone dla materiału referencyjnego P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C



Rysunek 46. Widmo FTIR/DRS wyznaczone dla materiału referencyjnego P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C modyfikowanych alkoholami butylowymi

Czysty TiO_2 charakteryzuje się obecnością pasm pochodzących od zaadsorbowanej wody i grup hydroksylowych w zakresie $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ oraz pasm przypisanych drganiom zginającym wody molekularnej w zakresie $1630\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$. Intensywne pasmo przy długości fali 950 cm^{-1} odpowiada skoordynowanemu przez 4 jony tlenowe O^{2-} jonowi Ti^{4+} [56,225]. W wyniku przeprowadzonej modyfikacji obserwuje się pojawienie nowego pasma o maksimum absorpcji 1434 cm^{-1} , które przypisane jest drganiom asymetrycznym $-\text{O}-\text{CH}_3$ [226]. Jedynie w przypadku zastosowania 1-butanolu jako prekursora węgla obserwuje się obecność grup alkilowych w zakresie $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ pochodzących z rozkładu alkoholu podczas wygrzewania wyjściowego TiO_2 .

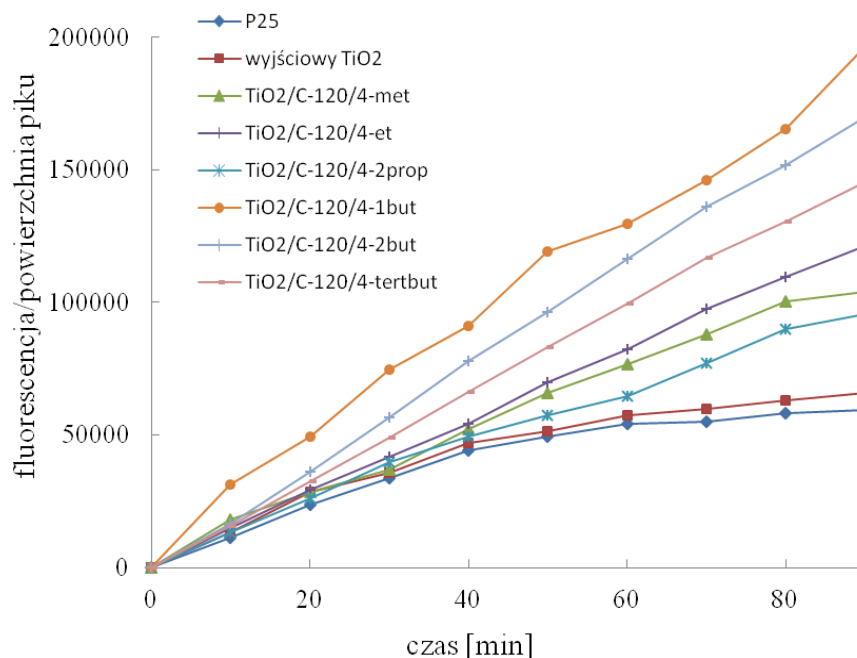
W celu scharakteryzowania powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów dokonano również pomiaru potencjału zeta i wyznaczono punkt izoelektryczny, które to wartości zestawiono w tabeli 17. Na podstawie uzyskanych wyników pomiaru potencjału zeta stwierdzono, że modyfikacja wyjściowego TiO_2 za pomocą węgla przyczyniła się do zmiany charakteru powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów, która dla materiałów o wyższej zawartości węgla naładowana była dodatnio ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), co spowodowane było obecnością powierzchniowych grup funkcyjnych pochodzących z rozkładu użytych alkoholi. Natomiast użycie metanolu, etanolu czy 2-propanolu jako źródeł węgla skutkowało obniżeniem wartości potencjału zeta, ale powierzchnia tych fotokatalizatorów pozostała naładowana ujemnie ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$).

Tabela 17. Wartość potencjału zeta i pH_{pzc} dla wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C

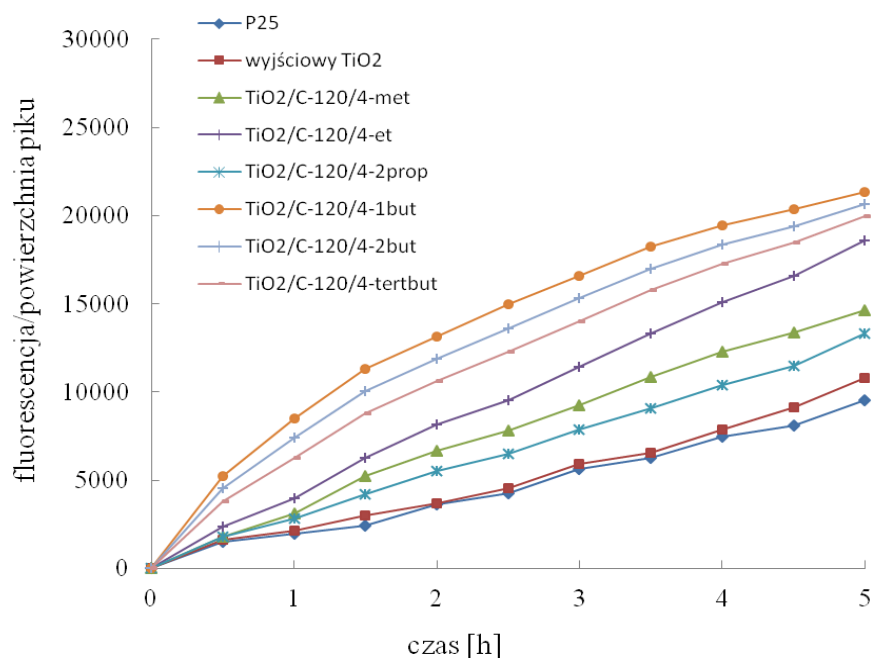
Nazwa fotokatalizatora	pH	ζ [mV]	pH_{pzc}
wyjściowy TiO_2	7,08	-32,9	6,8
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$	6,52	-2,3	6,4
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$	6,23	-1,5	6,2
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$	6,87	-3,1	6,7
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$	5,12	+4,7	5,7
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$	5,47	+1,8	5,9
$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$	5,73	+1,0	6,0

Badania powierzchni spreparowanych nanokatalizatorów były również rozważane pod kątem zdolności tych materiałów do separowania nośników ładunku wygenerowanych

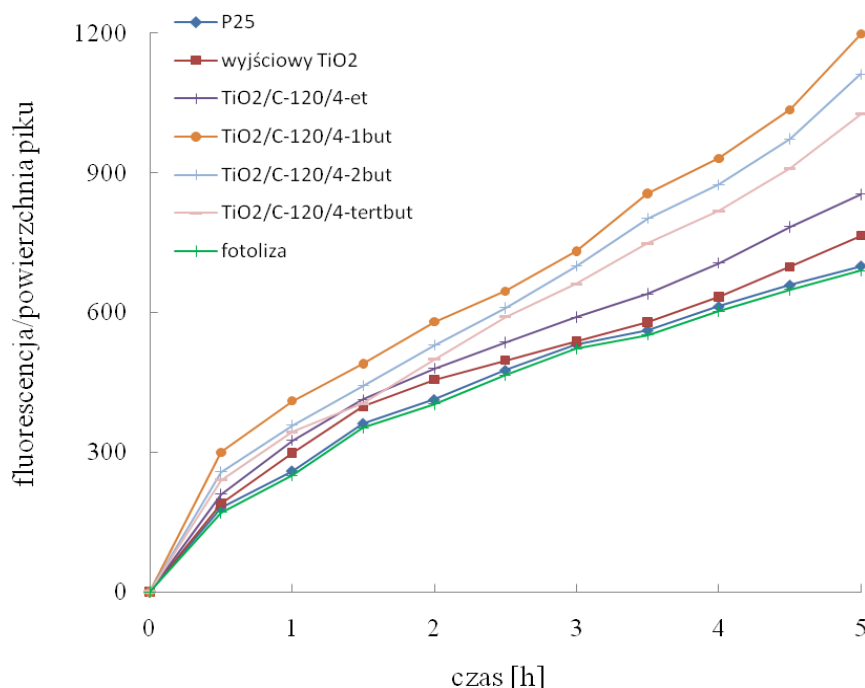
w procesie fotowzbudzenia półprzewodników. Na rysunkach 47–49 przedstawiono proces generowania rodników hydroksylowych na powierzchni badanych fotokatalizatorów w wyniku naświetlania próbek promieniowaniem o różnych zakresach długości fali.



Rysunek 47. Proces generowania rodników hydroksylowych na powierzchni badanych katalizatorów. Warunki procesu: $m_{\text{kat}}=0,02$ g, $C_{\text{kt}}=0,083$ g/l, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV



Rysunek 48. Proces generowania rodników hydroksylowych na powierzchni badanych katalizatorów. Warunki procesu: $m_{\text{kat}}=0,02$ g, $C_{\text{kt}}=0,083$ g/l, sztuczne światło słoneczne



Rysunek 49. Proces generowania rodników hydroksylowych na powierzchni P25, wyjściowego TiO₂ i fotokatalizatorów TiO₂/C-120/4-et, TiO₂/C-120/4-1but, TiO₂/C-120/4-2but i TiO₂/C-120/4-tertbut. Warunki procesu: $m_{kat}=0,02$ g, $C_{kt}=0,083$ g/l, promieniowanie widzialne

Na podstawie analizy ilości rodników hydroksylowych generowanych na powierzchni badanych fotokatalizatorów potwierdzono, że modyfikacja TiO₂ za pomocą węgla przyczyniła się do zmian charakteru powierzchni proszków. Ilość formowanych rodników, a tym samym efektywność separacji ładunków wzrastała wraz ze wzrostem zawartości węgla w otrzymanych nanomateriałach. Wzrost ten może być również spowodowany wzrostem wielkości krystalitów anatazu w stosunku do wyjściowego TiO₂ (tabela 15). Zaobserwowano także, że proces generowania rodników $\cdot OH$ jest w dużej mierze zależny od źródła stosowanego promieniowania, a dokładniej obecności promieniowania UV w widmie emisyjnym. Wraz ze spadkiem natężenia promieniowania UV malała ilość wytwarzanych rodników (rysunek 47 i 48).

W przypadku promieniowania widzialnego (rysunek 49) proces generowania rodników hydroksylowych tylko w nieznacznym stopniu zależy od charakteru powierzchni fotokatalizatorów modyfikowanych metanolem, etanolem i 2-propanolem. Różnice w ilości formowanych rodników dla tych katalizatorów były na tyle małe, że na rysunku przedstawiono przykładowy materiał w postaci TiO₂/C-120/4-et. Energia emitowanego promieniowania Vis była zbyt niska, aby doszło do wzbudzenia półprzewodników ze względu na zbyt wysoką wartość energii przejścia tych materiałów (tabela 16) i brak absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym. Można zatem uznać, że niewielkie

zmiany w liczbie rodników hydroksylowych wywołane są na skutek zajścia procesu fotolizy, która polega na rozkładzie cząsteczki wody, a uwalniane elektrony wchodząc w reakcję z grupami hydroksylowymi generują powstanie rodników $\cdot\text{OH}$. Te ostatnie w reakcji z kwasem tereftalowym dają produkt w postaci kwasu 2-hydroksytereftalowego, którego obecność w roztworze oznacza się łatwo przy wykorzystaniu spektroskopii fluorescencyjnej. Fotokatalizatory wygrzewane w atmosferze alkoholi butylowych wykazywały wyższą aktywność w zakresie promieniowania widzialnego. Na skutek zmian charakteru powierzchni i absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym na powierzchni badanych nanomateriałów generowała się wyższa liczba rodników hydroksylowych, czego nie można już przypisać wyłącznie efektowi fotolizy. Ilość formowanych rodników $\cdot\text{OH}$ zależała od zawartości węgla resztkowego powierzchniowo związanego z TiO_2 . Także w przypadku promieniowania widzialnego obecność węgla w próbkach fotokatalizatorów modyfikowanych alkoholami butylowymi przyczyniła się lepszemu separacji nośników ładunków i spowolnienia procesu ich rekombinacji.

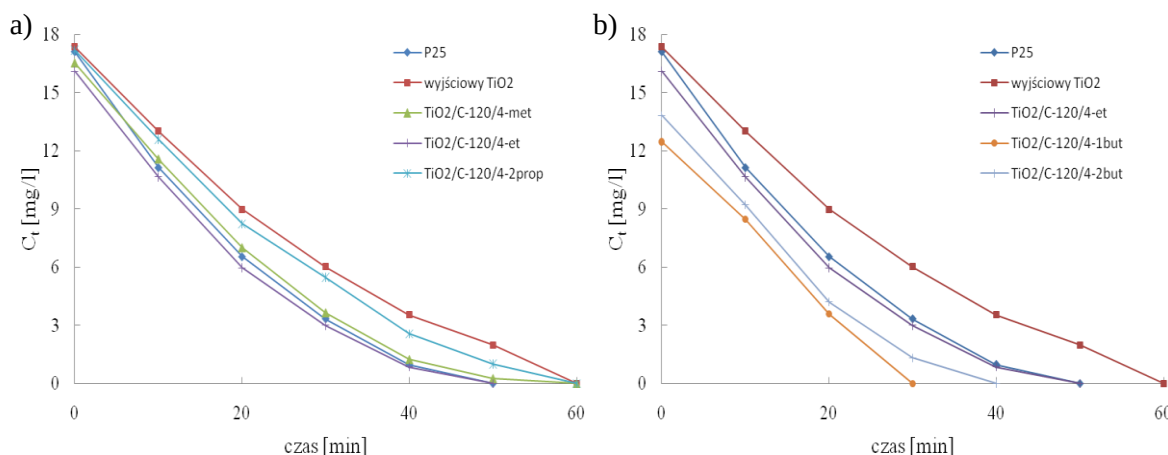
6.3. Fotokatalityczny rozkład barwników azowych w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C

Ścieki barwne obecne w wodzie stanowią poważny problem środowiskowy. Barwniki tekstylne są związkami organicznymi, które uznaje się za substancje potencjalnie niebezpieczne ze względu na niski stopień rozkładu. Uznaje się, że 15-20% barwników syntetycznych trafia do wód już podczas procesu produkcji, a także barwienia [227]. Obecność ścieków barwnych w wodzie powoduje m.in. ograniczenie przepuszczalności promieniowania słonecznego, co wpływa na zaburzenie prawidłowego funkcjonowania ekosystemu wodnego. Grupa barwników azowych stanowi znaczną część wszystkich barwników tekstylnych. Ze względu na powagę problemu zanieczyszczenia wód ściekami barwnymi coraz częściej wykorzystuje się więc procesy fotokatalitycznego utleniania w obecności ditlenku tytanu, co znacznie usprawnia proces rozkładu barwników zawartych w wodzie.

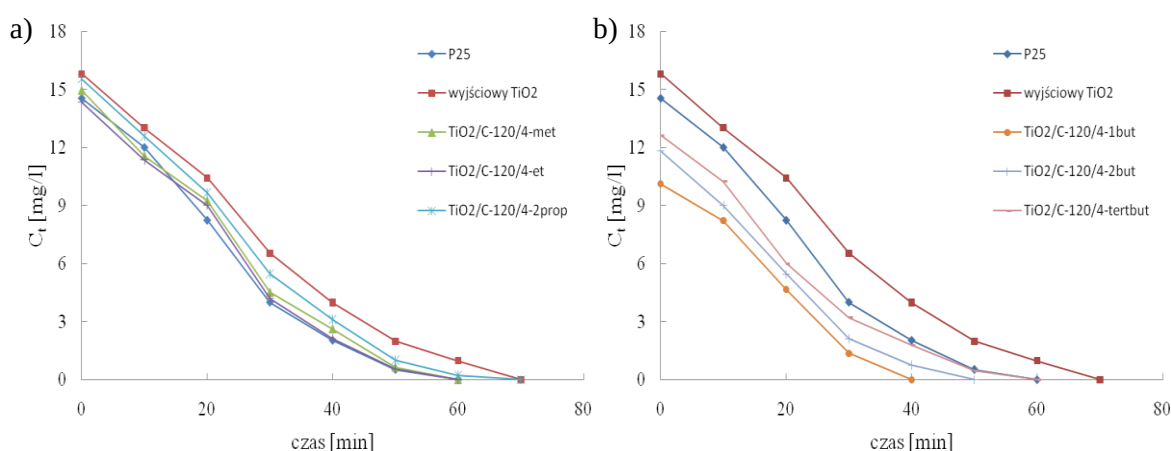
6.3.1. Promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

Na rysunku 50 i 51 przedstawiono rozkład barwnika monoazowego Czerwieni Reaktywnej 198 (RR 198) i poliazowego Zieleni Bezpośredniej 99 (DG 99) w obecności badanej grupy fotokatalizatorów TiO_2/C pod wpływem naświetlania zawiesiny reakcyjnej promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV. W celu określenia wpływu modyfikacji

węglem na aktywność fotokatalityczną nowych materiałów dokonano porównania efektywności rozkładu modelowych barwników z efektywnością wyjściowego TiO_2 i P25. Za stężenie początkowe usuwanego zanieczyszczenia przyjęto stężenie barwnika po ustaleniu się równowagi na granicy ciecz (roztwór barwnika) – ciało stałe (fotokatalizator).



Rysunek 50. Uśrednione wyniki rozkładu RR 198 w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów a) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ i b) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20$ mg/l, $V_{\text{RR198}}=500$ ml, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV



Rysunek 51. Uśrednione wyniki rozkładu DG 99 w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów a) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ i b) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$. Warunki rozkładu: $C_{\text{DG99}}=20$ mg/l, $V_{\text{DG99}}=500$ ml, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

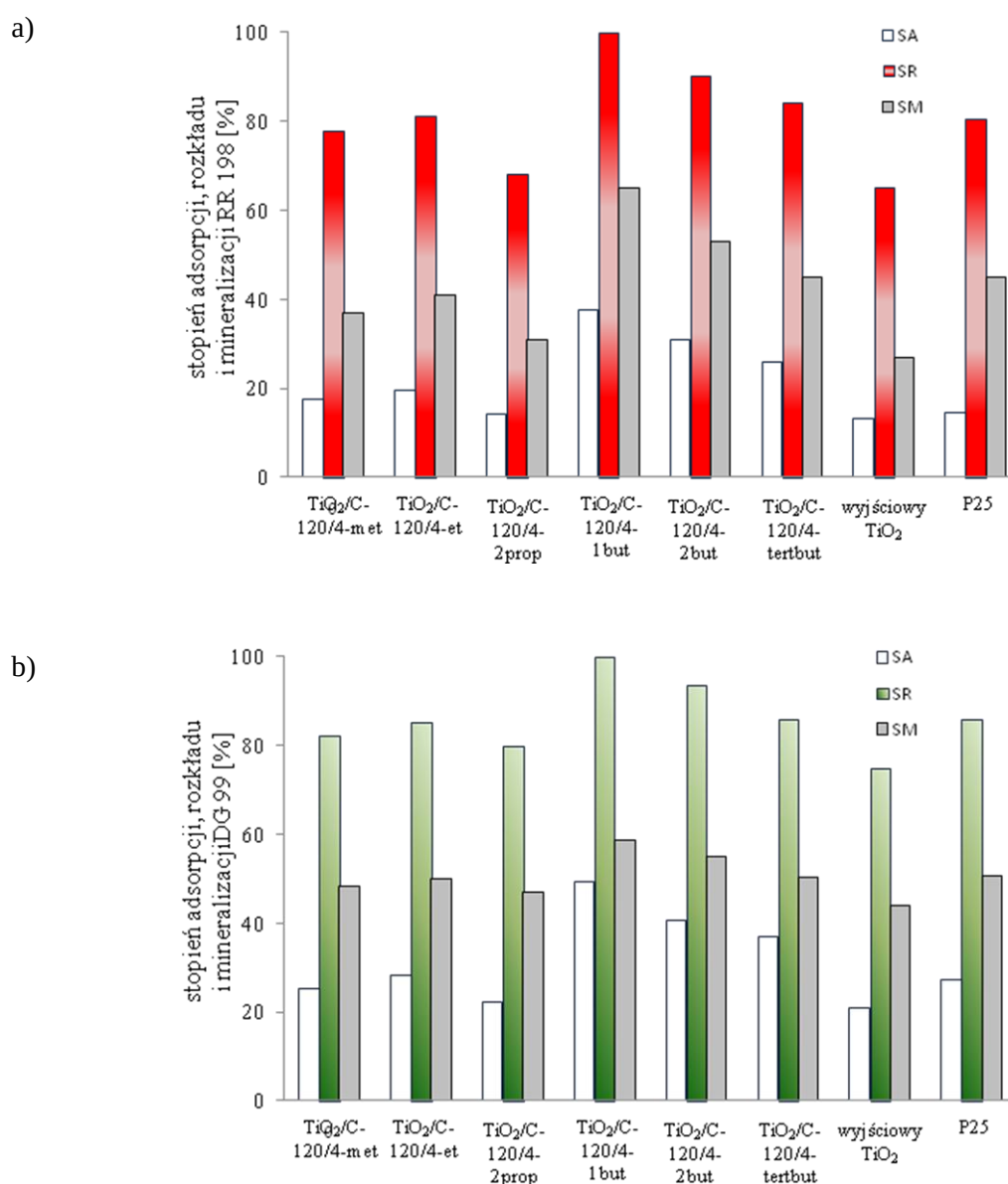
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zarówno w przypadku fotokatalitycznego rozkładu RR 198 jak i DG 99 obecność węgla powierzchniowo związanego z ditlenkiem tytanu wpłynęła na poprawę właściwości adsorpcyjnych oraz wzrost fotoaktywności badanych materiałów w odniesieniu do wyjściowego TiO_2 . Stwierdzono również, że im wyższa zawartość węgla w próbce tym wyższy stopień

adsorpcji i degradacji zanieczyszczeń barwnych. Wzrost stopnia adsorpcji użytych barwników wywołany był zmianami charakteru powierzchni nowych materiałów. W przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych alkoholami metylowym, etylowym i 2-propylowym powierzchnia tych proszków pozostała naładowana ujemnie ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), jednak nawet znikoma zawartość węgla wpłynęła na poprawę ich właściwości adsorpcyjnych. Powierzchnia fotokatalizatorów otrzymanych wskutek modyfikacji TiO_2 alkoholami butylowymi naładowana zaś była dodatnio ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), co w przypadku barwników anionowych jakimi są RR 198 i DG 99 wpływa na podwyższenie stopnia adsorpcji barwnika na powierzchni TiO_2 .

Najwyższą efektywność w procesie degradacji barwników azowych wykazywały fotokatalizatory modyfikowane alkoholami butylowymi. Stwierdzono, że stopień rozkładu ścieków barwnych zależał nie tylko od charakteru powierzchni i stopnia adsorpcji, ale również od ilości rodników hydroksylowych generowanych na powierzchni tych materiałów. Wraz ze wzrostem zawartości węgla w próbce wzrastała ilość formowanych rodników $\cdot\text{OH}$ (rysunek 47), co sprzyjało szybszej degradacji barwników. Reakcja pomiędzy wytworzonymi dziurami elektronowymi a grupami hydroksylowymi obecnymi w wodzie skutkowałą spowolnieniem rekombinacji nośników ładunku i podwyższeniem fotoaktywności badanych materiałów. W przypadku fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$ i $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ efektywność usuwania ścieków barwnych z zawiesiny reakcyjnej była znacznie wolniejsza. Ilość węgla w próbkach była zbyt niska, aby zmiany jakie zaszły w charakterze powierzchni tych materiałów mogły wpłynąć znacząco na podwyższenie ich aktywności w stosunku do materiały referencyjnego P25.

