

1. WPROWADZENIE.....	5
1.1. Fotokataliza heterogeniczna	7
2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE TiO ₂	10
2.1. Występowanie i struktura TiO ₂	10
2.2. Właściwości TiO ₂	11
2.3. Zastosowanie TiO ₂	12
2.4. Metody otrzymywania TiO ₂	13
2.5. Mechanizm reakcji fotokatalitycznej.....	15
2.6. Wpływ właściwości fizykochemicznych TiO ₂ na aktywność fotokatalityczną.....	16
2.6.1. Odmiana polimorficzna TiO ₂	16
2.6.2. Powierzchnia właściwa	17
2.6.3. Wielkość krystalitów i kształt nanocząstek.....	17
2.6.4. Wpływ domieszek.....	19
2.6.4.1 Fotokatalizatory domieszkowane borem.....	19
2.6.4.2 Fotokatalizatory domieszkowane wolframem.....	34
2.6.4.3 Fotokatalizatory modyfikowane metalami szlachetnymi.....	57
3. CEL I ZAKRES PRACY	78
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	80
4.1. Odczynniki chemiczne.....	80
4.2. Metodyka badań i aparatura.....	81
4.2.1. Preparatyka fotokatalizatorów na bazie TiO ₂	81
4.2.2. Analiza struktury krystalicznej	83
4.2.3. Badania właściwości absorpcyjnych i szerokości pasma wzbronionego	84
4.2.4. Badanie składu powierzchniowego.....	85
4.2.5. Pomiar powierzchni właściwej BET	85
4.2.6. Analiza mikroskopowa TEM.....	86
4.2.7. Badanie aktywności fotokatalitycznej	86
4.2.8. Identyfikacja produktów pośrednich.....	87
4.2.9. Ocena efektywności generowania rodników hydroksylowych.....	88
5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	90
5.1. Dytlenek tytanu domieszkowany borem.....	90
5.1.1. Struktura krystaliczna fotokatalizatorów B-TiO ₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej.....	92
5.1.2. Właściwości optyczne fotokatalizatorów B-TiO ₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej.....	94

5.1.3. Skład powierzchniowy fotokatalizatorów B-TiO ₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej.....	95
5.1.4. Powierzchnia właściwa BET fotokatalizatorów B-TiO ₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej.....	99
5.1.5. Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów B-TiO ₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej.....	99
5.2. Dytlenek tytanu domieszkowany wolframem.....	104
5.2.1. Struktura krystaliczna fotokatalizatorów typu W-TiO ₂ oraz W,B-TiO ₂	105
5.2.2. Właściwości optyczne fotokatalizatorów typu W-TiO ₂ oraz W,B-TiO ₂	107
5.2.3. Skład powierzchniowy fotokatalizatorów typu W-TiO ₂ oraz W,B-TiO ₂	110
5.2.4. Powierzchnia właściwa BET fotokatalizatorów typu W-TiO ₂ oraz W,B-TiO ₂	112
5.2.5. Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów typu W-TiO ₂ oraz W,B-TiO ₂	113
5.2.6. Identyfikacja produktów degradacji fenolu.....	116
5.2.7. Badanie ilości generowanych rodników hydroksylowych.....	118
5.3. Dytlenek tytanu modyfikowany klastrami metali szlachetnych.....	121
5.3.1. Właściwości optyczne fotokatalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi.....	123
5.3.2. Powierzchnia właściwa BET fotokatalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi.....	127
5.3.3. Analiza mikroskopowa TEM fotokatalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi.....	128
5.3.4. Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi.....	129
6. WNIOSKI.....	134
LITERATURA.....	136
SPIS RYSUNKÓW.....	143
SPIS TABEL.....	148
STRESZCZENIE.....	150
ABSTRACT.....	152
DOROBEK NAUKOWY.....	154

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ**Objaśnienie skrótów**

A - absorbancja

BE – energia wiązania (ang. *Binding energy*)

BET - powierzchnia obliczona na podstawie równania Brunauera, Emmeta i Tellera

CB - pasmo przewodzenia (ang. *Conduction band*)

DRS/UV-Vis - spektroskopia odbicia promieniowania UV-Vis

HPLC - wysokosprawna chromatografia cieczowa

MB - błękit metylowy (ang. *Methylen blue*)

MO - oranż metylowy (ang. *Methyl Orange*)

KM - funkcja *Kubelki-Munka*

LSPR - zlokalizowany powierzchniowy plazmon (ang. *localized surface plasmon resonance*)

PEG - glikol polietylenowy

P25 TiO₂ - komercyjny fotokatalizator (mieszanka anatazy : rutyli w stosunku 80:20) Evonik,
Niemcy

SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning elektron microscope*)

ST01 TiO₂ - komercyjny fotokatalizator (anatazy) Ishihara Sangyo Ltd., Japonia

TEM - transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *transmission elektron microscopy*)

TIP - tetraizopropoksy tytanian (IV)

UV - promieniowanie ultrafioletowe (od 100 do 380 nm)

VB - pasmo walencyjne

Vis - promieniowanie widzialne (od 380 do 700 nm)

XPS - spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*)

XRD - dyfrakcja rentgenowska (ang. *X-ray diffraction*)

Wykaz symboli

A_b - współczynnik absorpcji (m⁻¹)

C_o - stężenie początkowe (mol×dm⁻³)

CED – gęstość entalpii spalania (ang. *combustion enthalpy density*)

D - wielkość krystalitów (nm)

E_b - energia wiązania elektronów (eV)

E_g - szerokość pasma wzbronionego (eV)

e⁻ - elektron

G - entalpia swobodna Gibbsa ($J \times kg^{-1}$)

h - stała Plancka ($eV \times s$)

h^+ - dziura

n - współczynnik załamania światła (bezw.)

n_o - współczynnik załamania światła dla rozpuszczalnika (bezw.)

S_{BET} - pole powierzchni właściwej wyznaczone metodą izoterm Brunauera, Emmetta i
Teller (m²/g)

Q - kąt dyfrakcji promieni rentgenowskich (deg)

V_{pow} - natężenie przepływu powietrza (dm³×min⁻¹)

λ - długość fali światła nm

1. WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatniej dekady produkcja nanomateriałów jest dominującym trendem w wielu dziedzinach nauki i technologii. Redukcja rozmiaru cząstek, między innymi materiałów katalizatorów, do wielkości rzędu kilku nanometrów prowadzi nie tylko do miniaturyzacji, ale także do odkrycia ich zupełnie nowych właściwości chemicznych i fizycznych [1].

Nanomateriały i nanocząstki z racji wielkości podlegają już nie tylko prawom fizyki klasycznej, ale są dla nich właściwe także zachowania opisywane przez fizykę kwantową. Znacznie różnią się cechami od materiałów w rozmiarach makrometrycznych, gdyż cząstki o rozmiarze nanometra wykazują nowe, unikalne właściwości magnetyczne, elektryczne, optyczne i katalityczne.

W ostatnich latach intensywnie poszukuje się przyjaznych dla środowiska metod usuwania zanieczyszczeń bądź metod konwersji substancji organicznych i nieorganicznych. Jedną z dostępnych metod usuwania zanieczyszczeń z fazy wodnej oraz gazowej jest fotokatalityczna degradacja w obecności nanocząstek TiO_2 .

Od momentu kiedy w 1972 roku Fujishima i Honda opublikowali w *Nature* dane dotyczące fotokatalitycznego rozkładu wody z wykorzystaniem elektrod z tlenku tytanu(IV), a cztery lata później Carey i in. dokonali pierwszego procesu degradacji bifenyli oraz chlorobifenyli w obecności ditlenku tytanu, fotokataliza heterogeniczna nabrała znaczenia jako potencjalna metoda służąca likwidacji zanieczyszczeń środowiska [2,3]. W procesie tym wykorzystywane są głównie tlenki metali - TiO_2 , ZnO , SnO_2 , siarczki – CdS , ZnS , selenki – CdSe czy tellurki CdTe . Spośród wszystkich półprzewodników najwyższą aktywność w reakcjach fotokatalizy wykazał TiO_2 , charakteryzujący się szeregiem zalet m.in.: relatywnie niską ceną, wysokim potencjałem utleniającym, nietoksycznością, wysoką stabilnością chemiczną oraz wysokim potencjałem utleniającym fotogenerowanych dziur. Potencjał redoks fotogenerowanych dziur wynosi +2,53 V w stosunku do standardowej elektrody wodorowej (SHE) w roztworze o $\text{pH}=7$. W reakcji fotogenerowanych dziur z cząsteczkami wody mogą powstawać rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$), których potencjał utleniający jest tylko nieznacznie niższy, jakkolwiek w obydwu przypadkach wyższy od potencjału utleniającego ozonu. Potencjał redoks elektronów pasma przewodzenia wynosi -0,52 V, co jest wystarczające do redukcji cząsteczki tlenu do O_2^- lub do H_2O_2 . W zależności od panujących warunków, dziury (h^+), rodniki OH , O_2^- , H_2O_2 lub O_2 odgrywają zasadniczą rolę w mechanizmie reakcji fotokatalitycznej [4].

Fotokatalityczna degradacja w obecności nanocząstek TiO_2 znalazła zastosowanie między innymi do degradacji związków organicznych [5], nieorganicznych [6,7], usuwania odorów z zamkniętych przestrzeni [8], niszczenia bakterii w obecności promieniowania UV o słabym natężeniu [9] oraz w powierzchniach samoczyszczących [10,11]. Podejmowane są również próby fotokatalitycznego rozkładu wody [12,13] oraz fotokonwersji CO_2 [14,15] do metanu w obecności TiO_2 . W chwili obecnej, metodę fotodegradacji w obecności TiO_2 i promieniowania słonecznego wykorzystuje się do oczyszczania strumieni wody (np. usuwanie benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenu z wód gruntowych w *Solar Oxidation Facility*, Gensville, USA), usuwanie zanieczyszczeń ze ścieków oraz substancji lotnych z atmosfery (instalacje DETOX i SOLFIN w *Platforma Solar de Almeria*, Hiszpania). W metodzie tej, w odróżnieniu od metod konwencjonalnych, nie wprowadzamy dodatkowych odczynników chemicznych na etapie oczyszczania.

Podczas naświetlania półprzewodnika promieniowaniem o dostatecznej energii (większej od szerokości pasma wzbronionego danego półprzewodnika), foton może spowodować przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, zostawiając lukę elektronową w paśmie walencyjnym. Minimalna energia, która jest potrzebna do wzbudzenia elektronu i w konsekwencji do wygenerowania dziury w paśmie walencyjnym (E_g) dla TiO_2 ma wartość około 3,2 eV, co odpowiada kwantowi promieniowania o długości fali 388 nm. TiO_2 może więc być aktywowany w zakresie promieniowania UVA (300-388 nm), dlatego w procesie fotokatalizy wykorzystać można zaledwie od 3 do 5 % promieniowania słonecznego [16]. Zastosowanie lamp UV, jako źródła światła, z uwagi na zużycie energii, stanowi poważne zwiększenie kosztów procesu, co jest istotnym czynnikiem limitującym szersze zastosowanie metod fotokatalitycznych w likwidacji zanieczyszczeń środowiska. Celem podniesienia efektywności procesu konieczne jest znalezienie metody wyhamowania wtórnego transferu elektronu lub rekombinacji par elektron-dziura. Zatem otrzymanie półprzewodnika tytanowego nowej generacji, którego aktywność fotokatalityczna znajdowałaby się w zakresie promieniowania widzialnego ($\lambda > 400$ nm), znacząco rozszerzyłoby możliwości aplikacyjne fotokatalizy heterogenicznej w ochronie środowiska, przez wykorzystanie głównej części spektrum światła słonecznego lub zastosowanie źródła światła o mniejszym natężeniu promieniowania.

W związku z tym, większość prac prowadzonych na świecie w ostatnich latach, ukierunkowana jest na modyfikację TiO_2 , celem uzyskania fotokatalizatora aktywowanego światłem widzialnym. Fotokatalizatory na bazie TiO_2 , o podwyższonej aktywności w UV lub aktywne pod wpływem światła widzialnego można otrzymać poprzez:

- a) dodatek jonów metali przejściowych (Mn, Nb, V, Fe, Au, Ag) [17,18,19,20],
- b) przygotowanie zredukowanej formy TiO_x [21],
- c) sensybilizację TiO_2 za pomocą barwników [22],
- d) sensybilizację TiO_2 za pomocą półprzewodników o mniejszej szerokości pasma wzbronionego E_g [23],
- e) domieszkowanie niemetalami takimi jak: azot [24], siarka [25], węgiel [26], bor [27], fosfor [28], fluor [29] oraz jod [30].

W zależności od zastosowanego sposobu modyfikacji, różny jest mechanizm wzbudzenia fotokatalizatora. W literaturze wyszczególniono cztery podstawowe typy wzbudzenia TiO_2 pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego [31,32,33,34]:

- a) pojawienie się nowego stanu energetycznego związanego z występowaniem wakuu tlenowego,
- b) sensybilizacja barwnikami (barwnik jest sensybilizatorem),
- c) sensybilizacja barwnikami (barwnik jest jednocześnie sensybilizatorem i substancją degradowaną),
- d) utworzenie nowego poziomu energetycznego poniżej pasma przewodnictwa związanego z obecnością kationów metalu.

Wiele ośrodków naukowych na świecie prowadzi obecnie badania laboratoryjne mające na celu opracowanie skutecznej metody otrzymywania fotokatalizatora na bazie TiO_2 , który wykaze wysoką aktywność fotokatalityczną w obecności światła widzialnego ($\lambda > 400$ nm). Połączenie potencjału fotokatalitycznego TiO_2 z energią odnawialną w postaci naturalnego światła słonecznego stworzy proekologiczną, niedrogą oraz powszechnie dostępną metodę oczyszczania ścieków i powietrza.

1.1.Fotokataliza heterogeniczna

Według IUPAC fotokataliza to reakcja polegająca na absorpcji światła przez fotokatalizator lub substrat. Fotokatalizator jest natomiast substancją, która umożliwia reakcję w obecności światła i nie jest przy tym zużywana. W wyniku działania wiązki promieniowania o odpowiedniej energii może nastąpić fotowzbudzenie fotokatalizatora z przeniesieniem ładunku w kierunku reagentów w stanie podstawowym – sensybilizowana reakcja, lub wzbudzenie adsorbentu z przeniesieniem ładunku do fotokatalizatora – katalizowana fotoreakcja. Fotokataliza heterogeniczna jest dyscypliną, która obejmuje szeroką gamę reakcji chemicznych m.in.: częściowe lub całkowite utlenianie, odwodornienie,

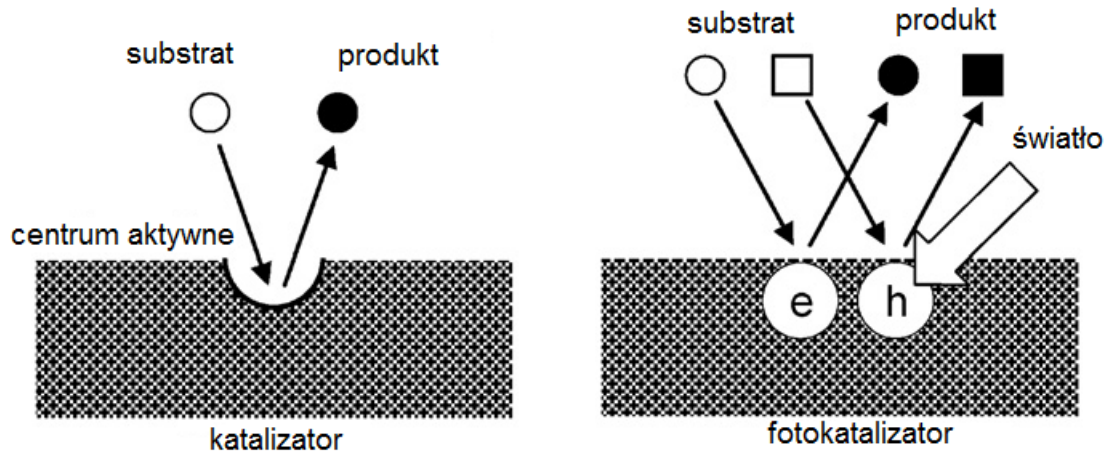
transfer wodoru, wymianę izotopową tlenu i deuteru, osadzanie metali, detoksykację wody, usuwanie zanieczyszczeń gazowych, itp. [35]. Degradację fotokatalityczną uznano za jedną z nowych metod Nowoczesnych Technologii Utleniania (AOT) (ang. "Advanced Oxidation Technologies") stosowanych do oczyszczania powietrza i wody. Jest ona ponadto metodą stosunkowo tanią, fotokatalizatory są łatwo dostępne, nie jest wymagane stosowanie dodatkowych substancji chemicznych, nie ma zatem odpadów chemicznych, a procesy przebiegają w temperaturze otoczenia. Fotokataliza może być prowadzona w różnych układach: z reagentami w fazie gazowej, w ciekłej fazie organicznej lub w roztworze wodnym. W klasycznej katalizie heterogenicznej, proces może być rozłożony na pięć niezależnych etapów [36]:

1. Dyfuzja reagentów w fazy ciekłej do powierzchni katalizatora
2. Adsorpcja przynajmniej jednego z reagentów na powierzchni aktywnej katalizatora
3. Reakcja na powierzchni katalizatora
4. Desorpcja produktów
5. Usuwanie produktów

Jedyna różnica między tradycyjną katalizą a fotokatalizą heterogeniczną polega na odmiennym procesie aktywacji katalizatora, w którym aktywacja termiczna zastąpiona jest procesem aktywacji kwantami promieniowania (tzw. fotonami) o odpowiedniej długości fali [37]. Proces ten nie dotyczy etapów 1, 2, 4 i 5, chociaż fotoadsorpcja i fotodesorpcja niektórych reagentów, głównie tlenu, jest możliwa. Etap 3 to procesy fotoelektronowe [37]:

- 3.1. Absorpcja fotonów przez fotokatalizator, a nie przez reagenty
- 3.2. Tworzenie par elektron-dziura, które dysocjują w formie fotoelektronów i dziur
- 3.3. Reakcje rekombinacji pomiędzy wzbudzonymi centrami a substancjami zaadsorbowanymi.

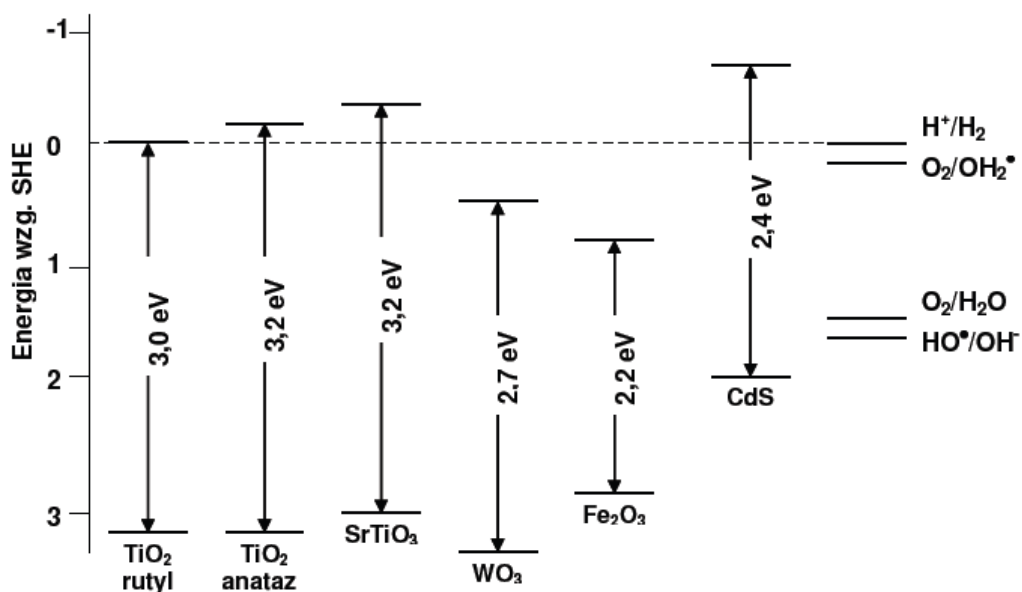
Na Rys. 1 przedstawiono schematycznie przebieg procesu katalizy i fotokatalizy według Ohtanie'go [38].



Rys. 1 Schemat procesu katalizy i fotokatalizy [38]

Fotokatalizator powinien charakteryzować się: fotoaktywnością, zdolnością do wykorzystania światła widzialnego i/lub bliskiego UV, biologiczną i chemiczną inertnością, fotostabilnością, niską ceną i niskim stopniem toksyczności.

Aby substancja w obecności fotokatalizatora uległa utlenieniu, jej potencjał redox musi znajdować się powyżej pasma walencyjnego półprzewodnika. W przypadku procesów redukcji, potencjał redox adsorbowanego na fotokatalizatorze substratu musi być położony poniżej pasma przewodnictwa. Wynika to z faktu, iż po wzbudzeniu w paśmie walencyjnym powstają dziury uczestniczące w procesie utleniania, zaś elektrony odpowiedzialne za redukcję, zostają przeniesione do pasma przewodnictwa. Na Rys. 2 przedstawiono położenie pasm walencyjnych i pasm przewodnictwa wybranych fotokatalizatorów względem potencjału redox standardowej elektrody wodorowej [39].



Rys. 2 Położenie pasm walencyjnych oraz pasm przewodzenia względem potencjału standardowej elektrody wodorowej [39]

2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE TiO_2

2.1. Występowanie i struktura TiO_2

Ditlenek tytanu czyli tlenek tytanu (IV), to biały proszek o temperaturze topnienia ok. 1830°C i temperaturze wrzenia ok. 2500°C . Ma właściwości amfoteryczne - reaguje ze stężonym kwasem siarkowym, a stapiany z wodorotlenkami, węglanami lub tlenkami innych metali przechodzi w tytaniany. Nie jest rozpuszczalny w wodzie.

Występuje głównie w minerałach, takich jak: tetragonalny rutyl i anataz oraz rombowy brukit, ilmenit, leukoksen (produkt wietrzenia ilmenitu), perowskin i sfen, znajduje się również w wielu rudach żelaza. Metal ten znaleziono również w meteorytach, został wykryty w słońcu i gwiazdach typu M. Skały przywiezione z księżyca podczas misji Apollo 17 posiadały 12,1% TiO_2 . Tytan jest także obecny w węglu, popiołach, roślinach, a nawet w ciele człowieka. Rutyl składa się od 93 do 96% z czystego ditlenku tytanu, ilmenit może zawierać od 44% i 70% TiO_2 natomiast koncentraty leukoksenu - do 90% TiO_2 [40]. Około 98% światowej produkcji wykorzystuje się do produkcji białych pigmentów, a tylko pozostałe 2% jest wykorzystywanych do produkcji metalicznego tytanu, powłok tytanowych, topników i innych produktów.

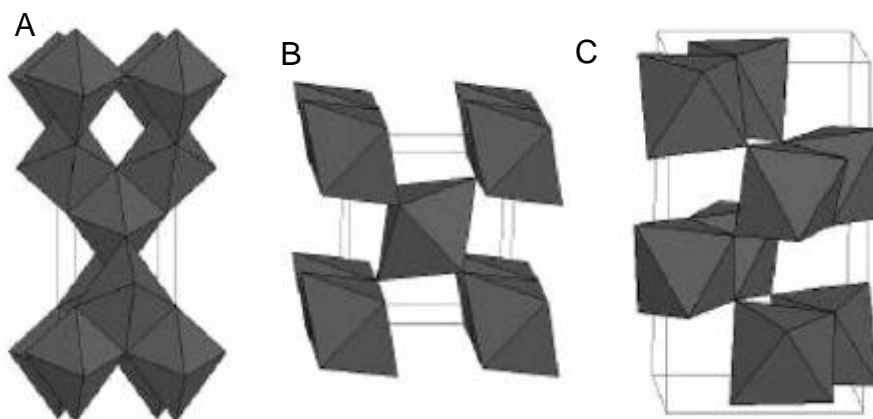
Rutyl jest najbardziej stabilną formą ditlenku tytanu i najważniejszą jego rudą odkrytą w 1803 roku przez Wenera w Hiszpanii. Jego nazwa wywodzi się od łacińskiego *rutilus*, czerwony, ze względu na barwę niektórych odmian tego minerału. Powszechnie jest on czerwono-brązowy, ale czasami także żółtawy, niebieskawy lub fioletowy. Komórka elementarna sieci przestrzennej rutilu ma kształt prostopadłościanu o dwóch bokach równych i trzecim dwukrotnie od nich dłuższym (parametry komórki elementarnej: $a = 0,459 \text{ nm}$; $b = 0,459 \text{ nm}$; $c = 0,295 \text{ nm}$). Stanowi bardzo pospolity składnik skał magmowych i metamorficznych. Rutyl może zawierać około 10% żelaza, a także innych zanieczyszczeń, takich jak tantal, niob, chrom, wanad i cyna.

Anataz, którego nazwa pochodzi od greckiego *anataxis*, co oznacza wydłużenie, w naturze tworzy bardzo często kryształy ostro zakończone o postaci podwójnej piramidy. W czystej postaci jest kruchy i przezroczysty. Podobnie jak rutyl, występuje w skałach magmowych i metamorficznych. Występuje niemal wyłącznie w formie małych, rozproszonych kryształów. Jest wykorzystywany w przemyśle chemicznym do pozyskiwania tytanu, a także jako kamień jubilerski. Parametry komórki elementarnej anatazu: $a = 0,378 \text{ nm}$; $b = 0,378 \text{ nm}$; $c = 0,951 \text{ nm}$. Anataz jest odmianą metastabilną, powstającą w niższych

temperaturach niż rutyl. W konsekwencji anataz charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą, porowatością oraz ilością powierzchniowych grup hydroksylovych. Ulega on jednokierunkowej przemianie w rutyl, w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia atmosferycznego.