We właściwej ocenie aktywności fotokatalitycznej badanych materiałów należy uwzględnić również obecność przejściowych produktów rozkładu barwników. Toksyczność tych produktów jest często dużo wyższa niż toksyczność samego barwnika. Analiza zawartości węgla organicznego posłużyła więc do wyznaczenia stopnia mineralizacji wszelkich zanieczyszczeń organicznych obecnych w zawiesinie reakcyjnej. Na rysunku 52 zestawiono wartości stopni adsorpcji, rozkładu i mineralizacji ścieków barwnych w wyniku stosowania nowych materiałów. Stopień rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) wyznaczono w odniesieniu do fotokatalizatora o najwyższej aktywności ($\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$) w celu porównania efektywności badanych materiałów (dla RR 198 po 30 min, zaś dla DG 99 po 40 min naświetlania). W przypadkach obu barwników stwierdzono, że tendencja rozkładu i mineralizacji jest taka sama – im wyższa zawartość węgla resztkowego w próbce tym wyższa efektywność rozkładu zanieczyszczeń. Niższy stopień

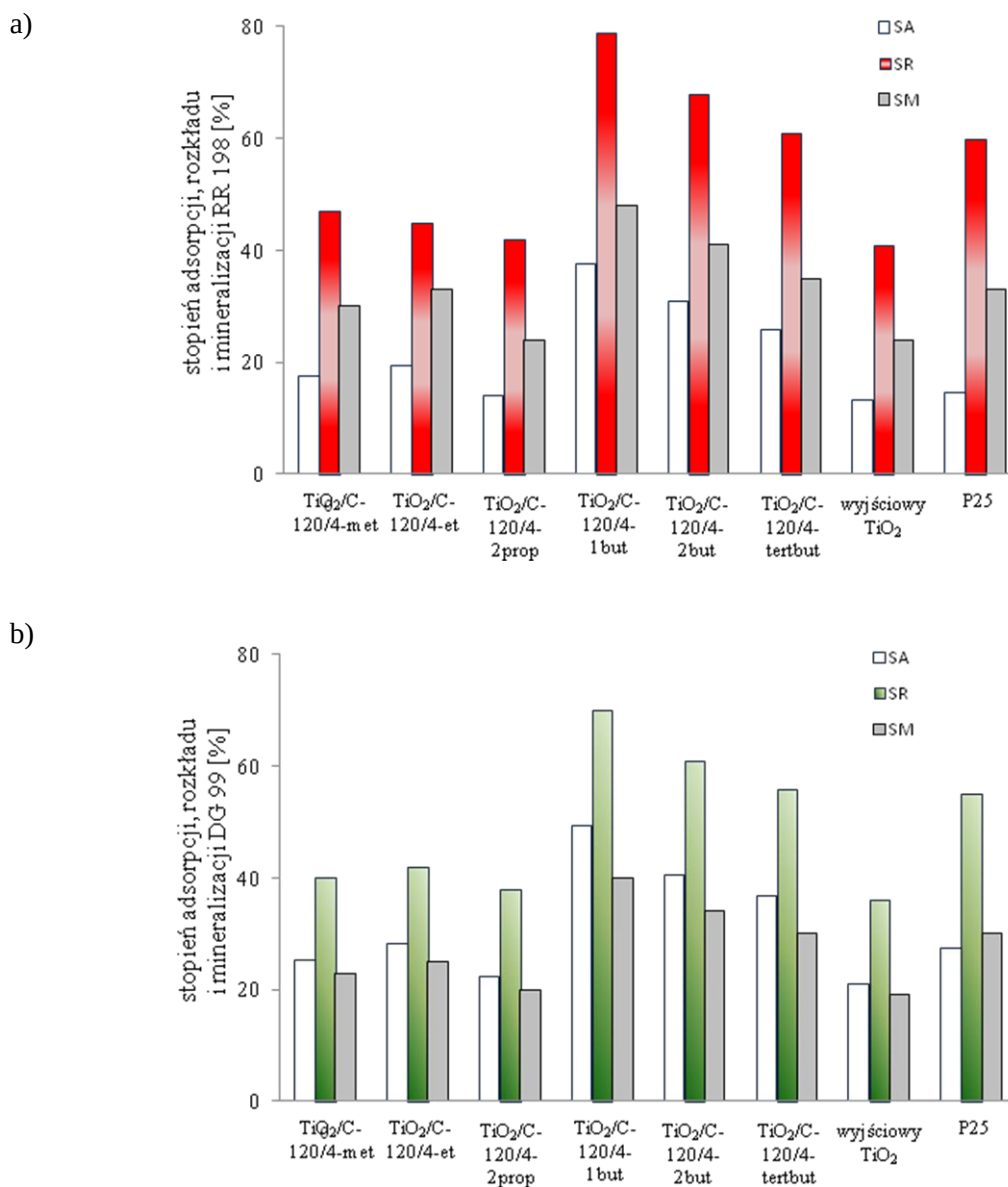
mineralizacji w stosunku do stopnia rozkładu barwników wskazuje na obecność dużej liczby produktów przejściowych powstających podczas degradacji barwników. Należy również nadmienić, że rozkład RR 198 przebiegał nieco szybciej niż rozkład DG 99 ze względu na rodzaj barwnika i ilość wiązań azowych w strukturze barwnika (jedno wiązanie $-N=N-$ w cząsteczce RR 198, pięć wiązań w cząsteczce DG 99), co także wpływa na aktywność badanych fotokatalizatorów. DG 99 należy do grupy barwników bezpośrednich, które charakteryzują się planarną budową, umożliwiającą łatwiejsze osadzanie barwnika na powierzchni adsorbentu w porównaniu do barwników reaktywnych.



Rysunek 52. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) a) RR 198 i b) DG 99 w obecności P25, wyjściowego TiO₂ oraz fotokatalizatorów TiO₂/C. Warunki rozkładu: $C_{BA}=20$ mg/l, $V_{BA}=500$ ml, $t_{RR198}=30$ min, $t_{DG99}=40$ min, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

6.3.2. Sztuczne światło słoneczne

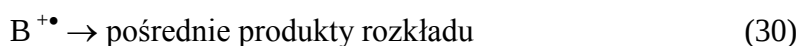
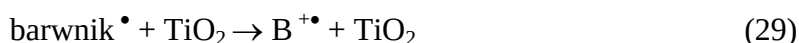
Na rysunku 53 przedstawiono rozkład modelowych zanieczyszczeń barwnych w obecności badanej grupy fotokatalizatorów pod wpływem naświetlania zawiesiny sztucznym światłem słonecznym.



Rysunek 53. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) a) RR 198 i b) DG 99 w obecności P25, wyjściowego TiO₂ oraz fotokatalizatorów TiO₂/C. Warunki rozkładu: C_{BA}=20 mg/l, V_{BA}= 500 ml, t=24 h, sztuczne światło słoneczne

Na podstawie analizy otrzymanych wyników stwierdzono, że aktywność fotokatalityczna nanomateriałów TiO₂/C jest zdecydowanie wyższa w odniesieniu do wyjściowego TiO₂ i P25. Najwyższa efektywność fotokatalizatorów modyfikowanych alkoholami butylowymi wynikała z dużo lepszych właściwości adsorpcyjnych, lepszej

separacji nośników ładunku, a tym samym większej ilości generowanych rodników hydroksylowych oraz zdolności tych materiałów do absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym. Ze względu na rodzaj stosowanego promieniowania oraz stosunkowo niewielkie natężenie promieniowania UV ($0,2 \text{ W/m}^2$), natomiast duże natężenie promieniowania Vis (448 W/m^2), nie można wykluczyć wpływu fotosensybilizowanego utleniania na efektywność procesu degradacji barwników. Proces fotosensybilizacji (równania 28–32, rysunek 2) daje możliwość pośredniego wzbudzenia TiO_2 w zakresie promieniowania Vis pomimo wysokiej wartości energii pasma wzbronionego półprzewodnika [228].



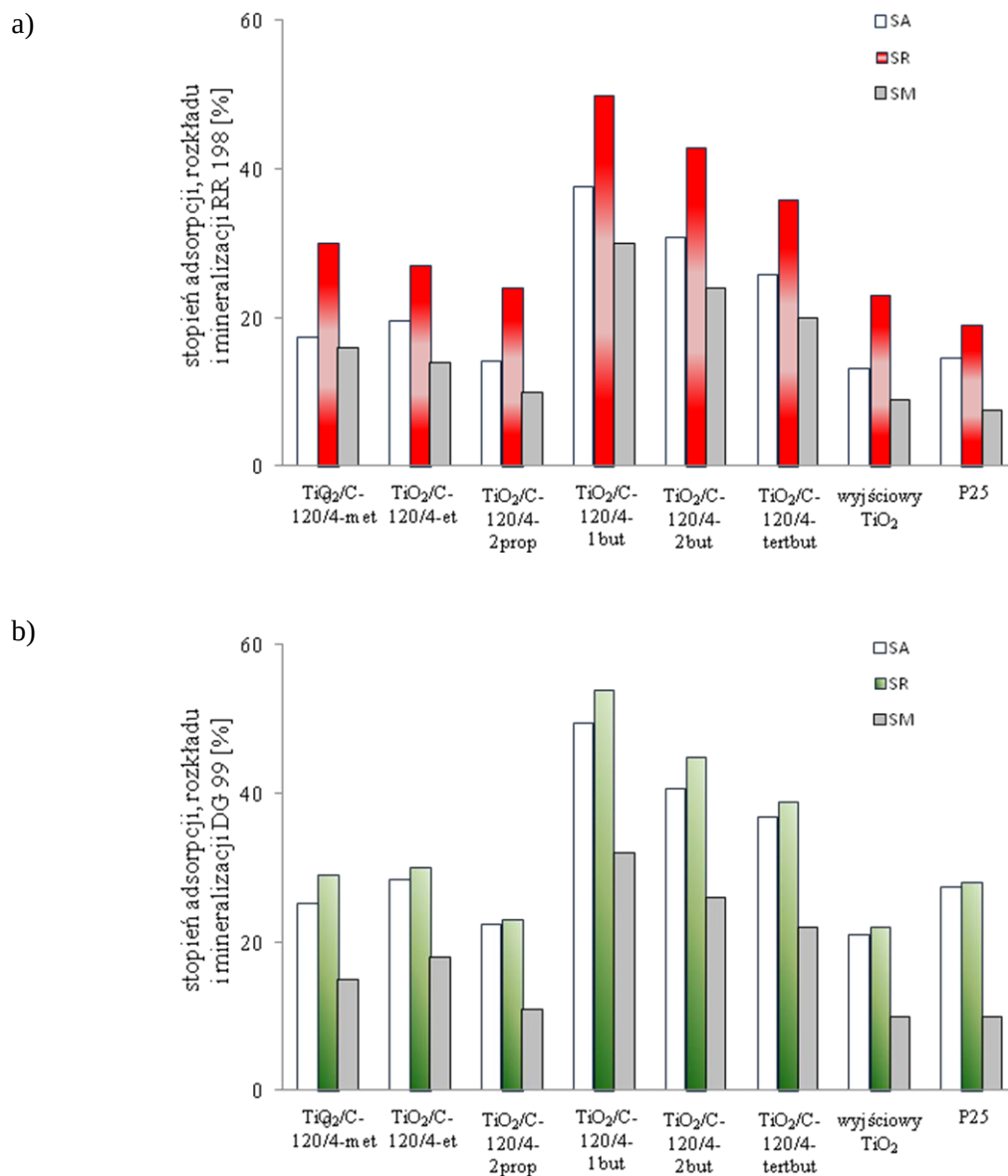
Aktywność fotokatalityczna wyjściowego ditlenku tytanu była stosunkowo niska w porównaniu z aktywnością katalizatorów TiO_2/C czy P25, zarówno w procesie degradacji barwnika mono- jak i poliazowego.

Obecność przejściowych produktów rozkładu barwnika potwierdzono na podstawie porównania wartości SR i SM po 24 h naświetlania. Wartość SA wyznaczona dla DG 99 przewyższała wartość SM w przypadku materiału wyjściowego i fotokatalizatorów TiO_2/C , co wskazywać może na lepsze właściwości adsorpcyjne niż fotodestrukcyjne badanych próbek. Nie należy jednak zapominać, że redukcja zawartości ogólnego węgla organicznego obejmowała również rozkład produktów przejściowych.

6.3.3. Promieniowanie widzialne

Wpływ modyfikacji wyjściowego TiO_2 za pomocą węgla na aktywność fotokatalityczną nowych nanokrystalicznych materiałów TiO_2 był również badany w oparciu o rozkład barwników azowych pod promieniowaniem widzialnym (rysunek 54). Wyjściowy ditlenek wykazywał niską aktywność w zakresie Vis. Najwyższą efektywnością w procesie degradacji zanieczyszczeń barwnych charakteryzowały się tak jak poprzednio fotokatalizatory modyfikowane alkoholami butylowymi. Przewaga ładunków dodatnich na powierzchni tych materiałów sprzyjała generowaniu większej

ilości rodników hydroksylowych (rysunek 49). Nie można również wykluczyć wpływu procesu fotosensybilizacji na wzrost aktywności badanych fotokatalizatorów.



Rysunek 54. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) a) RR 198 i b) DG 99 w obecności P25, wyjściowego TiO₂ oraz fotokatalizatorów TiO₂/C. Warunki rozkładu: C_{BA}=20 mg/l, V_{BA}= 500 ml, t=24 h, promieniowanie widzialne

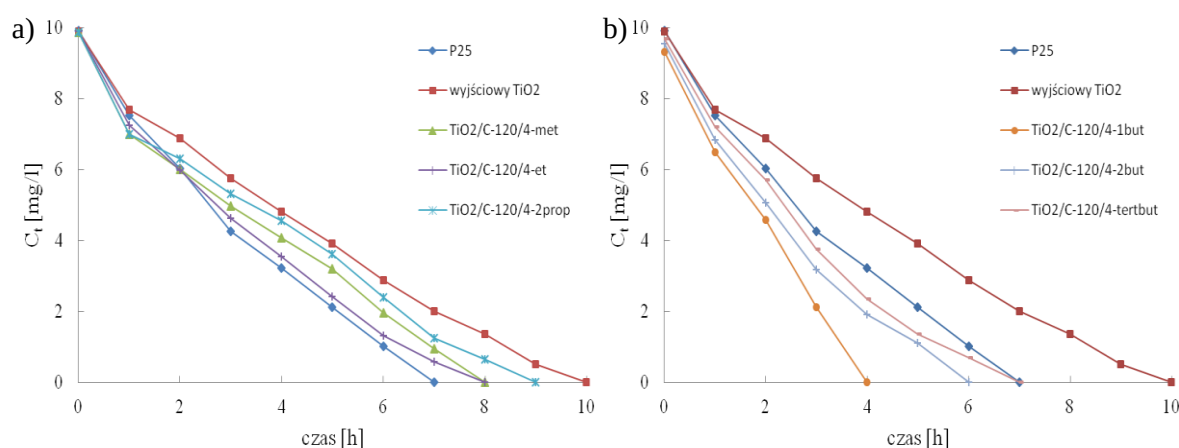
6.4. Fotokatalityczny rozkład fenolu w obecności fotokatalizatorów TiO₂/C

Wyznaczenie aktywności fotokatalitycznej w oparciu o rozkład fenolu było prowadzone ze względu na słabe właściwości adsorpcyjne tego związku na powierzchni TiO₂, co pozwoliło na wyeliminowanie wpływu adsorpcji jako wstępnego procesu usuwania stosowanego zanieczyszczenia na efektywność jego degradacji. Sam fenol,

w przeciwieństwie do barwników organicznych, nie ulega wzbudzeniu za pomocą promieniowania widzialnego, co z kolei pozwala na wyeliminowanie wpływu fotokatalizy sensybilizowanej na aktywność badanych nanomateriałów.

6.4.1. Promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

Na rysunku 55 przedstawiono rozkład fenolu w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C oraz wyjściowego ditlenku tytanu i komercyjnego P25. Zawiesinę reakcyjną poddano naświetlaniu promieniowaniem z zakresu UV-Vis o dużym natężeniu UV.

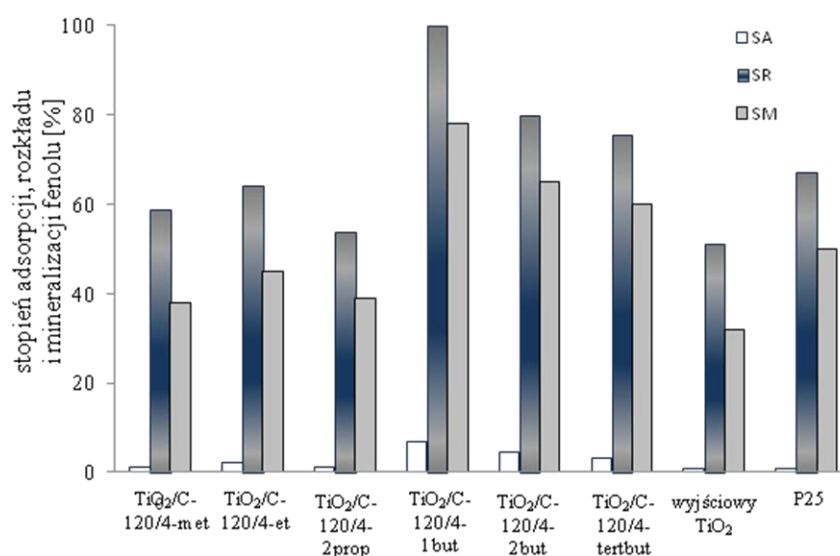


Rysunek 55. Uśrednione wyniki rozkładu fenolu w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów a) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ i b) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$. Warunki rozkładu: $C_i=10$ mg/l, $V_f=500$ ml, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

Zdecydowanie najniższą aktywność fotokatalityczną w procesie rozkładu fenolu wykazywał wyjściowy TiO_2 , dla którego całkowity czas degradacji zanieczyszczenia wynosił 10 h. Efektywność rozkładu fenolu w obecności materiału referencyjnego P25 była wyższa w porównaniu z fotokatalizatorami modyfikowanymi w atmosferze metanolu, etanolu i 2-propanolu. Aktywność tych materiałów uwarunkowana była zawartością węgla resztkowego w próbce, co z kolei miało znaczący wpływ na proces separacji fotowzbudzonych nośników ładunku i spowolnienie procesu ich rekombinacji. Zmiana charakteru powierzchni badanych fotokatalizatorów w kierunku formowania większej ilości rodników hydroksylowych (rysunek 47) miała istotny wpływ na podwyższenie stopnia rozkładu tego zanieczyszczenia.

W przypadku fotokatalizatorów TiO_2/C modyfikowanych alkoholami butylowymi stwierdzono znaczne podwyższenie ich aktywności fotokatalitycznej w procesie degradacji fenolu w stosunku do materiału wyjściowego i komercyjnego P25. Wraz ze wzrostem zawartości węgla w próbce zdecydowanie rosła ilość rodników $\cdot\text{OH}$, które biorą czynny

udział w procesach fotoutleniania zanieczyszczeń organicznych. Obniżenie czasu rozkładu fenolu z 10 do 4 h dla TiO_2/C -120/4-1but wpływa na znaczną poprawę efektywności procesu. Na rysunku 56 przedstawiono porównanie stopni adsorpcji, rozkładu i mineralizacji fotokatalizatorów TiO_2/C w odniesieniu do wyjściowego TiO_2/C i P25 po 4h naświetlania wybranym rodzajem promieniowania. Poszczególne wielkości wyznaczone zostały w odniesieniu do fotokatalizatora o najwyższej aktywności (TiO_2/C -120/4-1but), co pozwoliło na właściwsze porównanie aktywności badanych materiałów między sobą.



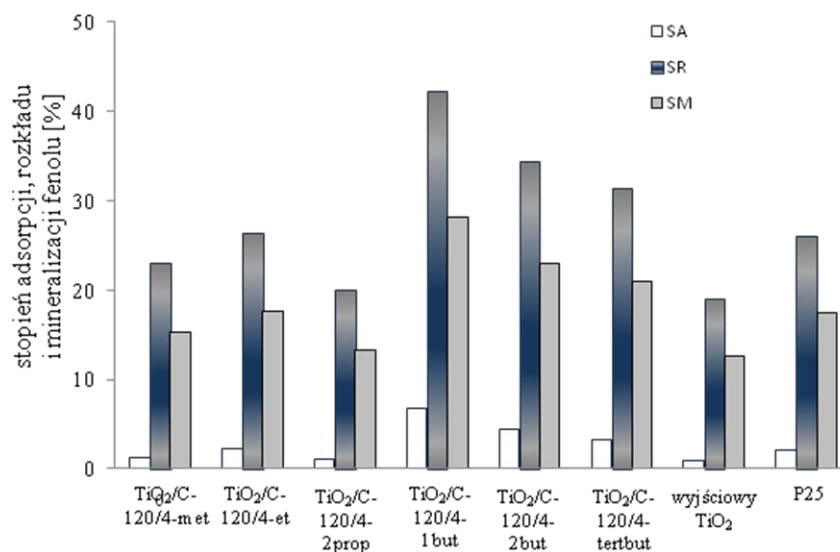
Rysunek 56. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) fenolu w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_f=10$ mg/l, $V_f=500$ ml, $t=4$ h, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

Stwierdzono, że zmiana charakteru powierzchni materiałów TiO_2/C nie wpłynęła znacząco na polepszenie właściwości adsorpcyjnych fenolu w stosunku do badanych materiałów, co potwierdziło fakt, że rola adsorpcji w procesie fotokatalitycznego rozkładu tego związku jest mocno ograniczona. Zauważono również, że ilość pośrednich produktów rozkładu fenolu była dużo niższa niż w przypadku degradacji barwników organicznych. Świadczyć o tym mogą dużo niższe różnice w wartościach SR i SM niż ma to miejsce w przypadku substancji barwnych.

6.4.2. Sztuczne światło słoneczne

W wyniku naświetlania zawiesiny reakcyjnej sztucznym światłem słonecznym stwierdzono, że modyfikacja wyjściowego TiO_2 za pomocą węgla przyczyniła się do podwyższenia aktywności fotokatalitycznej badanych nanomateriałów. Na rysunku 57

przedstawiono uśrednione wartości stopni adsorpcji, rozkładu i mineralizacji fenolu przy wykorzystaniu fotokatalizatorów TiO_2/C oraz materiałów referencyjnych.



Rysunek 57. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) fenolu w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_f=10$ mg/l, $V_f=500$ ml, $t=24$ h, sztuczne światło słoneczne

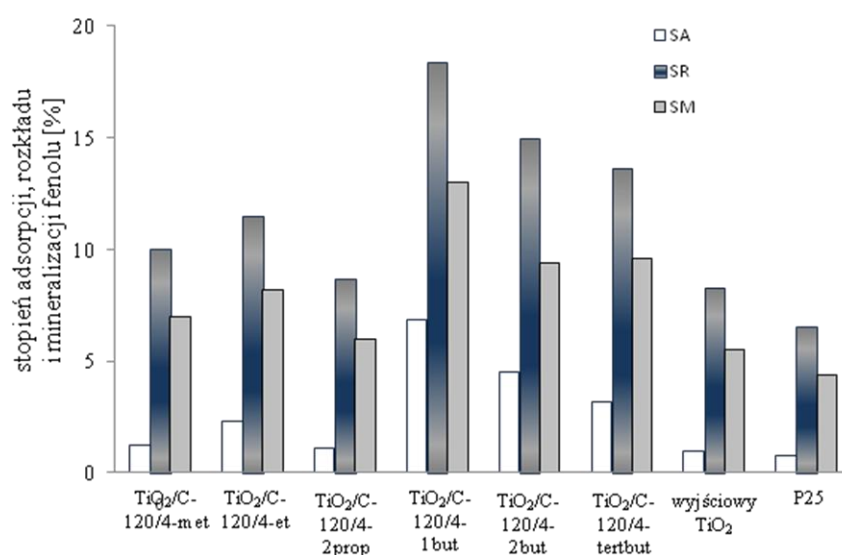
Wzrost aktywności fotokatalitycznej nanokrystalicznych proszków w zakresie promieniowania UV-Vis imitującego sztuczne światło słoneczne spowodowany był wzrostem zawartości węgla w próbce. Obecność węgla powierzchniowo związanego z cząstkami ditlenku tytanu wpływa na redukcję ilości promieniowania odbitego, przez co poprawie ulegają właściwości absorpcyjne badanych materiałów [229]. W przypadku grupy fotokatalizatorów TiO_2/C wygrzewanych w atmosferze alkoholi butylowych potwierdzono, że rzędowość i długość łańcucha węglowego stosowanych prekursorów węgla, a co za tym idzie, zawartość węgla resztkowego w próbkach, odgrywają istotną rolę w procesie degradacji fenolu i jego pochodnych. Ilość węgla obecnego w próbce przyczyniła się do zmian charakteru powierzchni fotokatalizatorów TiO_2/C , powodując generowanie większej liczby rodników hydroksylowych (rysunek 48). Obecność rodników $\cdot\text{OH}$ będących silnymi utleniaczami w zawiesinie reakcyjnej poprawia efektywność procesu rozkładu i mineralizacji fenolu, o czym świadczyć może wartość SM. Węgiel związany powierzchniowo z TiO_2 wpływa na spowolnienie procesu rekombinacji ładunków poprzez ich lepszą separację.

Modyfikacja wyjściowego ditlenku tytanu za pomocą alkoholi metylowego, etylowego i 2-propylowego nie wpłynęła znacząco na podwyższenie aktywności fotokatalizatorów w zakresie UV-Vis ze względu na zbyt niską zawartość węgla. Zmiany

w charakterze powierzchni tych nanomateriałów spowodowały co prawda wzrost ilości rodników $\cdot\text{OH}$ generowanych na ich powierzchni w stosunku do materiału wyjściowego i P25, ale efektywność usuwania fenolu i pośrednich produktów rozkładu oceniono jako niską (<30%).

6.4.3. Promieniowanie widzialne

Na rysunku 58 przedstawiono porównanie stopni adsorpcji, rozkładu oraz mineralizacji fenolu w obecności badanych fotokatalizatorów w wyniku naświetlania zawiesiny reakcyjnej promieniowaniem z zakresu widzialnego. Ze względu na wartość natężenia stosowanego promieniowania Vis (26 W/m^2) efektywność procesu usuwania fenolu była stosunkowo niska (do ok. 20% dla fotokatalizatora TiO_2/C -120/4-1but).