Brukity jest najrzadziej występującą formą TiO_2 . Nazwa pochodzi od nazwiska angielskiego mineraloga i krystalografa Henry'ego Brooke'a. Tworzy kryształy cienkotabliczkowe i słupkowe. Występuje w postaci tabliczkowych kryształów, na ścianach których widać wyraźne prążkowanie. Często przyjmuje postać pseudoheksagonalną (podwójnej pseudoheksagonalnej piramidy). Jest kruchy, przezroczysty, wykazuje silny pleochroizm o barwach od żółto- , przez czerwoną-, do złocistobrunatnej. Brukit ma głównie znaczenie naukowe i kolekcjonerskie. Okazjonalnie stosowany jako kamień ozdobny w jubilerstwie. Przezroczyste kryształy brukitu są bardzo rzadkie i najbardziej poszukiwane. W niektórych złożach minerał występuje w ilościach opłacalnych do eksploatacji i wówczas jest używany do pozyskiwania tytanu.

Na Rys. 3 przedstawiono schemat budowy krystalicznej anatazu, rutylu i brukitu, które różnią się budową i ułożeniem oktaedrów (TiO_2^{6-}) w sieci przestrzennej [41]. Oktaedry w anatazie połączone są przez ich wierzchołki, w rutylu poprzez jego krawędzie, natomiast w brukicie, połączone są zarówno wierzchołki jak i krawędzie [41].



Rys. 3 Ułożenie oktaedrów w struktury krystaliczne TiO_2 : a) anataz, b) rutyl, c) brukit [41]

2.2. Właściwości TiO_2

Czysty ditlenek tytanu (IV) jest półprzewodnikiem typu n (charakteryzuje się tym, że liczba elektronów w paśmie przewodnictwa przekracza liczbę dziur w paśmie walencyjnym - tzw. przewodnictwo elektronowe). Dla wszystkich odmian ditlenku tytanu położenie pasma walencyjnego jest takie samo. Natomiast położenie pasma przewodnictwa wykazuje pewne

różnice. Dlatego wielkość przerwy wzbronionej dla anatazu, brukitu, rutylu wynosi odpowiednio 3,23 eV, 3,02 eV oraz 2,96 eV. Pasma walencyjne TiO_2 zbudowane jest ze zhybrydowanych orbitali 2p tlenu i 3d tytanu. Pasma przewodnictwa pochodzi głównie od orbitali 3d tytanu z niewielkim udziałem orbitali 2p tlenu [42, 43].

Rutyl jest najtrwalszą termodynamicznie odmianą ditlenku tytanu. Przemiana fazowa anatazu w rutyl jest nieodwracalna i zachodzi w zakresie temperatur od 800°C – 900°C , w zależności od metodyki przygotowania fotokatalizatora [44]. Hu i in. zauważyli również, że w przypadku fotokatalizatorów zawierających oprócz anatazu, pewne ilości brukitu, przejście fazowe w rutyl jest szybsze i przebiega w temperaturze niższej niż dla samego anatazu [45]. Jest to związane z faktem, że przejście fazowe brukit/rutyl przebiega łatwiej niż anataz/rutyl. W Tab. 1 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne anatazu i rutylu [46].

Tab. 1 Wybrane właściwości anatazu i rutylu [46]

Właściwości	Anataz	Rutyl
powierzchnia właściwa (m^2/g)	50÷120	<50
gęstość w temp. 25°C (g/cm^3)	3,90	4,27
temperatura topnienia ($^\circ\text{C}$)	konwersja do rutylu	1850
współczynnik załamania światła	2,554	2,616
długość wiązania Ti – O (Å)	1,95	1,94
ciepło tworzenia H^0 (kJ/mol)	866,7	941,6
termiczna stabilność ($^\circ\text{C}$)	400÷800	>1500
stała dielektryczna	48	114
twardość (wg Mohsa)	5,5÷6,0	6,0÷6,5
układ krystalograficzny	tetragonalny	tetragonalny
występowanie w przyrodzie	Szwajcaria, Francja, USA, Norwegia, Ural	Norwegia, Rosja, Australia, Rumunia, Szwajcaria

2.3.Zastosowanie TiO_2

Ditlenek tytanu znalazł szerokie zastosowanie na skalę przemysłową w wielu gałęziach przemysłu.

W aspekcie wykorzystania jego właściwości fotokatalitycznych stosowany jest:

- w powłokach (powierzchniach) samo-oczyszczających się (szyby, płyty, tkaniny, folie, lusterka samochodowe, farby do sprzętu AGD, itp.),
- w procesach oczyszczania gazów spalinowych (redukcja NO_x), wód (np. rozkładu pestycydów), ścieków, itp.,
- jako katalizator do syntez organicznych,
- do produkcji materiałów wykorzystywanych w procesach odkażania,
- do produkcji cementu,

- do produkcji elementów wyposażenia pomieszczeń operacyjnych w szpitalach, gdzie pełni rolę fotokatalizatora procesów degradacji komórek bakteryjnych, pod wpływem promieniowania UV,
- do produkcji ogniw nanokrystalicznych oraz baterii słonecznych (tańszy od ogniw krzemowych) [4].

W aspekcie wykorzystania jego zdolności do absorpcji promieniowania UV stosowany jest jako składnik:

- lakierów do drewna, lakierów samochodowych i lotniczych, bejcy, tuszy drukarskich,
- pigmentów w produkcji farb dekoracyjnych, drogowych, i tekstylnych,
- laminatów, powłok parkietowych, wosków ochronnych,
- transparentnych tworzyw sztucznych,
- folii agrotechnicznych,
- folii opakowaniowych, ochronnych do żywności (wydłużenie terminu przydatności, ograniczenie tempa rozkładu witamin),
- artykułów kosmetycznych (kremy ochronne, kremy do opalania, filtry UV) [45,47].

2.4. Metody otrzymywania TiO_2

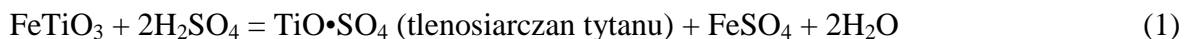
Pigmenty ditlenku tytanu są produkowane na skalę przemysłową dwiema metodami: siarczanową (od lat 20-tych XX wieku) i nowszą – chlorkową (od lat 50-tych ubiegłego wieku). Nazwy metod pochodzą od nazw soli, z których uzyskiwany jest ditlenek tytanu - TiO_2 . W metodzie siarczanowej TiO_2 otrzymywany jest z wodnego roztworu siarczanu tytanu w procesie strącania, natomiast w metodzie chlorkowej - z gazowego czterochloru tytanu w procesie utleniania czystym tlenem w wysokich temperaturach. Obie metody wykorzystują dwa podstawowe surowce tytanonośne: ilmenit i szlakę tytanową. Różnice technologiczne pomiędzy stosowanymi metodami i różnorodność surowców przekłada się istotnie na właściwości otrzymywanych pigmentów [48, 49]. Stąd w obrocie handlowym jest obecnie około 400 gatunków pigmentów TiO_2 produkowanych przez kilkadziesiąt firm. Gatunki te różnią się technologią wytwarzania, formą krystalograficzną, rodzajem obróbki powierzchniowej, a przede wszystkim właściwościami i obszarem zastosowania. Obie metody produkcji ditlenku tytanu posiadają wady i zalety. Starsza metoda siarczanowa umożliwia wytwarzanie obu odmian: anatazu i rutyłu oraz półproduktów do produkcji ultradrobego ditlenku tytanu. Niestety obciążona jest większą ilością odpadów, przez co bardziej oddziałuje na środowisko, a sam pigment ma nieco niższą jasność. Z kolei nowsza, bardziej

zaawansowana technologicznie, metoda chlorkowa umożliwia produkcję wyłącznie rutylu. Mniej obciąża środowisko, ale towarzyszy jej zagrożenie niekontrolowanej emisji gazowego chloru do otoczenia [48,49].

W metodzie siarczanowej złożone ilmenitu po rozdrobnieniu jest ogrzewane ze stężonym kwasem siarkowym [48,49,50]. W reakcji powstaje mieszanina tlenosiarczanu tytanu oraz siarczanów żelaza II i żelaza III. Po oddzieleniu soli żelaza roztwór tlenosiarczanu tytanu jest alkalizowany, co prowadzi do wytrącenia wodorotlenku – $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Po odfiltrowaniu i ogrzaniu wodorotlenku powyżej 1000°C otrzymuje się ditlenek tytanu. Od warunków prowadzenia tego etapu zależy postać krystaliczna oraz wielkość i kształt cząstek finalnego produktu. Prosta hydroliza daje możliwość otrzymania tylko anatazu w procesie kalcynacji. Aby uzyskać pigment zawierający rutil, jego kryształy (generowane przez alkaliczną hydrolizę siarczanu tytanu lub tetrachlorku tytanu) są dodawane podczas etapu hydrolizy.

Metoda siarczanowa produkcji ditlenku tytanu przebiega w następujących etapach:

1) Roztworzenie ilmenitu (FeTiO_3) w kwasie siarkowym:



2) Wprowadzenie reduktora do ługu tytanowego.

3) Otrzymanie wodnego roztworu uwodnionego tlenku tytanu:



4) Kalcynacja uwodnionego osadu [48].

Proces chlorowy, rozpowszechniony w latach 50-tych przez Du Pont opiera się na nasyceniu rudy tytanu, w obecności koksu, gazowym chlorem w reaktorze fluidalnym umożliwiając produkcję wyłącznie ditlenku tytanu w postaci rutylu. Powstającym produktem przejściowym jest czterochlorek tytanu (TiCl_4). Aby oddzielić czterochlorek tytanu od reszty mieszaniny poddaje się ją destylacji i w ten sposób otrzymuje się czysty TiCl_4 . Następnie spala się go w obecności tlenu i otrzymuje Cl_2 oraz TiO_2 . Tak otrzymany ditlenek tytanu charakteryzuje się bardzo wysoką czystością a rozkład wielkości cząstek jest znacznie mniejszy w porównaniu z TiO_2 otrzymanym metodą siarczanową.

Metoda chlorowa produkcji ditlenku tytanu przebiega w następujących etapach:

1) Nasycenie ilmenitu gazowym chlorem w obecności koksu:



2) Destylacja czterochlorku tytanu (TiCl_4)

3) Spalanie czterochlorku tytanu.



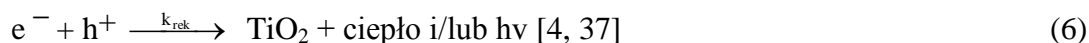
Obecnie ogólnoswiatowy udział technologii siarczanowej wynosi 45%, z tym, że w Europie nadal jest on dominujący i wynosi 70%. Wynika to z faktu, że nowo budowane instalacje przez koncerny będące w posiadaniu wiedzy technicznej i doświadczenia w zastosowaniu technologii chlorkowej (np. Du Pont, Kerr McGee, Millenium) powstawały głównie poza Europą (USA, Kanada, Japonia, itd.). Jednakże w ostatnich latach producenci bieli tytanowej metodą siarczanową uporali się z problemami zagospodarowania dwóch kluczowych odpadów. Siarczan żelazowy (II) stał się cenionym półproduktem (do produkcji koagulantów do oczyszczania ścieków i wody, do produkcji pigmentów żelazowych lub jako środek redukujący w przemyśle cementowym). Z kolei odpadowy kwas siarkowy (VI) jest zateżany i recykulowany do procesu produkcji bieli tytanowej lub wykorzystywany do produkcji kwasu fosforowego (V). Poczynione w minionej dekadzie inwestycje proekologiczne (systemy odsiarczania gazów porozkładowych i pokalcynacyjnych) dostosowujące instalacje do wymagań UE radykalnie zmniejszyły ich negatywne oddziaływanie na środowisko. Dodatkowo pojawienie się technologii produkcji ultradrobego ditlenku tytanu otworzyło przed instalacjami siarczanowymi zupełnie nowe perspektywy. Wszystkie powyższe czynniki podnoszą atrakcyjność instalacji siarczanowych, co pozwala im nadal skutecznie konkurować z instalacjami chlorkowymi [48].

2.5. Mechanizm reakcji fotokatalitycznej

Pierwszym etapem utleniania fotokatalitycznego jest absorpcja fotonu światła przez cząsteczkę ditlenku tytanu, co powoduje wygenerowanie pary nośników ładunków:



Elektron (w paśmie przewodnictwa) i dziura (w paśmie walencyjnym) ulegają rekombinacji a dostarczona energia wydzielana jest w postaci ciepła lub fluorescencji:



Cząsteczki ditlenku tytanu posiadają dwa rodzaje miejsc aktywnych, na których może nastąpić proces redukcji lub utleniania zaadsorbowanych związków. Powstające w wyniku hydroksylacji powierzchniowe grupy -OH stanowią miejsca adsorpcji dla związków organicznych, natomiast na atomach Ti dochodzi do adsorpcji cząsteczek tlenu. Proces przeniesienia elektronów z półprzewodnika do adsorbatu nazywa się mechanizmem redukcji, a proces przeniesienia elektronu z adsorbatu do półprzewodnika - mechanizmem utleniania. Tak więc poziom energii w dolnej części pasma przewodnictwa określa zdolność redukcyjną

fotoelektronów a poziom energii w górnej części pasma walencyjnego określa zdolność utleniającą dziur [4, 37].

Jeżeli potencjał redox wygenerowanej w półprzewodniku dziury (h^+) jest odpowiednio wysoki a na powierzchni fotokatalizatora zaadsorbowane są cząsteczki wody lub grupy OH-, na skutek oddziaływania z powierzchnią fotokatalizatora, dochodzi do powstania rodników hydroksylowych $\cdot\text{OH}$.

Rodnik hydroksylowy posiada wysoki potencjał utleniający, działający od 10^6 do 10^9 razy szybciej niż pozostałe utleniacze (np. O_3 , H_2O_2). Jest nieselektywny, może więc reagować z większością organicznych i nieorganicznych substratów zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora [4, 37].

W wyniku naświetlania TiO_2 w obecności tlenu w środowisku reakcji, dochodzi do powstania reaktywnych form tlenu: O_2^- czy H_2O_2 . Banerjee i in. zaproponowali mechanizm tworzenia się rodników hydroksylowych oraz reaktywnych form tlenu na powierzchni naświetlanego TiO_2 [51].

Reakcje przebiegające przy udziale elektronów z pasma przewodnictwa [51]:



Reakcje przebiegające przy udziale fotowzbudzonych dziur z pasma walencyjnego [51]:



2.6. Wpływ właściwości fizykochemicznych TiO_2 na aktywność fotokatalityczną

2.6.1. Odmiana polimorficzna TiO_2

Efektywność fotokatalizy heterogenicznej z udziałem TiO_2 zależy przede wszystkim od rodzaju zastosowanego fotokatalizatora. Najbardziej pożądaną formą TiO_2 jest anataz charakteryzujący się dużą powierzchnią właściwą, wysokim stopniem hydroksylacji

powierzchni oraz energią pasma wzbronionego równą $E_g=3,23$ eV (384 nm). Rutyl pomimo mniejszej $E_g=3,02$ eV (411 nm), wykazuje zazwyczaj dużo mniejszą efektywność w procesach fotokatalitycznych. Wynika to między innymi z różnic w szybkościach rekombinacji par elektron-dziura. W przypadku rutylu czas rekombinacji pomiędzy elektronem (e^-) i dziurą (h^+) jest krótszy niż czas ich migracji do powierzchni. Ponadto, rutyl charakteryzuje się mniejszą od anatazu ilością miejsc aktywnych i grup hydroksylowych na powierzchni [51]. Kolejna zasadnicza różnica w fotoaktywności wynika z wysokiej temperatury procesu transformacji anatazu do rutylu, co powoduje aglomerację i spiekanie ziaren fotokatalizatora, czego konsekwencją jest wzrost cząstek i zmniejszenie powierzchni właściwej TiO_2 [52].

2.6.2. Powierzchnia właściwa

Powierzchnia właściwa fotokatalizatora może być decydującym parametrem wpływającym na wydajność reakcji fotochemicznej. Od jej wielkości zależy ilość centrów aktywnych, na których zachodzi adsorpcja cząsteczek organicznych. Jednakże, fotokatalizatory o dużej powierzchni właściwej posiadają zazwyczaj dużą ilość defektów krystalicznych, które sprzyjają rekombinacji elektronów i dziur zmniejszając tym samym fotoaktywność [41]. Dowiedziono, że wielkość powierzchni właściwej uzależniona jest od ilości i wielkości cząstek fazy amorficznej i krystalicznej, która powstaje w czasie kalcynacji, a aktywność fotokatalityczna amorficznego TiO_2 jest niewielka co wskazuje, że krystaliczności jest ważnym wymogiem [53].

2.6.3. Wielkość krystalitów i kształt nanocząstek

Oprócz wielkości powierzchni właściwej istotnym parametrem mającym wpływ na aktywność fotokatalityczną TiO_2 jest wielkość krystalitów, od których zależy proces rekombinacji par elektron – dziura. Badania eksperymentalne potwierdzają istnienie optymalnej wielkości cząstek - około 10 nm, przy której fotokatalityczne utlenianie substratów organicznych osiąga maksymalną wartość [41]. Na wielkość krystalitów wpływa z kolei temperatura kalcynacji próbki. Wraz z jej wzrostem następuje przyspieszona przemiana fazowa metastabilnego anatazu w stabilną termodynamicznie postać rutylu, a cząstki ditlenku tytanu ulegają agregacji [52]. Yu i in. wykazali również, że wielkość krystalitów zależy od ilości wprowadzonej domieszki do struktury TiO_2 . Wzrost ilości domieszki powodował spadek wielkości krystalitów anatazu oraz sprzyjał absorpcji światła z zakresu widzialnego [54]. Ohtani i in. dowiedli, że na aktywność fotokatalityczną TiO_2 ma również wpływ kształt

otrzymanych nanocząstek [55]. Krystaliczne nanocząstki anatazu o dekaedrycznej (DAT) i oktaedrycznej (OAT) morfologii otrzymano dwiema metodami:

- a) DAT - w gazowej reakcji chlorku tytanu (IV) z tlenem,
- b) OAT - w procesie wygrzewania w autoklawie nanorurek TiO_2 otrzymanych w hydrotermalnej reakcji zawiesiny TiO_2 P25 (Evonik) w wodorotlenku sodu [55].

Aktywność fotokatalityczna OAT i DAT została zbadana i porównana z aktywnością fotokatalityczną czystego TiO_2 P25 w reakcjach: odwodornienia metanolu, utleniania wodnego roztworu kwasu octowego oraz wytrącania srebra z roztworu. Zarówno OAT i DAT wykazywały aktywność wyższą lub porównywalną z TiO_2 P25 w procesie utleniania kwasu octowego w wodnym roztworze. Nanocząstki o morfologii dekaedrycznej były również aktywne w procesie beztlenowego odwodornienia metanolu i produkcji tlenu, podczas gdy nanocząstki oktaedryczne wykazały niższą aktywność w stosunku do P25 sugerując, że stosunkowo wysoka gęstość defektów krystalicznych OAT jest korzystna dla reakcji fotokatalitycznych. Z drugiej strony, zaobserwowana aktywność fotokatalityczna DAT może wynikać z dobrej równowagi właściwości fizycznych i strukturalnych nanocząstek: średniej wielkości cząstek, powierzchni właściwej i gęstości defektów krystalicznych [55].

Ohtani i in. podjęli również próbę korelacji aktywności fotokatalitycznej 35 komercyjnie dostępnych proszków ditlenku tytanu z właściwościami powierzchniowymi (powierzchnia właściwa BET, pierwotna (PPS) i wtórna (SPS) wielkość cząstek, gęstości defektów krystalicznych DEF, obecność fazy anatazu i rutyłu) [56]. Aktywność fotokatalityczną wyznaczono na podstawie pięciu reakcji:

- a) wydzielenia tlenu i srebra z wodnego roztworu siarczynu srebra (proces prowadzony w warunkach beztlenowych),
- b) odwodornienia wodnego roztworu metanolu (proces prowadzony w warunkach beztlenowych),
- c) utleniania wodnego roztworu kwasu octowego z wydzieleniem CO_2 (proces prowadzony w atmosferze powietrza),
- d) rozkładu aldehydu octowego z wydzieleniem CO_2 (proces prowadzony w atmosferze powietrza),
- e) syntezy kwasu piperolinowego z wodnego roztworu lizyny (proces prowadzony w warunkach beztlenowych) [56].

Przeprowadzone badania potwierdziły, że TiO_2 w postaci anatazu wykazuje wyższą aktywność niż rutil, szczególnie w procesach fotokatalitycznego utleniania i rozkładu związków organicznych. Ponadto defekty w sieci krystalicznej powodują obniżenie

aktywności w reakcjach prowadzonych w warunkach beztlenowych. Z drugiej strony okazało się, że obecność defektów powierzchniowych jest korzystna w przypadku reakcji prowadzonych w obecności tlenu. Dowiedziono również, że efektywność ditlenku tytanu w reakcji z wydzieleniem O_2 zależy głównie od wtórnej wielkości cząstek fotokatalizatora, a w znacznie mniejszym stopniu od jego fazy krystalicznej [56].

2.6.4. Wpływ domieszek

Przez ostatnie lata wiele zespołów naukowych zajmujących się badaniem właściwości ditlenku tytanu, próbuje zwiększyć jego aktywność w zakresie światła widzialnego, poprzez wprowadzenie w strukturę TiO_2 różnego rodzaju domieszek. W 2001 roku Asahi i in. jako pierwsi opublikowali badania opisujące aktywność fotokatalityczną ditlenku tytanu domieszkowanego anionami azotu w świetle Vis . Według autorów, wprowadzenie domieszki w strukturę ditlenku tytanu powinno prowadzić do [57]:

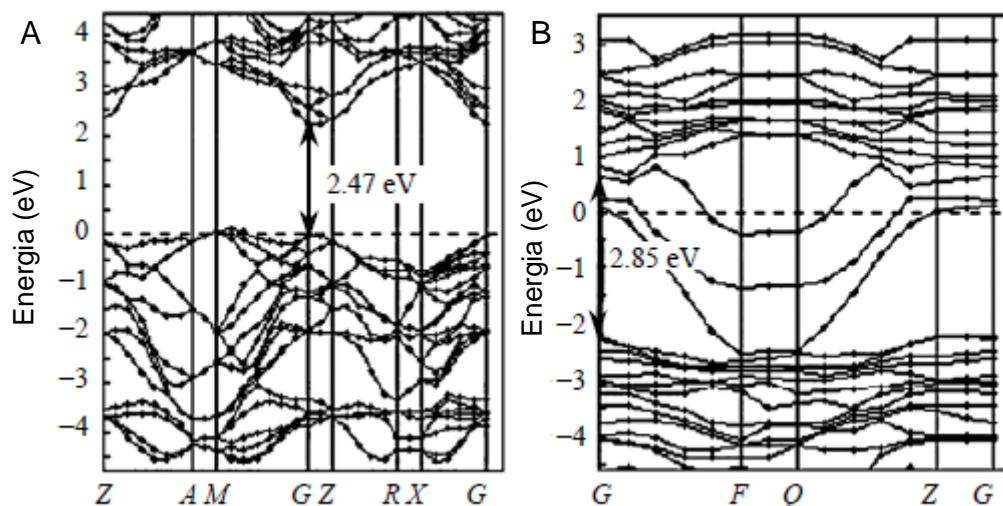
- pojawienia się dodatkowych stanów energetycznych w paśmie wzbronionym półprzewodnika, które umożliwią absorpcję światła widzialnego przez fotokatalizator,
- nakładania się dodatkowych stanów energetycznych z pasmami TiO_2 , co sprzyja przenoszeniu wzbudzonych nośników ładunku do miejsc reaktywnych na powierzchni fotokatalizatora (podczas czasu ich życia),
- zachowania położenia pasma przewodzenia TiO_2 lub lokalizacji tego pasma, aby zachować jego aktywność fotoredukcyjną.

Wybrane przykłady modyfikacji TiO_2 niemetalami oraz metalami przedyskutowano w kolejnych podrozdziałach.

2.6.4.1 Fotokatalizatory domieszkowane borem

Xu i in. na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych wyznaczyli wartość energii pasma wzbronionego (E_g) oraz rozkład gęstości ładunku dla TiO_2 domieszkowanego borem [58]. Struktura pasmowa oraz gęstość ładunku dla B- TiO_2 została oszacowana dla układu składającego się z czterech komórek elementarnych anatazu, gdzie jeden atom tlenu został odpowiednio zastąpiony atomem B. Na podstawie uzyskanych rezultatów próbowali wyjaśnić właściwości fotokatalityczne modyfikowanego ditlenku tytanu pod wpływem światła widzialnego. Wyliczona wartość pasma wzbronionego czystego anatazu, wynosiła $E_g = 2,47$ eV, podczas gdy energia wyznaczona w sposób eksperymentalny wynosiła $E_g = 3,2$ eV. Dowiedziono także, że mimo iż bor wykazuje mniejszą elektroujemność w stosunku do węgla czy azotu, ma on znaczący wpływ na rozkład gęstości ładunku TiO_2 , oraz że wprowadzenie domieszki w strukturę TiO_2 nie powoduje, jak wcześniej sądził Asahi i in.

[57] zwężenia pasma wzbronionego ditlenku tytanu. Obliczona wartość E_g dla B-TiO₂ wynosiła 2,85 eV, była więc wyższa od obliczonej E_g dla czystego anatazu (2,47 eV). Dotychczasowe badania dotyczące domieszkowanego TiO₂ dowiodły, że zwężenie przerwy energetycznej następuje w wyniku mieszania pasm 2p tlenu z pasmami 2p domieszki. Według hipotezy Xu i in. [58] brak zwężenia przerwy wzbronionej jest efektem słabego mieszania lub braku mieszania pasma 2p atomów boru z pasmami 2p atomów tlenu. Strukturę pasma B-TiO₂ obliczoną teoretycznie przez Xu i in. przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4 Struktura pasmowa (A) TiO₂ w formie anatazu oraz (B) TiO₂ domieszkowanego borem [58]

Również Geng i in. wykazali, że anataz domieszkowany borem jest bardziej stabilny i charakteryzuje się wyższą efektywnością w stosunku do czystego TiO₂. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wykonywano dla komórki składającej się z 48 atomów zawierającej 8 komórek prymitywnych anatazu [59]. Rozpatrzono trzy przypadki domieszkowania: (a) jeden z 16 atomów Ti został zastąpiony atomem B, (b) jeden z 32 atomów O został zastąpiony atomem B oraz (c) domieszkowanie międzywęzłowe.