Rysunek 58. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) fenolu w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_f=10 \text{ mg/l}$, $V_f=500 \text{ ml}$, $t=24 \text{ h}$, promieniowanie widzialne

Dla nanomateriałów TiO_2/C wartość SR była o ok. 30% wyższa niż wartość SM. Należy jednak zauważyć, że każdy z badanych materiałów TiO_2/C wykazywał wyższą aktywność w stosunku do usuwanego zanieczyszczenia w porównaniu z materiałem wyjściowym i komercyjnym P25. Fotokatalizator w postaci P25 wykazywał znikomą aktywność w zakresie światła widzialnego ($\text{SR}=6,5\%$; $\text{SM}=4,4\%$), co potwierdza fakt, iż materiał ten aktywowany jest głównie promieniowaniem ultrafioletowym. Ograniczenie dostępności promieniowania UV znacznie ogranicza stosowanie P25 jako fotokatalizatora.

Zauważono również, że zarówno stopień adsorpcji, rozkładu i mineralizacji zależą od zawartości węgla w próbce fotokatalizatora. Nawet niewielka zawartość węgla wpływa

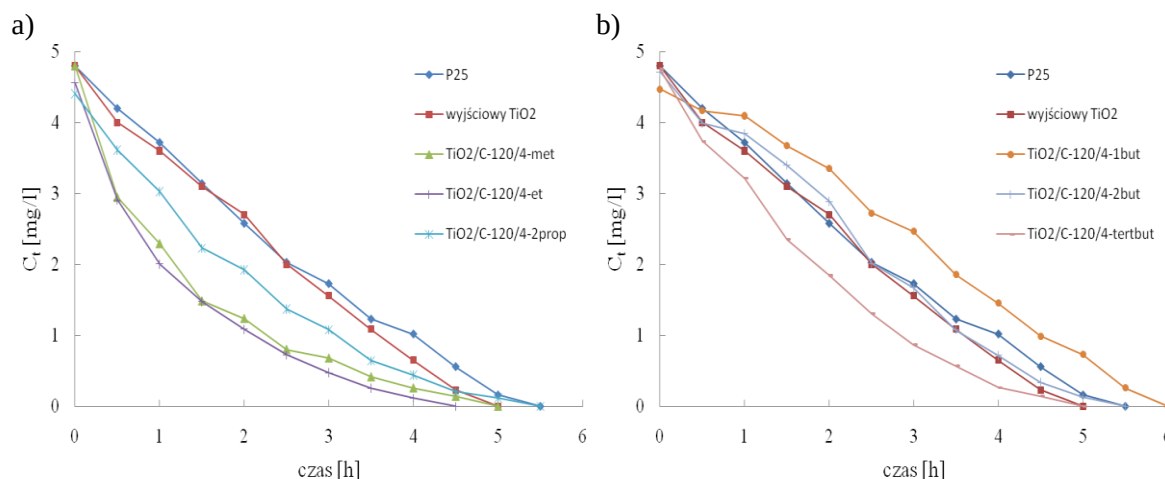
na zmiany charakteru powierzchni otrzymanych materiałów, co z kolei skutkuje podwyższeniem aktywności fotokatalitycznej w zakresie światła widzialnego. Wzrost fotoaktywności nanomateriałów wygrzewanych w atmosferze alkoholi butylowych związany był również z absorpcją promieniowania widzialnego i możliwością wzbudzenia fotokatalizatorów w tym zakresie. Wygenerowane luki elektronowe wchodząc w reakcję z grupami hydroksylowymi obecnymi w wodzie przyczyniały się do generowania większej ilości rodników $\cdot\text{OH}$ w stosunku do materiału wyjściowego. Szybkość reakcji rodnika $\cdot\text{OH}$ z cząsteczkami fenolu warunkuje możliwość napotkania takiej cząsteczki w pobliżu rodnika. Zakłada się również, że prawdopodobieństwo reakcji pomiędzy wygenerowanym rodnikiem a napotkaną molekułą jest bliskie jedności [230].

6.5. Fotokatalityczny rozkład barwnika tiazynowego w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C

Błękit metylenowy jest barwnikiem bardzo często wykorzystywanym jako zanieczyszczenie organiczne w procesach wyznaczania aktywności fotokatalitycznej TiO_2 . Ze względu na częstość stosowania MB jako związku modelowego barwnik ten wykorzystuje się w pracach nad standaryzacją wyznaczania aktywności fotokatalitycznej nanomateriałów otrzymywanych na bazie ditlenku tytanu.

6.5.1. Promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

Na rysunku 59 przedstawiono rozkład barwnika tiazynowego MB w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C w odniesieniu do wyjściowego TiO_2 i P25. Na podstawie wyznaczonych stopni adsorpcji (tabela 14) stwierdzono, że badana grupa fotokatalizatorów wykazuje słabe właściwości adsorpcyjne w stosunku do usuwanego barwnika. Błękit metylenowy należy do grupy barwników kationowych, które w wodzie ulegają dysocjacji z odczepieniem dodatniego jonu szkieletu organicznego i anionu Cl^- . Adsorpcja barwnika zależy w dużej mierze od rodzaju ładunku powierzchniowego fotokatalizatora. Barwnik kationowy będzie wykazywał bowiem wyższe powinowactwo w stosunku do powierzchni naładowanych ujemnie (fotokatalizatory modyfikowane metanolem, etanolem i 2-propanolem).

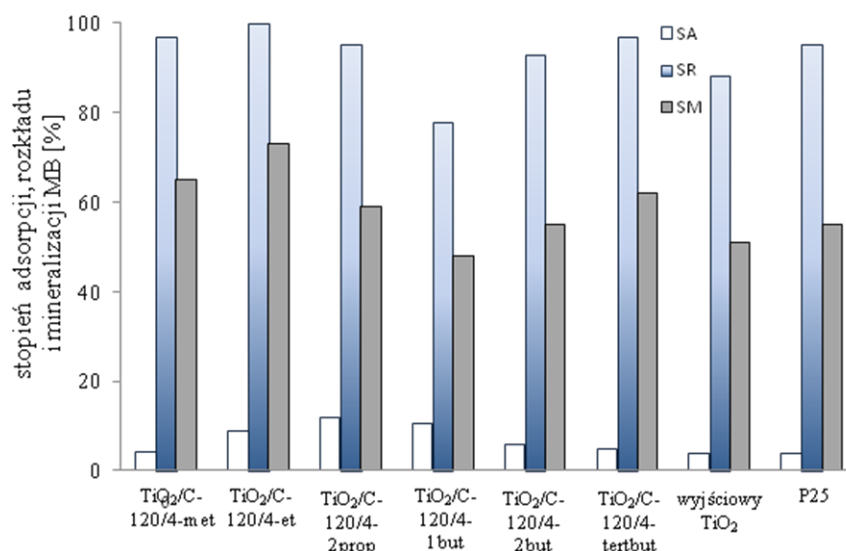


Rysunek 59. Uśrednione wyniki rozkładu MB w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów a) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ i b) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$. Warunki rozkładu: $C_{\text{MB}}=5$ mg/l, $V_{\text{MB}}=500$ ml, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

W grupie badanych fotokatalizatorów najwyższą aktywnością odznaczały się materiały z niewielką zawartością węgla w próbce, tj. $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$ i $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$, których powierzchnia była naładowana ujemnie. Fotokatalizatory otrzymane na drodze modyfikacji TiO_2 alkoholami butylowymi wykazywały niższą aktywność ze względu na przewagę ładunków dodatnich na powierzchni.

Czynnikiem, który warunkuje przebieg procesu rozkładu MB jest również ilość rodników hydroksylowych generowana na powierzchni półprzewodnika. Dla fotokatalizatorów o ujemnych wartościach potencjału ζ aktywność rosła wraz ze wzrostem liczby wytworzonych rodników. W przypadku proszków modyfikowanych alkoholami butylowymi stwierdzono wzrost aktywności w tej grupie wraz ze wzrostem ilości generowanych rodników, ale przewaga ładunków dodatnich na ich powierzchni przyczyniła się do obniżenia aktywności w porównaniu z materiałami wygrzewanymi w atmosferze metanolu, etanolu i 2-propanolu.

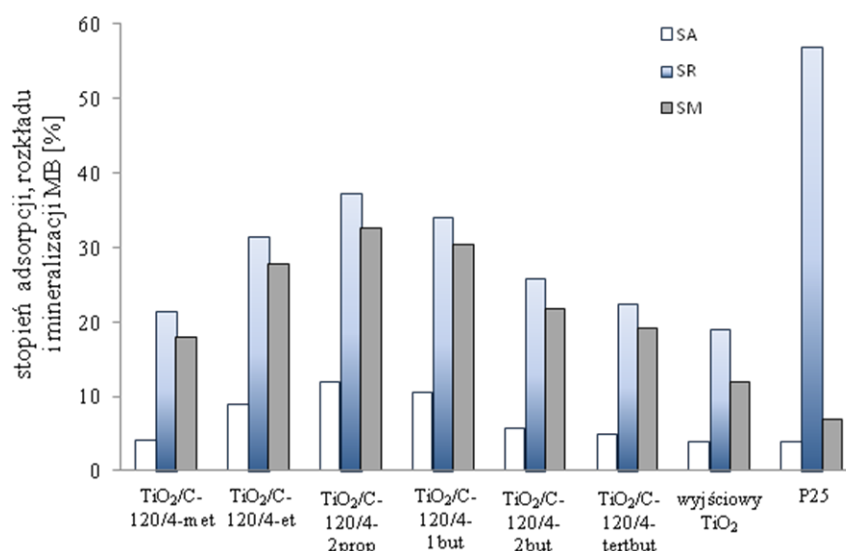
Na rysunku 60 zestawiono wartości stopnia adsorpcji, mineralizacji i rozkładu MB, które wyznaczono w odniesieniu do fotokatalizatora o najwyższej aktywności ($\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$). Rozkład samego barwnika jest procesem dużo szybszym w porównaniu z rozkładem MB wraz z jego produktami pośrednimi. Niższa wartość SM potwierdza obecność przejściowych produktów rozkładu barwnika. Należy zaznaczyć, że przejściowe produkty rozkładu związków organicznych są często dużo bardziej toksyczne niż sam związek, a więc właściwa ocena aktywności stosowanych fotokatalizatorów powinna opierać się o analizę stopnia mineralizacji wszystkich substancji zawartych w zawiesinie reakcyjnej.



Rysunek 60. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) MB w obecności P25, wyjściowego TiO₂ oraz fotokatalizatorów TiO₂/C. Warunki rozkładu: C_{MB}=5 mg/l, V_{MB}= 500 ml, t=4,5 h, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

6.5.2. Sztuczne światło słoneczne

Na rysunku 61 przedstawiono rozkład błękitu metylenowego w obecności fotokatalizatorów TiO₂/C pod wpływem naświetlania zawiesiny reakcyjnej sztucznym światłem słonecznym.



Rysunek 61. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) MB w obecności P25, wyjściowego TiO₂ oraz fotokatalizatorów TiO₂/C. Warunki rozkładu: C_{MB}=5 mg/l, V_{MB}= 500 ml, t=24 h, sztuczne światło słoneczne

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zarówno stopień rozkładu błękitu metylenowego, jak i stopień mineralizacji barwnika oraz przejściowych produktów

jego rozkładu zależą od stopnia adsorpcji barwnika na powierzchni modyfikowanego TiO_2 . Każdy z badanych proszków wykazywał wyższą efektywność degradacji MB w porównaniu z wyjściowym TiO_2 . Stwierdzono także, że dla wszystkich modyfikowanych fotokatalizatorów wartość SM jest tylko nieco niższa niż stopień rozkładu. Stosowanie sztucznego światła słonecznego jako źródła promieniowania przyczyniło się co prawda do spadku ilości rodników hydroksylowych formowanych na powierzchni badanych proszków (rysunek 48), ale ilość ta była na tyle duża, aby rozkład MB oraz mineralizacja barwnika i produktów przejściowych zachodziły niemalże z tą samą wydajnością. Jest to bardzo istotne z punktu widzenia właściwej oceny efektywności badanych materiałów.

Komercyjny ditlenek tytanu w postaci P25 wykazywał najwyższą efektywność w kierunku usuwania błękitu metylenowego. Zaobserwowano jednak, że po 24 h ekspozycji zawiesiny na działanie promieniowania UV-Vis powierzchnia tego fotokatalizatora ma dużo intensywniejszą barwę niż po 1 h adsorpcji. Wynika z tego, że proces adsorpcji barwnika na powierzchni P25 zachodził również podczas rozkładu MB. Dodatkowo wydłużono czas adsorpcji barwnika do 24 h, a wyniki przeprowadzonych badań, na podstawie których potwierdzono słuszność wcześniejszych założeń, zestawiono w tabeli 18. Po 24 h stopień adsorpcji barwnika wzrósł do 18%, co wpływa na znaczne zawyżenie wartości stopnia rozkładu MB. Na tego rodzaju zjawisko wskazywać może również wartość stopnia mineralizacji, który jest stosunkowo niski w porównaniu z wartością SM wyznaczoną dla pozostałych materiałów. Na powierzchni fotokatalizatora zachodzi adsorpcja barwnika, natomiast przejściowe produkty rozkładu pozostają w roztworze. Zbyt niska zawartość ogólnego węgla organicznego w roztworze poreakcyjnym oznacza występowanie adsorpcji, która jest procesem konkurencyjnym do procesu rozkładu. Na rysunku 62 przedstawiono zdjęcia ilustrujące proces adsorpcji barwnika na powierzchni P25.

Tabela 18. Adsorpcja błękitu metylenowego MB na powierzchni materiału referencyjnego P25

Czas adsorpcji [h]	C_0 [mg/l]	C_0 [%]	C_t [mg/l]	C_t [%]	C_{ads} [%]
1	5,0	100	4,8	96	4
24	5,0	100	4,1	82	18

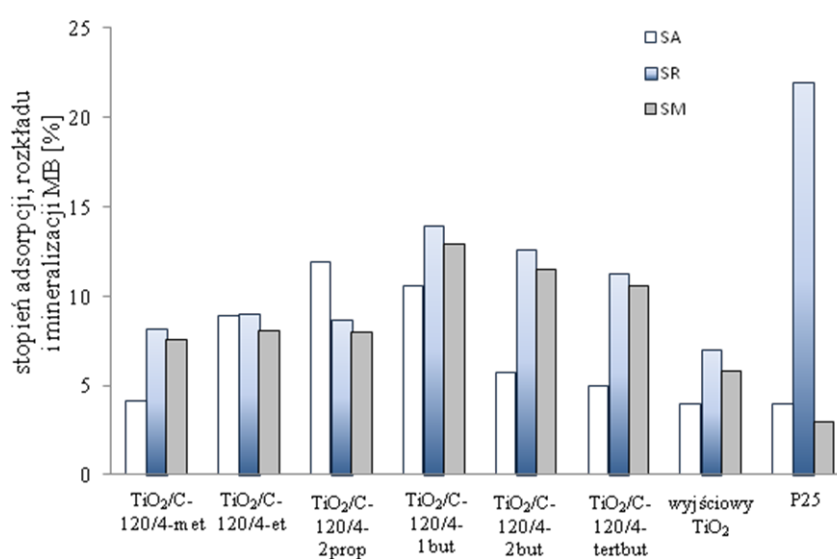


Rysunek 62. Adsorpcja MB na powierzchni P25. Warunki procesu: $C_{MB}=5$ mg/l, $V_{MB}= 500$ ml, $t_1=1$ h, $t_2=24$ h

Należy również zaznaczyć, że powierzchnia modyfikowanych fotokatalizatorów po 24 h naświetlania sztucznym światłem słonecznym miała tylko delikatnie niebieskawe zabarwienie, co może wskazywać, że proces rozkładu barwnika zachodził zarówno w roztworze jak i na powierzchni fotokatalizatorów TiO_2/C .

6.5.3. Promieniowanie widzialne

Aktywność fotokatalityczna badanych materiałów TiO_2/C wyznaczona została również w oparciu o rozkład MB pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego (rysunek 63). Aktywność materiałów modyfikowanych węglem była wyższa w porównaniu z wyjściowym TiO_2 , ale generalnie wydajność procesu usuwania barwnika pod wpływem promieniowania z zakresu Vis była niska ze względu na niskie natężenie promieniowania emitowanego przez źródło (rysunek 31).



Rysunek 63. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) MB w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_{MB}=5$ mg/l, $V_{MB}= 500$ ml, promieniowanie widzialne

Przy tak niskiej energii nie jest praktycznie możliwe bezpośrednie wzbudzenie fotokatalizatora, który charakteryzuje się ograniczoną zdolnością do absorpcji promieniowania widzialnego (materiały $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$ i $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$). Istnieje natomiast możliwość wzbudzenia barwnika zaadsorbowanego na powierzchni półprzewodnika w wyniku przeniesienia elektronu barwnika do pasma przewodnictwa katalizatora z jednoczesnym wytworzeniem kationorodnika $\text{B}^{+\bullet}$. Kationorodnik ten może ulegać dalszym reakcjom, w wyniku których następowała będzie pełna mineralizacja rozkładanego barwnika. Wyższa aktywność fotokatalityczna nanomateriałów modyfikowanych za pomocą alkoholi butylowych wynikała ze zdolności tych fotokatalizatorów do absorpcji promieniowania widzialnego (rysunek 44). W tym przypadku degradacja barwnika zachodziła nie tylko na skutek fotosensybilizowanego utleniania, ale również typowej fotokatalizy prowadzonej w obecności półprzewodników modyfikowanych węglem.

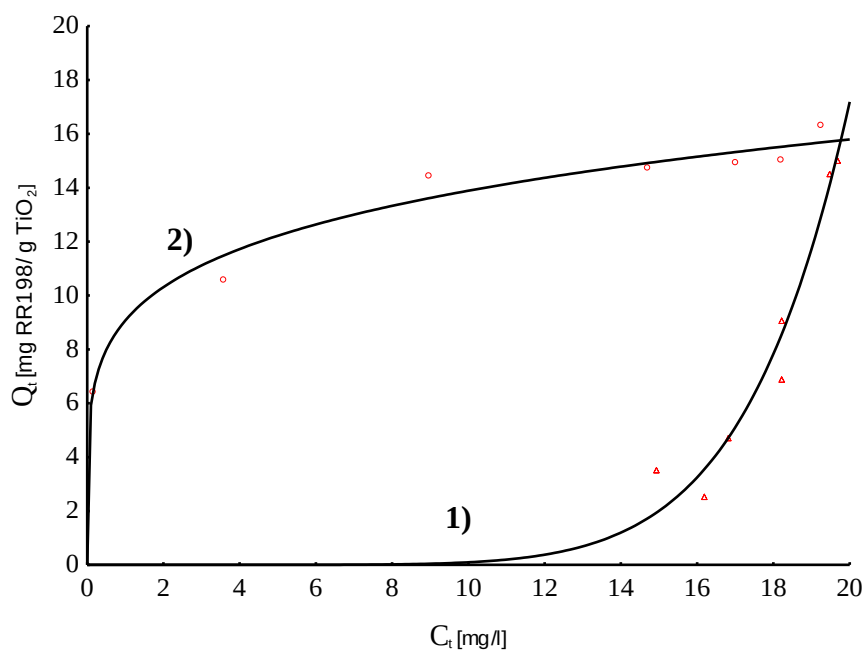
Stwierdzono również, że stopień rozkładu MB w obecności P25 znacznie przewyższał stopień mineralizacji, tak jak to miało miejsce kiedy zawieszinę reakcyjną poddano naświetlaniu sztucznym światłem słonecznym. Podczas procesu degradacji barwnika zachodziła jednocześnie jego adsorpcja na powierzchni materiału referencyjnego.

6.6. Właściwości adsorpcyjne fotokatalizatorów TiO_2/C

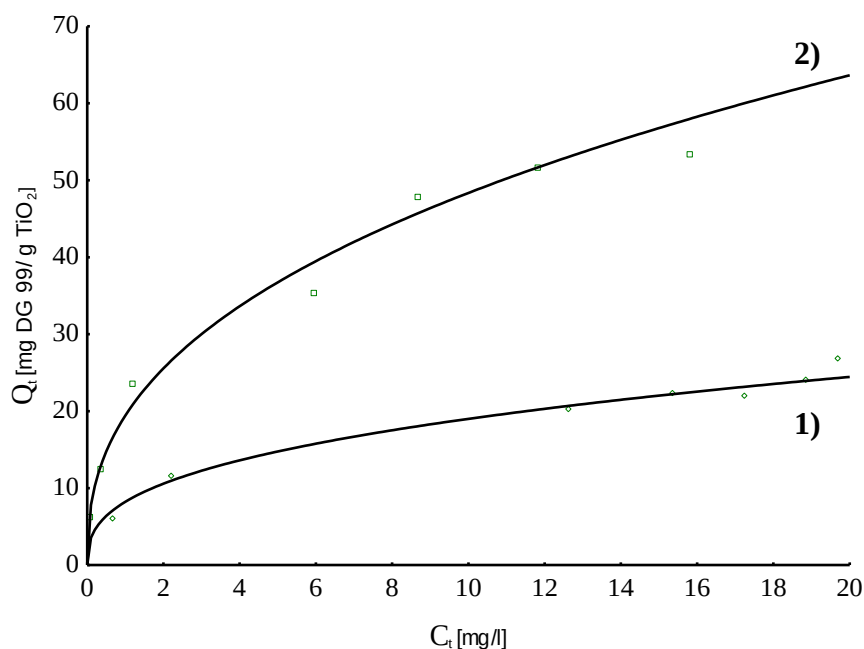
Proces adsorpcji zanieczyszczeń w postaci gazów lub cieczy na powierzchni materiałów charakteryzujących się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi znalazł zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki. Na skutek działania sił przyciągania następuje zagęszczenie substancji adsorbowanej (adsorbatu) na powierzchni ciała stałego (adsorbentu). Ogólnie rzecz ujmując, adsorpcja jest zjawiskiem zmian stężenia substancji na powierzchni graniczących ze sobą faz [231]. Przyjmuje się, że proces adsorpcji zachodzi do momentu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej pomiędzy adsorbentem a adsorbatem. Prowadząc proces adsorpcyjnego usuwania danej substancji z roztworu następuje koncentracja tej substancji na powierzchni adsorbentu w postaci ciała stałego.

Na rysunkach 64 i 65 przedstawiono wykreślone izotermy adsorpcji dla TiO_2 wyjściowego i komercyjnego P25. Izotermy te ilustrują proces adsorpcji barwników azowych Czerwieni Reaktywnej RR 198 i Zieleni Bezpośredniej DG 99 na powierzchni

zastosowanych adsorbentów. W tabeli 19 zestawiono wartości stałych k_F i n , które wyznaczono na podstawie równań wykreślonych krzywych.



Rysunek 64. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 i 2) P25 w oparciu o adsorpcję barwnika RR 198. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20$ mg/l, $V_{\text{RR198}}=250$ ml, $t=30^\circ\text{C}$



Rysunek 65. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 i 2) P25 w oparciu o adsorpcję barwnika DG 99. Warunki rozkładu: $C_{\text{DG99}}=20$ mg/l, $V_{\text{DG99}}=250$ ml, $t=30^\circ\text{C}$

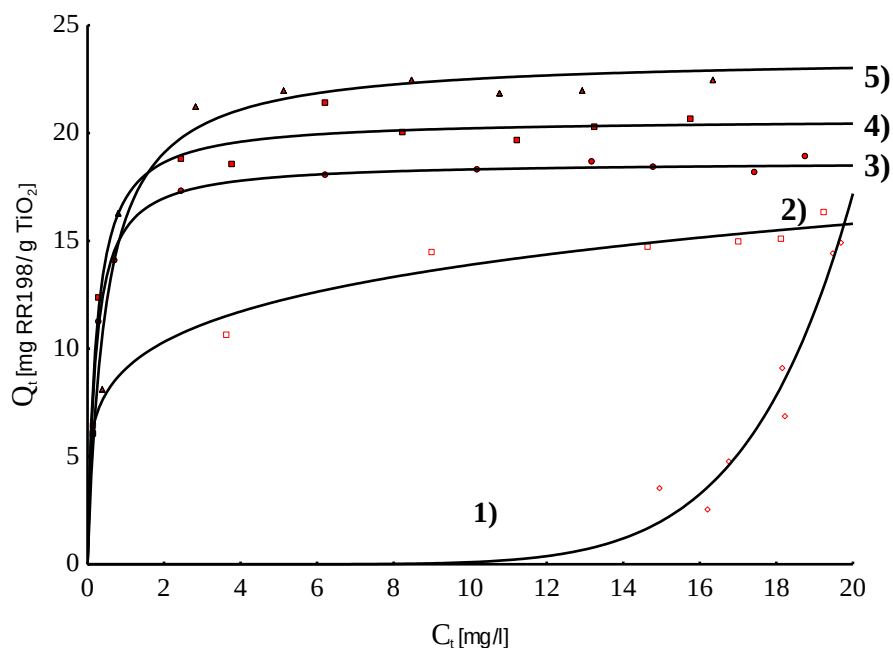
Tabela 19. Wartość stałych wyznaczonych dla równania izotermy Freundlicha dla TiO_2 wyjściowego i referencyjnego P25 wykreślonych w oparciu o adsorpcję barwników RR 198 i DG 99

Nazwa fotokatalizatora/ nazwa barwnika azowego		stała z równania izotermy Freundlicha		R^2
		k_F [mg/g]	n	
wyjściowy TiO_2	RR 198	0	7,46	0,98
	DG99	8,22	0,36	0,97
P25	RR 198	9,07	0,19	0,99
	DG 99	19,41	0,40	0,98

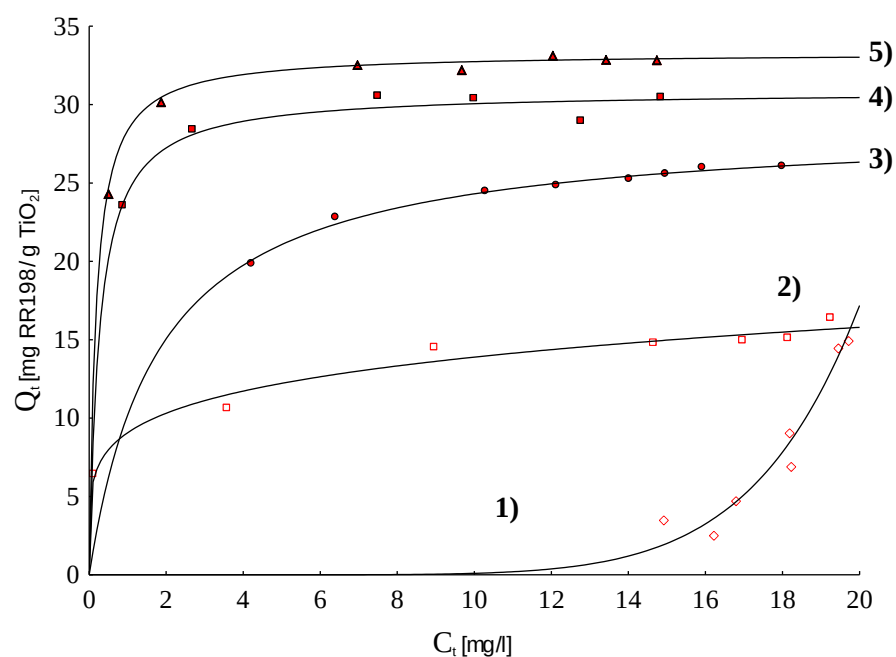
Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha najlepiej opisują przypadek adsorpcji fizycznej, gdzie pomiędzy adsorbentem a adsorbatem występują słabe oddziaływania zwane siłami van der Waalsa [232]. Zjawisko adsorpcji fizycznej charakteryzuje się występowaniem więcej niż jednej warstwy cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni adsorbentu, przy czym w pierwszej kolejności wysyceniu ulegają centra aktywne, które charakteryzują się najwyższą energią adsorpcji, a następnie obsadzone są centra o coraz mniejszej energii. Należy również dodać, że podczas adsorpcji fizycznej na miejsce równoczesne oddziaływanie różnych typów miejsc aktywnych, które zróżnicowane są pod względem ilości oraz entalpii swobodnej [233]. Stopień zróżnicowania entalpii swobodnych związanych z adsorpcją z roztworu wpływa na kształt uzyskanej izotermy, który z kolei wskazuje na podatność adsorbentu do wiązania się z adsorbatem. W przypadku adsorpcji z roztworu, otrzymanie wypukłej izotermy adsorpcji świadczy o słabym, ale skutecznym wiązaniu zanieczyszczeń na powierzchni adsorbentu, natomiast wklęsły kształt izotermy adsorpcji określa efekty adsorpcji jako niewystarczające. Ten przypadek został przedstawiony na rysunku 64, kiedy na powierzchni wyjściowego TiO_2 adsorbowano barwnik RR 198. Na podstawie danych z tabeli 19 wyznaczonych dla tego materiału wynika, że wykładnik potęgowy n z równania izotermy Freundlicha, który jest wskaźnikiem zróżnicowania entalpii swobodnych, przyjmuje wartość większą od 1 ($n > 1$), co po pierwsze określa wklęsły rosnący przebieg wykreślonej izotermy, a po drugie oznacza, że większa ilość cząsteczek zanieczyszczenia na powierzchni adsorbentu zwiększa entalpię swobodną, potęgując dalszą adsorpcję. W pozostałych przypadkach wartość stałej n jest mniejsza od 1 ($n < 1$), co wskazuje na wypukły kształt izotermy i oznacza, że cząsteczki usuwanego zanieczyszczenia są wiązane

z centrami aktywnymi o coraz mniejszej entalpii swobodnej. Porównując właściwości adsorpcyjne badanych materiałów (TiO_2 i P25) stwierdzić należy, że fotokatalizator w postaci P25, mimo mniejszej powierzchni właściwej ($55 \text{ m}^2/\text{g}$), jest lepszym adsorbentem w stosunku do usuwanych w procesie adsorpcji barwników azowych niż wyjściowy TiO_2 o powierzchni właściwej $222 \text{ m}^2/\text{g}$.

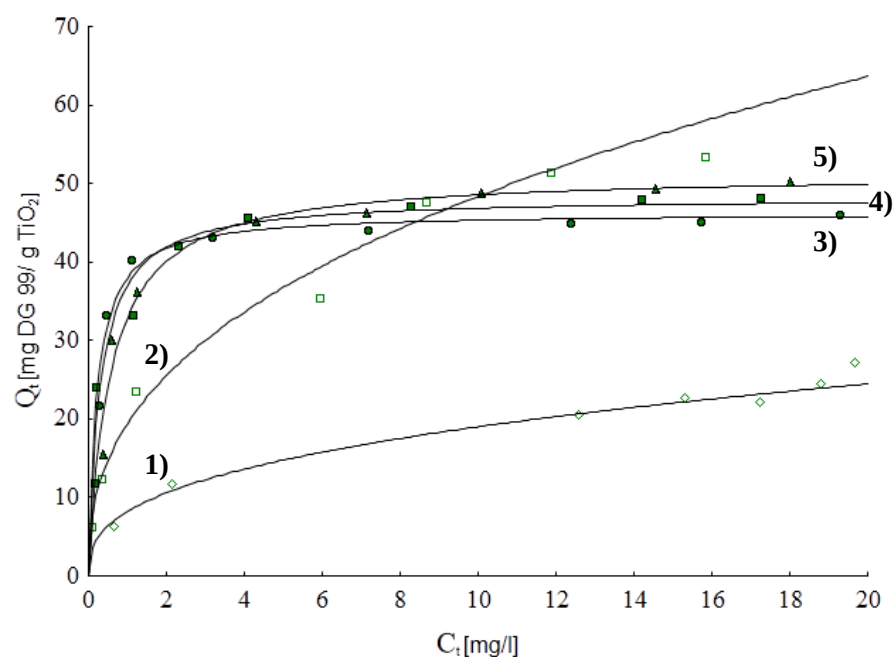
Dla fotokatalizatorów otrzymanych na bazie TiO_2 modyfikowanych węglem adsorpcja wybranych barwników azowych przebiega według założeń teorii Langmuira, która dobrze opisuje przypadki chemisorpcji. Teoria ta zakłada istnienie określonej ilości centrów aktywnych na powierzchni badanego adsorbentu, a każde centrum aktywne zdolne jest to zaadsorbowania jednej cząsteczki adsorbentu, co sprzyja utworzeniu pojedynczej warstwy adsorpcyjnej, tzw. monowarstwy. Monowarstwa ta izoluje działanie sił adsorpcyjnych, co uniemożliwia powstawanie następnych warstw [234]. Na rysunkach 66 i 67 przedstawiono izotermę adsorpcji według modelu Langmuira opisujące proces adsorpcji barwnika RR 198 na powierzchni fotokatalizatorów TiO_2/C . Na rysunkach 68 i 69 przedstawiono z kolei proces adsorpcji barwnika DG 99 z wykorzystaniem wspomnianej grupy materiałów. W tabeli 20 zestawiono wartości stałych wyznaczonych na podstawie równań izoterm Langmuira.



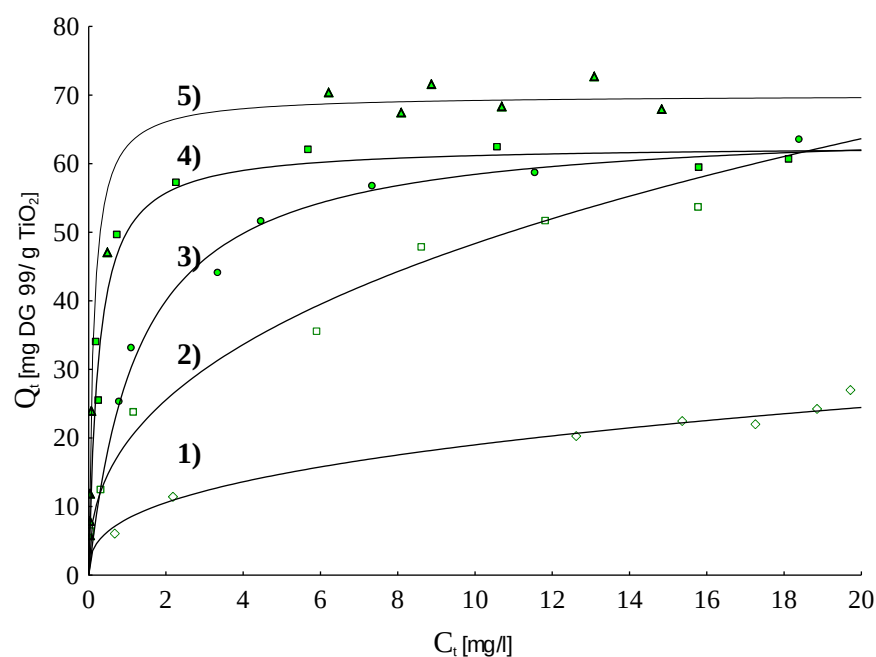
Rysunek 66. Izotermę adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 ; 2) P25; oraz według modelu Langmuira dla: 3) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$; 4) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$; 5) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ w oparciu o adsorpcję barwnika RR 198. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20 \text{ mg/l}$, $V_{\text{RR198}}=250 \text{ ml}$, $t=30^\circ\text{C}$



Rysunek 67. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 ; 2) P25; oraz według modelu Langmuira dla: 3) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$; 4) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$; 5) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$ w oparciu o adsorpcję barwnika RR 198. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20$ mg/l, $V_{\text{RR198}}=250$ ml, $t=30^\circ\text{C}$



Rysunek 68. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 ; 2) P25; oraz według modelu Langmuira dla: 3) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$; 4) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$; 5) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ w oparciu o adsorpcję barwnika DG 99. Warunki rozkładu: $C_{\text{DG99}}=20$ mg/l, $V_{\text{DG99}}=250$ ml, $t=30^\circ\text{C}$



Rysunek 69. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 ; 2) P25; oraz według modelu Langmuira dla: 3) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$; 4) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$; 5) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$ w oparciu o adsorpcję barwnika DG 99. Warunki rozkładu: $C_{\text{DG99}}=20 \text{ mg/l}$, $V_{\text{DG99}}=250 \text{ ml}$, $t=30^\circ\text{C}$

Tabela 20. Wartość stałych wyznaczonych dla równania izotermy Langmuira dla fotokatalizatorów TiO_2/C wykreślonych w oparciu o adsorpcję barwników RR 198 i DG 99

Nazwa barwnika	Nazwa fotokatalizatora	stała z równania izotermy Langmuira		R^2
		$q_m [\text{mg/g}]$	$k_L [\text{dm}^3/\text{g}]$	
RR 198	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$	18,68	5,00	0,98
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$	20,66	4,61	0,97
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$	23,56	2,13	0,94
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$	33,31	5,71	0,99
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$	30,85	3,77	0,93
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$	28,72	0,55	0,96
DG 99	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$	46,30	4,58	0,96
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$	48,26	3,30	0,93
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$	51,27	1,79	0,97
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$	70,04	8,39	0,95
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$	66,04	0,77	0,93
	$\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$	62,70	3,99	0,98

W grupie fotokatalizatorów modyfikowanych alkoholami butylowymi najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi odznaczał się materiał $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$ z najwyższą zawartością węgla w próbce. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że pojemność adsorpcyjna materiałów TiO_2/C modyfikowanych w atmosferze alkoholu butylowych uwarunkowana była zawartością węgla, a co za tym idzie, rzędowością i długością łańcucha węglowego zastosowanych prekursorów węglowych. Im prostsza budowa łańcucha węglowego alkoholu butylowego tym więcej węgla w próbce badanego materiału i tym lepsze właściwości adsorpcyjne. Należy również zauważyć, że badane fotokatalizatory wykazywały dużo lepsze zdolności adsorpcyjne w stosunku do barwnika DG 99 niż do RR 198, co wynika z właściwości usuwanych barwników. Barwnik DG 99 należy do grupy barwników bezpośrednich, wykazujących się bardzo dobrymi właściwościami barwiącymi. W procesie osadzania na powierzchni materiału nie jest konieczne stosowanie dodatkowych zapraw usprawniających ten proces. Barwniki te charakteryzuje dodatkowo planarna (płaska) budowa, co wpływa na dużo lepsze możliwości osadzania się na powierzchni stosowanego adsorbentu [235]. Częsteczka barwnika DG 99 wykazuje budowę symetryczną, co również wpływa na lepszą adsorpcję w porównaniu z barwnikami reaktywnymi. Skuteczniejsza adsorpcja barwnika bezpośredniego wywołana jest również obecnością grup hydroksylowych na powierzchni fotokatalizatorów TiO_2/C , co sprzyja wiązaniu się cząsteczek barwnika z powierzchnią TiO_2 za pomocą wiązań wodorowych i działaniu sił van der Waalsa. W przypadku barwników reaktywnych (np. RR 198) wiązanie z powierzchnią fotokatalizatora odbywa się w wyniku wytworzenia trwałego wiązania poprzez uwspólnienie pary elektronów, w wyniku czego powstaje dwukleszczowy kompleks [235]. Tak więc barwnik bezpośredni w postaci DG 99 osadza się na powierzchni fotokatalizatorów otrzymanych na bazie TiO_2 wskutek procesów fizykochemicznych (adsorpcja i dyfuzja), natomiast barwnik reaktywny (RR 198)- w wyniku reakcji chemicznej.

Modyfikacja ditlenku tytanu węglem doprowadziła do zmian w charakterze powierzchni badanych fotokatalizatorów. W przypadku wyjściowego TiO_2 na powierzchni fotokatalizatora stwierdzono występowanie różnego typu centrów aktywnych. Obecność węgla powierzchniowo związanego z TiO_2 przyczyniła się do wysycenia części centrów aktywnych węglem, w wyniku czego na powierzchni materiałów modyfikowanych stwierdzono występowanie głównie jednego rodzaju centrów.

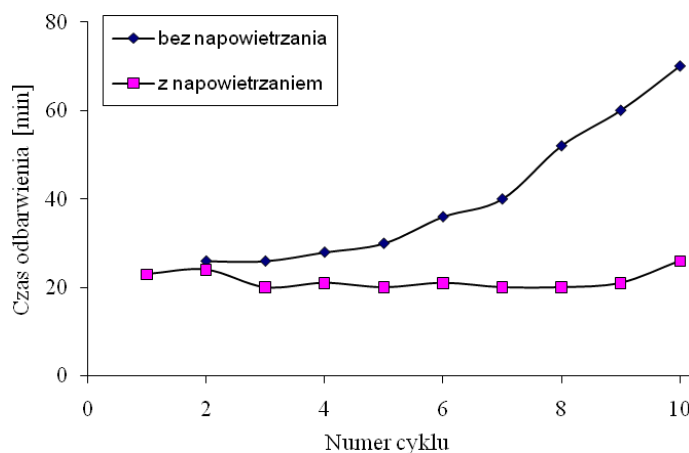
Na podstawie wartości pojemności adsorpcyjnej monowarstwy q_m wyznaczonej dla fotokatalizatorów modyfikowanych alkoholami metylowym, etylowym i 2-propylowym

stwierdzić można, że zawartość węgla resztkowego w tych próbkach nieznacznie wpłynęła na polepszenie właściwości adsorpcyjnych badanych materiałów. Co prawda zmianie uległ charakter ich powierzchni, ale znikoma zawartość węgla w próbkach ograniczyła adsorpcję barwników.

Istotnym czynnikiem warunkującym przebieg procesu adsorpcji jest wartość pH zawiesiny reakcyjnej. W zależności od wartości potencjału elektrokinetycznego badanych materiałów w danym zakresie pH powierzchnia fotokatalizatora może być naładowana dodatnio lub ujemnie. W niskich zakresach pH ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) powierzchnia TiO_2 jest naładowana dodatnio, podczas gdy w wysokich zakresach pH ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) powierzchnia ta naładowana jest ujemnie. Na podstawie analizy wartości potencjału zeta wyznaczonego dla badanych proszków (tabela 17) stwierdzono, że zastosowanie alkoholi butylowych jako źródeł węgla wpłynęło na znaczne polepszenie właściwości adsorpcyjnych usuwanych barwników azowych ze względu na przewagę dodatnich ładunków na powierzchni fotokatalizatorów, gdyż ta grupa barwników jako barwniki anionowe wykazują wyższe powinowactwo właśnie do tego typu powierzchni. Niewielkie różnice w wartościach pojemności adsorpcyjnych wyznaczonych dla fotokatalizatorów TiO_2/C -120/4-met, TiO_2/C -120/4-et i TiO_2/C -120/4-2prop wynikały ze znikomych zmian w charakterze powierzchni tych materiałów. Stwierdzono jednak, że wpływ nawet niewielkiej zawartości węgla obecnego na powierzchni tych materiałów na ich właściwości adsorpcyjne był na tyle duży, że możliwe już było zaobserwowanie zjawiska chemisorpcji barwników.

6.7. Żywotność materiałów TiO_2/C

Wyznaczenie żywotności materiałów otrzymanych na bazie TiO_2 , które miałyby znaleźć zastosowanie w procesach usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków, jest etapem niezwykle ważnym, zwłaszcza z ekonomicznego punktu widzenia. Na rysunkach 70, 72 i 74 przedstawiono wyniki badań nad określeniem czasu życia nanokrystalicznych materiałów TiO_2/C , wyjściowego TiO_2 i materiału referencyjnego w postaci komercyjnego P25. Proces prowadzono również w warunkach dodatkowego napowietrzania w celu określenia wpływu wyższej zawartości tlenu na wydajność prowadzenia procesu rozkładu barwnika azowego RR 198.

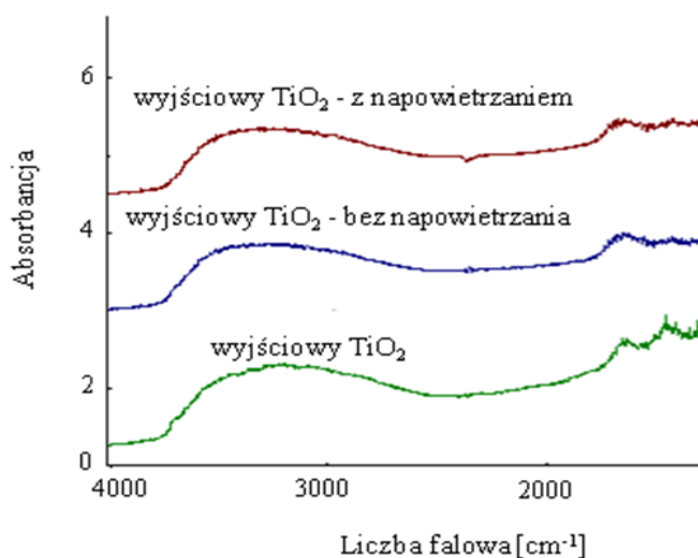


Rysunek 70. Żywotność wyjściowego fotokatalizatora TiO_2 z i bez dodatkowego napowietrzania. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=10 \text{ mg/l}$, $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_{\text{RR198}}=500 \text{ ml}$, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

Prowadzenie procesu rozkładu barwnika RR 198 bez zastosowania dodatkowego napowietrzania skutkowało spadkiem wydajności procesu degradacji. Zjawisko to było bezpośrednio związane z obecnością przejściowych związków powstających podczas rozkładu barwnika. Degradacja przejściowych produktów rozkładu RR 198 stanowiła proces konkurencyjny w stosunku do procesu usuwania samego barwnika. Zauważono jednak, że po 10 cyklu rozkładu stopień mineralizacji barwnika i jego produktów pośrednich był nieznacznie wyższy w przypadku prowadzenia procesu bez dodatkowego napowietrzania i wynosił 66,6%, podczas gdy stopień mineralizacji dla procesu z dodatkowym napowietrzaniem wyniósł 62,1%. Wprowadzony do zawiesiny reakcyjnej tlen przyczynia się do skuteczniejszego rozkładu barwnika, skracając czas dekoloryzacji zawiesiny i powierzchni katalizatora. Należy wziąć jednak pod uwagę fakt, iż zanieczyszczenie wody stanowią również przejściowe produkty rozkładu RR 198. Analizując z kolei całkowity czas, który potrzebny był na usunięcie zastosowanego zanieczyszczenia, tj. czas po 10 cyklu prowadzenia procesu rozkładu RR 198 (411 minut dla procesu bez napowietrzania i 216 minut dla procesu z dodatkowym napowietrzaniem) stwierdzić należy, że obecność dodatkowego tlenu w zawieszynie reakcyjnej spowodowała obniżenie czasu rozkładu barwnika praktycznie o połowę, przy niewiele niższym stopniu mineralizacji barwnika i pośrednich produktów jego rozkładu. Pełna mineralizacja barwnika i produktów przejściowych zaszłaby zatem o wiele szybciej w układzie, w którym zastosowano dodatkowe napowietrzanie. Tlen, który adsorbuje się na powierzchni fotokatalizatora jest nie tylko akceptorem elektronów, co zapobiega

rekombinacji par elektron – luka elektronowa, ale bierze również udział w późniejszych reakcjach fotoutleniania zanieczyszczeń [29,30].

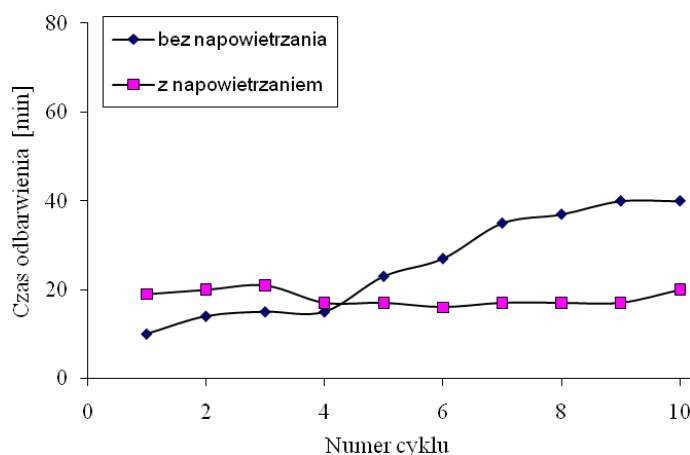
Na rysunku 71 przedstawiono widma FTIR/DRS wykonane dla wyjściowego TiO_2 , materiału po 10 cyklu usuwania barwnika bez stosowania i z zastosowaniem dodatkowego napowietrzania. Jak wynika z poniższego rysunku, po 10 cyklach rozkładu barwnika RR 198 w obecności fotokatalizatora TiO_2 zaobserwować można nieznaczne obniżenie intensywności pasm pochodzących od grup hydroksylowych i zaadsorbowanej wody w zakresie $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Powierzchnia wyjściowego TiO_2 ulega więc dehydroksylacji.