Dla rozpatrywanych przypadków domieszkowania stwierdzono, że:

- atom B związany z 4 atomami O przyjmuje hybrydyzację typu sp^3 tworząc konfigurację tetraedryczną,
- 2 atomy Ti oraz 2 atomy O położone są w pobliżu atomu B. Długości wiązań B-Ti1 oraz B-Ti2 wynoszą: 2,38 oraz 2,37 Å, a długość wiązań B-O1 oraz B-O2 jest równa i wynosi 1,35 Å,
- 3 atomy O są w pobliżu atomu B, atom B przyjmuje hybrydyzację typu sp^2 [59].

Geng i in. dowiedli że zarówno w przypadku (a) jak i (c), domieszkowanie nie powoduje zwiększenia efektywności fotokatalitycznej. Jedynie domieszkowanie typu (b) dzięki różnicy

w elektryczności pomiędzy sąsiadującym ze sobą atomami boru i tlenu może powodować przesunięcie krawędzi absorpcji (tzw. przesunięcie batochromowe). Następuje wówczas przejście elektronu z atomu tytanu do atomu boru oraz z atomu boru do atomu tlenu [59].

Po 2008 roku ukazały się doniesienia literaturowe potwierdzające aktywność fotokatalityczną w świetle UV i/lub Vis TiO_2 domieszkowanego związkami boru lub związkami boru i jonami metali lub niemetalu jednocześnie. Metody otrzymywania oraz charakterystykę fotokatalizatorów domieszkowanych borem przedstawiono w Tab. 2.

Tab. 2 Metodyka otrzymywania oraz charakterystyka TiO₂ domieszkowanego borem

Prekursor TiO ₂	Preparatyka	Sposób wyznaczania fotoaktywności katalizatora w zakresie Vis i/lub UV	Aktywność fotokatalityczna	Charakterystyka i właściwości powierzchniowe fotokatalizatora	Literatura
a	b	c	d	e	f
Ti[OCH ₂ CH ₃] ₄	25 g etanolanu tytanu (IV) i 16 g estru trietylu kwasu borowego rozpuszczono w 12,6 ml etanolu, dodano 2,4-pantadionu i 7,9 g wody. Zawiesinę przechowywano przez 2 tygodnie, suszono i kalcynowano T = 400, 500, 600, 700 i 900°C.	Stechiometryczny rozkład wody w temperaturze 22°C w układzie z zewnętrznym i wewnętrznym źródłem promieniowania UV; 300 <λ< 400 nm.	Pod wpływem światła UV spadła wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Aktywność w świetle widzialnym nie była badana.	<u>Forma krystaliczna:</u> Anataz + B ₂ O ₃ – 400°C Anataz - 500 - 600°C Anataz + Rutyl - 700 - 800°C	[27]
[CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₄ Ti	Butanolan tytanu(IV) wkraplano do wodnego roztworu kwasu borowego, zawiesinę suszono i kalcynowano w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 500-800°C przez 1 h. Otrzymano fotokatalizatory, w których stosunek atomowy boru do tytanu wynosił R _B = 0, 1, 3, 5, 10, 20.	Aktywność fotokatalizatorów B-TiO ₂ zbadano w reakcji fotokatalitycznej regeneracji NADH w atmosferze N ₂ , promieniowanie UV (λ<400 nm).	Fotokatalizatory typu B-TiO ₂ wykazały wyższą aktywność w stosunku do czystego TiO ₂ w reakcji fotoregeneracji NADH; wraz ze wzrostem R _B wzrosła aktywność fotokatalityczna w świetle UV. Aktywność w świetle Vis nie była badana.	brak danych	[60]
[CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₄ Ti	Do roztworu butanolanu tytanu w etanolu wkroplono roztwory kwasu azotowego i borowego w etanolu. Zawiesinę mieszano i starzono na powietrzu przez 24h. Powstały żel suszono przez 12h w temperaturze 120°C, ucierano i kalcynowano przez 6h w temperaturze 450°C.	Aktywność fotokatalityczną otrzymanych próbek zbadano w procesie degradacji oranżu metylowego (C ₀ =18mg/l), λ<420 nm.	Fotokatalizatory typu B,N-TiO ₂ wykazały wyższą aktywność w stosunku do czystego TiO ₂ ; dla TiO ₂ -B9-N5 k ₂ =3.03x10 ⁻² min ⁻¹ .	<u>Forma krystaliczna:</u> Anataz + Rutyl	[61]
[CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₄ Ti	Przygotowano roztwór (A) zawierający kwas borowy i fluorek amonu rozpuszczony w lodowatym kwasie octowym, etanolu i wodzie oraz roztwór (B) będący mieszaniną etanolu i tytanianu tetrabutylu. Roztwór (B) wkroplono do roztworu (A). Zawiesinę mieszano przez 1h, poddano starzeniu w temperaturze pokojowej przez 48 h a następnie suszono przez 10 h w 100°C pod obniżonym ciśnieniem. Powstały żel utarto i kalcynowano przez 2 h w zakresie temperatur 400-600°C.	Aktywność fotokatalityczną otrzymanych próbek zbadano w procesie degradacji fenolu (C ₀ = 50 mg/dm ³), λ>410nm.	Z pośród wszystkich próbek najwyższą aktywność posiadała próbka B(0.01)N(0.02)-TiO ₂ -600 kalcynowana w 600°C, charakteryzująca się najwyższym przesunięciem pasma absorpcji w kierunku fal z zakresu światła widzialnego.	<u>Forma krystaliczna:</u> Anataz <u>Skład atomowy:</u> Potwierdzono obecność C oraz B techniką XPS. Dla wiązania B-O-Ti - BE=191,5 eV.	[64]

Tab. 2 cd

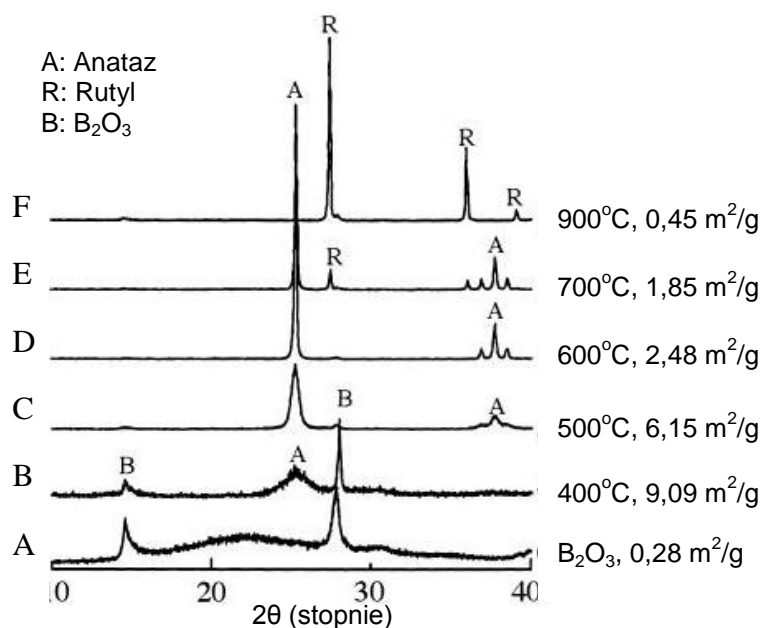
a	b	c	d	e	f
[CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₄ T	Do roztworu tytanianu tetrabutylu w etanolu dodano wodny roztwór kwasu azotowego i borowego. Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 4 h do momentu otrzymania transparentnego zolu. Zol starzono w atmosferze powietrza aż do uzyskania żelu, który poddano obróbce termicznej w autoklawie w temperaturze 180°C przez 10 h. Powstały osad utarto i suszono przez 24 h w 100°C i kalcynowano przez 2 h w 300°C.	Aktywność fotokatalityczną B-C-TiO ₂ w zakresie światła widzialnego ($\lambda > 420\text{nm}$) wyznaczono w procesie degradacji oranżu kwasowego II.	Najwyższy stopień degradacji oranżu kwasowego II wykazała próbka 1.0B-C-TiO ₂ , której aktywność była trzykrotnie większa niż niemodyfikowanego TiO ₂ .	<u>Forma krystaliczna:</u> Anataz <u>Skład atomowy:</u> Potwierdzono obecność C oraz B techniką XPS Dla wiązania B-O-Ti - BE=191,5 eV.	[65]

Moon i in. jako pierwsi otrzymali metodą zol-żel B-TiO₂ impregnowany platyną, wykorzystując ester trietylowy kwasu borowego jako źródło boru [27]. Syntezę przeprowadzono w atmosferze argonu z użyciem 2,4-pentadionu jako organicznego liganda. Do roztworu etanolanu tytanu(IV) oraz esteru trietylowego kwasu borowego rozpuszczonego w etanolu, dodano 2,4-pentanodion oraz wodę. Zawiesinę przechowywano przez 2 tygodnie w temperaturze pokojowej, aż do otrzymania żelu B/TiO₂. Otrzymany proszek ucierano i kalcynowano w temperaturach od 400 do 900°C i impregnowano platyną stosując H₂PtCl₆ (0,1 % wag. Pt) i redukcję za pomocą H₂ w temperaturze 200°C.

Za pomocą tak zsyntezowanego fotokatalizatora z powodzeniem dokonali rozkładu wody w temperaturze 22°C, porównując wydajność dwóch układów, w których zastosowano zewnętrzne (wysokociśnieniowa lampa rtęciowa, 250 W, Usio, Spot Cure, strumień fotonów ok. $1,8 \cdot 10^{18}$ fotonów/s) lub wewnętrzne (wysokociśnieniowa lampa rtęciowa, 400 W, Riko, UVL-400P) źródła promieniowania UV.

Rentgenogramy oraz wielkość powierzchni właściwej fotokatalizatorów otrzymanych przez Moon'a i in. przedstawiono na Rys. 5. Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji do 600°C wzrasta intensywność linii dyfrakcyjnych pochodzących od anatazu, natomiast faza rutyłu pojawia się przy temperaturze kalcynacji równej 700°C. Na rentgenogramie próbki kalcynowanej w 900°C widoczne są wyłącznie piki pochodzące od rutyłu. W przypadku fotokatalizatora kalcynowanego w 400°C zaobserwowano linie dyfrakcyjne pochodzące zarówno od anatazu jak również od B₂O₃. Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się również powierzchnia właściwa próbek B-TiO₂. Dla próbki kalcynowanej w 400°C wynosi ona 9,09 m²/g, a dla próbki wygrzewanej w 900°C - 0,45 m²/g.

Temperatura kalcynacji wpływa na mikrokrystaliczny rozmiar cząstek, efektywność procesu rozkładu wody, a także na absorpcję promieniowania UV-Vis przez próbki. Stwierdzono, że pasmo absorpcji wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji przesuwają się w stronę fal dłuższych [27].

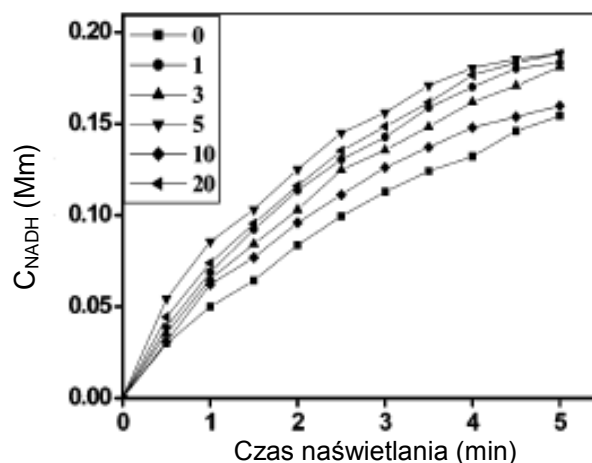


Rys. 5 Rentgenogramy i powierzchnia właściwa TiO₂ domieszkowanego borem otrzymanego przez Moon i in. [27]

Najwyższą aktywność fotokatalityczną w procesie wydzielania H₂ podczas rozkładu wody zaobserwowano dla próbki wygrzewanej w 500°C, gdzie szybkość generowania H₂ wynosiła 21,9 μmol/h. Stwierdzono również, że szybkość wydzielania O₂ oraz H₂ spadała wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji B/TiO₂.

Chen i in. zbadali wpływ ilości boru oraz temperatury kalcynacji na właściwości TiO₂ domieszkowanego borem [60]. Fotokatalizatory otrzymano metodą zol-żel stosując butanolan tytanu(IV) (TTB) oraz kwas borowy jako źródło TiO₂ oraz boru. TTB wkraplano do wodnego roztworu kwasu borowego, następnie zawiesinę suszono i kalcynowano w atmosferze powietrza w temperaturze od 500 do 800°C przez 1 h. Otrzymano fotokatalizatory, w których stosunek atomowy boru do tytanu wynosił R_B= 0, 1, 3, 5, 10 oraz 20.

Aktywność fotokatalizatorów B-TiO₂ zbadano w reakcji fotokatalitycznej regeneracji NADH w atmosferze N₂, wykorzystując promieniowanie z zakresu UV ($\lambda < 400$ nm). Z spośród wszystkich próbek fotokatalizatory modyfikowane borem kalcynowane w temperaturze 500°C wykazywały wyższą aktywność fotokatalityczną w badanej reakcji w stosunku do czystego TiO₂. Na Rys. 6 przedstawiono zależność fotoaktywności od ilości wprowadzanego boru dla próbki kalcynowanej w temperaturze 500°C.

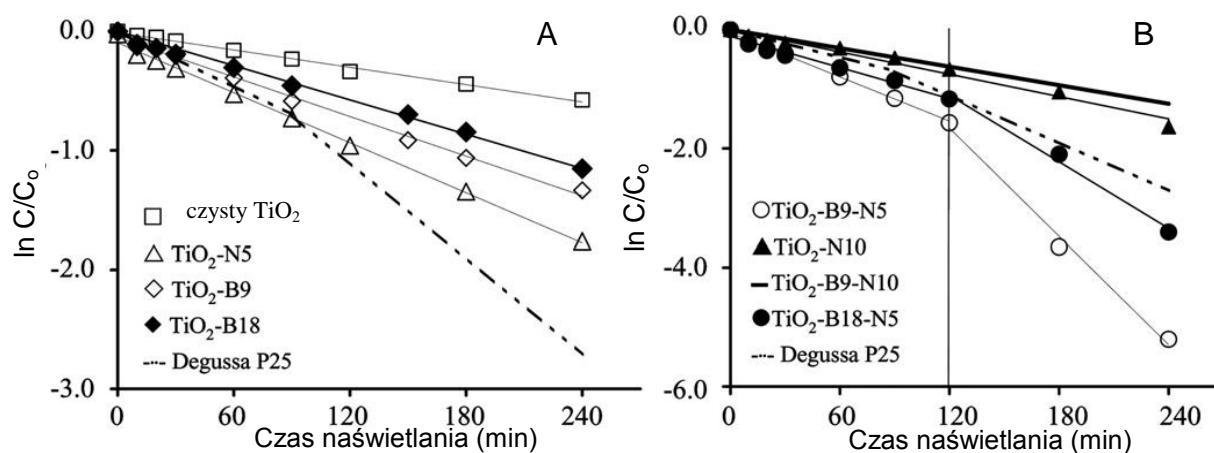


Rys. 6 Aktywność fotokatalityczna próbek kalcynowanych w temperaturze 500°C o R_B od 0 do 20 w reakcji regeneracji NADH podczas naświetlania promieniowaniem UV [60]

Analiza techniką rentgenowską umożliwiła wyjaśnienie wpływu domieszkowania borem i obróbki termicznej na zmiany w strukturze krystalicznej otrzymanych fotokatalizatorów. Czysty TiO_2 kalcynowany w temperaturze 500°C zawierał w swojej strukturze anataz oraz niewielkie ilości brukitu. Średnia wielkość krystalitów, wynosiła odpowiednio 15,1; 11,4; 11,0; 9,2; 8,7 oraz 9,3 nm dla R_B wzrastającego od 0 do 20. Jednocześnie wraz ze zmianą wielkości krystalitów zmieniała się również powierzchnia właściwa BET, która dla próbki kalcynowanej w temperaturze 500°C (R_B od 0 do 20) wynosiła 95,4; 99,3; 101,4; 108,9, 119,6 oraz 110,4 m^2/g . Rezultaty te potwierdzają, że domieszkowanie borem hamuje wzrost wielkości kryształów oraz powoduje zwiększenie powierzchni właściwej. W próbce o $R_B = 20$, pojawiła się faza B_2O_3 . Chen i in. twierdzą, że przy wyższej zawartości jonów boru w próbce następuje segregacja jonów boru od wewnętrznej struktury anatazu czego konsekwencją jest formowanie się warstwy fazy B_2O_3 na powierzchni TiO_2 [60].

Gombac i in. otrzymali fotokatalizatory współdomieszkowane borem i azotem aktywne w zakresie promieniowania z zakresu widzialnego $\lambda > 420$ nm [61]. Jako źródło tytanu, boru oraz azotu wykorzystano butanolan tytanu ($Ti(OBu)_4$), kwas borowy oraz kwas azotowy. Fotokatalizatory otrzymano metodą zol-żel. Do roztworu butanolanu tytanu w etanolu wkroplono roztwory kwasu azotowego i borowego w etanolu. Otrzymaną zawiesinę mieszano poddano starzeniu na powietrzu przez 24h. Powstały żel suszono przez 12 h w temperaturze 120°C, ucierano i kalcynowano przez 6 h w temperaturze 450°C (szybkość ogrzewania = 3°C/min). Aktywność fotokatalityczną otrzymanych próbek zbadano w procesie degradacji oranżu metylowego ($C_0=18$ mg/l) jako źródła światła stosując lampę rtęciową o mocy 450W (model 7825-34, ACE GLASS Inc., USA).

Na Rys. 7 przedstawiono aktywność fotokatalityczną próbek N-TiO₂, B-TiO₂ oraz B,N-TiO₂ [61]. Komercyjnie dostępny ditlenek tytanu P25 wykorzystano jako materiał porównawczy.



Rys. 7 Aktywność fotokatalityczna próbek otrzymanych przez Gombac'a i in. w procesie degradacji oranżu metylowego (A) czysty TiO₂, B-TiO₂ oraz N-TiO₂ (B) B,N-TiO₂ [61]

Zgodnie z założeniem Gombac i in. dowiedli, że aktywność fotokatalityczna TiO₂ domieszkowanego borem i azotem wzrasta, szczególnie gdy obie domieszki wprowadzone są jednocześnie. Spośród wszystkich otrzymanych fotokatalizatorów najwyższą aktywność wykazała próbka TiO₂B9-N10 (patrz Tab. 3). Warto zauważyć, że w przypadku fotokatalizatorów TiO₂-B9-N5, TiO₂B18-N5 oraz Evonik P25 zaobserwowano dwa charakterystyczne etapy procesu degradacji oranżu metylenowego (patrz Rys. 7b). Dla próbki o najwyższej aktywności TiO₂-B9-N10 przez pierwsze 2 h prowadzenia procesu szybkość reakcji degradacji wynosiła $k_1=1,24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, która następnie wzrosła ponad dwukrotnie w stosunku do k_1 i osiągnęła wartość $k_2=3,03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Tab. 3 Szybkość reakcji degradacji oranżu metylowego w obecności domieszkowanego TiO₂ [61]

Nazwa próbki	Zawartość prekursora domieszki (%mol.)		$k \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
	B	N	
czysty TiO ₂	-	-	0,24
TiO ₂ -B9	9	-	0,55
TiO ₂ -B18	18	-	0,49
TiO ₂ -N5	-	5	0,70
TiO ₂ -N10	-	10	0,57
TiO ₂ -B9-N5	9	5	1,24
TiO ₂ B9-N10	9	10	0,52
TiO ₂ B18-N5	18	5	1,01
Evonik P25	-	-	0,78

To samo zjawisko zostało zaobserwowane przez Stylić'a i in. w procesie degradacji oranżu kwasowego II w obecności TiO₂ Evonik P25 [62]. Prawdopodobnie za efekt ten

odpowiedzialne jest powstanie multiwarstwy zaadsorbowanego barwnika i jednocześnie hamowanie fotoreakcji, ponieważ zostaje utrudniony bezpośredni kontakt cząsteczek barwnika z półprzewodnikiem i/lub zwiększenie absorpcji fotonu przez cząsteczki barwnika uniemożliwiając tym samym skuteczną aktywację TiO_2 [62].

Analiza techniką XRD pozwoliła na ustalenie składu fazowego modyfikowanego TiO_2 (Tab. 4).

Tab. 4 Charakterystyka fotokatalizatorów B- TiO_2 , N- TiO_2 oraz B.N- TiO_2 [61]

Nazwa próbki	Wielkość krystalitów* (nm)	Skład fazowy (%)	Powierzchnia właściwa BET (m^2/g)
czysty TiO_2	13.2	A (100)	83
TiO_2 -N5	12.6	A (100)	84
TiO_2 -N10	12.4	A (100)	87
TiO_2 -B9	A (5.8) R (6.0)	A (94)	134
TiO_2 -B9-N5	A (8.2) R (8.4)	A (96)	102
TiO_2 -B18	A (5.9) R (10.5)	A (79)	139
TiO_2 B18-N5	A (8.5) R (11.0)	A (79)	138
TiO_2 B9-N10	A (8.2) R (8.4)	A (96)	103

A – anataz, R - rutyl

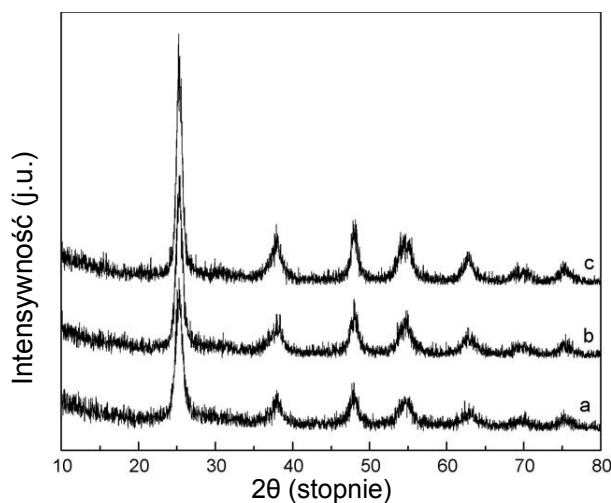
Na podstawie uzyskanych rezultatów można zauważyć, że obecność azotu na powierzchni TiO_2 nie wpływa znacząco na wielkość krystalitów i skład fazowy domieszkowanego TiO_2 . Odwrotne zjawisko ma miejsce jeżeli wprowadzaną domieszką jest bor. Jego obecność w strukturze fotokatalizatora powoduje znaczne zmniejszenie wielkości krystalitów oraz wzrost powierzchni właściwej próbki (patrz Tab. 4). Ponadto włączenie boru w strukturę TiO_2 może ułatwić lub zahamować proces transformacji anatazu do rutylu. W rzeczywistości, przy wysokim stężeniu boru w próbce, jony boru mogą zostać usunięte ze struktury TiO_2 podczas procesu prażenia, tworząc klastry, a następnie film trójtlenku boru, który hamuje wzrostu kryształów, stabilizując fazę anatazu.

Skład fazowy TiO_2 domieszkowanego borem i azotem został wyznaczony na podstawie intensywności pików pochodzących od anatazu (1 0 1) i rutylu (1 1 0) na rentgenogramach XRD (patrz Tab. 4). Dla czystego TiO_2 oraz fotokatalizatorów domieszkowanych azotem jedyną fazą krystaliczną była anataz. Obecność niewielkiej ilości fazy rutylu (od 4 do 21%) Gombac i in. zaobserwowali w przypadku próbek domieszkowanych azotem lub współdomieszkowanych azotem i borem [61]. Jednakże, według Ohtani'ego analiza techniką XRD jest odpowiednia do wyznaczenia tylko jakościowego, a nie ilościowego, składu fazowego TiO_2 [63]. Nawet jeżeli na rentgenogramie obserwuje się obecność tylko jednej

fazy, nie można wykluczyć obecności fazy amorficznej, która nie daje sygnału na rentgenogramie. Tak więc obliczenie ilościowe zawartości faz krystalicznych można wyznaczyć tylko w przypadku jeśli fazy te zostaną wcześniej wyizolowane próbki [63]. W pracy Gombaca i in. nie izolowano poszczególnych faz, tak więc wyliczenia te należy traktować jako szacunkowe.

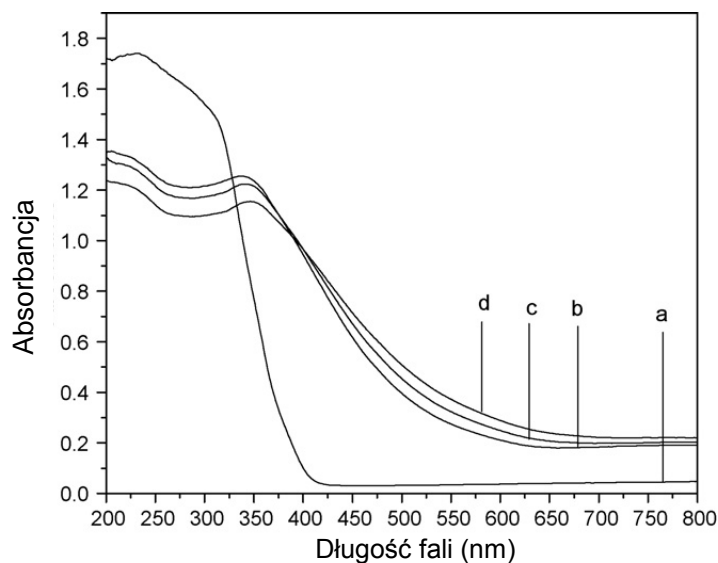
Fotokatalizator typu B,N-TiO₂, który absorbuje światło z zakresu widzialnego i ma podwyższoną aktywność fotokatalityczną został otrzymany przez Ling'a i in. [64]. Tytanium tetrabutylu (Ti(O-nC₄H₉)₄), kwas borowy oraz fluorek amonu użyto jako źródło tytanu, boru i azotu. Przygotowano dwa roztwory: roztwór (A) zawierający kwas borowy i fluorek amonu rozpuszczony w lodowatym kwasie octowym, etanolu i wodzie oraz roztwór (B) będący mieszaniną etanolu i tytanianu tetrabutylu. Roztwór (B) wkroplono do roztworu (A). Otrzymaną białą zawiesinę mieszano przez 1 h, poddano starzeniu w temperaturze pokojowej przez 48 h, a następnie suszono przez 10 h w 100°C pod obniżonym ciśnieniem. Powstały żel utarto i kalcynowano przez 2 h w zakresie temperatur 400-600°C celem usunięcia pozostałości związków organicznych pochodzących z procesu hydrolizy Ti(O-nC₄H₉)₄ oraz rozpuszczalników użytych w trakcie syntezy.

Rentgenogramy otrzymanych fotokatalizatorów typu B,N-TiO₂ przedstawiono na Rys. 8. Wszystkie próbki zawierały w swej strukturze anataz, niezależnie od temperatury kalcynacji. Można również zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji intensywność pików anatazu wzrosła, a szerokość (1 0 1) płaszczyzny dyfrakcji pików pochodzącego od anatazu uległa zwężeniu. Jednocześnie wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji wzrosła średnia wielkość cząstek, która dla fotokatalizatorów B(0.01)N(0.02)-TiO₂-400, B(0.01)N(0.02)-TiO₂-500, B(0.01)N(0.02)-TiO₂-600 wynosiła odpowiednio: 9,4; 9,9 oraz 10,6 nm [64].



Rys. 8 Rentgenogramy TiO₂ modyfikowanego borem i azotem (a) B(0.01)N(0.02)-TiO₂-400; (b) B(0.01)N(0.02)-TiO₂-500; (c) B(0.01)N(0.02)-TiO₂-600 [64]

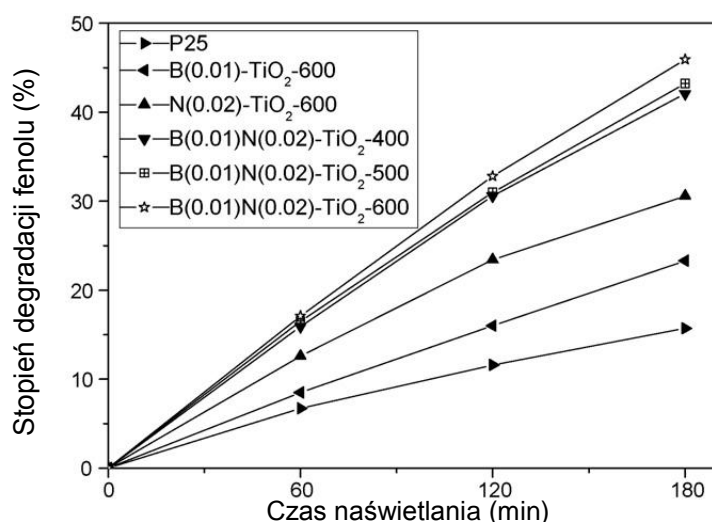
Na Rys. 9 przedstawiono widma absorpcji UV-Vis czystego TiO_2 kalcynowanego w 600°C oraz fotokatalizatorów typu: $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-400}$, $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-500}$, $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-600}$.



Rys. 9 Widma absorpcji UV-Vis (a) czystego $\text{TiO}_2\text{-600}$; (b) $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-400}$ (c) $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-500}$; (d) $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-600}$ [64]

W porównaniu z czystym TiO_2 wszystkie próbki wykazują silną absorpcję w zakresie światła widzialnego. Jednocześnie stwierdzono, że wzrost temperatury kalcynacji powoduje przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal o większej długości. Wprowadzenie domieszki doprowadziło do zmiany struktury elektronowej wokół krawędzi pasma przewodzenia TiO_2 , powodując obniżenie energii pasma wzbronionego, która dla próbek $\text{TiO}_2\text{-600}$; $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-400}$; $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-500}$; $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-600}$ wynosiła odpowiednio: 3,17; 2,27; 2,15 oraz 2,10 eV.

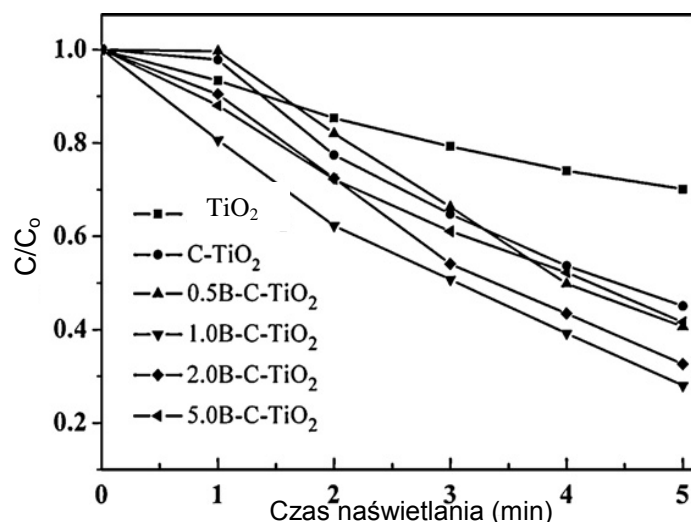
Badania aktywności otrzymanych fotokatalizatorów prowadzone były w układzie badawczym wyposażonym w lampę metalohalogenkową (150 W L41, KenKo Japan). Fenol ($C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$) został wybrany jako modelowe zanieczyszczenie. Stopień degradacji fenolu w funkcji czasu naświetlania przedstawiono na Rys. 10. Zaobserwowano wpływ temperatury kalcynacji na aktywność fotokatalityczną B,N- TiO_2 . Z pośród wszystkich próbek najwyższą aktywność posiadała próbka $\text{B}(0.01)\text{N}(0.02)\text{-TiO}_2\text{-600}$ kalcynowana w 600°C , charakteryzująca się najwyższym przesunięciem pasma absorpcji w kierunku fal z zakresu światła widzialnego [64].



Rys. 10 Aktywność fotokatalityczna próbek B,N-TiO₂ w reakcji degradacji fenolu podczas naświetlania promieniowaniem Vis [64].

Wu i in. otrzymali metodą zol-żel TiO₂ modyfikowany borem i węglem [65]. Do roztworu tytanianu tetrabutylu w etanolu dodano wodny roztwór kwasu azotowego i borowego. Otrzymany roztwór mieszano przez 4 h do momentu otrzymania transparentnego zolu. Zol poddano starzeniu w atmosferze powietrza aż do uzyskania żelu, który poddano obróbce termicznej w autoklawie w temperaturze 180°C przez 10 h. Powstały osad utarto i suszono przez 24 h w 100°C i kalcynowano przez 2 h w 300°C. Otrzymane fotokatalizatory zawierały 0,5; 1,0; 2,0 oraz 5,0 % mol. boru. Aktywność fotokatalityczną B-C-TiO₂ w zakresie światła widzialnego ($\lambda > 420\text{nm}$) wyznaczono w procesie degradacji oranżu kwasowego II- AO7 (patrz Rys. 11). Jako źródło światła zastosowano lampę wolframową o mocy 1000 W.

Szybkość degradacji AO7 w obecności czystego TiO₂ była niska. Jednocześnie aktywność C-TiO₂ jest prawie dwukrotnie wyższa w stosunku do niemodyfikowanego TiO₂, gdyż według Wu i in. oprócz sensybilizacji barwnika, obecność węgla w strukturze C-TiO₂ powoduje przesunięcia widma absorpcji w kierunku fal o większej długości, i tym samym odgrywa istotną rolę we wzroście aktywności fotokatalitycznej. Również wprowadzenie małej ilości atomów boru do C-TiO₂ podwyższa aktywność próbek. Najwyższy stopień degradacji AO7 wykazała próbka 1.0B-C-TiO₂, której aktywność była trzykrotnie większa niż niemodyfikowanego TiO₂. Dalsze zwiększenie ilości B powoduje obniżenie aktywności fotokatalitycznej, wskazując, że jego nadmiar może powodować rekombinację fotoindukowanych elektronów i dziur, co wpływa niekorzystnie na przebieg reakcji fotokatalitycznej [65].

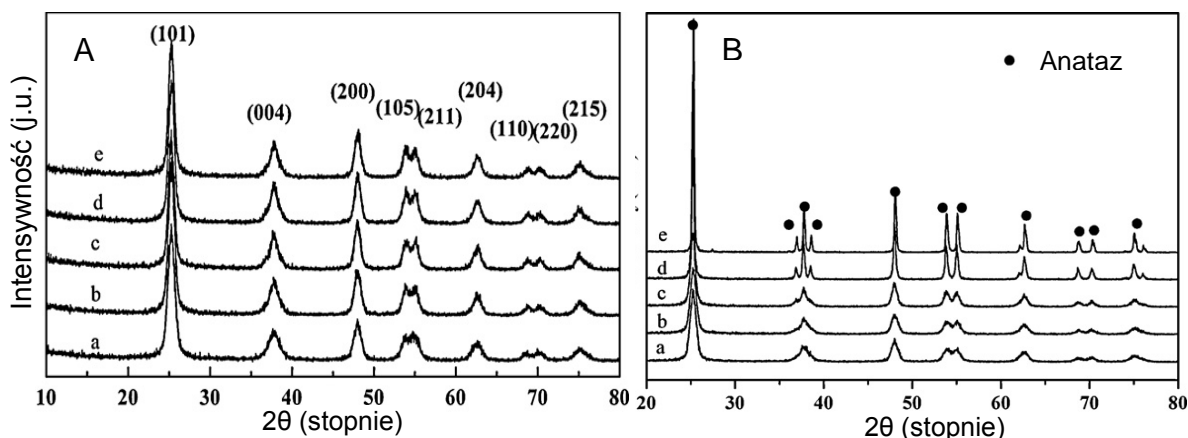


Rys. 11 Aktywność fotokatalityczna w zakresie światła widzialnego ($\lambda > 420$ nm) B-C-TiO₂ w procesie degradacji oranżu kwasowego II [65].

Według Wu i in. wyższą aktywność fotokatalityczną B-C-TiO₂ można wytłumaczyć faktem, że:

- (a) wprowadzenie zarówno boru jak i węgla w strukturę TiO₂ prowadzi do zmiany szerokości pasma wzbronionego powodując jego zmniejszenie w stosunku do C-TiO₂,
- (b) domieszkowanie borem w porównaniu z domieszkowanie węglem może zwiększyć ilość wolnych wakatów tlenowych, co potwierdzono wynikami analizy EPR [65].

Analiza techniką rentgenowską umożliwiła wyjaśnienie wpływu domieszkowania borem na strukturę krystaliczną B-C-TiO₂. Na Rys. 12 przedstawiono rentgenogramy TiO₂ modyfikowanego borem i węglem.



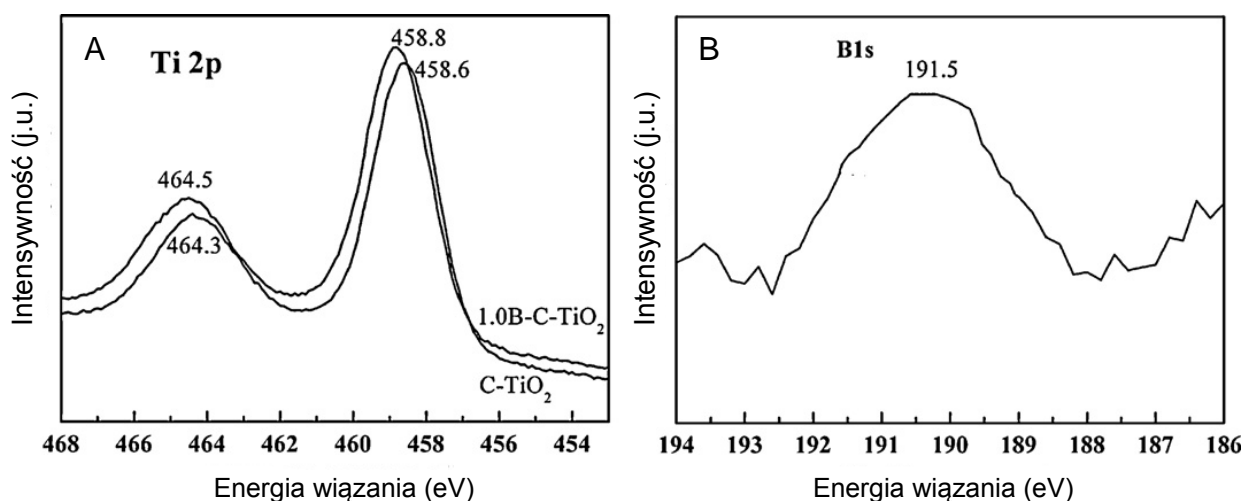
Rys. 12 Rentgenogramy TiO₂ modyfikowanego borem i węglem: (A) wpływ ilości domieszki na strukturę TiO₂ kalcynowanego w temperaturze 300°C przez 2 h: (a) C- TiO₂, (b) 0.5B-C- TiO₂, (c) 1.0B-C- TiO₂, (d) 2.0B-C- TiO₂ oraz (e) 5.0B-C- TiO₂; (B) wpływ temperatury kalcynacji na strukturę 5.0B-C-TiO₂: (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C oraz (e) 700°C [65]

Wszystkie fotokatalizatory zawierały w swojej strukturze anataz niezależnie od ilości wprowadzonej domieszki i temperatury kalcynacji próbek. Nie zauważono również obecności

fazy B_2O_3 w strukturze B-C- TiO_2 . Jednocześnie wraz ze wzrostem zawartości boru malała wielkość kryształitów, która dla fotokatalizatorów 0.5B-C- TiO_2 , 1.0B-C- TiO_2 , 2.0B-C- TiO_2 oraz 5.0B-C- TiO_2 wynosiła odpowiednio: 12,9; 12,7; 12,4 oraz 11,0 nm [65]. Otrzymane wyniki sugerują, że domieszkowanie borem hamuje przemianę fazową anatazu w rutyl, co potwierdza wcześniejsze badania przeprowadzone przez Jung'a i in. [66].

Obecność boru oraz węgla w badanych próbkach potwierdzona została na podstawie analizy XPS (patrz Rys. 13A). Dla regionu B 1s zaobserwowano jeden pik, a energia wiązania wynosiła 191,5eV (patrz Rys. 13B). Według Chen'a i in. [60] oraz Huo'a i in. [67] pojawiający się pik przy wartości 191,5 eV przypisany jest istnieniu wiązania typu B-O-Ti.

Zarówno w próbkach współdomieszkowanych borem i węglem jak i w próbce C- TiO_2 zaobserwowano pik przypisany C 1s. Dla wszystkich fotokatalizatorów region C 1s zawierał dwa piki o wartości energii wiązania 284,6eV oraz 288,3-288,5 eV.



Rys. 13 Widma XPS próbek C- TiO_2 oraz 1.0B-C- TiO_2 (A) region Ti 2p (B) region B 1s [65]

Podsumowując, z danych literaturowych przedstawionych w rozdziale wynika, że domieszkowanie borem może wpływać na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej TiO_2 w świetle widzialnym. Dane eksperymentalne opisane w niniejszym rozdziale dotyczyły aktywności TiO_2 domieszkowanego borem zarówno pod wpływem światła UV jak i Vis. Jednocześnie dowiedziono, że wprowadzenie boru do struktury TiO_2 hamuje wzrost wielkości kryształów, wpływa na proces przemiany fazowej anatazu w rutyl, a także powoduje zwiększenie powierzchni właściwej fotokatalizatorów. Tym niemniej w roku 2008, w chwili podjęcia badań własnych nie było doniesień literaturowych potwierdzających aktywność B- TiO_2 w świetle widzialnym.

2.6.4.2 Fotokatalizatory domieszkowane wolframem

W ostatnim czasie coraz większym zainteresowaniem cieszy się wykorzystanie WO_3 lub W-TiO_2 w reakcjach fotodegradacji, ze względu na szerokość pasma wzbronionego czystego tlenku wolframu, która wynosi 2,8 eV. Dzięki temu WO_3 może być wzbudzany za pomocą promieniowania z zakresu widzialnego [68]. Jedną z hipotez mówi o tym, że domieszkowanie metalami (m.in. wolframem) powoduje powstanie nowego stanu energetycznego wewnątrz pasma wzbronionego TiO_2 , z którego pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego, elektrony mogą być wzbudzone i przenoszone do pasma przewodzenia TiO_2 [69]. Ponadto z doniesień literaturowych wiadomo, że WO_3 wykazuje znacznie wyższą kwasowość powierzchni (obecność centrów kwasowych typu Lewisa) w stosunku do czystego TiO_2 . Dzięki temu WO_3 posiada większe powinowactwo elektronowe w stosunku do substancji chemicznych, posiadających niesparowane elektrony [70]. Kwon i in. dowiedli, że monowarstwa WO_x na powierzchni TiO_2 zmienia właściwości powierzchniowe otrzymanego fotokatalizatora (poprzez zmianę kwasowości) zwiększa zdolność wiązania powierzchniowych grup hydroksylowych lub cząsteczek H_2O , których obecność warunkuje powstawanie rodników hydroksylowych i tym samym podnosi wydajność reakcji fotodegradacji [70].

Metody otrzymywania oraz charakterystykę fotokatalizatorów domieszkowanych wolframem przedstawiono w Tab. 5.

Tab. 5 Metodyka otrzymywania oraz charakterystyka TiO₂ domieszkowanego wolframem

Prekursor TiO ₂	Preparatyka	Sposób wyznaczania fotoaktywności katalizatora w zakresie Vis i/lub UV	Aktywność fotokatalityczna	Charakterystyka i właściwości powierzchniowe fotokatalizatora	Literatura
a	b	c	d	e	f
TiCl ₄	Roztwór wodorotlenku amonu i surfaktant PEG dodano do mieszaniny TiCl ₄ oraz WCl ₆ , wytworzony zół odwirowano, suszono a następnie kalcynowano w zakresie temperatur 400-900°C przez 2 h.	nie zbadano	nie zbadano	<u>Forma krystaliczna:</u> Anataz <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[71]
[CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₄ Ti	Do roztworu (Ti(O-nC ₄ H ₉) ₄) w alkoholu dodano wodę, mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h, następnie wkroplono wolframian amonu ((NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆), powstały zół starzono na powietrzu przez 12 h, suszono w 80°C oraz kalcynowano w 400°C przez 4, 8 oraz 12 h.	nie zbadano	nie zbadano	<u>Forma krystaliczna:</u> Anataz <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano techniką TEM, oszacowano że wielkość krystalitów w próbce 40 %wag WO ₃ /TiO ₂ kalcynowanej w 400°C przez 12 h wynosiła około 60 nm.	[72]
[CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₄ Ti	Do zawiesiny zawierającej TiO ₂ P25 w NH ₄ OH dodano roztwór H ₂ WO ₄ . Mieszaninę suszono w 60°C i kalcynowano w zakresie temperatur 200-900°C przez 2 h.	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji 2-propanolu, lampa ksenonowa 300 W, λ < 400 nm.	Najwyższą aktywność wykazała próbka zawierająca 10 %mol. wolframu, kalcynowana w 700°C. W porównaniu z czystym TiO ₂ jej aktywność wzrosła niemal 20-krotnie.	<u>Forma krystaliczna:</u> Anataz, krystaliczna faza WO ₃ pojawia się przy temperaturze kalcynacji 600°C, transformacja anatazu w rutyl następuje w 900°C. <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[74]
(C ₁₂ H ₂₈ O ₄)Ti	Do TTIP dodano ((NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ (H ₂ O) _x) rozpuszczony w 0,02 M N,N-dimetyloformamidzie, stężenie molowe wolframu w otrzymanych próbkach wynosiło 1,8 - 9,1 %mol. WO ₃ /TiO ₂ .	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji błękitu metylenowego, λ < 400 nm.	Najwyższą aktywność wykazała próbka zawierająca 3,6 %mol. WO ₃ /TiO ₂ .	<u>Forma krystaliczna:</u> Anataz + rutyl <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[75]
(C ₁₂ H ₂₈ O ₄)Ti	Fotokatalizatory WO ₃ /TiO ₂ otrzymano metodą natryskiwania płomieniowego, jako źródło wolframu zastosowano (W(CO) ₆) rozpuszczony w THF.	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji błękitu metylenowego oraz oranżu metylenowego.	Najwyższą aktywność w procesie degradacji błękitu metylenowego i oranżu metylenowego wykazała próbka TiO ₂ -0,7 %at. W.	<u>Forma krystaliczna:</u> Anataz <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[78]

Tab. 5 cd

a	b	c	d	e	f
TiCl ₄	Do wodnego roztworu TiCl ₄ dodano wodny roztwór (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ , roztwór H ₂ WO ₄ w NH ₄ OH lub WCl ₆ w EtOH. Po 15 h ciągłego mieszania w temperaturze pokojowej, mieszaninę reakcyjną rozcieńczono, uzyskano stosunek molowy Ti:H ₂ O - 1:300. Otrzymany klarowny roztwór suszono przez 1,5 h w 80°C, a następnie kalcynowano w 500°C przez 15 h.	Aktywność fotokatalityczną mierzono w procesie degradacji błękitu metylenowego w zakresie promieniowania ultrafioletowego (UVA) lub światła widzialnego.	Aktywność fotokatalityczna w zakresie promieniowania UVA kształtuje się w kolejności: WCl ₆ > (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ > H ₂ WO ₄ , a w zakresie promieniowania Vis: (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ > WCl ₆ > H ₂ WO ₄ dla próbek zawierających 2 % mol. wolframu.	<u>Forma krystaliczna:</u> anataz oraz niewielkie wtrącenia rutylu <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[80]
(C ₁₂ H ₂₈ O ₄)Ti	Do roztworu (C ₁₂ H ₂₈ O ₄)Ti wkroplono roztwór WO ₃ /H ₂ O ₂ . Otrzymany żółty proszek suszono w 70°C przez 1 h a następnie w 100°C aż do momentu całkowitego usunięcia wody. Powstały żółty proszek WO _x -TiO ₂ kalcynowano w zakresie temperatur 400 – 800°C przez 1 h.	Aktywność fotokatalityczną mierzono w procesie degradacji fenolu w zakresie promieniowania UV.	Najwyższą aktywnością charakteryzowały się próbki TiO ₂ oraz WO _x -TiO ₂ wygrzewane odpowiednio w 500 i 700°C.	<u>Forma krystaliczna:</u> anataz oraz niewielkie wtrącenia rutylu <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[81]
(C ₁₂ H ₂₈ O ₄)Ti	TTIP dodano do emulsji zawierającej wolframian amonu w n-heptanie. Jako surfaktantów użyto: Triton X-100 oraz heksanol. Zawiesinę mieszano przez 24 h, odwirowano, przemyto metanolem i suszono przez 12 h w 20°C, powstały proszek kalcynowano w 450°C przez 2 h.	Aktywność fotokatalityczną mierzono w procesie degradacji toluenu oraz styrenu w zakresie promieniowania UV oraz światła słonecznego.	Najwyższą aktywność wykazała próbka W22N w procesie degradacji toluenu, oraz W10N w procesie degradacji styrenu.	<u>Forma krystaliczna:</u> anataz oraz niewielkie wtrącenia brukitu <u>Skład atomowy:</u> obecność wolframu i azotu w próbkach potwierdzono techniką XPS	[86,87]

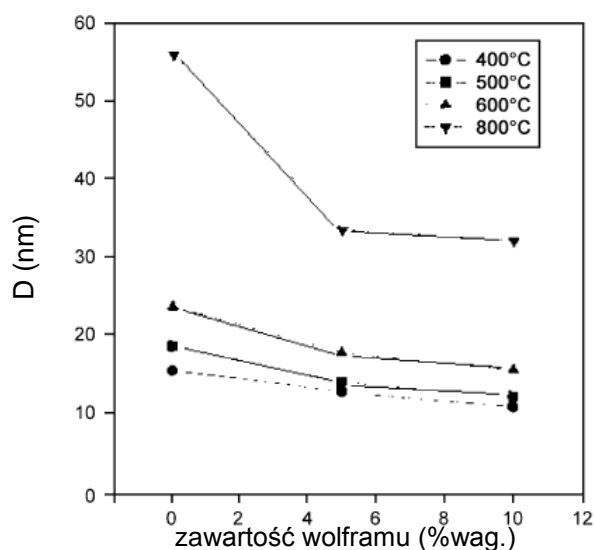
Yang i in. otrzymali nanocząstki TiO_2 modyfikowanego wolframem [71]. Chlorek tytanu (TiCl_4) oraz chlorek wolframu (WCl_6) zostały zastosowane jako źródło tytanu i wolframu. Roztwór wodorotlenku amonu i surfaktantu PEG został dodany do mieszaniny TiCl_4 oraz WCl_6 . Wytworzony zol odwirowano, suszono a następnie kalcynowano w zakresie temperatur od 400 do 900°C przez 2 h.

Na podstawie wyników analizy XRD wyjaśniono wpływ ilości domieszki i temperatury kalcynacji na wielkość krystalitów (patrz Tab. 6, Rys. 14) oraz skład fazowy WO_3/TiO_2 (patrz Rys. 15).