Rysunek 71. Widmo FTIR/DRS wyjściowego TiO_2 oraz TiO_2 po 10 cyklu usuwania RR 198 bez napowietrzania i TiO_2 po 10 cyklu usuwania RR 198 z napowietrzaniem

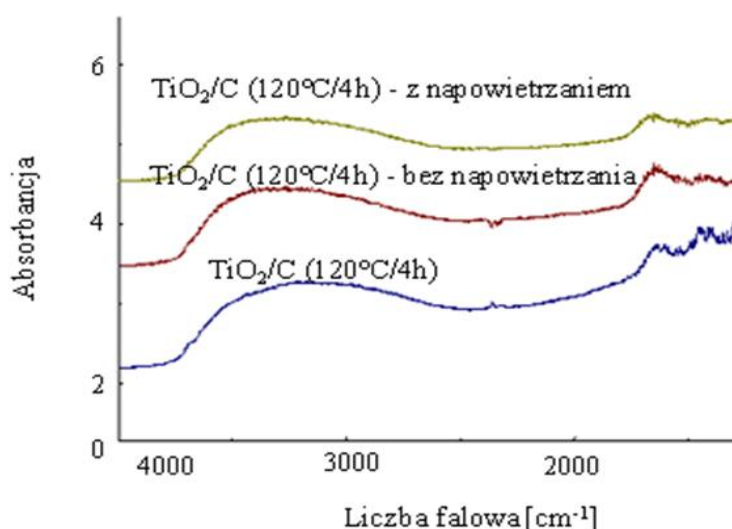
Na podstawie badań nad żywotnością fotokatalizatora TiO_2/C stwierdzono, że modyfikacja prowadzona w temperaturze 120°C przez 4 h w warunkach podwyższonego ciśnienia wpłynęła na redukcję czasu rozkładu barwnika RR 198 (rysunek 72). Prowadzenie procesu w warunkach dodatkowego napowietrzania przyczyniło się do ustabilizowania czasu rozkładu RR 198, a co za tym idzie, wzrostu wydajności procesu fotokatalitycznego utleniania barwnika i obecnych w zawiesinie reakcyjnej produktów przejściowych. Stopień mineralizacji wyznaczony dla procesu bez i z zastosowaniem dodatkowego napowietrzania po 10 cyklu badań wyniósł odpowiednio 71,8% i 63,7%. Tak jak w poprzednim przypadku, w celu określenia wydajności procesu należy więc pod uwagę całkowity czas dekoloryzacji po 10 cyklu (256 min dla procesu bez napowietrzania i 181 min dla procesu z dodatkowym napowietrzaniem). Zauważono, że różnica między całkowitym czasem rozkładu barwnika w warunkach bez i z użyciem napowietrzania jest

dużo mniejsza niż w przypadku materiału wyjściowego. Świadczyć to może o stabilizacji aktywności fotokatalitycznej nowych fotokatalizatorów TiO_2/C .



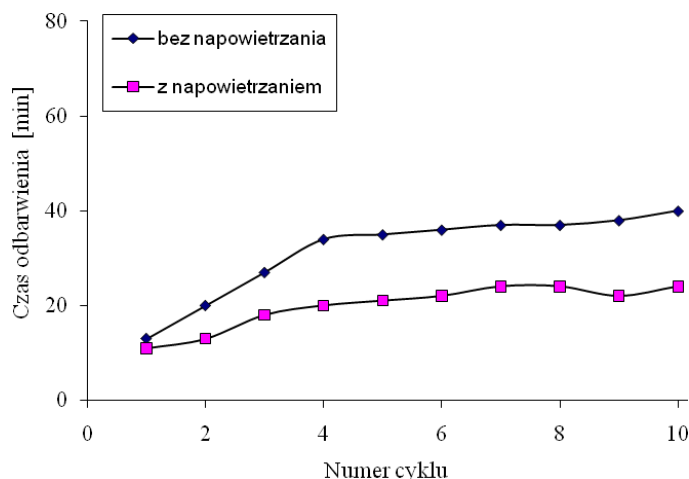
Rysunek 72. Żywotność fotokatalizatora TiO_2/C -120/4-et z i bez dodatkowego napowietrzania. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=10 \text{ mg/l}$, $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_{\text{RR198}}=500 \text{ ml}$, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

Na podstawie analizy widm FTIR/DRS (rysunek 73) wyznaczonych dla materiału TiO_2/C -120/4-et stwierdzono, że podobnie jak w przypadku materiału wyjściowego, na powierzchni badanego fotokatalizatora nie obserwuje się pasm pochodzących od depozytów węglowych, powstałych w wyniku rozkładu barwnika. Spowodowane jest to obecnością fazy anatazowej w badanej próbce. Niewielkiej redukcji ulegają grupy hydroksylowe w zakresie $3300\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$. Oznaczać może to, że fotokatalizator TiO_2/C charakteryzuje się długim czasem życia i odpornością powierzchni na zatrucia.



Rysunek 73. Widmo FTIR/DRS fotokatalizatora TiO_2/C -120/4-et oraz TiO_2/C -120/4-et po 10 cyklu usuwania RR 198 bez napowietrzania i z napowietrzaniem

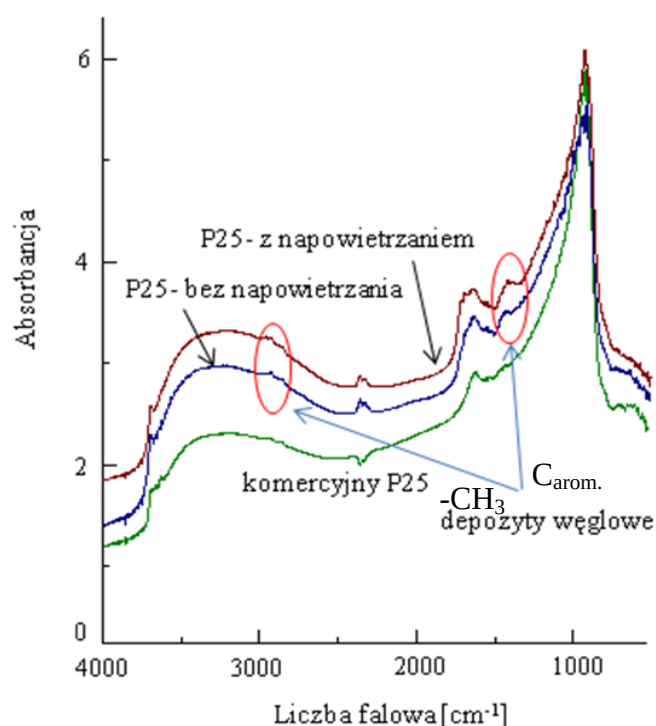
Badania nad wyznaczeniem żywotności przeprowadzone zostały również dla materiału referencyjnego w postaci komercyjnie dostępnego ditlenku tytanu P25 (rysunek 74). Stopień mineralizacji rozkładanych zanieczyszczeń po 10 cyklu wyniósł 74% i 68,7% odpowiednio dla procesu prowadzonego bez i z dodatkowym napowietrzaniem.



Rysunek 74. Żywotność komercyjnego P25 z i bez dodatkowego napowietrzania. Warunki rozkładu: $C_{RR198}=10$ mg/l, $C_{kat.}=0,2$ g/l, $V_{RR198}=500$ ml, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV

Całkowity czas usunięcia barwnika wynosił w pierwszym przypadku 321 minut, zaś w wyniku wprowadzenia do mieszaniny reakcyjnej dodatkowych ilości tlenu czas rozkładu RR 198 uległ skróceniu do 177 min. Nie można powiedzieć, że efektywność prowadzenia utleniania barwnika i produktów pośrednich wzrasta wraz z zastosowaniem dodatkowego napowietrzania. Ze względu na skład fazowy P25 (80% anatazu i 20% rutylu) rola tlenu jest dużo bardziej skomplikowana niż w przypadku fotokatalizatorów o strukturze anatazu. Serpone i in. [236] stwierdzili, że w P25 zachodzi prawdopodobnie fazowy transfer elektronów pomiędzy anatazem i rutylem, co warunkuje efektywność prowadzenia procesu fotoutleniania zanieczyszczeń organicznych. Obecność rutylu wiąże się również z występowaniem na powierzchni P25 defektów węglowych, co zostało potwierdzone pojawieniem się nowych pasm w zakresie liczby falowej $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, odpowiadających wibracjom pierścienia aromatycznego [237] oraz $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ charakterystycznych dla asymetrycznych drgań rozciągających grupy metylowej $-\text{CH}_3$ (rysunek 75). W zakresie $1630\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ dla czystego P25 obserwuje się występowanie charakterystycznego pasma przypisanego drganiom zginającym wody molekularnej. Po 10 cyklach rozkładu barwnika stwierdzono poszerzenie tego pasma, co jest wynikiem pojawienia się produktów pośrednich degradacji RR 198 w postaci kwasów karboksylowych. Zakres falowy, w którym występują drgania zginające wody

molekularnej częściowo pokrywa się z zakresem, w którym występują grupy karboksylowe $-C=O$ charakterystyczne m.in. dla kwasów karboksylowych [238]. Obecność tego rodzaju defektów na powierzchni P25 była wywołana m.in. ich osadzaniem na kryształach rutylu. Ze względu na niską aktywność fotokatalityczną rutylu w stosunku do anatazu, rozkład depozytów węglowych został ograniczony. Zatrucie powierzchni P25 spowolniło proces rozkładu RR 198, nawet w obecności dodatkowego napowietrzania.

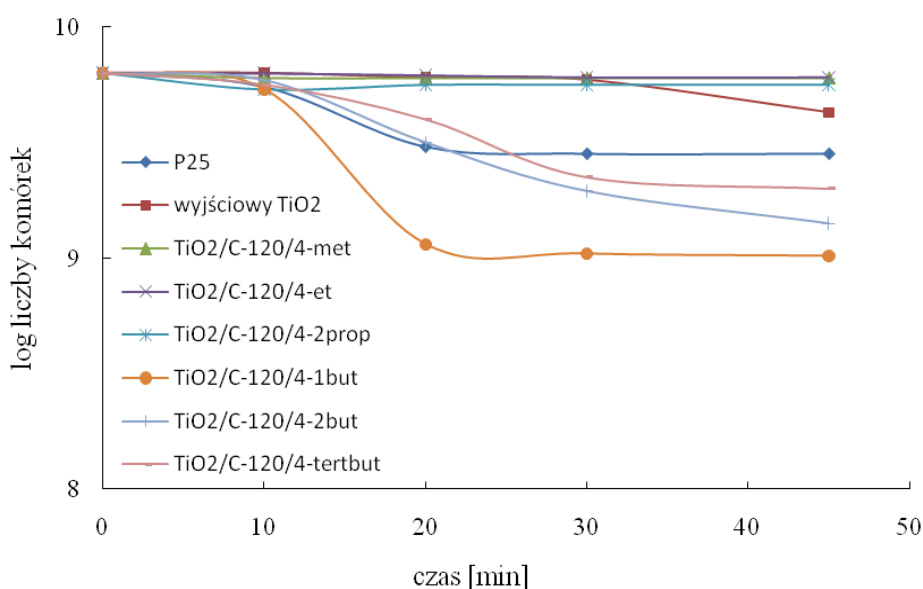


Rysunek 75. Widmo FTIR/DRS komercyjnego P25, komercyjnego P25 po 10 cyklu usuwania RR 198 bez napowietrzania i z napowietrzaniem

6.8. Właściwości bakteriobójcze fotokatalizatorów TiO_2/C

Grupę fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych prekursorami węgla w postaci alkoholi alifatycznych o różnej rzędowości zbadano pod względem działania antybakteryjnego. W tym celu wykorzystano badania nad dezaktywacją bakterii *E. coli*, uznawanych za wskaźnik bakteryjnego zanieczyszczenia wody. Na rysunku 76 przedstawiono proces dezaktywacji bakterii prowadzony w wodzie ultra czystej bez dostępu światła w celu sprawdzenia zachowania komórek bakteryjnych w wodzie i określenia stopnia adsorpcji bakterii na powierzchni fotokatalizatorów TiO_2/C . Wyjściowy TiO_2 , a także fotokatalizatory $TiO_2/C/120/4$ -met, TiO_2 -120/4-et i TiO_2 -120/4-2prop wykazywały minimalny stopień adsorpcji bakterii, wynoszący ok. 0,5%. W przypadku P25 stopień ten został określony na poziomie 3,5%. Najlepszymi

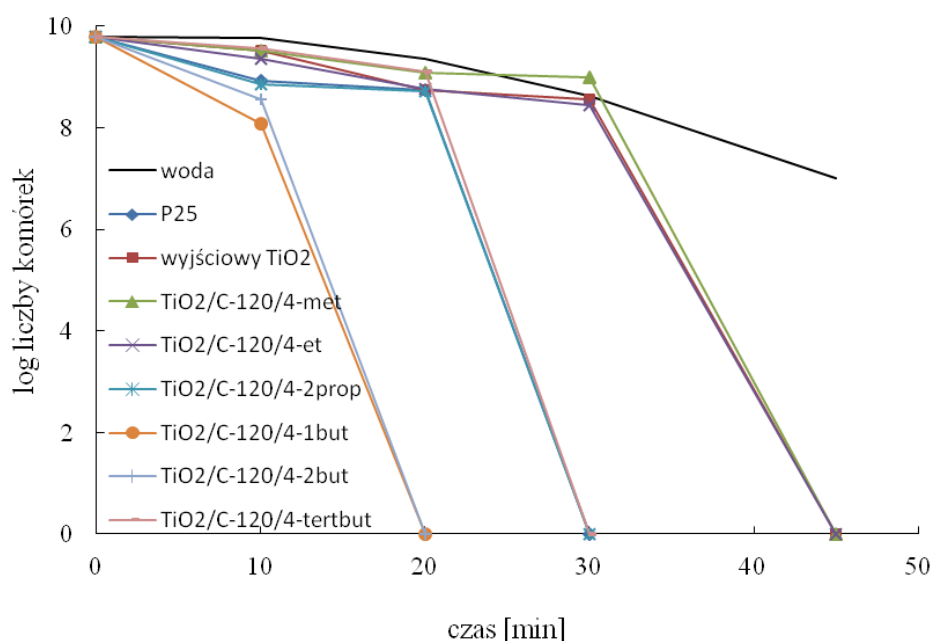
właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do usuwanych bakterii wykazywały się fotokatalizatory modyfikowane alkoholami butylowymi, przy czym stopień adsorpcji bakterii na powierzchni tych materiałów zależy od zawartości węgla w próbce. Tak więc dla fotokatalizatora modyfikowanego 1-butanołem, który zawierał 0,9% masowych węgla, stopień adsorpcji wynosił 8%, dla materiału modyfikowanego 2-butanołem z zawartością 0,5% masowych węgla stopień adsorpcji określono na poziomie 6,5%, natomiast dla $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$ (0,27% masowych węgla w próbce) ilość zaadsorbowanych bakterii była najniższa i wynosiła 3,6%. Węgiel pełni w tym wypadku rolę pożywki bakteryjnej, dzięki której komórki bakteryjne osadzają się na powierzchni materiałów modyfikowanych węglem.



Rysunek 76. Adsorpcja bakterii *E.coli* w wodzie ultraczystej na powierzchni P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{kat.}}=0,2$ g/l, $V_w=500$ ml, bez dostępu światła

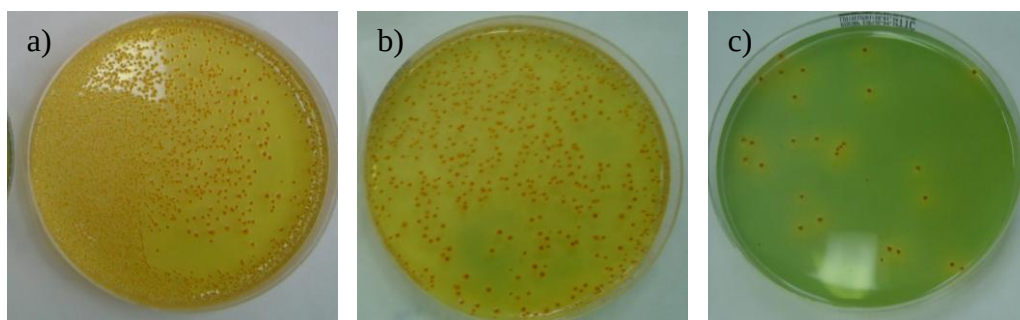
Na rysunku 77 przedstawiono proces dezaktywacji bakterii *E. coli* pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV. W pierwszej kolejności przeprowadzono proces dezaktywacji komórek bakteryjnych bez dodatku fotokatalizatora w celu określenia wpływu stosowanego rodzaju promieniowania na proces dezaktywacji. Zauważono, że emitowane promieniowanie UV wpływa na redukcję liczby komórek bakteryjnych z 10^{10} do 10^7 CFU/ml po 45 min naświetlania. Stwierdzono również, że w przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych ciśnieniowo w atmosferze metanolu i etanolu całkowita dezaktywacja bakterii następuje po 45 min naświetlania. Fotokatalizatory te charakteryzują się znikomą zawartością węgla, co wpływa na obniżenie

ich zdolności adsorpcyjnych, a tym samym ograniczeniu ulegają ich właściwości antybakteryjne. Po 30 min naświetlania zauważono wyraźną zmianę w stężeniu bakterii spowodowaną degradacją ścian komórkowych, a następnie destrukcją DNA komórek bakteryjnych. W przypadku próbek z wyższą zawartością węgla, tj. materiałów modyfikowanych alkoholami butylowymi, stwierdzono, że całkowita dezaktywacja bakterii zależy od rodzaju użytego alkoholu, a co za tym idzie, zawartości węgla. Najlepsze właściwości bakteriobójcze wykazywały fotokatalizatory wygrzewane w atmosferze 1- butanolu i 2- butanolu, w których zawartość węgla wynosiła odpowiednio 0,9% i 0,5% masowych. Wywnioskować można również, że w obecności tych materiałów degradacja ścian komórkowych, a następnie destrukcja DNA bakterii zachodziły dużo szybciej niż miało to miejsce w przypadku materiału wyjściowego czy fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$ i $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$.



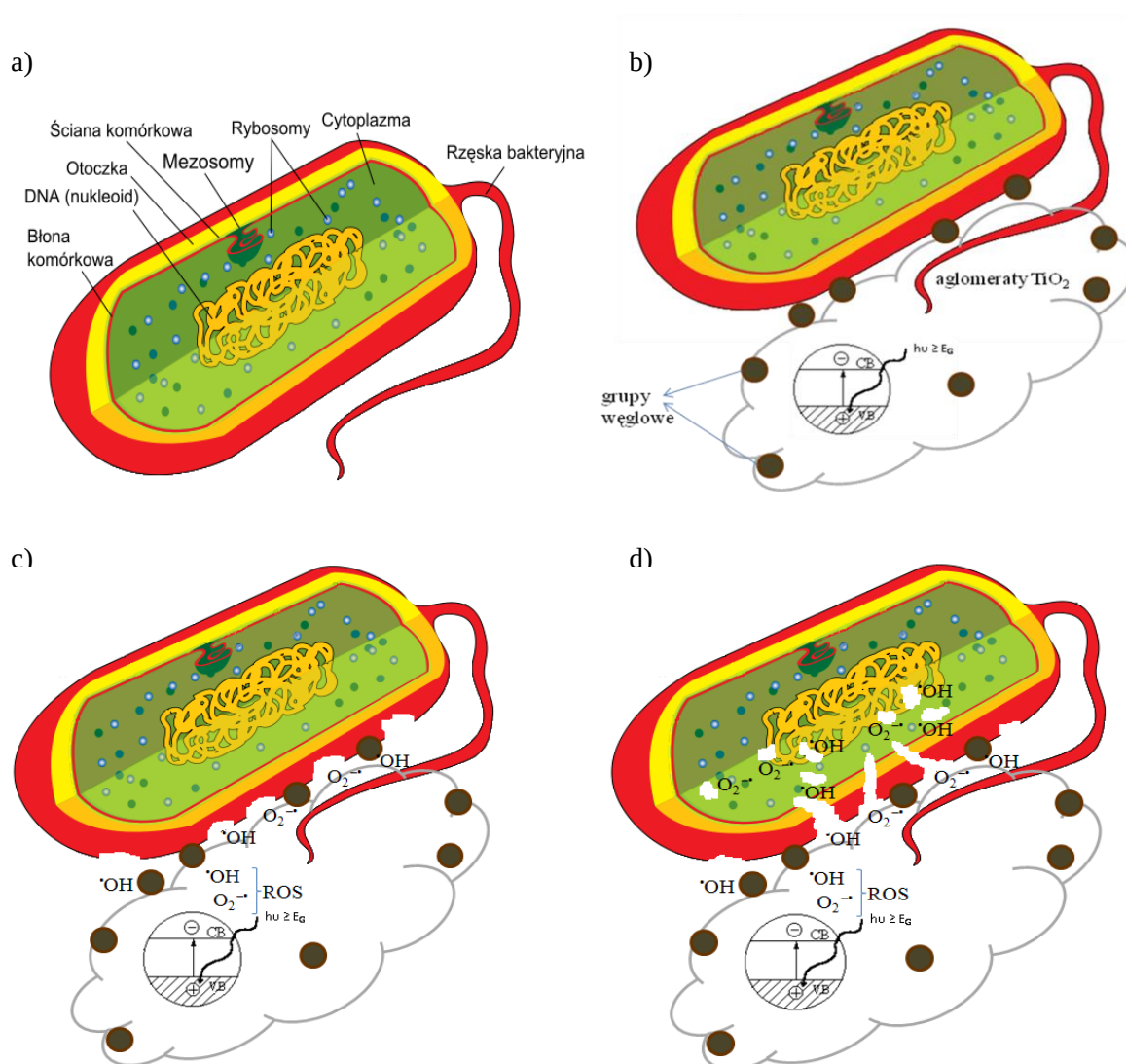
Rysunek 77. Dezaktywacja bakterii *E.coli* w wodzie ultraczystej na powierzchni P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV. Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_w=500 \text{ ml}$

Na rysunku 78 przedstawiono zdjęcia płytek Petriego z posiewami bakteryjnymi przedstawiającymi wyjściowe stężenie bakterii *E. coli* (rysunek 78 a) oraz proces dezaktywacji komórek bakteryjnych prowadzonych w wodzie ultra czystej bez dodatku fotokatalizatora (rysunek 78 b) oraz w obecności 0,2 g/l fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$ (rysunek 78 c) w wyniku naświetlania zawiesiny promieniowaniem o dużym natężeniu UV przez 10 min.



Rysunek 78. Płytki Petriego z koloniami bakteryjnymi *E. coli*: a) początkowa liczba kolonii bakteryjnych w wodzie ultraczystej (bez naświetlania); b) liczba kolonii po 10 min naświetlania promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV bez dodatku fotokatalizatora; c) liczba kolonii po 10 min naświetlania promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV w obecności fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$

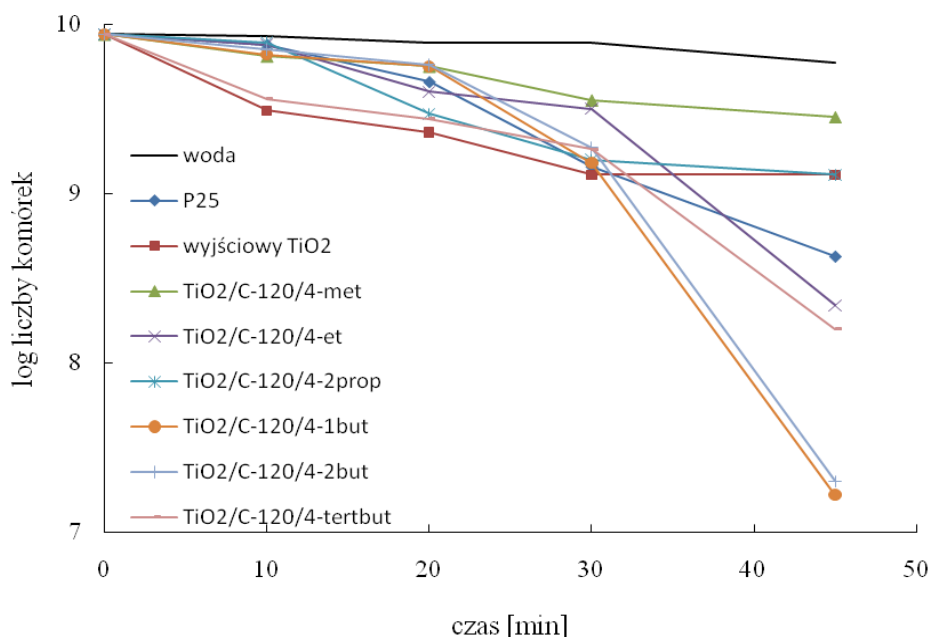
Z przeprowadzonych badań wynika, że po 10 min naświetlania roztworu zawierającego bakterie *E. coli*, ale bez dodatku fotokatalizatora, nie obserwuje się praktycznie żadnych zmian w liczbie kolonii. Można więc stwierdzić, że proces destrukcji ścian komórkowych bakterii zachodzi wskutek fotokatalitycznych procesów utleniania zewnętrznych powłok ochronnych tych mikroorganizmów, po czym następuje etap fagocytozy, czyli wchłaniania cząstek fotokatalizatora do wnętrza komórki, a następnie wewnątrzkomórkowa destrukcja, która prowadzi do obumierania bakterii. Do podobnych wniosków doszli również Huang i in. [239]. Należy również zaznaczyć, że fotokatalityczna degradacja wewnętrznych składników budulcowych komórek bakteryjnych jest procesem dużo szybszym w porównaniu z częściowym procesem destrukcji ściany komórkowej, stanowiącej swoistego rodzaju mur ochronny komórki. Nieodwracalne zmiany w składzie ściany komórkowej, które zachodzą na skutek działania reaktywnych form tlenu (ROS), sprzyjają przenikalności tych form do wnętrza komórki, powodując tym samym utlenianie błony cytoplazmatycznej i lipidowej [240]. Tego rodzaju strukturalne i funkcjonalne zaburzenia w błonie cytoplazmatycznej, wynikające z utleniania lipidów, prowadzą do spadku zdolności komórki do przeżycia, a w konsekwencji do śmierci komórkowej. Wielu badaczy podaje, że właśnie zaburzenia prawidłowego funkcjonowania błony cytoplazmatycznej stanowią podstawę procesu dezaktywacji bakterii przy wykorzystaniu fotokatalizy z zastosowaniem TiO_2 [239-241]. Na rysunku 79 przedstawiono schemat dezaktywacji bakterii *E. coli* w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C .