Tab. 6 Wpływ temperatury kalcynacji i ilości wprowadzonej domieszki na wielkość krystalitów WO_3/TiO_2 [71]

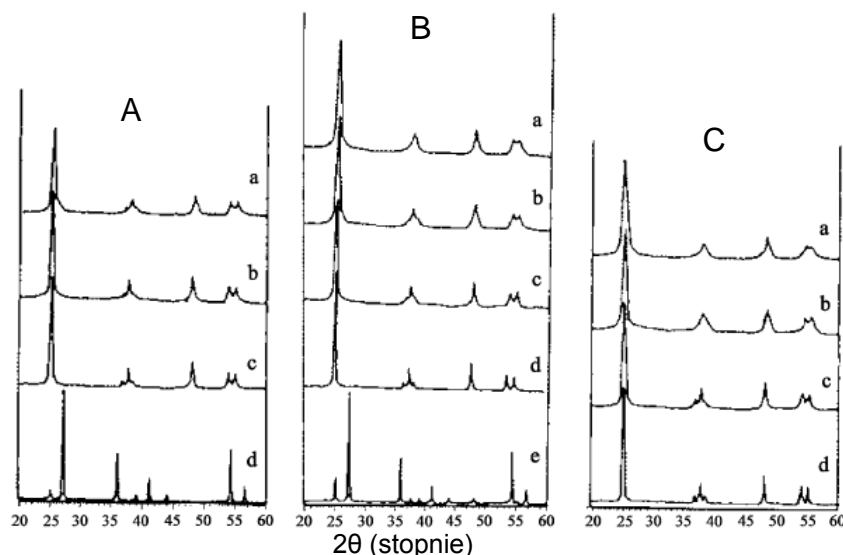
	Temperatura kalcynacji (°C)				
	400	500	600	800	900
Czas (h)	2	2	2	2	2
TiO_2 (nm)	15,4	18,6	23,6	56,0	-
5 % wag. WO_3/TiO_2 (nm)	12,9	14,1	17,9	33,6	49,1
10 % wag. WO_3/TiO_2 (nm)	11,1	12,5	15,9	32,4	-

Yang i in. zauważyli, że wzrost temperatury kalcynacji powoduje wzrost wielkości krystalitów [71]. Jednocześnie dla próbek kalcynowanych w tej samej temperaturze wielkość krystalitów maleje wraz ze wzrostem ilości wprowadzonej domieszki (patrz Rys. 14). Przyczyną takiej prawidłowości może być fakt, że WO_3/TiO_2 charakteryzuje się większymi mikronaprężeniami w sieci krystalicznej niż czysty TiO_2 . Yang i in. twierdzą, że wraz ze wzrostem ilości wolframu, mikronaprężenia stały się większe, powodując zmniejszenie wielkości cząstek.



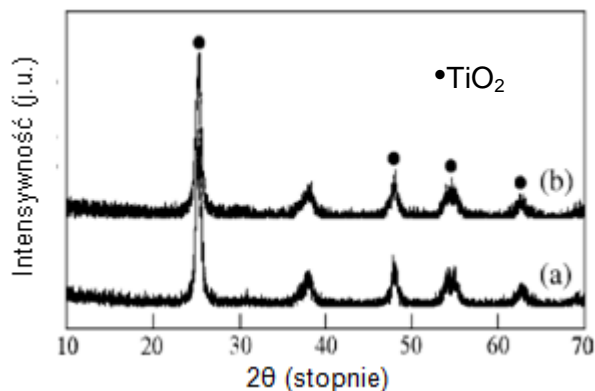
Rys. 14 Wpływ ilości wprowadzonej domieszki na wielkość krystalitów WO_3/TiO_2 [71]

Na podstawie analizy rentgenowskiej określono skład fazowy nanocząstek WO_3/TiO_2 (Rys. 15). Dla wszystkich próbek kalcynowanych w temperaturze do 600°C jedyną formą krystaliczną był anataz. Faza rutylu pojawiła się przy temperaturze kalcynacji 800°C w przypadku czystego TiO_2 . Dla WO_3/TiO_2 , którego struktura jest bardziej stabilna dzięki domieszkowaniu wolframem, faza rutylu pojawia się dopiero przy temperaturze kalcynacji 900°C .

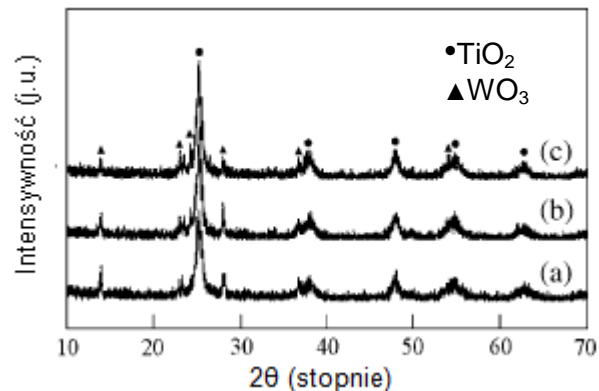


Rys. 15 Rentgenogramy próbek (A) czysty TiO_2 , (B) $5\% \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ oraz (C) $10\% \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ kalcynowanych w temperaturze (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C , (d) 800°C oraz (e) 900°C [71]

Nanokompozyty WO_3/TiO_2 metodą zol-żel otrzymali Yang i in. [72]. Do roztworu tytanianu tetrabutylu ($\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$) w alkoholu dodano wodę i mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Następnie, do powstałej mieszaniny wkroplono wolframian amonu ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$) i powstały zol poddano starzeniu na powietrzu przez 12 h, suszono w temperaturze 80°C oraz kalcynowano w 400°C przez 4, 8 oraz 12 h. Na Rys. 16 przedstawiono rentgenogramy nanokompozytów WO_3/TiO_2 zawierających 10 i $20\% \text{WO}_3$, kalcynowanych w temperaturze 400°C przez 12 h. Nanokompozyty zawierały w swojej strukturze anataz niezależnie od ilości wprowadzonej domieszki. Nie zauważono również obecności fazy WO_3 w strukturze WO_3/TiO_2 . Według Ma i in. za brak obecności fazy WO_3 na rentgenogramach nanocząstek WO_3/TiO_2 odpowiedzialna jest amorficzna faza WO_3 pokrywająca powierzchnię ditlenku tytanu [73].



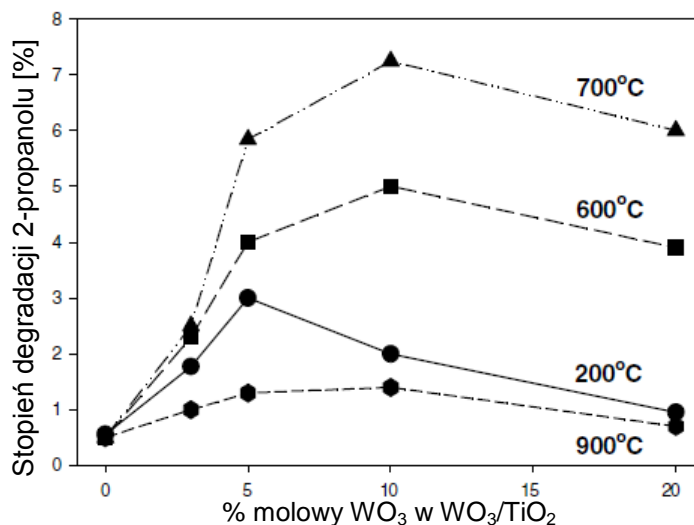
Rys. 16 Rentgenogramy nanokompozytów WO_3/TiO_2 kalcynowanych w 400°C przez kalcynowane w 400°C przez 12 h (a) 10 % wag. wolframu (b) 20 % wag. wolframu [72]



Rys. 17 Rentgenogramy nanokompozytów WO_3/TiO_2 zawierających 40 % wag. wolframu, kalcynowane w 400°C przez (a) 4 h, (b) 8 h oraz (c) 12 h [72]

Na Rys. 17 przedstawiono rentgenogramy WO_3/TiO_2 zawierające 40 % wag. wolframu, kalcynowane w 400°C przez 4 h, 8 h oraz 12 h. W strukturze nanokompozytów oprócz anatazu, pojawiła się faza WO_3 . Wraz ze wzrostem czasu kalcynacji intensywność piku pochodzącego od WO_3 wzrasta. Na podstawie zdjęć wykonanych techniką TEM, oszacowano, że wielkość krystalitów w próbce 40 % wag. WO_3/TiO_2 kalcynowanej w 400°C przez 12 h wynosiła około 60 nm [72].

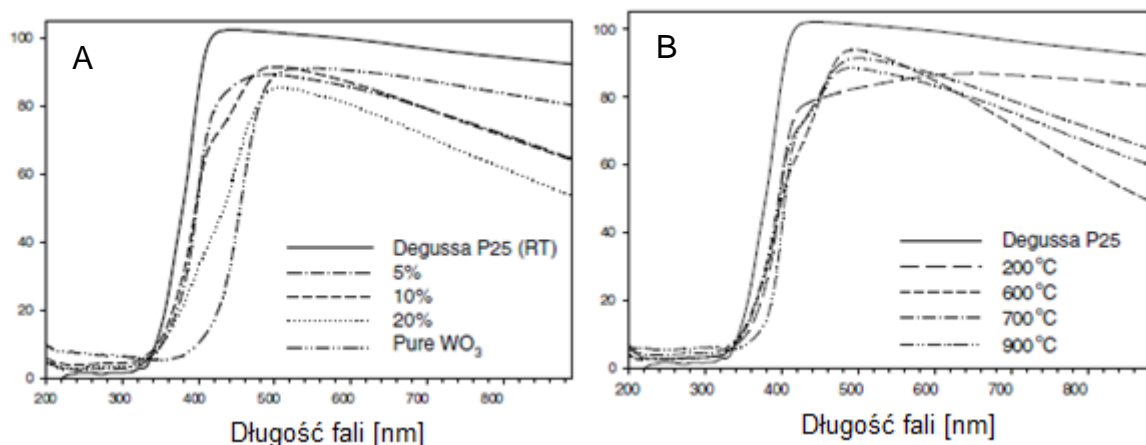
Chai i in. otrzymali fotokatalizatory typu WO_3/TiO_2 aktywne w zakresie światła widzialnego ($\lambda > 400 \text{ nm}$) [74]. Jako źródło tytanu zastosowano komercyjnie dostępny TiO_2 P25. Do zawiesiny zawierającej TiO_2 P25 w wodorotlenku amonu dodano roztwór H_2WO_4 . Mieszaninę suszono w temperaturze 60°C i kalcynowano w zakresie temperatur $200\text{--}900^\circ\text{C}$ przez 2 h. Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji 2-propanolu. Jako źródło światła zastosowano lampę rtęciową 300 W. Na Rys. 18 przedstawiono aktywność WO_3/TiO_2 w zależności od ilości wprowadzonej domieszki oraz od temperatury kalcynacji.



Rys. 18 Wpływ temperatury kalcynacji i ilości wprowadzonej domieszki na stopień degradacji 2-propanolu w zakresie światła widzialnego [74]

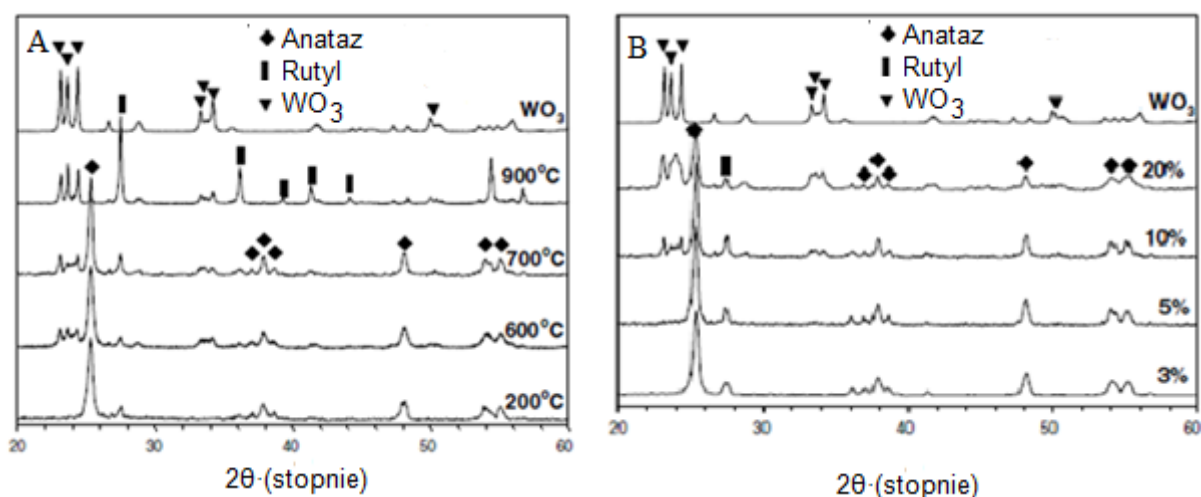
Z pośród wszystkich otrzymanych fotokatalizatorów najwyższą aktywność w procesie degradacji 2-propanolu wykazała próbka zawierająca 10 % mol. wolframu, kalcynowana w temperaturze 700°C. W porównaniu z czystym TiO₂ jej aktywność wzrosła niemal 20-krotnie.

W porównaniu z czystym TiO₂ wszystkie próbki wykazują absorpcję w zakresie światła widzialnego (patrz Rys. 19A). Jednocześnie stwierdzono, że wzrost temperatury kalcynacji powoduje przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal o większej długości (patrz Rys. 19B).



Rys. 19 Widma absorpcji UV-Vis dla WO₃/TiO₂ (A) wpływ zawartości WO₃, (B) wpływ temperatury kalcynacji dla próbki 10 % mol. WO₃/TiO₂ [74]

Analizę struktury krystalicznej dla próbki 10 % mol. WO₃/TiO₂ kalcynowanej w zakresie temperatur 200-900°C przedstawiono na Rys. 20A. Krystaliczna faza WO₃ pojawia się przy temperaturze kalcynacji 600°C, natomiast transformacja anatazu w rutyl następuje w 900°C.

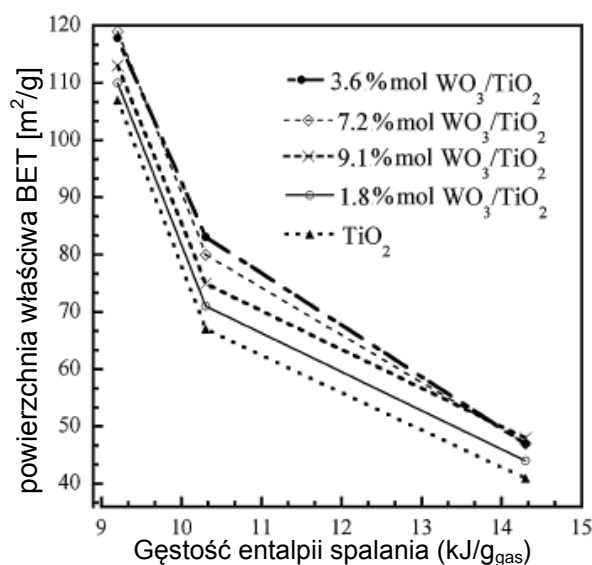


Rys. 20 Rentgenogramy WO₃/TiO₂ (A) 10 % mol. WO₃/TiO₂ kalcynowany w zakresie temperatur 200-900°C (B) WO₃/TiO₂ kalcynowany w 700°C zawierający różne ilości domieszki [74]

Rys. 20B przedstawia wpływ ilości wprowadzonej domieszki na strukturę otrzymanych nanokompozytów. Wszystkie próbki kalcynowano w 700°C. Próbki zawierające 3 i 5 % mol.

wolframu zawierały w swojej strukturze tylko anataz. Faza WO_3 pojawiła się w próbce 10 % mol. WO_3/TiO_2 , natomiast faza rutylu w 20 % mol. WO_3/TiO_2 .

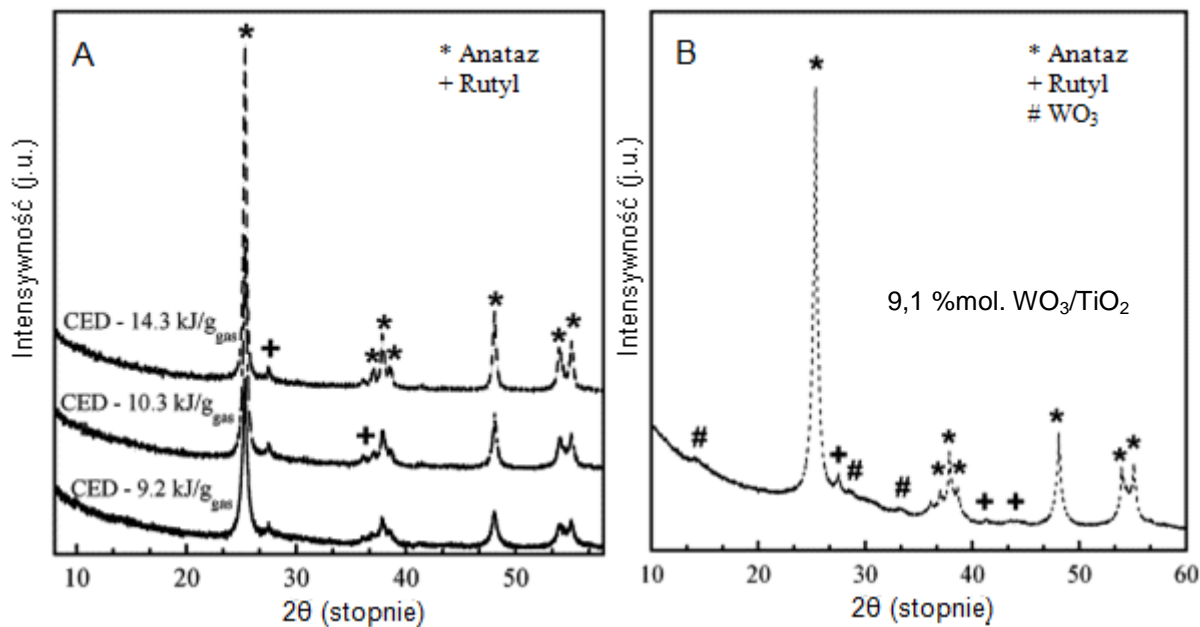
Akurati i in. otrzymali nanocząstki WO_3/TiO_2 metodą natryskiwania płomieniowego [75]. Do tetraizopropoksytytanianu (TIP) dodano uwodniony wolframian amonu $((\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{H}_2\text{O})_x)$ rozpuszczony w 0,02 M roztworze N,N-dimetyloformamidu, tak by stężenie molowe wolframu w otrzymanych fotokatalizatorach wynosiło 1,8 - 9,1 % mol. WO_3/TiO_2 . Akurati i in. zaobserwowali, że dodanie WO_3 do struktury TiO_2 powoduje wzrost powierzchni właściwej BET powstałych cząstek WO_3/TiO_2 w porównaniu do czystego TiO_2 . Krystaliczna forma WO_3 nie pojawia się przy niskich stężeniach wolframu ($<3,6\%$ mol.), przy jednoczesnym osadzaniu się na powierzchni cząstek TiO_2 bezpostaciowej formy WO_x . Wzrost wielkości cząstek TiO_2 odbywa się w płomieniu dzięki zjawisku koagulacji i koalescencji rozpuszczalnika zawierającego prekursor TiO_2 . Tworzenie cienkiej warstwy tlenków wolframu (WO_x), przy niskich stężeniach wolframu w próbce, częściowo zapobiega łączeniu się cząstek TiO_2 co prowadzi do wzrostu powierzchni właściwej otrzymanych struktur WO_x/TiO_2 . Krystaliczna postać WO_3 ma tendencję do tworzenia się wraz ze wzrostem stężenia wolframu co powoduje z kolei zmniejszenie powierzchni właściwej cząstek WO_3/TiO_2 . Obserwowany spadek powierzchni BET spowodowany jest wyższą gęstością wolframu w odniesieniu do tytanu. Na Rys. 21 przedstawiono zależność powierzchni właściwej BET syntetyzowanych nanokompozytów WO_3/TiO_2 w funkcji gęstości entalpii spalania (CED) procesu. Wprowadzony przez autorów termin „gęstość entalpii spalania” jest stosunkiem ilości mieszaniny reakcyjnej do natężenia przepływu gazów w układzie reakcyjnym.



Rys. 21 Zależność powierzchni właściwej BET nanokompozytów WO_3/TiO_2 w funkcji gęstości entalpii spalania [75]

Niezależnie od stężenia WO_3 , powierzchnia BET malała wraz ze wzrostem CED. Wzrost temperatury płomienia i entalpii spalania ułatwia spiekanie cząstek oraz ich wzrost do dużych rozmiarów, jednocześnie zmniejszając ich powierzchnię [75].

Strukturę krystaliczną otrzymanych nanokompozytów scharakteryzowano na przykładzie próbek 3,6 % mol. WO_3/TiO_2 oraz 9,1 % mol. WO_3/TiO_2 (patrz Rys. 22).



Rys. 22 Rentgenogramy XRD nanocząstek WO_3/TiO_2 (A) 3,6 % mol. WO_3/TiO_2 w funkcji gęstości entalpii spalania (B) 9,1 % mol. WO_3/TiO_2 [75]

W obydwu przypadkach dominującą fazą jest anataz ($2\theta = 25,4^\circ$). W przypadku próbek 3,6 % mol. WO_3/TiO_2 nie zaobserwowano utworzenia się warstwy mieszanych tlenków $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ lub czystej fazy WO_3 . Dodanie WO_3 do struktury TiO_2 nie wywołało istotnych zmian w składzie fazowym. Brak charakterystycznych pików odpowiadających WO_3 może wskazywać na fakt, że wolfram jest obecny w postaci wysoko zdyspergowanych klastrów WO_x lub w postaci amorficznej warstwy na powierzchni TiO_2 lub stężenie WO_3 jest zbyt niskie aby wykryć je techniką XRD. W przeciwieństwie do próbki 3,6 % mol. WO_3/TiO_2 , krystaliczna faza WO_3 widoczna jest na rentgenogramie XRD nanokompozytu 9,1 % mol. WO_3/TiO_2 (patrz Rys. 22B) [76]. Engweiler i in. zaobserwowali, że amorficzna monowarstwa WO_x tworzy się przy niskim stężeniu wolframu [77]. Natomiast, gdy stężenie wolframu przekracza ilość wymaganą do utworzenia monowarstwy WO_x , zaczyna pojawiać się krystaliczna forma WO_3 . Podobne rezultaty uzyskał Akurati i in. - wraz ze wzrostem stężenia tlenku wolframu pojawiła się krystaliczna faza WO_3 [75].

Michalow i in. otrzymali fotokatalizatory typu WO_3/TiO_2 metodą natryskiwania płomieniowego, jako źródło wolframu stosując heksakarbonyłek wolframu ($\text{W}(\text{CO})_6$) rozpuszczony w tetrahydrofuranie [78]. Charakterystykę nanocząstek przedstawiono w Tab. 7.

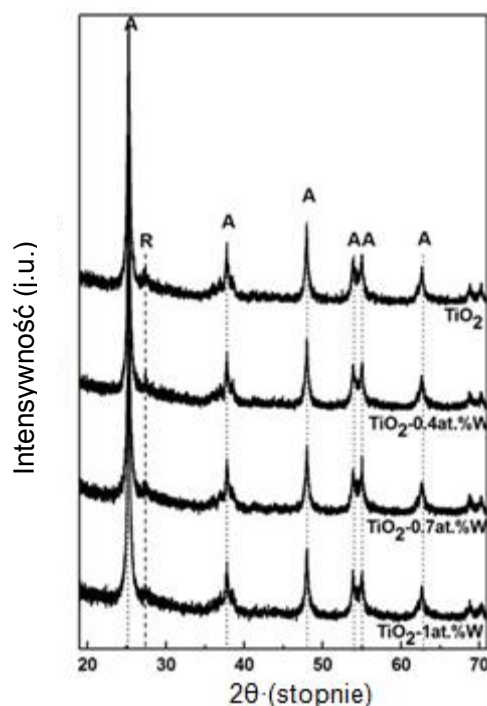
Tab. 7 Charakterystyka nanocząstek WO_3/TiO_2 otrzymanych metodą natryskiwania płomieniowego [78]

Nazwa próbki	λ_{total}	Powierzchnia właściwa BET (m^2/g)	Zawartość rutylu (%)	Wielkość kryształitów (nm)	E_g (eV)
P25	-	50*	20*	-	3,30
TiO_2	12,7	100	9,1	26,3	3,31
TiO_2 -0,4%at.W	11	108	2,6	20,2	3,29
TiO_2 -0,7%at.W	11	111	2,9	19,8	3,33
TiO_2 -0,7%at.W	7	88	2,6	21,7	3,32
TiO_2 -0,7%at.W	1,3	47	2,5	33,2	3,32
TiO_2 -1%at.W	11	122	3,9	24,7	3,34
TiO_2 -1%at.W	7	97	2,3	20,7	3,29

* wartość podana przez producenta Evonik Germany

λ_{total} stechiometria spalania w procesie syntezy została określona za pomocą stosunku $V_{\text{O}_2\text{real}}/V_{\text{O}_2\text{stech}}$, gdzie $V_{\text{O}_2\text{real}}$ – stała prędkość przepływu tlenu dostarczanego jako gaz rozpylający i utleniający, a $V_{\text{O}_2\text{stech}}$ – prędkość przepływu tlenu niezbędna do stechiometrycznego spalania i/lub utleniania wszystkich składników

Analiza techniką XRD wykazała, że główną fazą krystaliczną występującą we wszystkich próbkach była anataz (patrz Rys. 23).