Rysunek 79. Schemat dezaktywacji bakterii *E. coli* w obecności nanokrystalicznych fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych węglem: a) budowa komórki bakteryjnej [242]; b) adsorpcja komórki bakteryjnej na aglomeratach TiO_2/C ; c) degradacja błony komórkowej bakterii w wyniku działania aktywnych form tlenu wytworzonych w procesie fotowzbudzenia TiO_2/C ; d) destrukcja błony cytoplazmatycznej i DNA komórki bakteryjnej na skutek fagocytozy ROS wewnątrz komórki

Od wielu lat badane są właściwości bakteriobójcze materiałów otrzymanych na bazie TiO_2 pod wpływem naświatlania fotokatalizatorów promieniowaniem z zakresu widzialnego [243-245]. Proces ten prowadzony jest oczywiście w celu redukcji kosztów związanych z koniecznością prowadzenia dezynfekcji w wyniku stosowania promieniowania UV. Na rysunku 80 przedstawiono proces dezaktywacji bakterii *E. coli* w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C w wyniku naświatlania zawiesiny reakcyjnej promieniowaniem z zakresu Vis, którego widmo emisyjne przedstawiono na rysunku 31. Ze względu na bardzo niskie natężenie promieniowania widzialnego (26 W/m^2) proces dezaktywacji bakterii *E. coli* zachodzi dużo wolniej ze względu na dużo wolniejsze

wytwarzanie aktywnych form tlenu. Dla fotokatalizatorów TiO_2/C modyfikowanych alkoholem 1-butyłowym, 2-butyłowym i tert-butyłowym wskazano, że stopień usuniętych kolonii bakteryjnych po 45 min naświetlania wynosił kolejno 27,4%, 26,5% i 17,5%. Podobnie jak w poprzednim przypadku, kiedy zawiesina reakcyjna naświetlana była promieniowaniem z zakresu UV, stwierdzono, że najwyższą aktywnością w stosunku do usuwanych bakterii wykazywał się fotokatalizator z najwyższą zawartością węgla, a najniższą – materiał modyfikowany alkoholami o krótkich łańcuchach węglowych.



Rysunek 80. Dezaktywacja bakterii *E.coli* w wodzie ultraczystej na powierzchni P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C pod wpływem naświetlania promieniowaniem widzialnym. Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_w=500 \text{ ml}$

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że o właściwościach antybakteryjnych materiałów TiO_2/C decyduje przede wszystkim rodzaj zastosowanego w procesie modyfikacji alkoholu. Modyfikacja wyjściowego ditlenku tytanu alkoholami butylowymi spowodowała, że zawartość węgla w próbkach otrzymanych fotokatalizatorów była znacznie wyższa niż kiedy jako źródło węgla wykorzystano alkohole o krótkich łańcuchach węglowych lub łańcuchu o rozgałęzionej strukturze (2-propanol). Zawartość węgla w przypadku modyfikacji butanolami wpłynęła na poprawę właściwości adsorpcyjnych komórek bakteryjnych na powierzchni badanych materiałów.

Wnioski

1. Spreparowano serię nowych nanokrystalicznych fotokatalizatorów (wielkość krystalitów 15–16 nm, wielkość cząstek 198–230 nm) otrzymanych w wyniku modyfikacji materiału wyjściowego w postaci komercyjnego ditlenku tytanu (Z. Ch. „POLICE” S.A.) za pomocą węgla, którego źródłem były alkohole alifatyczne o różnej rzędowości w warunkach podwyższonego ciśnienia. Otrzymane materiały charakteryzowały się wyższą aktywnością fotokatalityczną w zakresie promieniowania UV-Vis o dużym i małym natężeniu UV oraz promieniowania widzialnego w odniesieniu do wyjściowego TiO_2 i referencyjnego P25.

2. Prowadzenie procesu modyfikacji TiO_2 w warunkach podwyższonego ciśnienia, ale w niskim zakresie temperatur (120°C) skutkowało otrzymaniem fotokatalizatorów o większych krystalitach anatazu (15–16 nm) i mniejszych cząstkach (198–230 nm) w stosunku do materiału wyjściowego (wielkość krystalitów 9 nm, wielkość cząstek 248 nm).

3. Obecność węgla resztkowego w próbkach fotokatalizatorów TiO_2/C skutkowała zmianami w charakterze ich powierzchni (zmiana wartości potencjału zeta i pH_{pzc}), co wpłynęło na zwiększenie ilości rodników hydroksylowych generowanych na powierzchni modyfikowanych nanomateriałów. Wraz ze wzrostem zawartości węgla wzrastała efektywność separacji nośników ładunków, powodując podwyższenie wydajności kwantowej procesu degradacji zanieczyszczeń.

4. Zawartość węgla powierzchniowo związanego z atomami tytanu wpłynęła na redukcję ilości promieniowania odbitego przyczyniając się do poprawy absorpcji promieniowania, zwłaszcza w zakresie Vis.

5. Nanokrystaliczne fotokatalizatory TiO_2/C otrzymane w wyniku modyfikacji materiału wyjściowego za pomocą alkoholi metylowego, etylowego i 2-propylowego wykazywały najwyższą aktywność w kierunku usuwania błękitu metylenowego w wyniku naświetlania zawiesiny reakcyjnej promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV, co spowodowane było ujemnie naładowaną powierzchnią nowych materiałów ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$).

6. Efektywność procesu fotoutleniania fenolu oraz ścieków (barwników azowych) była najwyższa w wyniku stosowania fotokatalizatorów TiO_2/C modyfikowanych alkoholami butylowymi wskutek generowania większej ilości rodników $\cdot\text{OH}$ na ich powierzchni i poprawy właściwości adsorpcyjnych tych materiałów. Materiały te

charakteryzowały się absorpcją promieniowania widzialnego, co wpłynęło na podwyższenie ich fotoaktywności w kierunku usuwania błękitu metylenowego. Dla tych materiałów zaobserwowano też pojawienie się nowych stanów energetycznych w zakresie światła widzialnego.

7. W przypadku stosowania alkoholi butylowych jako prekursorów węgla stwierdzono wzrost aktywności fotokatalitycznej materiałów wraz ze wzrostem zawartości węgla w próbce. Ilość węgla warunkowana była rzędowością stosowanego alkoholu oraz długością łańcucha węglowego i malała wraz ze wzrostem rzędowości alkoholi butylowych.

8. Obecność węgla resztkowego wpływała znacząco na polepszenie właściwości adsorpcyjnych fotokatalizatorów TiO_2/C w kierunku adsorpcyjnego usuwania barwników azowych z wody wskutek zmiany charakteru ich powierzchni.

9. Fotokatalizatory TiO_2/C w formie anatazowej otrzymane w warunkach podwyższonego ciśnienia wykazywały wysoką stabilność w stosunku do usuwanych zanieczyszczeń. Potwierdzono długi czas życia tych materiałów i odporność powierzchni na zatrucia, czego skutkiem może być wysoka wydajność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków w całym cyklu badań nad żywotnością nanomateriałów TiO_2/C .

10. Efektywność fotokatalizatorów TiO_2/C w procesie rozkładu zanieczyszczeń organicznych (fenolu, barwników azowych i tiazynowego) była porównywalna lub wyższa od efektywności komercyjnego TiO_2 P25 w zakresie promieniowania o wysokim natężeniu UV oraz zdecydowanie wyższa w zakresie UV-Vis i widzialnym.

11. Fotokatalizatory o wyższej zawartości węgla (modyfikowane alkoholami butylowymi) wykazywały wyższą efektywność w kierunku dezaktywacji bakterii *E. coli*. Im wyższa zawartość węgla resztkowego tym lepsze właściwości dezynfekcyjne badanych materiałów.

Spis tabel

Tabela 1.	Właściwości fizykochemiczne odmian polimorficznych tlenku tytanu (IV).....	18
Tabela 2.	Metody otrzymywania mieszanin/kompozytów TiO_2 /węgiel.....	32
Tabela 3.	Metody pokrywania TiO_2 za pomocą węgla.....	38
Tabela 4.	Metody otrzymywania kompozytów CNT- TiO_2	44
Tabela 5.	Metody otrzymywania fotokatalizatorów TiO_2 domieszkowanych węglem.....	50
Tabela 6.	Właściwości fizykochemiczne komercyjnych TiO_2	55
Tabela 7.	Właściwości fizykochemiczne użytych prekursorów węgla.....	56
Tabela 8.	Właściwości fizykochemiczne fenolu.....	57
Tabela 9.	Barwniki zastosowane jako zanieczyszczenia modelowe (Boruta-Kolor Sp. z o.o.).....	59
Tabela 10.	Warunki prowadzenia procesu modyfikacji TiO_2 za pomocą alkoholi alifatycznych.....	62
Tabela 11.	Równania krzywych kalibracji wyznaczonych dla rozkładanych zanieczyszczeń.....	68
Tabela 12.	Warunki prowadzenia badań nad wyznaczeniem dawki fotokatalizatora.....	72
Tabela 13.	Efektywność degradacji fenolu w czasie w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C -7-120/1-met z zastosowaniem promieniowania UV-Vis dużym natężeniu UV.....	75
Tabela 14.	Uśredniony stopień adsorpcji stosowanych zanieczyszczeń modelowych na powierzchni badanych fotokatalizatorów.....	78
Tabela 15.	Właściwości fizykochemiczne fotokatalizatorów TiO_2/C modyfikowanych ciśnieniowo w temperaturze 120°C przez 4 h.....	78
Tabela 16.	Wartość energii pasma wzbronionego fotokatalizatorów TiO_2/C w odniesieniu do materiału wyjściowego i referencyjnego P25.....	82
Tabela 17.	Wartość potencjału zeta i pH_{pzc} dla wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C	84
Tabela 18.	Adsorpcja błękitu metylenowego MB na powierzchni materiału referencyjnego P25.....	101
Tabela 19.	Wartość stałych wyznaczonych dla równania izotermi Freundlicha dla TiO_2 wyjściowego i referencyjnego P25 wykreślonych w oparciu o adsorpcję barwników RR 198 i DG 99.....	105
Tabela 20.	Wartość stałych wyznaczonych dla równania izotermi Langmuira dla fotokatalizatorów TiO_2/C wykreślonych w oparciu o adsorpcję barwników RR 198 i DG 99.....	108

Spis rysunków

Rysunek 1.	Schemat fotowzbudzenia półprzewodnika: A) rekombinacja powierzchniowa ładunków, B) rekombinacja objętościowa ładunków, C) redukcja akceptora, D) utlenianie donora.....	9
Rysunek 2.	Mechanizm katalitycznego fotoutleniania (a) i fotosensybilizacji (b) barwników na powierzchni tlenku tytanu (IV).....	11
Rysunek 3.	Mechanizm fotowzbudzenia w układzie sprzężonych półprzewodników CdS-TiO ₂	12
Rysunek 4.	Schemat ułożenia oktaedrów tytanowo-tlenowych w anatazie i przykład naturalnego występowania w przyrodzie (parametry komórki elementarnej $a=b=3,782 \text{ \AA}$, $c=9,502 \text{ \AA}$).....	16
Rysunek 5.	Schemat ułożenia oktaedrów tytanowo-tlenowych w anatazie i przykład naturalnego występowania w przyrodzie (parametry komórki elementarnej $a=b=3,782 \text{ \AA}$, $c=9,502 \text{ \AA}$)	17
Rysunek 6.	Schemat ułożenia oktaedrów tytanowo-tlenowych w brukicie i przykład naturalnego występowania w przyrodzie.....	17
Rysunek 7.	Położenie pasm walencyjnych i pasm przewodnictwa dla wybranych półprzewodników względem potencjału standardowej elektrody wodorowej SHE.....	18
Rysunek 8.	Schemat fotowzbudzenia: $h\nu_1$ – niemodyfikowanego TiO ₂ ; $h\nu_2$ – TiO ₂ domieszkowanego jonami metali; $h\nu_3$ – TiO ₂ domieszkowanego niemetalami	24
Rysunek 9.	Plataforma Solar del Almaria w Hiszpanii.....	27
Rysunek 10.	Schemat rozkładu zanieczyszczeń na superhydrofilowych powierzchniach samoczyszczących pokrytych TiO ₂	28
Rysunek 11.	Proponowany mechanizm fotodegradacji oranżu metylowego (MO) w obecności: a) kompozytu TiO ₂ /AC; b) czystego TiO ₂ w postaci proszku....	35
Rysunek 12.	Przylączenie nanokrystalicznego TiO ₂ do płaszczyzny grafenu.....	35
Rysunek 13.	Ditlenek tytanu pokryty warstwą węgla jako mieszanina TiO ₂ /PVA (80:20) kalcynowany w 800°C [151].....	37
Rysunek 14.	Mechanizm fotoredukcji Cr (VI) w obecności kompozytów TiO ₂ -fullereny C60.....	40
Rysunek 15.	Rodzaje kompozytów CNTs-TiO ₂ : a) nanokrystaliczny TiO ₂ osadzony na SWCNTs; b) nanokrystaliczny TiO ₂ osadzony na MWCNTs; c) nanorurki SWCNTs osadzone na nanokrystalicznym TiO ₂ ; d) TiO ₂ pokryty SWCNTs; e) TiO ₂ pokryty MWCNTs; f) TiO ₂ i CNT osadzone na włóknie polimerowym; g) laminat; h) mieszanina nanorurek CNTs i TiO ₂ ; i) MWCNTs wzrastające lub osadzone na TiO ₂ o dużych rozmiarach.....	42
Rysunek 16.	Podwyższenie fotoaktywności kompozytów CNTs-TiO ₂ przez: a) spowolnienie rekombinacji e^-h^+ w cząsteczce TiO ₂ w wyniku umożliwienia przejścia elektronów do CNTs; b) mechanizm fotosensybilizacji w oparciu	

o wytworzenie i przekazanie elektronów z CNTs do TiO_2 ; c) wykorzystanie CNTs jako domieszki, która przyczynia się do powstania nowego poziomu energetycznego w kompozycie.....	43
Rysunek 17. Częściowe modele teoretyczne wyznaczone dla A) anatazowej i B) rutowej odmiany polimorficznej TiO_2 dla: a) jednego atomu węgla zastępującego atom tlenu ($\text{C}_{\text{S-O}}$); b) jednego atomu węgla zastępującego atom tytanu ($\text{C}_{\text{S-Ti}}$); c) jednego atomu węgla w pozycji międzywęzłowej (C_I); d) jednego międzywęzłowego atomu węgla w pobliżu luki tlenowej ($\text{C}_\text{I}+\text{V}_\text{O}$). Kule brązowe – atomy tytanu, kule żółte – atomy tlenu, kule czarne – atomy wbudowanego węgla.....	47
Rysunek 18. Widmo XPS wyznaczone dla fotokatalizatora TiO_2/C : a) Ti 2p; b) C 1s.....	48
Rysunek 19. Dyfraktogram XRD amorficznego TiO_2 (● anataz; ♦ rutil) – badania własne	54
Rysunek 20. Dyfraktogram XRD komercyjnego TiO_2 P25 (● anataz; ♦ rutil) – badania własne.....	55
Rysunek 21. Wzór strukturalny fenolu.....	57
Rysunek 22. Widmo absorpcyjne fenolu – badania własne.....	58
Rysunek 23. Czerwień Reaktywna 198 (RR 198): a) wzór strukturalny; b) widmo absorpcyjne – badania własne.....	59
Rysunek 24. Zieleń Bezpośrednia 99 (DG 99): a) wzór strukturalny; b) widmo absorpcyjne – badania własne.....	60
Rysunek 25. Błękit metylenowy (MB): a) wzór strukturalny; b) widmo absorpcyjne – badania własne.....	60
Rysunek 26. Schemat reaktora ciśnieniowego BHL-800 do otrzymywania katalizatorów TiO_2/C	61
Rysunek 27. Proces tworzenia kwasu 2-hydroksytereftalowego w wyniku reakcji kwasu tereftalowego z wygenerowanymi na powierzchni TiO_2 rodnikami hydroksylowymi	64
Rysunek 28. Schemat reaktora do rozkładu modelowych zanieczyszczeń organicznych pod promieniowaniem UV-Vis o wysokim natężeniu UV, Vis i sztucznym promieniowaniem słonecznym.....	67
Rysunek 29. Widmo emisyjne lampy UV-Vis (6 x 20W, Philips), 183 W/m^2 UV i 167 W/m^2 Vis.....	68
Rysunek 30. Widmo emisyjne sztucznego promieniowania słonecznego (żarówka 92W, Philips), 0,2 W/m^2 UV i 448 W/m^2 Vis.....	69
Rysunek 31. Widmo emisyjne lampy Vis (4 x 18 W, National), 26 W/m^2 Vis.....	69
Rysunek 32. Wykres zależności stopnia rozkładu fenolu w obecności fotokatalizatora TiO_2/C -7-120/1-met od stężenia katalizatora. Warunki rozkładu: $\text{C}_\text{f}=10\text{mg/l}$, $\text{V}_\text{f}=500\text{ ml}$, $t=5\text{ h}$, UV-Vis o dużym natężeniu UV.....	72
Rysunek 33. Wykres zależności stopnia rozkładu RR 198 w obecności fotokatalizatora TiO_2/C -2-200/4-1but od stężenia katalizatora. Warunki rozkładu:	

	$C_{RR198}=20\text{mg/l}$, $V_{RR198}=500\text{ ml}$, $t=5\text{ h}$, sztuczne światło słoneczne.....	73
Rysunek 34.	Wykres zależności stopnia rozkładu MB w obecności fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-9-160/24-et}$ od stężenia katalizatora. Warunki rozkładu: $C_{MB}=5\text{ mg/l}$, $V_{MB}=500\text{ ml}$, $t=24\text{ h}$, promieniowanie Vis.....	73
Rysunek 35.	Uśredniony stopień rozkładu fenolu w obecności fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{C-7-120/1-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-7-120/4-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-7-120/24-met}$. Warunki rozkładu: $C_f=10\text{mg/l}$, $V_f=500\text{ ml}$, UV-Vis o dużym natężeniu UV.....	74
Rysunek 36.	Uśredniony stopień rozkładu RR 198 w obecności fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{C-2-200/1-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-2-200/4-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-2-200/24-1but}$. Warunki rozkładu: $C_{RR198}=20\text{ mg/l}$, $V_{RR198}=500\text{ ml}$, sztuczne światło słoneczne.....	74
Rysunek 37.	Wykres zależności stopnia rozkładu RR 198 w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C wygrzewanych przez 4 h w atmosferze tert-butanolu od temperatury modyfikacji. Warunki rozkładu: $C_{RR198}=20\text{ mg/l}$, $V_{RR198}=500\text{ ml}$, $t=24\text{ h}$, sztuczne światło słoneczne.....	76
Rysunek 38.	Wykres zależności stopnia rozkładu fenolu w obecności fotokatalizatorów TiO_2/C wygrzewanych przez 4 h w atmosferze etanolu od temperatury modyfikacji. Warunki rozkładu: $C_f=10\text{ mg/l}$, $V_f=500\text{ ml}$, $t=24\text{ h}$, promieniowanie Vis.....	76
Rysunek 39.	Adsorpcja barwników azowych i błękitu metylenowego na powierzchni katalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-2-120/4-met}$. Warunki procesu: $C_{BA}=20\text{ mg/l}$, $C_{MB}=5\text{ mg/l}$, $V_f=500\text{ ml}$, $C_{kat.}=0,2\text{ g/l}$	77
Rysunek 40.	Adsorpcja fenolu na powierzchni katalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-7-120/4-et}$. Warunki procesu: $C_f=10\text{ mg/l}$, $V_f=500\text{ ml}$, $C_{kat.}=0,2\text{ g/l}$	77
Rysunek 41.	Dyfraktogramy XRD: 1- wyjściowego TiO_2 ; 2- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$; 3- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$; 4- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-izoprop}$; 5- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$; 6- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$; 7- $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$. A- anataz, R- rutyl	79
Rysunek 42.	Zależność wielkości powierzchni właściwej od wielkości cząstek fotokatalizatorów TiO_2/C w porównaniu z wyjściowym TiO_2	80
Rysunek 43.	Obrazy mikroskopowe wykonane dla: a) wyjściowego TiO_2 ; b) fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$	81
Rysunek 44.	Widmo UV-Vis/DR wyznaczone dla materiału referencyjnego P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C	82
Rysunek 45.	Pierwsze pochodne widm UV-Vis/DR wyznaczone dla fotokatalizatorów TiO_2/C oraz wyjściowego TiO_2	83
Rysunek 46.	Widmo FTIR/DRS wyznaczone dla materiału referencyjnego P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C modyfikowanych alkoholami butylowymi	83
Rysunek 47.	Proces generowania rodników hydroksylowych na powierzchni badanych katalizatorów. Warunki procesu: $m_{kat}=0,02\text{ g}$, $C_{kt}=0,083\text{ g/l}$, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	85
Rysunek 48.	Proces generowania rodników hydroksylowych na powierzchni badanych	

katalizatorów. Warunki procesu: $m_{kat}=0,02$ g, $C_{kt}=0,083$ g/l, sztuczne światło słoneczne.....	85
Rysunek 49. Proces generowania rodników hydroksylowych na powierzchni badanych katalizatorów. Warunki procesu: $m_{kat}=0,02$ g, $C_{kt}=0,083$ g/l, promieniowanie widzialne	86
Rysunek 50. Uśrednione wyniki rozkładu RR 198 w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów a) $TiO_2/C-120/4-met$, $TiO_2/C-120/4-et$, $TiO_2/C-120/4-2prop$ i b) $TiO_2/C-120/4-1but$, $TiO_2/C-120/4-2but$, $TiO_2/C-120/4-tertbut$. Warunki rozkładu: $C_{RR198}=20$ mg/l, $V_{RR198}=500$ ml, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV.....	88
Rysunek 51. Uśrednione wyniki rozkładu DG 99 w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów a) $TiO_2/C-120/4-met$, $TiO_2/C-120/4-et$, $TiO_2/C-120/4-2prop$ i b) $TiO_2/C-120/4-1but$, $TiO_2/C-120/4-2but$, $TiO_2/C-120/4-tertbut$. Warunki rozkładu: $C_{DG99}=20$ mg/l, $V_{DG99}=500$ ml, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	88
Rysunek 52. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) a) RR 198 i b) DG 99 w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_{BA}=10$ mg/l, $V_{BA}=500$ ml, $t_{RR198}=30$ min, $t_{DG99}=40$ min, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	90
Rysunek 53. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) a) RR 198 i b) DG 99 w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_{BA}=20$ mg/l, $V_{BA}=500$ ml, $t=24$ h, sztuczne światło słoneczne	91
Rysunek 54. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) a) RR 198 i b) DG 99 w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_{BA}=20$ mg/l, $V_{BA}=500$ ml, $t=24$ h, promieniowanie widzialne	93
Rysunek 55. Uśrednione wyniki rozkładu fenolu w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów a) $TiO_2/C-120/4-met$, $TiO_2/C-120/4-et$, $TiO_2/C-120/4-2prop$ i b) $TiO_2/C-120/4-1but$, $TiO_2/C-120/4-2but$, $TiO_2/C-120/4-tertbut$. Warunki rozkładu: $C_f=5$ mg/l, $V_f=500$ ml, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV.....	94
Rysunek 56. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) fenolu w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_f=10$ mg/l, $V_f=500$ ml, $t=4$ h, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	95
Rysunek 57. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) fenolu w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_f=10$ mg/l, $V_f=500$ ml, $t=24$ h, sztuczne światło słoneczne.....	96
Rysunek 58. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) fenolu w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_f=10$ mg/l, $V_f=500$ ml, $t=24$ h, promieniowanie	