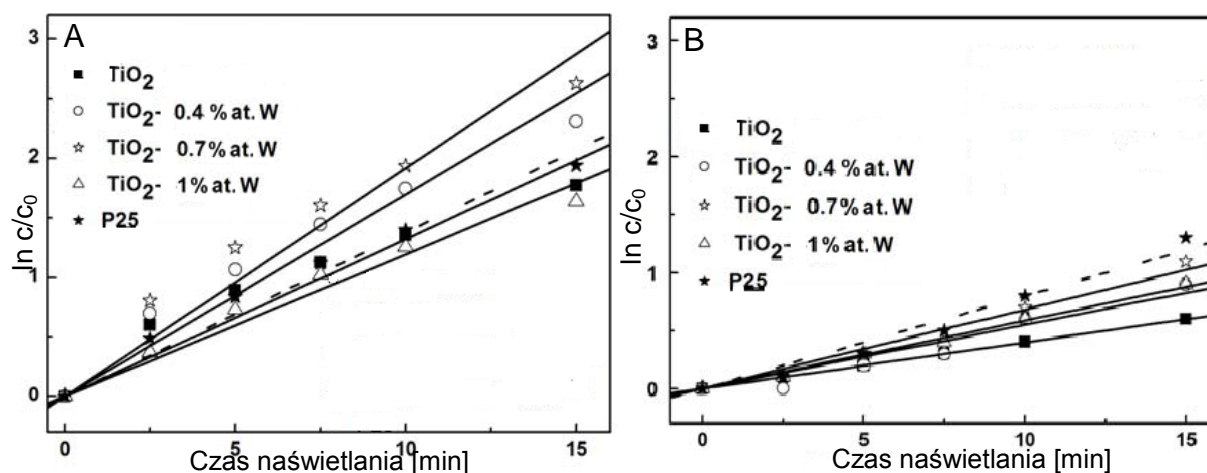
Rys. 23 Rentgenogramy XRD czystego TiO_2 syntezowanego dla $\lambda_{\text{total}} = 12,7$ oraz W-domieszkowanego TiO_2 syntezowanego dla $\lambda_{\text{total}} = 11$, z różną ilością wprowadzonej domieszki [78]

Uzyskane rezultaty potwierdzają teorię, że wolfram jest inhibitorem przemiany anatazu w rutyl, a brak istnienia fazy WO_3 może sugerować, że wolfram jest włączony do sieci

krystalicznej TiO_2 . Ustalono, że granica rozpuszczalności WO_3 w TiO_2 w przypadku wytworzenia cienkich warstw kształtuje się poniżej 0,5% mol WO_3 . Na tej podstawie ustalono, że tlenek wolframu nie jest wbudowany stechiometrycznie i może być włączony jako W_xO_y z wartościowością jonów W^{n+} między $4 < n < 6$. Można założyć, że otrzymane nanocząstki wykazują wyższy limit rozpuszczalności (do 1 % wag. W), za który może być odpowiedzialna wysoka temperatura płomienia użytego podczas syntezy [78].

Szerokość pasma wzbronionego zmienia się nieznacznie wraz ze zmianą zawartości wolframu w próbkach i waha się w zakresie 3,29 do 3,34 eV. Komornicki i in. wyjaśnili, że rosnąca wartość E_g dla polikrystalicznego TiO_2 wraz ze wzrostem zawartości wolframu spowodowana jest obecnością domieszki o charakterze donorowym. Wraz ze wzrostem zawartości wolframu wytworzony dodatkowy poziom energetyczny, wniesiony przez domieszkę donorową, znajduje się bliżej krawędzi pasma przewodnictwa fotokatalizatora [79].

Aktywność fotokatalityczną WO_3/TiO_2 zbadano w procesie degradacji błękitu metylenowego oraz oranżu metylenowego w zakresie promieniowania UVA [78]. Szybkość reakcji degradacji błękitu metylenowego wzrasta w stosunku do czystego TiO_2 P25 i osiąga maksimum dla próbki TiO_2 -0,7 %at. wolframu (patrz Rys. 24A). Podobną tendencję można zaobserwować na Rys. 24B dla procesu degradacji oranżu metylenowego w tych samych warunkach. Również w tym przypadku próbka TiO_2 -0,7 %at. W wykazywała najwyższą aktywność jednakże była ona porównywalna do aktywności TiO_2 P25. Na tej podstawie można stwierdzić, że proces odbarwienia błękitu i oranżu metylenowego nie jest ograniczony tylko do procesu adsorpcji na powierzchni fotokatalizatora. Może to również potwierdzać teorię, że ładunek na powierzchni fotokatalizatora nie jest parametrem ograniczającym proces degradacji w przypadku dodatniego (MB) i ujemnego (MO) ładunku powierzchniowego barwników wykazujących ten sam trend w procesie fotodegradacji [78].



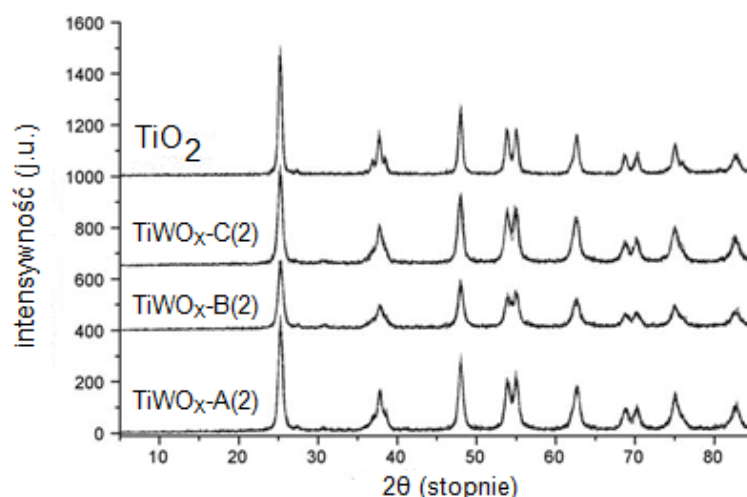
Rys. 24 Szybkość reakcji degradacji barwników: (A) błękitu metylenowego oraz (B) oranżu metylenowego w obecności fotokatalizatora typu WO_3/TiO_2 [78]

Lorett i in. otrzymali natomiast nanokrystaliczny ditlenek tytanu domieszkowany wolframem metodą hydrolizy TiCl_4 w roztworze wodnym [80]. Określono wpływ typu prekursorów wolframu i ich różnej zawartości na właściwości i aktywność fotokatalityczną WO_3/TiO_2 . Aktywność fotokatalityczną mierzono poprzez degradację błękitu metylenowego (MB) w roztworze wodnym w zakresie promieniowania ultrafioletowego (UVA) lub światła widzialnego. Do wodnego roztworu TiCl_4 dodano odpowiednio: wodny roztwór $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, roztwór H_2WO_4 w NH_4OH lub WCl_6 w etanolu. Po 15 h ciągłego mieszania w temperaturze pokojowej, mieszaninę reakcyjną rozcieńczono aż do uzyskania pożądanego stosunku molowego $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O} - 1:300$. Otrzymany klarowny roztwór suszono przez 1,5 h w temperaturze 80°C , a następnie kalcynowano w 500°C przez 15 h. Otrzymano fotokatalizatory: TiO_2 , $\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-A}(\text{n})$, $\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-B}(\text{n})$, $\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-C}(\text{n})$, gdzie A, B lub C to odpowiednio prekursor wolframu: $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, H_2WO_4 oraz WCl_6 , a n oznacza molową zawartość (%) wolframu w próbce (patrz Tab. 8) [80].

Tab. 8 Charakterystyka fotokatalizatorów TiO_2 oraz $\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x$ otrzymanych przez Lorett'a i in. [80]

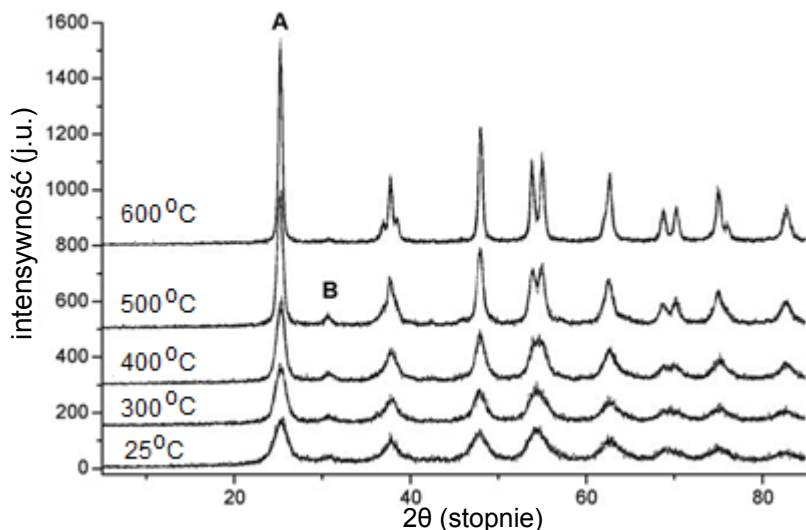
Nazwa próbki	Prekursor wolframu	Zawartość wolframu (%)	Powierzchnia właściwa BET (m^2/g)	Wielkość krystalitów (nm)
TiO_2	-	-	16	20,6
$\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-A}(1)$	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	1	57	16,3
$\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-A}(2)$	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	2	58	13,9
$\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-A}(5)$	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	5	67	12,0
$\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-B}(1)$	H_2WO_4	1	46	14,8
$\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-B}(2)$	H_2WO_4	2	52	12,9
$\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-B}(5)$	H_2WO_4	5	68	9,7
$\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-C}(1)$	WCl_6	1	46	16,1
$\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-C}(2)$	WCl_6	2	54	14,5
$\text{Ti}(\text{W})\text{O}_x\text{-C}(5)$	WCl_6	5	72	11,6

Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że czysty TiO_2 zawierał w swojej strukturze anataz oraz niewielkie wtrącenia rutylu. Na Rys. 25 przedstawiono rentgenogramy fotokatalizatorów typu Ti(W)O_x kalcynowanych w temperaturze 500°C przez 15 h. Dla próbek Ti(W)O_x nie wykryto innej fazy oprócz anatazu, co najprawdopodobniej związane jest z zastąpieniem niektórych jonów Ti^{4+} jonami W^{6+} . Wraz ze wzrostem ilości W zaobserwowano zmiany w sieci krystalicznej, co może być oznaką stopniowego włączania atomów wolframu w sieć krystaliczną TiO_2 . Niezależnie od rodzaju prekursora, domieszkowanie wolframem powoduje zmniejszenie wielkości krystalitów Ti(W)O_x , od 21 do 15 nm, i znaczny wzrost powierzchni właściwej BET, od 16 do $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Zawartości wolframu odgrywa istotną rolę w zmianie właściwości fotokatalizatorów przygotowanych z tym samym prekursorem wolframu. Wzrost zawartości wolframu od 1 do 5 % mol. powoduje zmniejszenie wielkość krystalitów i zwiększenie powierzchni właściwej proszków. Fotokatalizatory domieszkowanych H_2WO_4 rozpuszczonym w roztworze amoniaku charakteryzowały się najmniejszą wielkością krystalitów [80].



Rys. 25 Rentgenogramy TiO_2 oraz Ti(W)O_x fotokatalizatorów kalcynowanych w temperaturze 500°C przez 15 h [80]

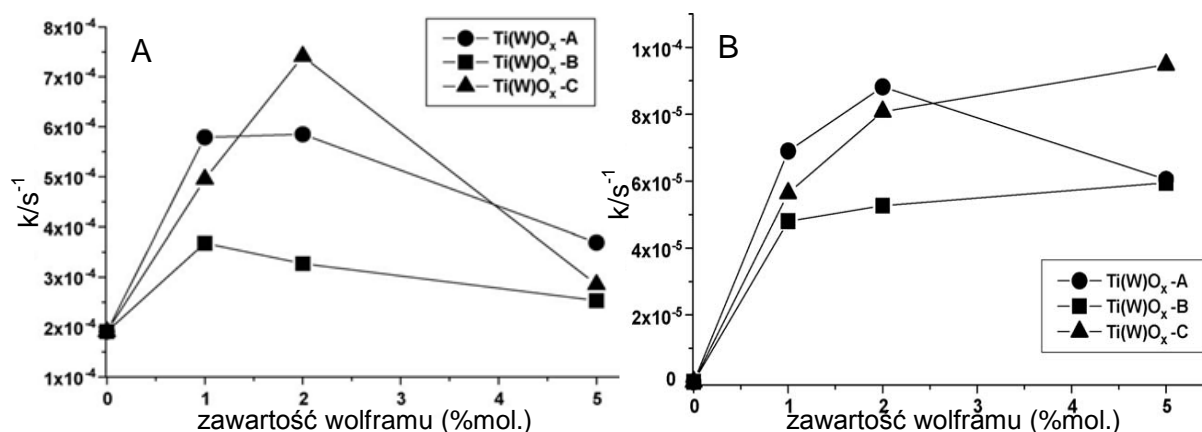
Zbadano również wpływ temperatury kalcynacji na skład fazowy $\text{Ti(W)O}_x\text{-A(2)}$. Rentgenogramy próbek otrzymanych przez domieszkowanie $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ kalcynowanych w zakresie temperatur od 300 do 600°C przedstawiono na Rys. 26.



Rys. 26 Rentgenogramy XRD próbki $\text{Ti(W)}\text{O}_x\text{-A(2)}$ kalcynowanej w temperaturze: 300, 400, 500 oraz 600°C [80]

Zaobserwowano szerokie piki dyfrakcyjne pochodzące od anatazu oraz śladowe ilości brukitu. Piki dyfrakcyjne próbek kalcynowanych w zakresie temperatur od 300 do 600°C są węższe i wyższe, co oznacza, że wielkość krystalitów wzrasta. Nie zaobserwowano zmiany fazowej anatazu w rutil dla próbki kalcynowanej w 600°C. Można zauważyć, że wzrost wielkości cząstek towarzyszy stałemu spadkowi powierzchni właściwej wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji.

Na Rys. 27 przedstawiono aktywność fotokatalityczną $\text{Ti(W)}\text{O}_x$ w procesie degradacji błękitu metylenowego w zależności od zawartości wolframu w zakresie promieniowania z zakresu UVA lub światła widzialnego dla próbki kalcynowanej w 500°C.



Rys. 27 Wpływ zawartości wolframu na aktywność fotokatalityczną $\text{Ti(W)}\text{O}_x$ kalcynowanego w temperaturze 500°C w procesie degradacji błękitu metylenowego w zakresie promieniowania: (A) UVA oraz (B) widzialnego [80]

Domieszkowanie wolframem powoduje wzrost aktywności fotokatalitycznej zarówno pod wpływem promieniowania UVA jak i z zakresu widzialnego. Przyczyną może być fakt

zmniejszenia wielkość krystalitów w porównaniu z czystym TiO_2 przy jednoczesnym wzroście powierzchni właściwej próbek. W przypadku W- TiO_2 dowiedziono, że stopień degradacji błękitu metylenowego zależy od średniej wielkości nanocząstek, a powyżej lub poniżej wartości 15 nm zaobserwować można spadek aktywności fotokatalitycznej [80]. Jednocześnie wzrost powierzchni właściwej próbek prowadzi do podwyższenia aktywności fotokatalitycznej [16]. Fotokatalizatory Ti(W)O_x o wielkości krystalitów powyżej 20 nm i powierzchni właściwej $16 \text{ m}^2/\text{g}$ wykazują najniższą aktywność, podczas gdy próbki o wielkości krystalitów $< 16 \text{ nm}$ i powierzchni BET $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$ charakteryzowały się najwyższą aktywnością. Aktywność fotokatalityczna Ti(W)O_x pod wpływem promieniowania UVA silnie zależy od zawartości wolframu i rodzaju użytego w trakcie syntezy prekursora (patrz Rys. 27A). $\text{Ti(W)O}_x\text{-A}$ oraz $\text{Ti(W)O}_x\text{-B}$ wykazują najwyższą aktywność przy optymalnej zawartości wolframu między 1 a 2 % mol. Natomiast $\text{Ti(W)O}_x\text{-C}$ charakteryzujący się bardziej wyraźną zależnością, najwyższą aktywność osiąga przy zawartości wolframu 2 % mol.. Zwiększenie zawartości wolframu do 5 % mol. prowadzi do spadku aktywności w zakresie promieniowania UVA we wszystkich przypadkach, ze względu na rozcieńczenie najbardziej aktywnej fazy TiO_2 przez mniej aktywną fazę wolframu oraz zmniejszenie wielkość krystalitów ($< 12 \text{ nm}$). Aktywność fotokatalityczna w zależności od charakteru prekursora kształtuje się w następującej kolejności: $\text{WCl}_6 > (\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_2\text{WO}_4$ dla próbek zawierających 2% mol wolframu. Jednym z powodów znacznego spadku aktywności w przypadku zastosowania H_2WO_4 może być zmiana pH podczas syntezy, związana z wykorzystaniem roztworu NH_4OH [80].

Czysty TiO_2 nie wykazuje aktywności w świetle widzialnym, podczas gdy wszystkie próbki Ti(W)O_x domieszkowane wolframem są aktywne fotokatalitycznie chociaż ich aktywność jest około 10 razy niższa w stosunku do aktywności mierzonej pod wpływem promieniowania UVA (patrz Rys. 27B). Druga z hipotez, dotycząca aktywności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania widzialnego, tłumaczona jest faktem, że związki wolframu wzbudzone pod wpływem światła widzialnego, generują dziury w paśmie walencyjnym indywiduów wolframu, które migrują do pasma walencyjnego TiO_2 . Elektrony wytworzone w paśmie walencyjnym TiO_2 migrują z kolei do pasma WO_x , a dziury na powierzchni TiO_2 mogą indukować bezpośrednio reakcje utleniania. Dlatego też, aktywność fotokatalityczna pod wpływem promieniowania widzialnego zależy bardziej od ilości wolframu w próbce niż od wielkości krystalitów nanocząstek. Zgodnie z oczekiwaniami, $\text{Ti(W)O}_x\text{-B}$ i $\text{Ti(W)O}_x\text{-C}$ wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną nawet jeśli wielkość krystalitów próbek zawierających 5 % mol. W wynosi $< 12 \text{ nm}$. Najwyższą aktywność

wykazały próbki zawierające 2 % mol. W, która w zależności od użytego prekursora wolframu, kształtuje się następująco: $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} > \text{WCl}_6 > \text{H}_2\text{WO}_4$ [80].

Piszcz i in. otrzymali metodą zol-żel fotokatalizatory $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ aktywne w zakresie promieniowania UV w procesie degradacji fenolu [81]. Tetraizopropoksy tytanian $((\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4)\text{Ti})$ oraz WO_2 zastosowano jako źródło tytanu i wolframu. Do roztworu $((\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4)\text{Ti})$ w izopropanolu wkroplono roztwór $\text{WO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. Otrzymany zol suszono w 70°C przez 1 h, a następnie w 100°C aż do momentu całkowitego usunięcia wody. Powstały żółty proszek $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ kalcynowano w zakresie temperatur $400 - 800^\circ\text{C}$ przez 1 h. Charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów przedstawiono w Tab. 9.

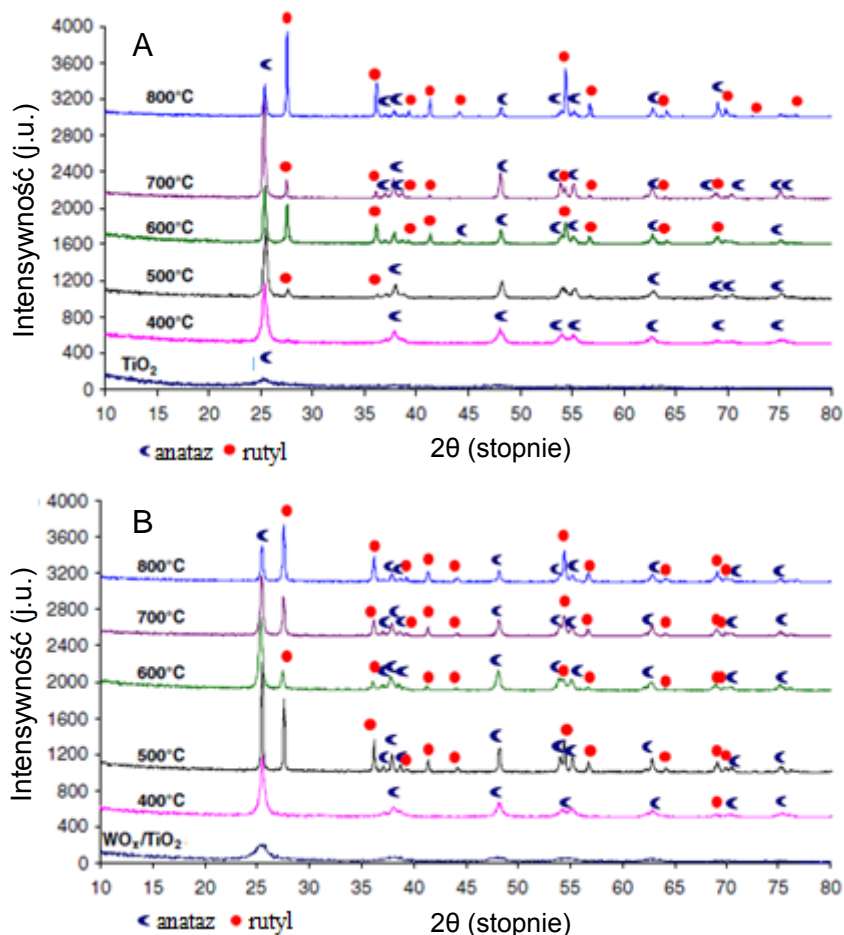
Tab. 9 Charakterystyka fotokatalizatorów TiO_2 oraz $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ [81]

Fotokatalizator	E_g (eV)	Wielkość krystalitów (nm)	k_{fenolu} (h^{-1})
czysty TiO_2			
400°C	3,08	200	5
500°C	3,04	262	7,3
600°C	2,98	264	1,7
700°C	3,04	150	0,2
800°C	3,0	150	0
$\text{WO}_x\text{-TiO}_2$			
400°C	3,27	299	5,3
500°C	3,28	329	4,4
600°C	3,08	288	7,7
700°C	3,07	154	11,2
800°C	3,05	133	4,3

Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji, zmniejsza się wartość E_g od około 3,3 do 3,0 eV zarówno w przypadku czystego TiO_2 jak i fotokatalizatorów $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$. Jest to spowodowane obecnością większych ilości rutyłu, powstającego w strukturze krystalicznej próbek kalcynowanych w wyższej temperaturze, którego wartość E_g jest niższa w stosunku do E_g anatazu. Domieszkowanie TiO_2 wolframem spowodowało wzrost wielkości krystalitów $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$. W przypadku czystego TiO_2 wielkość cząstek rośnie do temperatury kalcynacji 500°C , co najprawdopodobniej można wyjaśnić faktem pojawiania się coraz większej ilości anatazu z niewielką domieszką kryształów rutyłu. Powyżej tej temperatury wielkości krystalitów zmniejszyła się, prawdopodobnie ze względu na mniejszą tendencję do tworzenia aglomeratów. Tą samą zależność może zauważyć w przypadku $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$. Wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej do 500°C , wielkość cząstek wzrosła do 329 nm, jednak w temperaturze 800°C średnia wielkość cząstek spadła do 133 nm [81].

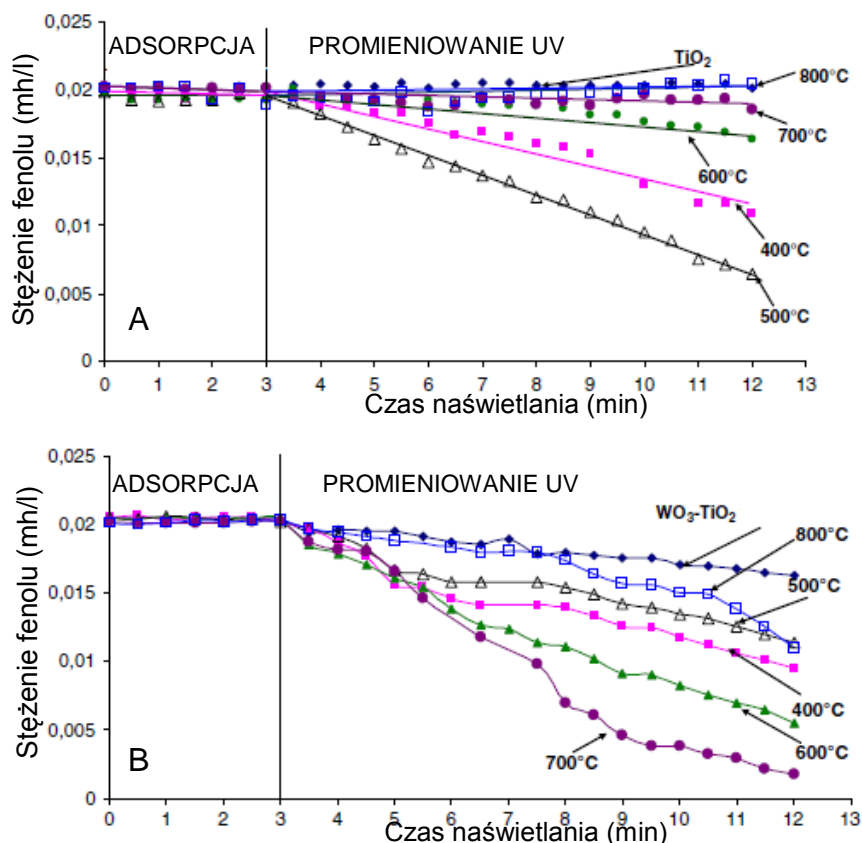
Na Rys. 28 przedstawiono rentgenogramy fotokatalizatorów TiO_2 oraz $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ kalcynowanych w zakresie temperatur $400 - 800^\circ\text{C}$. Dla czystego TiO_2 wygrzewanego w temperaturze 400°C jedyną formą krystaliczną był anataz. Faza rutyłu zaczęła pojawiać się

wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji do 800°C. Dla WO_x-TiO₂ obok głównej fazy krystalicznej jaką był anataz obserwowano już przy temperaturze kalcynacji 400°C niewielkie domieszki rutylu, natomiast nie zaobserwowano fazy WO₃ dla żadnej z próbek.



Rys. 28 Rentgenogramy fotokatalizatorów kalcynowanych w zakresie temperatur 400 – 800°C (A) TiO₂, (B) WO_x-TiO₂ [81]

Na Rys. 29 przedstawiono aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji fenolu dla czystego TiO₂ oraz WO_x-TiO₂ pod wpływem promieniowania z zakresu UV. Nie zaobserwowano adsorpcji fenolu na powierzchni fotokatalizatorów w ciągu 3 godzin mieszania roztworu fenolu w obecności fotokatalizatorów bez dostępu światła. Wszystkie próbki kalcynowane w temperaturze 800°C nie wykazały aktywności fotokatalitycznej w procesie rozkładu fenolu. Najwyższą aktywnością charakteryzowały się próbki TiO₂ oraz WO_x-TiO₂ wygrzewane odpowiednio w 500 i 700°C.

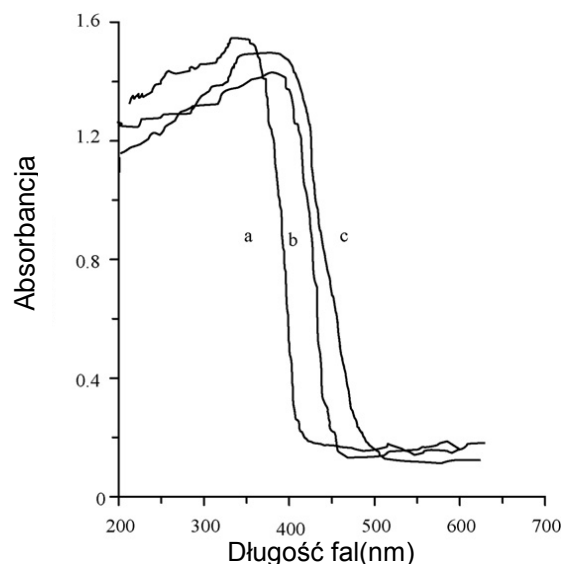


Rys. 29 Proces degradacji fenolu w obecności (a) TiO_2 oraz (b) $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ w zakresie promieniowania UV [81]

Mechanizm procesu degradacji w zakresie promieniowania widzialnego lub UV w obecności fotokatalizatorów tytanowych modyfikowanych wolframem próbowali wyjaśnić Iliev i in. [82]. TiO_2 P25 (Evonik) powierzchniowo modyfikowano kwasem wolframowym (H_2WO_4).

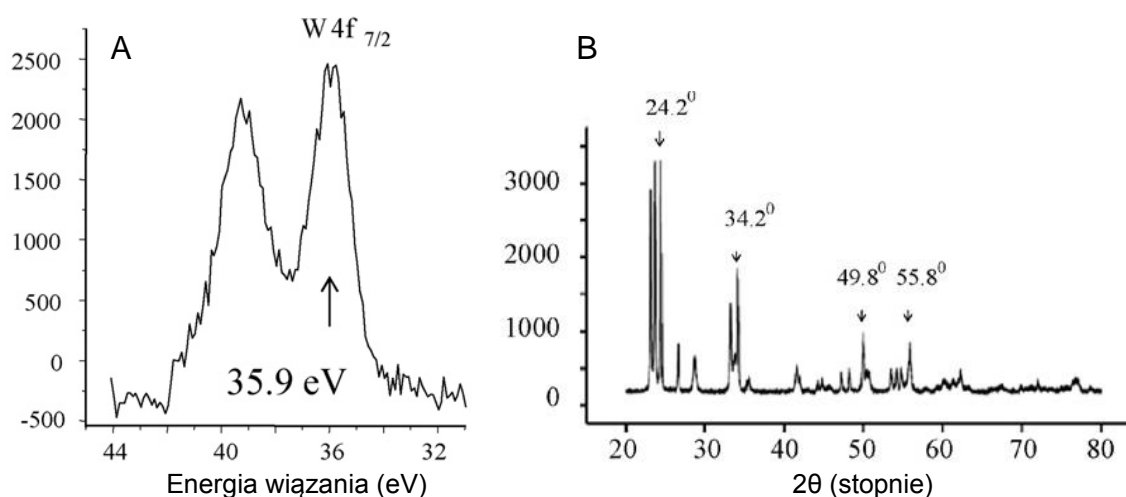
Powszechnie wiadomo, że powierzchnia właściwa fotokatalizatora, stopień krystaliczności i rozmiar klastrów metalu na powierzchni fotokatalizatora może wpłynąć znacząco na efektywność procesu degradacji zanieczyszczeń. Powierzchnia właściwa czystego WO_3 ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) jest 10-krotnie niższa niż czystego TiO_2 ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), a powierzchnia nanokompozytów $\text{WO}_3(4\%)\text{TiO}_2(96\%)$ wynosi $45 \text{ m}^2/\text{g}$. Analiza nanokompozytów WO_3/TiO_2 metodami fizyko-chemicznymi oraz metodami spektroskopowymi pozwoliła stwierdzić, że szerokość pasma wzbronionego WO_3/TiO_2 jest niższa niż czystego WO_3 [82].

Widma absorpcji UV-Vis dla czystego TiO_2 , WO_3 oraz WO_3/TiO_2 przedstawiono na Rys. 30.



Rys. 30 Widma absorpcji UV-Vis (a): TiO_2 , (b): WO_3 oraz (c): WO_3/TiO_2 [82]

Można zauważyć, że krawędź absorpcji WO_3/TiO_2 jest przesunięta w kierunku światła widzialnego w porównaniu z TiO_2 i WO_3 . Uzyskane wyniki są zgodne z wynikami uzyskanymi przez innych autorów i wskazują, że przesunięcie batochromowe widma absorpcji nanokompozytów TiO_2/WO_3 zależy od metody syntezy fotokatalizatora, charakteru prekursorów użytych do syntezy oraz od temperatury kalcynacji próbek [83,84,85]. Zmierzona szerokość pasma wzbronionego dla WO_3 wynosiła około 2,75 eV natomiast dla WO_3/TiO_2 – około 2,64 eV [82]. Na podstawie analizy XRD i XPS stwierdzono obecność fazy WO_3 w próbkach. Na Rys. 31 przedstawiono widma XPS i XRD dla czystego WO_3 .



Rys. 31 Charakterystyka czystego tlenku wolframu WO_3 (A) widmo XPS, (B) rentgenogram XRD [82]

Istotą mechanizmu separacji ładunku fotokatalizatora WO_3/TiO_2 jest transfer elektronów z pasma przewodnictwa TiO_2 do pasma WO_3 , co w konsekwencji powoduje redukcję W^{6+} do W^{5+} na powierzchni sieci krystalicznej WO_3 . Przeniesienie elektronu z TiO_2 do WO_3

proceeds to the elongation of the life of photo-generated electron-hole pairs and thus to the increase of photocatalytic activity in the degradation of organic compounds. Under the influence of irradiation in the visible range, the excitation of electrons occurs both in the case of pure WO_3 and in the case of WO_3/TiO_2 composites, but the rate of degradation is significantly lower in relation to the process carried out in the UV range. In this case, only the WO_3 phase is excited by light in the visible range, and the TiO_2 phase remains unexcited. The significant increase in photocatalytic activity of the nanocomposite WO_3/TiO_2 is the result of the synergistic effect of charge carriers on the surface and its acidity associated with the doping of WO_3 . The increase in acidity leads to a greater tendency of WO_3/TiO_2 to adsorb species having unpaired electrons such as O_2^- , H_2O and HO^- . The increase in the adsorption rate of species on the surface of the photocatalyst is possible due to their higher concentration near the surface. This favors the formation of HO^\bullet radicals in the valence band and the reduction of O_2 in the conduction band of WO_3/TiO_2 [82].

Kubacka and others obtained TiO_2 doped with tungsten and nitrogen by the microemulsion method [86,87]. They studied the influence of the amount of dopant and calcination temperature on the photocatalytic activity in the degradation of toluene and styrene. Titanium tetraisopropyl was added to the emulsion containing tungsten amonate in n-heptane. As surfactant and cosurfactant, Triton X-100 and hexanol were used, respectively. The obtained suspension was mixed for 24 h, deionized, washed with methanol and dried for 12 h at 20°C , and the resulting powder was calcined at 450°C for 2 h.

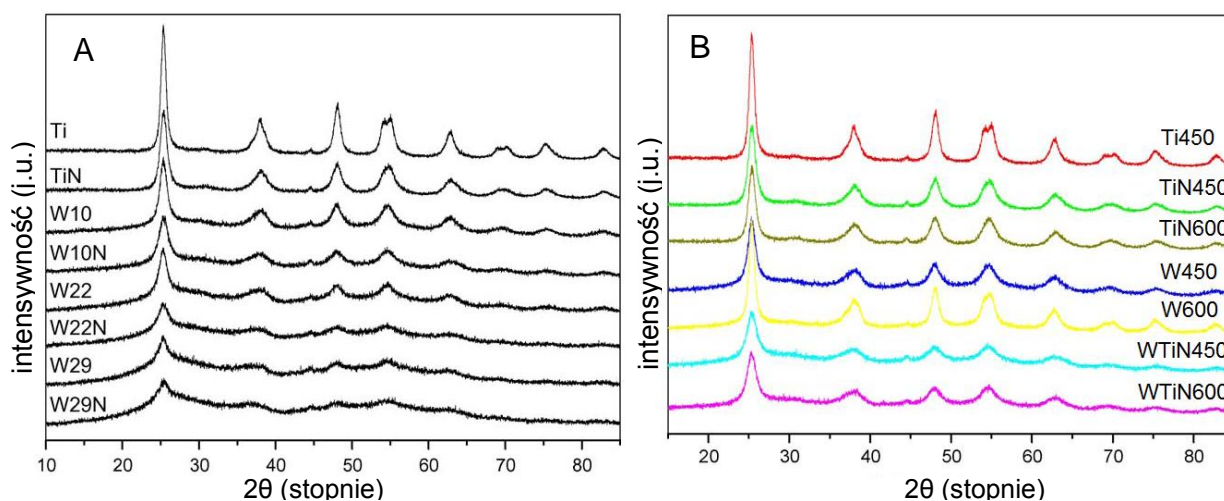
Based on Tab. 10, in which the characteristics of W,N-TiO_2 photocatalysts are presented, it can be observed that the surface area and the size of crystallites depend on the amount of dopant and the calcination temperature. Simultaneously, with the increase in the surface area (BET), the size of crystallites decreases.

The presence of tungsten and nitrogen in the samples was confirmed by XPS analysis (see Tab. 10). In Tab. 10, the binding energies obtained for the Ti 2p and W 4d states, which are characteristic for Ti^{4+} and W^{4+} [86,87].

Tab. 10 Charakterystyka fotokatalizatorów W,N-TiO₂ [86,87]

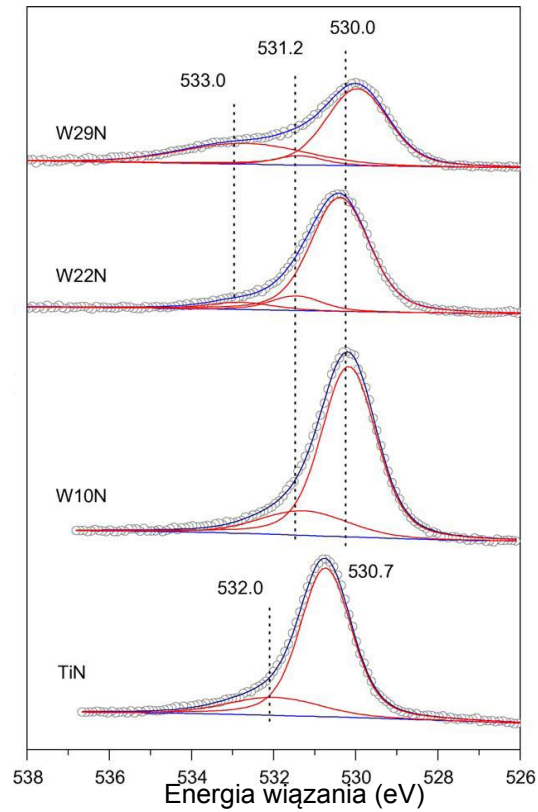
Nazwa próbki	Temperatura kalcynacji (°C)	W(at.%) (ICP-AAS/XPS)	N(at.%) (ICP-AAS/XPS)	BET (m ² /g)	Wielkość krystalitów (nm)	Ti 2p (eV) XPS	W 4d (eV) XPS	E _g (eV)
P25	-	-	-	47	20	-	-	-
TiO ₂	450	-	-	105	10,4	458,8	-	3,1
W10	450	10,1/10,0	-	143	7,2	459,0	247,5	2,9
W10N	450	10,4/9,8	0,3/1,5	156	5,7	458,8	247,5	2,5
W22	450	22,1/23,4	-	128	6,4	459,2	247,7	2,8
W22N	450	22,2/21,1	0,3/1,5	161	5,1	458,8	247,6	2,5
W29	450	29,3/30,1	-	111	5,5	459,1	247,8	2,8
W29N	450	29,1/23,0	0,4/2,6	126	4,2	458,7	247,5	2,5
WTi450	450	10,1/10,0	-	143	7,2	459,0	247,5	2,9
WTi600	600	10,1/16,6	-	82	9,9	459,5	247,7	2,95
WTiN450	450	10,4/9,8	0,3/1,5	156	5,7	458,8	247,5	2,55
WTiN600	600	10,4/13,0	0,8/4,9	132	5,9	458,5	247,3	-

Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że wszystkie próbki zawierały w swojej strukturze anataz oraz niewielkie ilości brukitu (patrz Rys. 32), nie zaobserwowano natomiast obecności fazy WO₃.



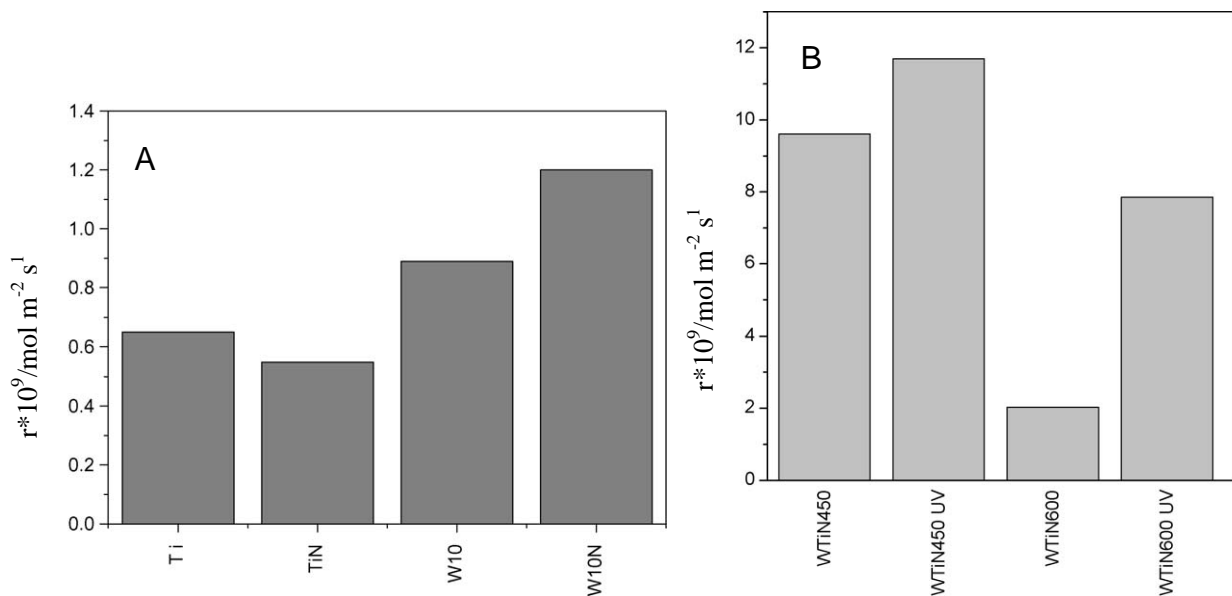
Rys. 32 Rentgenogramy fotokatalizatorów W,N-TiO₂ (A) wpływ ilości domieszki oraz (B) wpływ temperatury kalcynacji na składy fazowe próbek [86,87]

N Rys. 33 przedstawiono widmo XPS dla regionu O 1s próbek W_xN. Stwierdzono, że region O 1s zawierał trzy piki. Pierwszy pik związany jest obecnością jonów tlenu w sieci krystalicznej anatazu (ok. 530,0 – 530,7 eV), drugi pik związany jest z obecnością grup hydroksylowych na powierzchni TiO₂ (531,2 – 532,0 eV) oraz trzeci pik (ok. 533,0 eV) przypisany obecności tlenu nie związanego bezpośrednio z tytanem. Trzeci pik O 1s zaobserwowano wyłącznie w przypadku próbki W29N. Dowiedziono także, że zarówno domieszkowanie wolframem jak i współdomieszkowanie wolframem i azotem nie powoduje znaczących zmian energii wiązania dla stanu Ti 2p.



Rys. 33 Widmo XPS regionu O 1s [87]

Aktywność fotokatalityczną W,N-TiO₂ wyznaczono w procesie degradacji styrenu i toluenu pod wpływem światła z zakresu UV oraz światła słonecznego (patrz Rys. 34). Jako źródła sztucznego promieniowania użyto lampy fluorescencyjnej (6 W, Sylvania F6W/D).



Rys. 34 Aktywność fotokatalityczna wybranych próbek W,N-TiO₂ w procesie degradacji styrenu. (A) promieniowanie UV 365 nm, (B) promieniowanie UV 365 nm oraz promieniowanie słoneczne [86,87]

Wszystkie próbki wykazały wyższą aktywność fotokatalityczną w stosunku do czystego TiO_2 P25. Spośród otrzymanych fotokatalizatorów najwyższą aktywność wykazała próbka W22N w procesie degradacji toluenu, oraz W10N w procesie degradacji styrenu. Stwierdzono również, że wzrost temperatury kalcynacji powoduje obniżenie właściwości fotokatalitycznych w przypadku W,N- TiO_2 .

Podsumowując, z danych literaturowych przedstawionych w rozdziale wynika, że ze względu na szerokość pasma wzbronionego czystego tlenku wolframu, która wynosi 2,8 eV, może być on stosowany jako domieszka ditlenku tytanu, powodująca wzrost jego aktywności fotokatalitycznej w zakresie światła widzialnego. Większość badań dotyczących fotoaktywności TiO_2 modyfikowanego wolframem była prowadzona w zakresie promieniowania UV, co jest niekorzystne z ekonomicznego punktu widzenia. Ponadto przesunięcie batochromowe widma absorpcji nanokompozytów TiO_2/WO_3 zależy od metody syntezy fotokatalizatora, charakteru prekursorów stosowanych podczas preparatyki oraz od temperatury kalcynacji próbek. Tym niemniej nie podjęto próby wyjaśnienia mechanizmu działania fotokatalizatorów typu W- TiO_2 poprzez korelację właściwości powierzchniowych z ich aktywnością fotokatalityczną.

2.6.4.3 Fotokatalizatory modyfikowane metalami szlachetnymi

Nanocząstki metali szlachetnych, na skutek istnienia powierzchniowego plazmonu absorbują światło z zakresu widzialnego oraz bliskiej podczerwieni, co umożliwia ich potencjalne zastosowanie nanocząstek metali do aktywowania ditlenku tytanu promieniowaniem słonecznym. Ponadto posiadają one zdolność wychwytywania nośników ładunku (e^-/h^+), a tym samym powodują zmniejszenie szybkości procesu rekombinacji par elektron-dziura, co wiąże się ze zwiększeniem wydajności kwantowej reakcji [88]. Zgodnie z danymi literaturowymi do modyfikacji ditlenku tytanu stosuje się przede wszystkim złoto, srebro oraz platynę.

Właściwości metali (biobójcze, katalityczne i fotokatalityczne) zależą od wielkości oraz kształtu cząstek. Nanokompozyty Ag/TiO_2 , Pt/TiO_2 , Au/TiO_2 mogą być otrzymane metodą zol-żel, poprzez chemiczną, fotochemiczną lub termiczną redukcję jonów metali na powierzchni TiO_2 . Spośród metod stosowanych do otrzymywania nanocząstek ditlenku tytanu domieszkowanych metalami szlachetnym, wyróżnić należy również metody z wykorzystaniem mikroemulsji, umożliwiające uzyskanie monodispersyjnych nanocząstek o ściśle określonej wielkości i kształcie. W metodzie mikroemulsyjnej na wielkość otrzymywanych nanocząstek metali szlachetnych ma wpływ m.in. temperatura, stosowane odczynniki redukujące, rodzaj fazy dyspergującej oraz rodzaj użytego stabilizatora.

Metody otrzymywania oraz charakterystykę fotokatalizatorów modyfikowanych metalami przedstawiono w Tab. 11.

Tab. 11 Metodyka otrzymywania oraz charakterystyka TiO₂ modyfikowanego metalami

Domieszka	Prekursor TiO ₂	Preparatyka	Sposób wyznaczania fotoaktywności katalizatora w zakresie Vis i/lub UV	Aktywność fotokatalityczna	Charakterystyka i właściwości powierzchniowe fotokatalizatora	Literatura
a	b	c	d	e	f	g
SREBRO	TiO ₂ P25 Evonik	TiO ₂ P25 oraz AgNO ₃ przepłukiwano strumieniem azotu przez 15 min, naświetlano przez 6 h lampą rtęciową o mocy 250 W i suszono w temperaturze 200°C przez 6h.	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji azotanu, źródło światła - lampa rtęciowej o mocy 125 W ($\lambda = 365$ nm).	Stopień konwersji azotanu wzrasta liniowo, w tempie około 24 mmol g _{Ag} ⁻¹ min ⁻¹ % konwersji NO ₃ ⁻ wyniósł 98,3%.	<u>Forma krystaliczna:</u> anataz i rutyl (80:20) <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[89]
	TiO ₂ P25 Evonik	Do mieszaniny TiO ₂ P25 oraz AgNO ₃ wdroplono roztwór 1M KBH ₄ oraz NaOH. Otrzymane nanocząstki przemyto etanolem oraz wodą i wysuszono.	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji azotanu, źródło światła - lampa rtęciowej o mocy 125 W ($\lambda = 365$ nm).	% konwersji NO ₃ ⁻ wyniósł 71,7%.	<u>Forma krystaliczna:</u> anataz i rutyl (80:20) <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[90]
	TiO ₂ anataz	Mieszaninę zawierającą TiO ₂ (anataz, 0,5-1 μ m) oraz AgNO ₃ naświetlano lampą UV (8 W, $\lambda = 253,7$ nm) przez 1,5 h a następnie suszono w temperaturze 95°C przez 16 h.	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji fenolu w zakresie promieniowania Vis.	Najwyższą aktywność posiadała próbka zawierająca 1,026 % wag. Ag. Po 2 h naświetlania degradacji uległo 62,2% fenolu, podczas gdy w obecności czystego TiO ₂ tylko 18,4%. Aktywność fotokatalityczna malała wraz ze wzrostem zawartości srebra powyżej 1,026 % wag.	<u>Forma krystaliczna:</u> anataz <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[91]

Tab. 11 cd

a	b	c	d	e	f	g
SREBRO ZŁOTO	[CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₄ Ti TiO ₂ TIO-6 rutil TiO ₂ JRC-TIO-5 TiO ₂ ST-01	Do mikroemulsji zawierającej kwas tetrachlorozłotowy (III), dodano wodny roztwór azotanu srebra. Do stabilizacji nanocząstek wykorzystano 0,2 M AOT, stosunek molowy H ₂ O:AOT = 3. Do mikroemulsji zawierającej jony srebra i złota wprowadzano drugą mikroemulsję zawierającą wodny roztwór reduktora (hydrazyny, borowodorku sodu lub kwasu askorbinowego). Proces redukcji przeprowadzano w atmosferze gazu obojętnego (argonu). Następnie do mikroemulsji wprowadzano nanocząstki ditlenku tytanu. Po 12 h nanocząstki separowano, płukano acetonem, etanolem i wodą, suszono w temp. 80°C oraz kalcynowano w T = 450°C (2h).	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji fenolu w zakresie promieniowania Vis.	Otrzymane anokompozyty Ag/Au-TiO ₂ wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym, w porównaniu z czystym TiO ₂ . Fotoaktywność zależała od zawartości srebra w próbce i wzrastała ze wzrostem stężenia tego metalu. Najwyższą aktywność wykazała próbka o najniższym stężeniu molowym prekursorów srebra i złota w domieszce.	<u>Forma krystaliczna:</u> anataz lub rutil w zależności od użytej matrycy TiO ₂ <u>Skład atomowy:</u> potwierdzono obecność srebra i złota na powierzchni fotokatalizatorów	[18]
PLATYNA	TiO ₂ (Fluka AG)	A - mieszaninę (pH = 11,95) 2 g TiO ₂ , 1,32 ml 0,077 M H ₂ PtCl ₆ oraz wodę, naświetlano lampą rtęciową (250 W), przemywano w celu usunięcia jonów Cl ⁻ oraz suszono w T = 100°C (2 h). B i C- mieszaninę o pH odpowiednio 12,16 oraz 3,93 zawierającą 2 g TiO ₂ , 1,32 ml 0,077 M H ₂ PtCl ₆ oraz kwas octowy, naświetlano lampą rtęciową (250 W), przemywano w celu usunięcia jonów Cl ⁻ oraz suszono w T = 100°C (2 h). D - mieszaninę zawierającą TiO ₂ , H ₂ PtCl ₆ oraz NaNO ₃ poddano procesowi redukcji w wysokiej temperaturze; E - mieszanina TiO ₂ i PtO ₂ w stosunku wagowym 64:36.	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie utleniania acetonu i CO.	Najwyższą aktywność fotokatalityczną w procesie utleniania acetonu wykazała próbka C - Pt ⁰ /TiO ₂ . Najwyższą aktywność fotokatalityczną w procesie utleniania acetonu wykazała próbka E - PtO ₂ /TiO ₂ .	<u>Forma krystaliczna:</u> nie-zbadano <u>Skład atomowy:</u> potwierdzono obecność platyny na powierzchni fotokatalizatorów	[92]

Tab. 11 cd

a	b	c	d	e	f	g
PLATYNA PALLAD SREBRO	TiO ₂ P25 Evonik Ti[OCH ₂ CH ₃] ₄	TiO ₂ P25 lub TiO ₂ otrzymany metodą zol-żel (suszenie 24 h w 80°C, kalcynacja 2 h 450°C) modyfikowano związkami - Pt(IV) (PtCl ₆ ²⁻) lub Pt(II) (PtCl ₄ ²⁻) - metodą adsorpcji powierzchniowej. Mieszaninę zawierającą TiO ₂ oraz prekursor metalu (10 ⁻³ M roztwór wodny Pt(IV) lub 10 ⁻³ M roztwór alkoholowy Pt(II)) mieszano przez 3 h bez dostępu światła. Klastry [Pt ₃ (CO) ₆] ₆ ²⁻ otrzymano metodą radiolitycznej redukcji za pomocą promieni γ . Jako źródła promieniowania γ użyto izotopu kobaltu Co ⁶⁰ .	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji fenolu w zakresie promieniowania UV lub Vis.	Przy początkowym stężeniu 2x10 ⁻⁴ M, 100% fenolu uległo rozkładowi w obecności Pt/TiO ₂ (Pt (IV)) po 15 min naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis.	<u>Forma krystaliczna:</u> anataz i rutyl (80:20) <u>Skład atomowy:</u> nie zbadano	[94]
	Ti(OBu) ₄	zawiesinę TiO ₂ wodnych roztworach H ₂ PtCl ₆ , PdCl ₂ i AgNO ₃ o stężeniu 10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁴ i 10 ⁻² M. Wiązka elektronów z akceleratora elektronów o energii 5 MeV, (średni prąd 200 μ A) została użyta do napromieniowania mieszaniny przez 30 min w temperaturze pokojowej, w atmosferze otoczenia. Otrzymane fotokatalizatory przemyto wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 60°C przez 10 min.	Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie degradacji oranżu metylowego, lampa rtęciowa 150 W, $\lambda > 420$ nm	Najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazała próbka domieszkowana Pt	<u>Forma krystaliczna:</u> nie zbadano <u>Skład atomowy:</u> potwierdzono obecność Pd (Pd ⁰ (334,09 eV) oraz Pd ²⁺ (335,88 eV)), Ag (Ag ⁰ (367,0 eV), Ag ₂ O (367,7 eV) oraz Ag ⁰ (368,2 eV)) oraz Pt ((Pt metaliczna (71,3 eV), Pt(OH) ₂ (73,1 eV), PtO ₂ (74,8 eV) oraz PtCl ₆ ²⁻ (77,2 eV))	[100]

Zhang i in. otrzymali TiO_2 modyfikowany srebrem w postaci klastrów osadzonych na jego powierzchni [89]. Mieszaninę zawierającą TiO_2 (P25 Evonik) oraz AgNO_3 przepłukiwano strumieniem azotu przez 15 min, następnie naświetlano przez 6 h lampą rtęciową o mocy 250 W, separowano i suszono w temperaturze 200°C przez 6 h. Zbadano wpływ obecności lub braku surfaktantu użytego do stabilizacji jonów podczas reakcji, pH, stężenia jonów Ag^+ oraz rodzaju prekursora jonów srebra na morfologię klastrów srebra, ich wielkość oraz rozmieszczenie na powierzchni ditlenku tytanu. Charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów przedstawiono w Tab. 12.