widzialne	97
Rysunek 59. Uśrednione wyniki rozkładu MB w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów a) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ i b) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$, $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$. Warunki rozkładu: $C_{\text{MB}}=5 \text{ mg/l}$, $V_{\text{MB}}=500 \text{ ml}$, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV.....	99
Rysunek 60. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) MB w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_{\text{MB}}=5 \text{ mg/l}$, $V_{\text{MB}}=500 \text{ ml}$, $t=4,5 \text{ h}$, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	100
Rysunek 61. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) MB w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_{\text{MB}}=5 \text{ mg/l}$, $V_{\text{MB}}=500 \text{ ml}$, $t=24 \text{ h}$, sztuczne światło słoneczne ...	100
Rysunek 62. Adsorpcja MB na powierzchni P25. Warunki procesu: $C_{\text{MB}}=5 \text{ mg/l}$, $V_{\text{MB}}=500 \text{ ml}$, $t_1=1 \text{ h}$, $t_2=24 \text{ h}$	102
Rysunek 63. Uśredniony stopień adsorpcji (SA), rozkładu (SR) i mineralizacji (SM) MB w obecności P25, wyjściowego TiO_2 oraz fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki rozkładu: $C_{\text{MB}}=5 \text{ mg/l}$, $V_{\text{MB}}=500 \text{ ml}$, $t=24 \text{ h}$, promieniowanie widzialne	102
Rysunek 64. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 i 2) P25 w oparciu o adsorpcję barwnika RR 198. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20 \text{ mg/l}$, $V_{\text{RR198}}=250 \text{ ml}$, $t=30^\circ\text{C}$	104
Rysunek 65. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 i 2) P25 w oparciu o adsorpcję barwnika DG 99. Warunki rozkładu: $C_{\text{DG99}}=20 \text{ mg/l}$, $V_{\text{DG99}}=250 \text{ ml}$, $t=30^\circ\text{C}$	104
Rysunek 66. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 ; 2) P25; oraz według modelu Langmuira dla: 3) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$; 4) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$; 5) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ w oparciu o adsorpcję barwnika RR 198. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20 \text{ mg/l}$, $V_{\text{RR198}}=250 \text{ ml}$, $t=30^\circ\text{C}$	106
Rysunek 67. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 ; 2) P25; oraz według modelu Langmuira dla: 3) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$; 4) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$; 5) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$ w oparciu o adsorpcję barwnika RR 198. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=20 \text{ mg/l}$, $V_{\text{RR198}}=250 \text{ ml}$, $t=30^\circ\text{C}$	107
Rysunek 68. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 ; 2) P25; oraz według modelu Langmuira dla: 3) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-met}$; 4) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$; 5) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2prop}$ w oparciu o adsorpcję barwnika DG 99. Warunki rozkładu: $C_{\text{DG99}}=20 \text{ mg/l}$, $V_{\text{DG99}}=250 \text{ ml}$, $t=30^\circ\text{C}$	107
Rysunek 69. Izotermy adsorpcji wykreślone według modelu Freundlicha dla: 1) wyjściowego TiO_2 ; 2) P25; oraz według modelu Langmuira dla: 3) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$; 4) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-2but}$; 5) $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-tertbut}$ w oparciu o adsorpcję barwnika DG 99. Warunki rozkładu: $C_{\text{DG99}}=20 \text{ mg/l}$, $V_{\text{DG99}}=250$	

ml, $t=30^{\circ}\text{C}$	108
Rysunek 70. Żywotność wyjściowego fotokatalizatora TiO_2 z i bez dodatkowego napowietrzania. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=10 \text{ mg/l}$, $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_{\text{RR198}}= 500 \text{ ml}$, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	111
Rysunek 71. Widmo FTIR/DRS wyjściowego TiO_2 oraz TiO_2 po 10 cyklu usuwania RR 198 bez napowietrzania i TiO_2 po 10 cyklu usuwania RR 198 z napowietrzaniem	112
Rysunek 72. Żywotność fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$ z i bez dodatkowego napowietrzania. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=10 \text{ mg/l}$, $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_{\text{RR198}}= 500 \text{ ml}$, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV	113
Rysunek 73. Widmo FTIR/DRS fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$ oraz $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-et}$ po 10 cyklu usuwania RR 198 bez napowietrzania i z napowietrzaniem	113
Rysunek 74. Żywotność komercyjnego P25 z i bez dodatkowego napowietrzania. Warunki rozkładu: $C_{\text{RR198}}=10 \text{ mg/l}$, $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_{\text{RR198}}= 500 \text{ ml}$, promieniowanie UV-Vis o dużym natężeniu UV.....	114
Rysunek 75. Widmo FTIR/DRS komercyjnego P25, komercyjnego P25 po 10 cyklu usuwania RR 198 bez napowietrzania i z napowietrzaniem	115
Rysunek 76. Adsorpcja bakterii <i>E.coli</i> w wodzie ultraczystej na powierzchni P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C . Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_w= 500 \text{ ml}$, bez dostępu światła	116
Rysunek 77. Dezaktywacja bakterii <i>E.coli</i> w wodzie ultraczystej na powierzchni P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV. Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_w= 500 \text{ ml}$	117
Rysunek 78. Płytki Petriego z koloniami bakteryjnymi <i>E. coli</i> : a) początkowa liczba kolonii bakteryjnych w wodzie ultraczystej (bez naświetlania); b) liczba kolonii po 10 min naświetlania promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV bez dodatku fotokatalizatora; c) liczba kolonii po 10 min naświetlania promieniowaniem UV-Vis o dużym natężeniu UV w obecności fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{C-120/4-1but}$	118
Rysunek 79. Schemat dezaktywacji bakterii <i>E. coli</i> w obecności nanokrystalicznych fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych węglem: a) budowa komórki bakteryjnej [246]; b) adsorpcja komórki bakteryjnej na aglomeratach TiO_2/C ; c) degradacja błony komórkowej bakterii w wyniku działania aktywnych form tlenu wytworzonych w procesie fotowzbudzenia TiO_2/C ; d) destrukcja błony cytoplazmatycznej i DNA komórki bakteryjnej na skutek fagocytozy ROS wewnątrz komórki	119
Rysunek 80. Dezaktywacja bakterii <i>E.coli</i> w wodzie ultraczystej na powierzchni P25, wyjściowego TiO_2 i fotokatalizatorów TiO_2/C pod wpływem naświetlania promieniowaniem widzialnym. Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{kat.}}=0,2 \text{ g/l}$, $V_w= 500 \text{ ml}$	120

Dorobek naukowy

Publikacje naukowe:

1. M. Janus, J. Choina, **E. Kusiak**, A.W. Morawski, Study of nitrogen-modified titanium dioxide as an adsorbent for azo dyes, *Adsorption Science&Technology* 26 (2008) 501-513.
2. M. Janus, B. Tryba, **E.Kusiak**, T. Tsumura, M. Toyoda, M. Inagaki, A.W. Morawski, TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity under visible light, *Catalysis Letters* 128 (2009) 36-39.
3. M. Janus, **E. Kusiak**, A.W. Morawski, Carbon modified TiO₂ photocatalyst with enhanced adsorptivity for dyes from water, *Catalysis Letters* 131 (2009) 506-511.
4. M. Janus, **E. Kusiak**, J. Choina, J. Ziebro, A.W. Morawski, Enhanced adsorption of two azo dyes produced by carbon modification of TiO₂, *Desalination* 249 (2009) 359-363.
5. M. Janus, **E. Kusiak**, J. Choina, A.W. Morawski, Lifetime of new carbon-modified TiO₂ photocatalyst under UV light irradiation, *Catalysis Letters* 131 (2009) 606-611.
6. J. Choina, D. Dolat, **E. Kusiak**, M. Janus, A.W. Morawski, TiO₂ modified by ammonia as a long lifetime photocatalyst for dyes decomposition, *Polish Journal of Chemical Technology* 11, 4 (2009) 1-6.
7. **E. Kusiak**, Badania fotokatalizatorów TiO₂/C do oczyszczania wody i ścieków, Wydawnictwo Tekst Sp. z o.o., Bydgoszcz, pod patronatem Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie, tom II.
8. M. Janus, **E. Kusiak-Nejman**, A.W. Morawski, Determination of the photocatalytic activity of TiO₂ with high adsorption capacity, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 103 (2011) 279-288.
9. **E. Kusiak-Nejman**, A.W. Morawski, A.P. Ehasarian, C. Pulgarin, O. Baghriche, E. Mielczarski, J. Mielczarski, A. Kulik, J. Kiwi, *E. coli* inactivation by High Power Impulse Magnetron Sputtered (HIPIMS) Cu-surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C* 15 (2011) 21113-21119.
10. **E. Kusiak-Nejman**, M. Janus, B. Grzmil, A.W. Morawski, Methylene Blue decomposition under visible light in the presence of carbon-modified TiO₂ photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 226 (2011) 68-72.
11. O. Baghriche, A.P. Ehasarian, **E. Kusiak-Nejman**, C. Pulgarin, R. Sanjines, A.W. Morawski, J. Kiwi, High power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) and traditional pulsed sputtering (DCMSP) Ag-surfaces leading to *E. coli* inactivation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 227 (2012) 11-17.
12. O. Baghriche, A. Zertal, A.P. Ehasarian, R. Sanjines, C. Pulgarin, **E. Kusiak-Nejman**, A.W. Morawski, J. Kiwi, Advantages of highly ionized pulse plasma magnetron sputtering of silver for improved *E. coli* inactivation, *Thin Solid Films* 520 (2012) 3567-3573.
13. D. Dolat, N. Quici, **E. Kusiak-Nejman**, A.W. Morawski, J.L. Li Puma, One-step, hydrothermal synthesis of nitrogen, carbon co-doped titanium dioxide (N,C-TiO₂) photocatalysts. Effect of alcohol degree and chain length as carbon dopant precursors on photocatalytic activity and catalyst deactivation, *Applied Catalysis B: Environmental* 115-116 (2012) 81-89.

14. M. Janus, **E. Kusiak-Nejman**, A.W. Morawski, Influence of ionic product of water for the amount of OH radicals production, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 106 (2012) 289-295.
15. A. Markowska-Szczupak, M. Janus, **E. Kusiak-Nejman**, A.W. Morawski, Disinfection of *E. coli* by carbon modified TiO₂ photocatalysts, *Environment Protection Engineering* 38 (2012) 89-97.

Komunikaty i doniesienia:

1. M. Janus, **E. Kusiak**, A.W. Morawski, New carbon modified anatase TiO₂ (TiO₂/C) with high photocatalytic activity under UV light irradiation, *Catalysis for Society, XL Annual Polish Conference on Catalysis*, Kraków, 11-15 maja 2008.
2. B. Tryba, M. Janus, **E. Kusiak**, A.W. Morawski, Carbon modified anatase TiO₂ (TiO₂/C) obtained by pressure technique for phenol and azo dyes decomposition, *Carbon*, Nagano, 13-18 lipca 2008.
3. **E. Kusiak**, M. Janus, J. Choina, M. Piszcz, B. Tryba, A.W. Morawski, Wysoka aktywność fotokatalityczna nowego katalizatora modyfikowanego węglem (TiO₂/C), *51 Zjazd PTChem i SITPChem*, Opole, 7-11 września 2008.
4. M. Piszcz, B. Tryba, **E. Kusiak**, J. Choina, M. Janus, A. W. Morawski, Rozkład Pąsu Kwasowego na katalizatorach TiO₂ domieszkowanych WO_x, *51 Zjazd PTChem i SITPChem*, Opole, 7-11 września 2008.
5. J. Choina, **E. Kusiak**, M. Janus, M. Piszcz, B. Tryba, A.W. Morawski, Usuwanie barwników organicznych z wody przy zastosowaniu modyfikowanego azotem fotokatalizatora (TiO₂/N) pod promieniowaniem UV i widzialnym, *51 Zjazd PTChem i SITPChem*, Opole, 7-11 września 2008.
6. **E. Kusiak**, M. Janus, A. W. Morawski, A study of azo dyes adsorption onto carbon-modified TiO₂ photocatalyst surface, poster, *YoungChem 2008 6th International Congress of Young Chemists*, Kraków, 15-19 października 2008.
7. M. Janus, **E. Kusiak**, A.W. Morawski, New carbon modified anatase TiO₂ for photocatalytic azo dyes decomposition, *5th European Conference on Solar Chemistry & Photocatalysis: Environmental Applications*, Palermo, 4-8 października 2008.
8. **E. Kusiak**, M. Janus, J. Choina, B. Tryba, A.W. Morawski, Pojemność adsorpcyjna fotokatalizatora TiO₂ modyfikowanego węglem metodą ciśnieniową, *XLI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne-Kataliza w ochronie środowiska*, Kraków, 30 marca-01 kwietnia 2009.
9. J. Choina, **E. Kusiak**, M. Janus, B. Tryba, A.W. Morawski, Fotokatalizator modyfikowany azotem (TiO₂/N) jako sorbent barwników, *XLI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne-Kataliza w ochronie środowiska*, Kraków, 30 marca-01 kwietnia 2009.
10. **E. Kusiak**, B. Tryba, M. Janus, A.W. Morawski, The influence of of the primary, secondary and tertiary alcohols on the preparation process of carbon modified TiO₂ photocatalysts, *6th World Congress on Oxidation Catalysis*, Lille, 05-10 lipca 2009.
11. B. Tryba, **E. Kusiak**, M. Piszcz, P. Brożek, A. Pattek-Janczyk, A.W. Morawski, Decomposition of organic compounds on TiO₂ modified of ferrous oxalate via photocatalysis and photo-Fenton, *6th World Congress on Oxidation Catalysis*, Lille, 05-10 lipca 2009.

12. **E. Kusiak**, M. Janus, A.W. Morawski, Lifetime of new carbon modified TiO₂ photocatalysts under UV light irradiation, *EuropaCatIX, Catalysis for Sustainable World*, Salamanca, 30 sierpnia-04 września 2009.
13. M. Janus, **E. Kusiak**, A.W. Morawski, Carbon modified TiO₂ for water purification, *The 14th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications TiO₂-14, The 15th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil AOTs-15*, Niagara Falls 05-08 października 2009.
14. J. Choina, M. Janus, **E. Kusiak**, D. Dolat, A.W. Morawski, Nitrogen modified TiO₂ photocatalysts as a long life time material, *The International Conference on Nano/Molecular Photochemistry and Nanomaterials for Green Energy Development Solar'10*, Kair, 14-17 lutego 2010.
15. **E. Kusiak**, M. Janus, A.W. Morawski, Wpływ temperatury na proces generowania rodników hydroksylowych i fotoaktywność TiO₂, *XLII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne- Nowe procesy katalityczne*, Kraków, 15-17 marca 2010.
16. **E. Kusiak**, M. Janus, A.W. Morawski, Phenol and Methylene Blue decomposition under visible light irradiation using carbon-modified TiO₂ photocatalysts, *Third International Conference on Semiconductor Photochemistry*, Glasgow, 12-16 kwietnia 2010.
17. **E. Kusiak**, M. Janus, A.W. Morawski, Adsorption abilities of carbon-modified TiO₂ photocatalysts, *6th European Meeting on Solar Chemistry&Photocatalysis: Environmental Applications SPEA6*, Praga, 13-16 czerwca 2010.
18. M. Janus, A. Markowska-Szczupak, **E. Kusiak-Nejman**, A.W. Morawski, Zdolności dezynfekcyjne ditlenku tytanu modyfikowanego węglem, *I sympozjum nt. „Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu (TiO₂-Szczecin 2011)*, Szczecin, 09-10 maja 2011.
19. A. Wanag, **E. Kusiak-Nejman**, M. Janus, A.W. Morawski, Zastosowanie fotokatalizatorów TiO₂/C do usuwania barwników azowych z wody, *I sympozjum nt. „Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu (TiO₂-Szczecin 2011)*, Szczecin, 09-10 maja 2011.
20. M. Janus, A. Markowska-Szczupak, **E. Kusiak-Nejman**, A.W. Morawski, Disinfection ability of carbon modified TiO₂, *Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (PAOT)*, Gdańsk, 04-08 lipca 2011.
21. M. Janus, D. Dolat, **E. Kusiak-Nejman**, A.W. Morawski, Photocatalytic activity of carbon and nitrogen co-modified TiO₂ under visible light irradiation, *Photocatalytic and Superhydrophilic Surfaces Workshop PSS2011*, Manchester 12-13 września 2011.
22. **E. Kusiak-Nejman**, C. Ruales, J. Kiwi, V. Nikandrow, C. Pulgarin, TiO₂-nanoparticles leading to the aggregation/ inactivation of *E. coli* in the absence of UV-visible irradiation, *Photocatalytic and Superhydrophilic Surfaces Workshop PSS2011*, Manchester, 12-13 września 2011.
23. L. Rio, **E. Kusiak-Nejman**, A. Trampuz, J. Kiwi, A. Bizzini, Comparative methods to assess the viability of *Staphylococcus aureus* on copper-sputtered polyester, *51st Interscience Conference on Antimicrobial Agents & Chemotherapy ICAAC*, Chicago 17-20 września 2011.

24. E. Kusiak-Nejman, M. Janus, A.W. Morawski, Sorption of SO₂ on carbon, nitrogen co-doped TiO₂ (C,N-TiO₂) photocatalysts, *7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications SPEA7*, Porto, 17-20 czerwca 2012.

25. A.W. Morawski, E. Kusiak-Nejman, M. Janus, Effect of alcohol kind as precursor of carbon dopants on adsorption capacity and photoactivity of TiO₂/C photocatalysts, *The 18th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil AOTs-18*, Jacksonville, 11-15listopada 2012.

Stypendia i granty:

1. Stypendium Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie, rok 2009, projekt „Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO₂/C do oczyszczania wody i ścieków”.
2. Stypendium Konferencji Rektorów Uniwersytetów Szwajcarskich Sciex-CRUS, rok 2010, projekt „Preparation of carbon-modified titanium dioxide photocatalysts for environmental application”.
3. Grant promotorski “Preparatyka i badania fotokatalizatorów di tlenek tytanu-węgiel do oczyszczania wody i ścieków” (N N209 088238), rok 2010-2012.
4. Stypendium naukowe Prezydenta Miasta Szczecin, rok 2011.
5. Stypendium Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie II edycja, rok 2011, projekt „Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO₂/C do oczyszczania wody i ścieków”.
6. Stypendium naukowe Prezydenta Miasta Szczecin, rok 2012.

Praca doktorska była częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu promotorskiego N N209 088238 oraz Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie w ramach projektu „Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie” (edycja I i II) współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa Poddziałanie 8.2.2 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013.

Streszczenie

Głównym celem niniejszej dysertacji było otrzymanie nowych fotokatalizatorów na bazie komercyjnego ditlenku tytanu (Z.Ch. „POLICE” S.A.) modyfikowanych węglem, które charakteryzowałyby się wysoką aktywnością w zakresie promieniowania UV, UV-Vis i Vis. Jako prekursory węgla wykorzystano alkohole alifatyczne o różnej rzędowości (metanol, etanol, 2-propanol i alkohole butylowe). Fotokatalizatory TiO_2/C spreparowane zostały w wyniku wygrzewania wyjściowego TiO_2 w atmosferze odpowiedniego alkoholu w warunkach podwyższonego ciśnienia. Fotokatalizator w postaci P25 wykorzystany został jako materiał referencyjny w badaniach nad wyznaczaniem aktywności fotokatalitycznej.

Kolejnym etapem badań była charakterystyka materiałowa fotokatalizatorów TiO_2/C przy wykorzystaniu szeregu metod analitycznych. Wyniki przeprowadzonych badań wykorzystano na etapie ustalania mechanizmów rozkładu modelowych zanieczyszczeń organicznych (barwników azowych i tiazynowego oraz fenolu). Określono także wpływ domieszki węglowej na aktywność fotokatalityczną, właściwości adsorpcyjne, żywotność i właściwości dezynfekcyjne otrzymanych materiałów.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że długość łańcucha oraz rzędowość alkoholi użytych jako prekursory węgla miały znaczący wpływ na właściwości otrzymanych fotokatalizatorów TiO_2/C . Obecność węgla reszkowego na powierzchni badanych proszków wpłynęła na zmiany charakteru ich powierzchni, co przyczyniło się do poprawy właściwości adsorpcyjnych i generowania większej ilości rodników $\cdot\text{OH}$. Stwierdzono, że wzrost ilości rodników hydroksylowych formowanych na powierzchni nanomateriałów, a tym samym spowolnienie procesu rekombinacji ładunków wpłynęło na poprawę efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków.

Modyfikacja wyjściowego ditlenku tytanu za pomocą węgla przyczyniła się do wzrostu pojemności adsorpcyjnej nanokrystalicznych fotokatalizatorów TiO_2/C w stosunku do usuwanych barwników azowych, a najwyższą pojemność wykazywały fotokatalizatory modyfikowane alkoholami butylowymi ze względu na dodatni charakter ich powierzchni. Otrzymane materiały cechowały się również wysoką żywotnością oraz bardzo dobrymi właściwościami dezynfekcyjnymi, które określono na podstawie procesu dezaktywacji bakterii *E. coli*.

Abstract

The main aim of presented PhD dissertation it was preparation of carbon modified TiO₂ photocatalysts with high photocatalytic activity under UV,UV-Vis and Vis light irradiation. Commercially available titanium dioxide (“POLICE” Chemical Company) was used as a pristine material. Aliphatic alcohols with different order (methanol, ethanol,2-propanol and butyl alcohols) were used as a carbon precursors. TiO₂/C photocatalysts were prepared during the thermal process in the atmosphere of proper alcohol under elevated pressure. P25 photocatalyst was used as a reference material in the process of photocatalytic activity determination.

The next step of presented studies it was material characterization of TiO₂/C photocatalyst using various analytical methods. The results of these studies were applied in the process of the investigation of model organic compounds (azo dyes, tiazine dye and phenol) degradation. The influence of carbon presence in the photocatalyst particles on photocatalytic activity, adsorption abilities, life-time and disinfection properties of obtained materials was also determined.

Based on conducted studies it was noted that the chain length and the order of alcohols used as a carbon precursors influenced significantly on the properties of prepared TiO₂ photocatalysts. The presence of residual carbon on the surface of tested powders had an impact on changes in surface character and that made for improvement of adsorption properties and formation of higher amount of [•]OH radicals. It was ascertained that the increase of hydroxyl radicals formation on the surface of nanomaterials and the suppression of charge carriers recombination improved the efficiency of organic pollutants removal from water and wastewater.

Carbonic modification of pristine titanium dioxide led to increase the adsorption capacity of nanocrystalline TiO₂/C photocatalysts in relation to removed azo dyes. The highest adsorption capacity was determined for photocatalysts modified with butyl alcohols because of the positively charged surface of these materials. Prepared materials were characterized by the long life-time and very good disinfectant properties, which were established on the basis of the *E.coli* bacteria inactivation.

Literatura przedmiotu

1. Bard A.J., Science 207 (1980) 139.
2. Braslavsky S. E., Houk N.K., Pure Appl. Chem. 60 (1988) 1055.
3. Mills A., Le Hunte S., J. Photochem. Photobiol., A 108 (1997) 1.
4. Wolkensztejn F.F., Elektronowa teoria katalizy na półprzewodnikach, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1961.
5. Grzybowska-Świerkosz B., Elementy katalizy heterogenicznej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993.
6. Wu J.M., Fang Ch.W., Lee L.T., Yeh H.H., Lin Y.H., Yeh P.H., Tsai L.N., Lin L.J., J. Electrochem. Soc. 158 (2011) K6.
7. Kandjani A.E., Salehpour P., Tabriz M.F., Arefian N.A., Vaezi M.R., Mater. Sci. 28 (2010) 377.
8. Emeline A.W., Ryabchuk V.K., Serpone N., Catal. Today 122 (2007) 91.
9. Praus P., Kozak O., Koci K., Panacek A., Dvorsky R., J. Colloid Interface Sci. 360 (2011) 374.
10. Ye L., Rong X., Ju H., Li D.H., Acta Chim. Sinica 66 (2008) 276.
11. Fujishima A., Honda K., Nature 238 (1972) 37.
12. Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 16 (1976) 697.
13. Zhang D.F., Zeng F.B., Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 867.
14. Piszcz M., Tryba B., Grzmil B., Morawski A.W., Catal. Lett. 128 (2009) 190.
15. Cowan A.J., Barnett C.J., Pendlebury S.R., Barosso M., Sivula K., Gratzel M., Durrant J.R., Klug D.R., J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 10134.
16. Konstantinou I.K., Albanis T.A., Appl. Catal., B 49 (2004) 1.
17. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC, Inc., Tokyo, 1999.
18. Ziółek M., Nowak I., Kataliza heterogeniczna: wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań, 1999.
19. Carp O., Huisman C.L., Reller A., Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33.
20. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J., Chem. Rev., 95 (1995) 735.
21. Matthews R.W., J. Catal. 113 (1988) 549.
22. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Chem. Rev. 95(1995) 69.
23. Poradnik fizykochemiczny. Praca zbiorowa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1974, s. 363.
24. Rauf M.A., Salman Asharf S., Chem. Eng. J. 151 (2009) 10.
25. Zaleska A., Hupka J., Fotokataliza z zastosowaniem TiO₂ [w:] R. Zarzycki (red.) Zastosowanie techniki utleniania w ochronie środowiska, Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź, 2002.
26. Rajeshwar K., Osugi M. E., Chanmanee W., Chenthamarakshan C.R., Zannoni M.V.B., Kajitichyanukul P., Krishnan-Ayer R., J. Photochem. Photobiol. C, 9 (2008) 171.
27. Bessekhouf Y., Robert D., Weber J.V., Catal. Today 101 (2005) 315.
28. Hermann J.M., Catal. Today 53 (1999) 115.
29. Fujishima A., X. Zhang, D. Tryk, Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 515.
30. Michalak J., Dębicki J., Wiad. Chem. 47 (1993) 521.
31. Janus M., **Kusiak E.**, Choina J., Morawski A.W., Catal. Lett. 131 (2009) 606.
32. Choina J., Dolat D., **Kusiak E.**, Janus M., Morawski A.W., Pol. J. Chem. Technol. 11 (2009) 1.
33. Tang C., Chen V., Water Res. 38 (2004) 2775.
34. Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Si Z., Tan X., Sol. Energy (2008) 706.

35. Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.M., Appl. Catal. B. 31 (2001) 145.
36. Janus M., Choina J., **Kusiak E.**, Morawski A.W., Adsorpt. Sci. Technol. 26 (2008) 501.
37. Janus M., **Kusiak E.**, Choina J., Ziebro J., Morawski A.W., Desalination 249 (2009) 359.
38. Esparza P., Borges M.E., Diaz L., Alvarez-Galvan M.C., Fierro J.L.G., Aiche J. 57 (2011) 819.
39. Górka P., Rozprawa doktorska, Gdańsk, 2009.
40. Bielański A., Podstawy chemii nieorganicznej. Część 3, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
41. Grzechowiak J., Wereszczako-Zielińska I., Przem. Chem. 79 (2000) 263.
42. Tryk D., Fujishima A., Honda K., Electrochim. Acta 45 (2000) 2363.
43. Kasza T., Rozprawa doktorska, Kraków 2007.
44. Hochleitner R., Minerale i kruształy, Wydawnictwo Muza, Warszawa, 1994.
45. Kosowska B., Mozia S., Morawski A.W., Grzmil B., Janus M., Kałucki K., Sol. Ener. Mater. Sol. Cells 88 (2005) 269.
46. Zhang L.X., Liu P., Su Z.X., J. Mol. Catal. A 248 (2006) 189.
47. Sayarif D.G., Miyashita A., Yamaki T., Suita T., Choi Y., Itoh H., Appl. Surf. Sci. 193 (2002) 287.
48. Hu Y., Tsai H.L., Huang C.L., J. Europ. Cer. Soc. 23 (2003) 691.
49. Diebold U., Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.
50. Banerjee S., Gopal J., Muraleedharan P., Tyagi A.K., Raj B., Current Sci. 90 (2006) 1378.
51. Long M., Cai W., Wang Z., Liu G., Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 71.
52. Paxton A.T., Thien-Nga L., Phys. Rev. B 57 (1998) 1579.
53. Serpone N., J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24287.
54. Bak T., Nawotny J., Rękas M., Sorrell C.C., J. Phys. Chem. Sol. 64 (2003) 1057.
55. Prieto-Mahaney O.O., Murakami N., Abe R., Ohtani B., Chem. Lett. 38 (2009) 238.
56. Janus M., Inagaki M., Tryba B., Toyoda M., Morawski A.W., Appl. Catal. B 63 (2006) 272.
57. Inagaki M., Nonaka R., Tryba B., Morawski A.W., Chemosphere 64 (2006) 437.
58. Li Y.F., Liu Z.P., J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 15743.
59. Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T., Chem. Phys. Lett. 187 (1991) 73.
60. Kumar K.N.P., Keizer K., Burrgraaf A.J., J. Mater. Chem. 3 (1993) 1141.
61. Grzechulska-Damszel J., Morawski A.W., Grzmil B., Inter. J. Photoenergy ID 96398 (2006) 1.
62. Mills A., Lee S.K., Lepre A., J. Photochem. Photobiol. A 155 (2003) 199.
63. Watson S.S., Beydoun D., Scott J.A., Amal R., Chem. Eng. J. 95 (2003) 213.
64. Basca R.R., Kiwi J, Appl. Catal. B 16 (1998), 19.
65. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda T., Matsumura M., J. Catal. 203 (2001) 82.
66. Ohno T., Tokieda K., Higashida S., Matsumura M., Appl. Catal. A 244 (2003) 383.
67. Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R., J. Photochem. Photobiol. A 216 (2010) 179.
68. Ao C.H., Lee S.C., Yu J.C., J. Photochem. Photobiol. A 156 (2003) 171.
69. Porter J.F., Li Y., Cahn C.K., J. Mater. Sci. 34 (1999) 1523.
70. Reddy K.M., Reddy C.V.G., Manorama S.V., J. Solid State Chem. 158 (2001) 180.
71. Górka P., Zaleska A., Kowalska E., Klimczuk T., Sobczak J., Skwarek E., Janusz W., Hupla J., Appl. Catal B 84 (2008) 440.
72. Wang C.C., Zhang Z., Ying J.Y., Nanostr. Mater. 9 (1997) 583.
73. Yu J., Wang W., Cheng B., Huang B., Zhang X., Res. Chem. Intermed. 35 (2009) 653.
74. Lin J., Yu J.C., J. Photochem. Photobiol. A 116 (1998) 63.
75. Mozia S., Heciak A., Morawski A.W., J. Photochem. Photobiol. A 216 (2010) 275.
76. Tryba B., Piszcz M., Morawski A.W., Int. J. Photoenergy ID 297319 (2009) 1.

77. Janus M., Choina J., Morawski A.W., *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1.
78. Ohno T., Mitsui T., Matsumura M., *Chem. Lett.* 32 (2003) 364.
79. Zaleska A., Sobczak J.W., Grabowska E., Hupka J., *Appl. Catal. B* 78 (2007) 92.
80. Korosi L., Dekany I., *Colloids Surf. A* 280 (2006) 146.
81. Yu J.C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang Z., *Chem. Mater.* 14 (2002) 3808.
82. Hong X.T., Luo Z.P., Batteas J.D., *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2244.
83. Zaleska A., *Recent Patents Eng.* 2 (2008) 157.
84. Wang X., Lim T.T., *Appl. Catal. B* 100 (2010) 355.
85. Song S., Hong F.Y., He Z.Q., Wang H.Y., Xu X.H., Chen J.M., *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10101.
86. Winkler J., *Titanium dioxide, European Coatings Literature*, Vincentz, Hannover, 2003.
87. <http://www.tytanpol.com/page/tech/53>.
88. Główniczek-Zubek J., Gabrylewicz A., *Wiadomości Polskiego Towarzystwa Kosmetycznego* 4 (2001) 54.
89. Lambourne R., *Paint and surface coatings: theory and practice*, Ellis Horwood, New York, 1987.
90. Dąbrowski W., Tymejczyk A., Lubkowska A., *Właściwości i zastosowanie pigmentów dwutlenku tytanu*. Informator, Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A., Police, 2006.
91. <http://www.zchpolice.pl/relacje-inwestorskie/spolka/rynek/rynek-pigmentowy>.
92. Dąbrowski W., *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 6 (2005) 7.
93. Dąbrowski W., *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 3 (2006) 22.
94. Anpo M., *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1265.
95. Frank S.N., Bard A.J., *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 303.
96. Frank S.N., Bard A.J., *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1484.
97. Kositzki M., Antoniadis A., Poulios I., Kiridis I., Malato S., *Sol. Energy* 77 (2004) 591.
98. Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Sánchez-Pérez J.A., Malato S., *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 507.
99. Pérez M.H., Peñuela G., Maldonado M.I., Malato O., Fernández-Ibañez P., Oller I., Gernjak W., Malato S., *Appl. Catal. B* 64 (2006) 272.
100. Kositzki M., Poulios I., Malato S., Cáceres J., Campos A., *Water Res.* 38 (2004) 1147.
101. Zaleska A., Hupka J., *Environ. Manage. Res.* 17 (1999) 220.
102. Zaleska A., Hupka J., Wiergowski M., Biziuk M., *J. Photochem. Photobiol. A* 135 (2000) 213.
103. Lopez-Alvarez B., Torres-Palma R.A., Penuela G., *J. Hazard. Mater.* 191 (2011) 196.
104. Mai J.X., Sun W.L., Xiong L., Liu Y., Ni J.R., *Chemosphere* 73 (2008) 600.
105. Choina J., Duwensee H., Flechsig G.U., Kosslick H., Morawski A.W., Tuan V.A., Schulz A., *Cent. Eur. J. Chem.* 8 (2010) 1288.
106. Sankoda K., Masuo H., Ito M., Nomiyama K., Arizono K., Shinohara R., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 86 (2011) 470.
107. Djeghri N., Formenti M., Juille F., Teichner S.J., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 58 (1974) 647.
108. Li J.X., Yang L.X., Luo S.L., Chen B.B., Li J., Lin H.L., Cai Q.Y., Yao S.Z., *Anal. Chem.* 82 (2010) 7357.
109. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., *J. Photobiol. Photochem. C* 1(2000) 1.
110. Fujishima A., Zhang X., *C.R. Chimie* 9(2006) 750.
111. Kaneko M., Okura I., *Photocatalysis: science and technology*, Kodansha and Springer, Tokyo 2002.
112. Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T., *Adv. Mater.* 10 (1998) 135.

113. Cassar L., MRS Bulletin 29 (2004) 328.
114. Zhang X.T., Sato O., Taguchi M., Einaga Y., Murakami T., Fujishima A., Chem. Mater. 17 (2005) 696.
115. Zhang X.T., Fujishima A., Jin M., Emeline A.V., Murakami T., J. Psych. Chem. B 110 (2006) 25142.
116. Mejia M.I., Marin J.M., Restrepo G., Pulgarin C., Mielczarski E., Mielczarski J., Arroyo Y., Lavanchy J.C., Kiwi J., Appl. Catal. B 91 (2009) 481.
117. Kiwi J., Pulgarin C., Catal. Today 151 (2010) 2.
118. Markowska-Szczupak A., Ulfing K., Morawski A.W., Catal. Today 169 (2011) 249.
119. Xu J., Sun Y., Zhao Y., Huang J., Chen C. Jiang Z., Int. J. Photoenergy 2007 (2007) 1.
120. Rozhkova E.A., Ulasov I., Lai B., Dimitrijevic N.D., Lesniak M.S., Rajh T., Nano Lett. 9 (2009) 3337.
121. Li Puma G., Bobo A., Krishnaiah D., Collin J.G., J. Hazard. Mater. 157 (2008) 209.
122. Torimoto T., Okawa Y., Takeda N., Yoneyama H., J. Photochem. Photobiol. A 103 (1997) 153.
123. Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M., Appl. Catal. B 46 (2003) 203.
124. Liu Y., Yang S., Hong J., Sun C., J. Hazard. Mater. 142 (2007) 208.
125. Liu S.X., Chen X.Y., Chen X., J. Hazard. Mater. 143 (2007) 257.
126. Cordero T., Chovelon J.M., Duchamp C., Ferronato C., Matos J., Appl. Catal. B 73 (2007) 227.
127. Areerachakul N., Vigneswaren S., Ngo H.H., Kandasamy J., Sep. Purif. Technol. 55 (2007) 206.
128. Kuo C., Tseng Y., Huang C., Li Y., J. Mol. Catal. A 270 (2007) 93.
129. Zhang X., Zhou M., Lei L., Carbon 43 (2005) 1700.
130. Zhang X., Zhou M., Lei L., Carbon 44 (2006) 325.
131. Yuan R., Guan R., Liu P., Zheng J., Colloids Surf. A 293 (2007) 80.
132. Yuan R., Guan R., Zheng J., Scr. Mater. 52 (2005) 1329.
133. Dey N.K., Kim M., Kim K.D., Seo H.O., Kim D., Kim Y.D., Lim D.C., Lee K.H., J. Mol. Catal. A: Chem. 337 (2011) 33.
134. El-Sheikh A.H., Newman A.P., Al-Daffaee H., Phull S., Creswell N., York S., Surf. Coat. Technol. 187 (2004) 284.
135. Matos J., Laine J., Herrmann J.M., Uzcategui D., Brito J.L., Appl. Catal., B 70 (2007) 461.
136. Fu P.F., Luan Y., Dai X.G., J. Mol. Catal. A: Chem. 221 (2004) 81.
137. Keng C.S., Zainal Z., Abdullah A.H., Malaysian J. Anal. Sci. 12 (2008) 451.
138. Wang X., Hu Z., Chen Y., Zhao G., Liu Y., Wen Z., Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 3953.
139. Kamat P.V., J. Phys. Chem. Lett. 1 (2009) 520.
140. Zhao D., Sheng G., Chen C., Wang X., Appl. Catal. B 111-112 (2012) 303.
141. Williams G., Seger B., Kamat P.V., ACS Nano 2 (2008) 1487.
142. Lambert T.N., Chavez C.A., Hernandez-Sanchez B., Lu P., Bell N.S., Ambrosini A., J. Phys. Chem. C 113 (2009) 19812.
143. Zhang H., Lu X., Li Y., Wang Y., Li J., ACS Nano 4 (2009) 380.
144. Wang Y., Shi R., Lin J., Zhu Y., Appl. Catal. B 100 (2010) 179.
145. Meng X., Geng D., Liu J., Li R., Sun X., Nanotechnology 22 (2011) 165602.
146. Tryba B., Morawski A.W., Tsumura T., Toyoda M., Inagaki M., J. Photochem. Photobiol. A 167 (2004) 127.
147. Tryba B., Tsumura T., Janus M., Morawski A.W., Inagaki M., Appl. Catal. B 50 (2004) 177.

148. Toyoda M., Yoshikawa Y., Tsumura T., Inagaki M., J. Photochem. Photobiol. A 171 (2005) 167.
149. Inagaki M., Kojin F., Tryba B., Toyoda M., Carbon 43 (2005) 1652.
150. Matsumaga T., Inagaki M., Appl. Catal. B 64 (2006) 9.
151. Kim T.W., Lee M.J., Shim W.G., Lee J.W., Kim T.Y., Lee D.H., Moon H., J. Mater. Sci. 43 (2008) 6486.
152. Lin L., Lin W., Zhu Y.X., Zhao B.Y., Xie Y.C., He Y., Zhu Y.F., J. Mol. Catal. A: Chem. 236 (2005) 46.
153. Yun S.M., Palanivelu K., Kim Y.H., Kang P.H., Lee Y.S., J. Ind. Eng. Chem. 14 (2008) 667.
154. Inagaki M., Hirose Y., Matsumaga T., Tsumura T., Toyoda M., Carbon 41 (2003) 2619.
155. Hsu Y.C., Lin H.C., Lue C.W., Liao Y.T., Yang C.M., Appl. Catal. B 89 (2009) 309.
156. Lee D.K., Kim S.C., Kim S.J., Chung I.S., Kim S.W., Chem. Ing. J. 102 (2004) 93.
157. Kammiller H.K., Pratsinis S.E., J. Mater. Res. 18 (2003) 2670.
158. Hanwala A.K., Kumar A., Mishra D.P., Kumar J., J. Aerosol Sci. 40 (2009) 720.
159. Zhang L., Liu P., Su Z., J. Mol. Catal. A: Chem. 248 (2006) 189.
160. Zhang J., Huang Z.H., Xu Y., Kang F.Y., New Carbon Mater. 26 (2011) 63.
161. Apostolopoulou V., Vakros J., Kordulis C., Lycourghiois A., Colloids Surf. A 43 (2009) 189.
162. Leary R., Westwood A., Carbon 49 (2011) 741.
163. Park Y., Singh N.J., Kim Kwang S., Tachikawa T., Majima T., Choi W., Chem. Eur. J. 15 (2009) 10843.
164. Krishna V., Noguchi N., Koopman B., Moudgil B., J. Colloid Interface Sci. 304 (2006) 166.
165. Mu S., Long Y., Kang S.Z., Mu J., Catal. Commun. 11 (2010) 741.
166. Oh W.C., Jung A.R., Ko W.B., J. Ind. Eng. Chem. 13 (2007) 1208.
167. Oh W.C., Ko W.B., J. Ind. Eng. Chem. 15 (2009) 791.
168. Oh W.C., Zhang F.J., J. Ind. Eng. Chem. 16 (2010) 299.
169. Iijima S., Nature 354 (1991) 56.
170. Kedem S., Rozen D., Cohen Y., Paz Y., J. Phys. Chem. C 113 (2009) 14893.
171. Xu Z., Long Y., Kang S.Z., Mu J., J. Dispersion Sci. Technol. 29 (2008) 1150.
172. Wang W., Serp P., Kalck P., Faria J.L., J. Mol. Catal. A: Chem. 235 (2005) 194.
173. Woan K., Pyrgiotakis G., Sigmund W., Adv. Mater. 21 (2009) 2233.
174. Kuo C.Y., J. Hazard. Mater., 163 (2009) 239.
175. Oh W.C., Jung A.R., Ko W.B., Mater. Sci. Eng. 29 (2009) 1338.
176. Akhavan O., Abdollahad M., Abdi Y., Mohajerzadeh S., Carbon 47 (2009) 3280.
177. Kang S.Z., Cui z., Mu J., Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. 15 (2007) 81.
178. Cho J., Schaab S., Roether J., Boccaccini A., J. Nanopart. Res. 10 (2008) 99.
179. Zhang F.Y., Chen M.M., Oh W.C., J. Korean Ceram. Sci. 46 (2009) 357.
180. Ou Y., Lin J., Fang S., Liao D., Chem. Phys. Lett. 429 (2006) 199.
181. Orlanducci S., Sessa V., Terranova M.L., Gerbasi R., Carbon 44 (2006) 2839.
182. Sakthivel S., Kisch H., Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 4908.
183. Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., J. Phys. Chem. B 107 (2003) 5483.
184. Morawski A.W., Janus M., Tryba B., Inagaki M., Kałucki K., C.R. Chimie 9 (2006) 302.
185. Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A., Chem. Mater., 17 (2005) 6656.
186. Wang H., Lewis J., J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) L209.
187. Graciani J., Ortega Y., Sanz J.F., Chem. Mater. 21 (2009) 1431.
188. Wang X.F., Chen X.S., Shu H.B., Dong R.B., Huang Y., Lu W., Solid State Commun. 149 (2009) 1717.
189. Yang K., Dai Y., Huang B., Whangbo M.-H., J. Phys. Chem. C 113 (2009) 2624.

190. Gao H., Ding C., Dai D., J. Mol. Struc.: Theochem 944 (2010) 156.
191. Choi. Y., Umebayashi T., Yoshikawa M., J. Mater. Sci. 39 (2004) 1837.
192. Khan S.U.M., Al-Shahry M., Ingler Jr W.B., Science 297 (2002) 2243.
193. Hsu S.-W., Yang T.-S., Chen T.-K., Wong M.-S., Thin Solid Films 515 (2007) 3521.
194. Ohno T., Tsubota T., Nishijima K., Miyamoto Z., Chem. Lett. 33 (2004) 750.
195. Li Y., Hwang D.-S., Lee N.H., Kim S.-J., Chem. Phys. Lett. 404 (2005) 25.
196. Ren W., Ai Z., Jia F., Zhang L., Fan X., Zou Z., Appl. Catal. B 69 (2007) 138.
197. Lin X., Rong F., Ji X., Fu D., Micropor. Mesopor. Mat. 142 (2011) 276.
198. Janus M., Inagaki M., Tryba B., Toyoda M., Morawski A.W., J. Advan. Oxidat. Technol. 9 (2006) 43.
199. Chu D., Yuan X., Qin G., Xu M., Zheng P., Lu J., J. Nanoart. Res. 10 (2008) 357.
200. Kuo C.-S., Tseng H.-Y., Huang C.-H., Li Y.-Y., J. Mol. Catal. A: Chem. 270 (2007) 93.
201. Park Y., Kim W., Park H., Tachikawa W., Majima T., Choi W., Appl. Catal. B 91 (2009) 355.
202. Navageni K., Hegde M.S., Ravishanker N., Subbanna G.N., Madras G., Langmuir 20 (2004) 2900.
203. Noworyta K., Augustyński J., Electrochem. Solid State Lett. 7 (2004) E31.
204. Neti N.R., Misra R., Bera P.K., Dhodapkar R., Bakardjieva S., Bastl Z., Syn. React. Inorg. Met. 40 (2010) 328.
205. Bai A., Liang W., Zheng G., Xue J., Journal of Wuhan University of Technology- Mater. Sci. Ed. 25 (2010) 738.
206. Matos J., García A., Zhao L., Titirici M.M., Appl. Catal. A 390 (2010) 175.
207. Dong F., Guo S., Wang H., Li X., Wu Z., J. Phys. Chem. C 115 (2011) 13285.
208. Ye X.J., Zhong W., Xu M.H., Qi X.S., Au C.T., Du Y.W., Phys. Lett. A 373 (2009) 3684.
209. Ząbek P., Rozprawa doktorska, Erlangen, Bawaria, 2010.
210. Kang I.C., Zhang Q., Yin S., Sato T., Saito F., Appl. Catal. B 80 (2008) 81.
211. Irie H., Washizuka S., Hashimoto K., Thin Solid Films 510 (2006) 21.
212. Kar. P., Raja K.S., Misra M., Agasanapur B.N., Mater. Resear. Bull. 44 (2009) 398.
213. Xiao Q., Ouyang L., Chem. Eng. J. 148 (2009) 248.
214. Treschev S.Y., Chou P.-W., Tseng Y.-H., Wang J.-B., Perevedentseva E.V., Cheng C.-L., Appl. Catal. B 79 (2008) 8.
215. <http://www.poch.com.pl>.
216. Bernacki K., Ścieki fenolowe, Wydawnictwo Budownictwo i Architektura, Warszawa 1957.
217. Kaleta J., Fenole w środowisku wodnym, Ekologia i Technika 8 (2005) 3-11.
218. Dz. U. z dnia 4 października 2002 roku w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej.
219. Lisiak A., Miklas M., Problem szkodliwości barwników azowych, Przegląd włókienniczy. Włókno. Odzież. Skóra 3 (2007) 38.
220. Zielińska B., Praca doktorska, Szczecin 2003.
221. Koziorowski B., Kucharski J., Ścieki przemysłowe, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964.
222. Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., Electrochem. Commun. 2 (2000) 207.
223. Bekkouche S., Bouhelasa M., Sih Hdj N., Meghaoui F.Z., Desalination 166 (2004) 355.
224. Araujo P., Mendive C., García Rodenas L., Morando P., Regazzoni A., Blesa M., Bahnemann D.W., Coloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 265 (2005) 73.
225. Hadjiivanov K., Appl. Surf. Sci. 135 (1998) 331.

226. Ahmad A., Rahman M.Y.A., Low S.P., Hamzah H., ISRN ID 401280 (2011) 1.
227. Chatterjee D., Rupini Patnam V., Sikdar A., Joshi P., Misra R., Rao. N.N., J. Hazard. Mater. 156 (2008) 435.
228. Epling G.A., Lin C., Chemosphere 46 (2002) 561.
229. Zhang Y., Zhang P., Huo Y., Zhang D., Li G., Li H., Appl. Catal. B 115-116 (2012) 236.
230. Bartosz G., Druga twarz tlenu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
231. Paderewski M.L., Procesy adsorpcyjne w inżynierii procesowej, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
232. Sarbak Z., Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000.
233. Atkins P.W., Chemia fizyczna, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2001.
234. Adamski W., Naukowe podstawy analizy, sterowania i projektowania procesu adsorpcji w układach technologicznych oczyszczania wody, Wydawnictwo PZITS nr 521/2-3 (32-33), Wrocław 1987.
235. http://www.retsat1.com.pl/michauer/chemia/inne/mat_wys.pdf.
236. Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., Hidaka H., J. Photochem. Photobiol. A 85 (1995) 247.
237. Zielińska B., Grzechulska J., Morawski A.W., J. Photochem. Photobiol. A 157 (2003) 65.
238. Hu Ch., Yu J.C., Hao Z., Wong P.K., Appl. Catal. B 42 (2003) 47.
239. Huang Z., Maness P.-C., Blake D.M., Wolfrum E.J., Smoliński S.L., Jacoby W.A., J. Photochem. Photobiol. A 130 (2000) 163.
240. Sunada K., Watanabe T., Hashimoto K., J. Photochem. Photobiol. A 156 (2003) 227.
241. Maness P.-C., Smoliński S.L., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A., Appl. Environ. Microbiol. 65 (1999) 4094.
242. http://brain.fuw.edu.pl/edu/BIOL:R%C3%B3%C5%BCnorodno%C5%9B%C4%87_ksza%C5%82tu_i_struktury:_podobie%C5%84stwa_i_r%C3%B3%C5%BCnice_pomi%C4%99dzy_Pr-okaryota_i_Eukaryota
243. Rincon A.G., Pulgarin C., Appl. Catal. B 51 (2004) 283.
244. Mitoraj D., Jańczyk A., Strus M., Kisch H., Stochel G., Heczko P.B., Macyk W., Photochem. Photobiol. Sci. 6 (2007) 642.
245. Zhang H.-S., Wang Z.-Q., Wang R., Lin S.-X., Huanjing Kexue/ Environmental Science 32 (2011) 140-144.
246. http://brain.fuw.edu.pl/edu/BIOL:R%C3%B3%C5%BCnorodno%C5%9B%C4%87_ksza%C5%82tu_i_struktury:_podobie%C5%84stwa_i_r%C3%B3%C5%BCnice_pomi%C4%99dzy_Pr-okaryota_i_Eukaryota