Tab. 12 Charakterystyka TiO_2 modyfikowanych klastrami srebra [89]

Prekursor srebra	pH	Surfaktant	Stężenie surfaktantu ($\times 10^{-4}$ M)
AgNO_3	7.0	-	-
AgNO_3	7.0	SDS	2,0
AgNO_3	3.0	SDS	2,0
AgNO_3	4.0;5.0;6.0;7.0	SDS	2,0
AgNO_3	11-12	-	-
AgNO_3	11.42	-	-
AgNO_3 , NaCl	10-12	-	-
AgNO_3 , NaBr	10-12	-	-

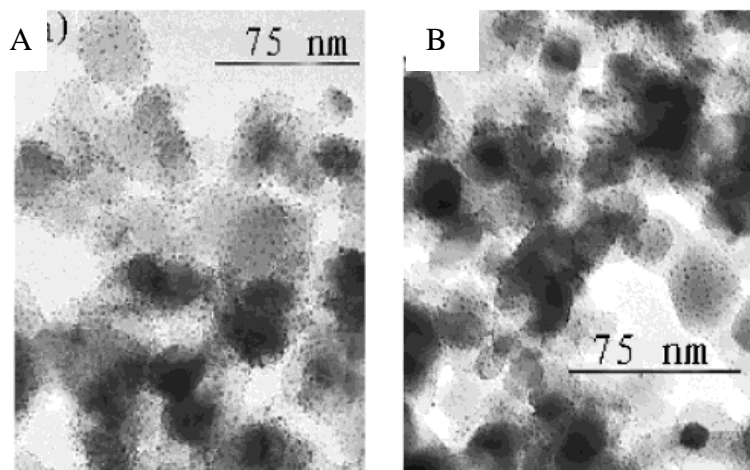
SDS – dodecylo siarczan sodu
 $[\text{AgNO}_3] = 3.8 \times 10^{-3}\text{M}$

Kiedy roztwór zawierający TiO_2 oraz azotan srebra, bez regulacji pH i obecności surfaktantu, wystawiono na działanie promieniowania ultrafioletowego, zaadsorbowane powierzchniowo jony srebra zostały zredukowane do metalu i gromadzone w postaci zdyspergowanych „wysp” na powierzchni cząstek TiO_2 . Szybki wzrost „wysp” metalu może powodować całkowite pokrycie powierzchni cząstek TiO_2 . Jednym ze sposobów zmniejszenia szybkiego wzrostu metalu na powierzchni TiO_2 jest ograniczenie lokalnego stężenia jonów srebra poprzez zastosowanie środka powierzchniowo czynnego. W szczególności, w przypadku gdy pH reakcji nie jest kontrolowane, powierzchnia cząstek TiO_2 bywa naładowana dodatnio po adsorpcji jonów srebra. Anionowe środki powierzchniowo czynne mogą ulegać adsorpcji na powierzchni TiO_2 powodując ograniczenie procesów redukcji, poprzez zmniejszenie ilości powierzchni, na której zachodzą procesy redukcji i nukleacji. W rezultacie, średnia wielkość cząstek metalu zmniejsza się, a rozkład wielkości cząstek wzrasta. Dowiedziono również, że na ładunek powierzchniowy jonów srebra duży wpływ wywiera pH zawiesiny. Zjawisko to może być wykorzystywane do sterowania lokalnym stężeniem jonów srebra na powierzchni i kinetyką nukleacji oraz osadzania klastrów metali. Dlatego też, jednoczesna regulacja pH i dodatek surfaktantu może być bardziej skuteczne w

kontrolowaniu procesu osadzania metalu na powierzchni TiO_2 i tym samym pozwala na kontrolę wielkości, kształtu i właściwości nanocząstek metalu.. Aby uzyskać równomierne rozproszenie nanocząstek srebra na powierzchni TiO_2 , początkowe pH zawiesiny powinno być odległe od punktu izoelektrycznego P-25 TiO_2 oraz zapewnić stabilność jonów Ag^+ zapobiegając ich wytrąceniu. W przypadku zbyt niskiej wartości pH, powierzchnia TiO_2 może być naładowana dodatnio, przez co adsorpcja kationów srebra na powierzchni staje się nieefektywna. Natomiast, jeżeli pH jest zbyt wysokie, jony srebra mogą wytrącać się z roztworu w postaci wodorotlenku lub tlenku srebra [89].

Na podstawie morfologii otrzymanych fotokatalizatorów stwierdzono, że optymalne warunki otrzymywania fotokatalizatorów osiągnięto przy $\text{pH} = 3$ oraz stężeniu surfaktantu 0,2 mM. Jednym z możliwych rozwiązań pozwalających na uzyskanie jeszcze mniejszych klastrów srebra przy jednoczesnej kontroli morfologii, jest dalsze obniżenie stężenia jonów Ag^+ na naświetlanej powierzchni TiO_2 . Szacuje się, że stałe niskie stężenie jonów Ag^+ ($<10 \mu\text{M}$) umożliwi otrzymanie pożądaných wielkości klastrów, jednakże utrzymanie tak niskiego stężenia Ag^+ - wykorzystując tradycyjne metody syntezy, takie jak nastrzykiwanie - jest nieefektywne. Alternatywnym rozwiązaniem jest konwersja Ag^+ do tlenku srebra, który może służyć jako źródło zapewniające stałe niskie stężenie jonów Ag^+ . Otrzymane wyniki wykazały, że wytworzenie tlenku srebra hamuje szybki wzrost klastrów srebra na powierzchni TiO_2 [89].

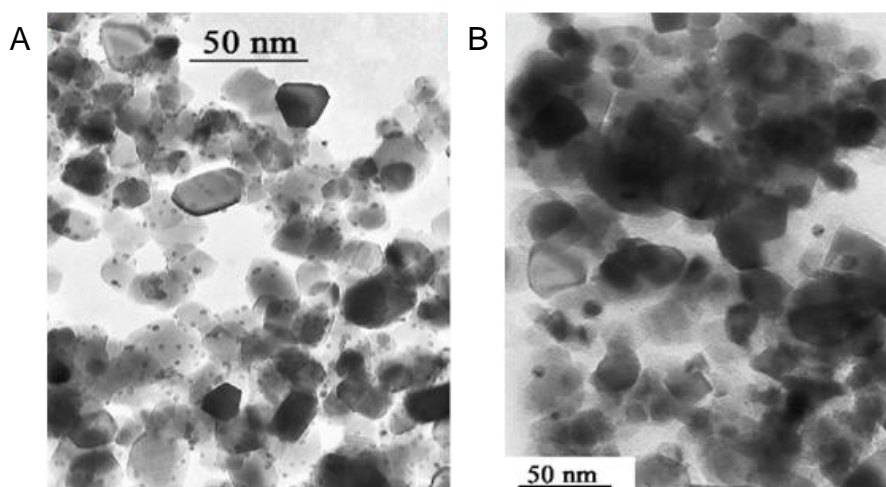
Zhang i in. oprócz Ag_2O , wykorzystali również inne prekursorzy srebra. Przy użyciu AgCl lub AgBr jako źródła jonów Ag^+ ($\text{pH} = 10-12$) otrzymano fotokatalizatory charakteryzujące się cienką warstwą klastrów srebra na powierzchni TiO_2 (patrz Rys. 35). Zdjęcia wykonane techniką TEM wykazały, że najmniejsze rozmiary cząstek oraz najwyższy stopień dyspersji klastrów, otrzymano wykorzystując AgBr jako źródło jonów srebra.



Rys. 35 Zdjęcie TEM fotokatalizatorów typu Ag/TiO_2 (A) AgCl jako źródło jonów Ag^+ pH = 10 – 12, (B) AgBr jako źródło jonów Ag^+ pH = 10-12 [89]

Właściwości oraz aktywność fotokatalityczną $\text{Ag}/\text{TiO}_2(\text{A})$ otrzymanego w procesie fotodepozycji w warunkach kontrolowanego pH, Zhang i in. porównali z $\text{Ag}/\text{TiO}_2(\text{B})$ otrzymanym metodą chemicznej redukcji z wykorzystaniem KBH_4 jako reduktora. Do mieszaniny zawierającej TiO_2 P25 oraz AgNO_3 wkroplono roztwór 1M KBH_4 oraz NaOH . Otrzymane nanocząstki przemyto etanolem oraz wodą i wysuszono. Aktywność fotokatalityczną wyznaczono w reakcji degradacji jonów azotanowych. Jako źródła światła użyto lampy rtęciowej o mocy 125 W ($\lambda = 365$ nm) [90].

Na Rys. 36A przedstawiono obraz TEM $\text{Ag}/\text{TiO}_2(\text{A})$, na którym zauważyć można, że cząstki srebra, o średnicy ok. 2 nm, są równomiernie rozproszone na powierzchni TiO_2 . W przeciwieństwie do $\text{Ag}/\text{TiO}_2(\text{A})$, cząstki metalu na $\text{Ag}/\text{TiO}_2(\text{B})$ otrzymanego metodą redukcji chemicznej są większe, a dystrybucja na powierzchni jest mniej równomierna (Rys. 36B).



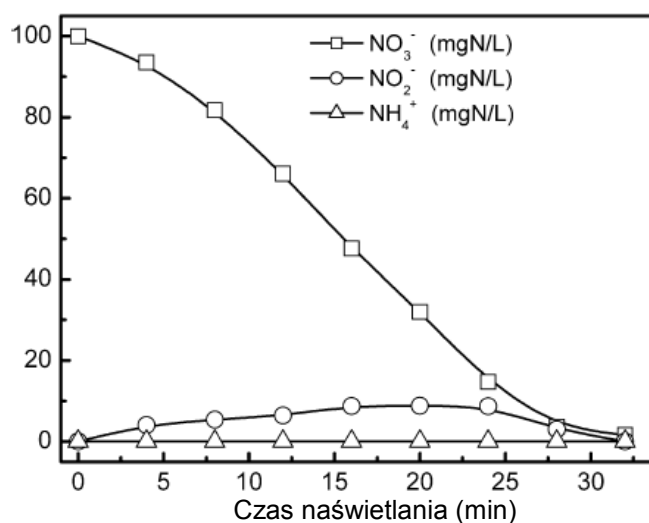
Rys. 36 Zdjęcia TEM (A) $\text{Ag}/\text{TiO}_2(\text{A})$ otrzymany metodą fotodepozycji, (B) $\text{Ag}/\text{TiO}_2(\text{B})$ otrzymany metodą chemicznej redukcji [90]

Na podstawie analizy XPS stwierdzono, że w obu fotokatalizatorach typu Ag/TiO₂ srebro występuje w postaci metalicznej. Dowiedziono, że srebro osadzone na powierzchni TiO₂ bardzo efektywnie hamuje rekombinację fotogenerowanych elektronów i dziur, a tym samym przyspiesza proces degradacji jonów azotanów do jonów azotynowych i amonowych. W związku z polidispersyjnością nanocząstek srebra na powierzchni Ag/TiO₂(B), jego aktywność fotokatalityczna jest niższa w porównaniu z Ag/TiO₂(A), w obecności którego stopień degradacji jonów azotanowych wyniósł 98,4% (patrz Tab. 13).

Tab. 13 Aktywność fotokatalityczna TiO₂ P25 oraz Ag/TiO₂ w procesie rozkładu azotanów. Warunki prowadzenia procesu C₀ = 7,14 mmol/l; 0,25 g TiO₂; t_{naświetlania} = 30 min [90]

Fotokatalizator	% konwersji NO ₃ ⁻	Wydajność NO ₂ ⁻ (mg/l)	Wydajność NH ₄ ⁻ (mg/l)
TiO ₂ (P25)	15,2	0	0
Ag/TiO ₂ (A)	98,3	0	0
Ag/TiO ₂ (B)	71,7	11,5	0,167

Na Rys. 37 przedstawiono zależność stopnia redukcji azotanów od czasu naświetlania w obecności próbki Ag/TiO₂(A). Stopień konwersji azotanów wzrasta liniowo, z szybkością około 24 mmol azotanów na g Ag/ min. Podczas naświetlania jony azotanów uległy prawie całkowitej konwersji (98,4%) i nie stwierdzono obecności jonów amonowych.



Rys. 37 Zależność stopnia redukcji azotanów od czasu naświetlania w obecności Ag/TiO₂(A) [90]

Liu i in. osadzili klastry srebra na powierzchni TiO₂ metodą fotochemicznej depozycji (patrz Tab. 14) [91]. Mieszaninę zawierającą TiO₂ (anataz, 0,5-1 μm) oraz AgNO₃ naświetlano lampą UV (8 W, λ = 253,7 nm) przez 1,5 h, a następnie suszono w temperaturze 95°C przez 16 h.

Tab. 14 Aktywność fotokatalityczna Ag/TiO₂ w procesie degradacji fenolu [91]

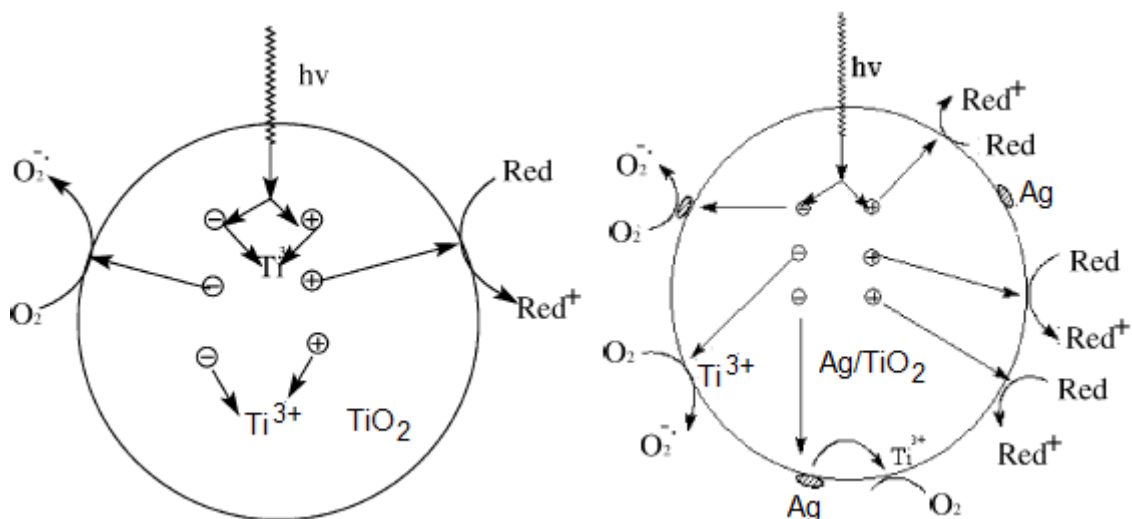
Zawartość srebra (%)	Stała szybkości reakcji $k(\text{min}^{-1})$	Stopień degradacji fenolu % (2h)
0	0,0716	18,4
0,366	0,0805	21,8
0,763	0,1166	35,9
1,026	0,2089	62,2
1,474	0,139	38,9
1,867	0,097	30,6
2,320	0,0711	17,8

Aktywność fotokatalityczną Ag/TiO₂ mierzono w procesie degradacji fenolu w zakresie światła UV. Najwyższą aktywność posiadała próbka zawierająca 1,026 % wag. Ag. Po 2 h naświetlania degradacji uległo 62,2% fenolu, podczas gdy w obecności czystego TiO₂ tylko 18,4%. Aktywność fotokatalityczna malała wraz ze wzrostem zawartości srebra powyżej 1,026 % wag.

Analiza mikroskopowa fotokatalizatorów techniką TEM wykazała, że klastry srebra osadzone są na powierzchni TiO₂ nierównomiernie. Wielkość klastrów oraz ich stopień agregacji wzrastał wraz ze stężeniem jonów srebra wprowadzonych podczas procesu fotodepozycji.

Ponieważ poziom Fermiego czystego TiO₂ jest wyższy niż modyfikowanego srebrem, srebro osadzone na powierzchni zachowuje się tak, jak fotogenerowane elektrony gromadzone i przenoszone z powierzchni TiO₂. Gdy liczba klastrów srebra jest niewielka i fotogenerowane elektrony ulegają przeniesieniu na klastry metalu, następuje lepsza separacja elektronów i dziur, która wzrasta wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego srebra, aż do jego optymalnej zawartości. Elektrony te mogą reagować z zaadsorbowanymi cząsteczkami tlenu lub jonami Ti⁴⁺ tworząc reaktywną formę O₂^{•-} i reaktywne centrum Ti³⁺. Sugeruje to, że proces rekombinacji został spowolniony, a proces generowania O₂^{•-} oraz Ti³⁺ przyspieszony [91].

Wraz ze wzrostem stężenia jonów Ag⁺, liczba i rozmiar klastrów srebra stopniowo wzrasta, a ich właściwości stają się zbliżone do właściwości metalicznego srebra, co sprawia, że stają się centrum rekombinacji fotogenerowanych elektronów i dziur. Ponadto, większa ilość wprowadzonego srebra osadza się na większej powierzchni TiO₂ utrudniając kontakt TiO₂ z degradowaną substancją i zmniejszając ilość odebranych fotonów. Proponowany na Rys. 38 mechanizm sugeruje, że wzrost reaktywnych form O₂^{•-} i centrów Ti³⁺ jest główną przyczyną zwiększonej aktywności TiO₂ modyfikowanego klastrami srebra [91].



Rys. 38 Rola klastrow srebra w procesie fotokatalitycznej aktywności TiO_2 [91]

Vorontsov i in. otrzymali serię fotokatalizatorów modyfikowanych platyną (patrz Tab. 15) [92]. Fotokatalizatory otrzymano następującymi metodami:

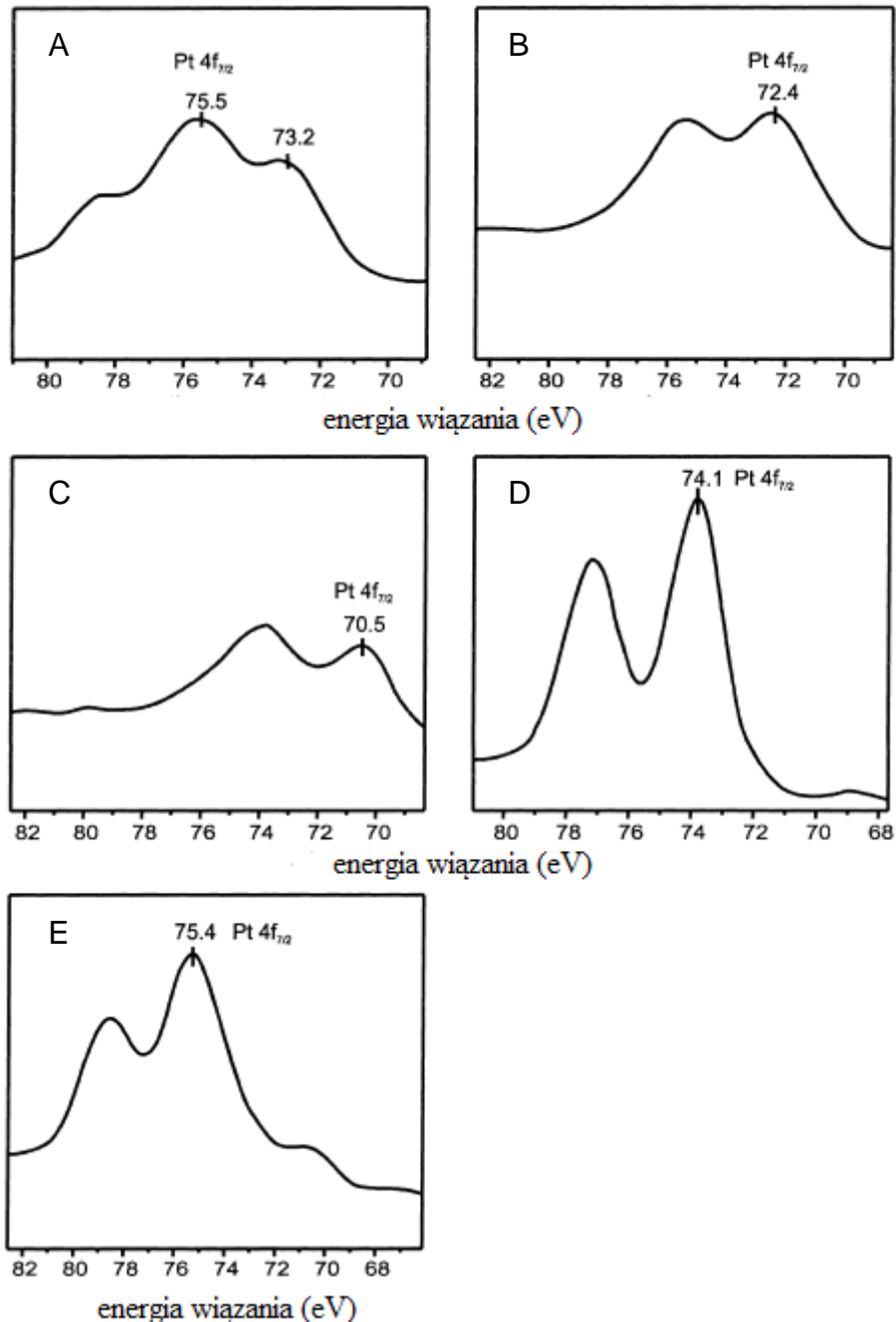
- A. mieszaninę o $\text{pH} = 11,95$ zawierającą 2 g TiO_2 , 1,32 ml 0,077 M H_2PtCl_6 oraz wodę, naświetlano lampą rtęciową o mocy 250 W, przemywano w celu usunięcia jonów Cl^- oraz suszono w temperaturze 100°C przez 2 h;
- B. i C. mieszaninę o pH odpowiednio 12,16 oraz 3,93 zawierającą 2 g TiO_2 , 1,32 ml 0,077 M H_2PtCl_6 oraz kwas octowy, naświetlano lampą rtęciową o mocy 250 W, przemywano w celu usunięcia jonów Cl^- oraz suszono w temperaturze 100°C przez 2 h;
- D. mieszaninę zawierającą TiO_2 , H_2PtCl_6 oraz NaNO_3 poddano procesowi redukcji w wysokiej temperaturze;
- E. mieszanina TiO_2 i PtO_2 w stosunku wagowym 64:36 [92].

Tab. 15 Charakterystyka fotokatalizatorów typu Pt/TiO_2 oraz ich wydajność kwantowa w procesie degradacji acetonu oraz CO [92]

Symbol próbki	Skład fazowy	Zawartość Pt (%)	Wydajność kwantowa w procesie utleniania acetonu (%)	Wydajność kwantowa w procesie utleniania CO (%)
A	$\text{PtO}_2 + \text{Pt}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$	1,2	2.8 (<0.5)	0.9 (<0.2)
B	$\text{Pt}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$	1,5	5.5 (<0.5)	1.6 (0.9)
C	Pt^0/TiO_2	0,8	33 (1.4)	1.2 (<0.2)
D	PtO_2	29	1.4 (<0.5)	(32)
E	$\text{PtO}_2/\text{TiO}_2$	(36% wag.)	4.2 (<0.5)	(34)
F	TiO_2	-	30 (<0.5)	0.6 (<0.2)

Na Rys. 39 przedstawiono widma XPS otrzymanych fotokatalizatorów. Dla próbki A pojawiający się pik z dwoma pasmami, jest wynikiem nakładania się dwóch pasm od $\text{Pt}(\text{OH})_2$ i PtO_2 świadczące o obecności platyny na dwóch stopniach utlenienia: Pt^{2+} oraz Pt^{4+} . Analiza

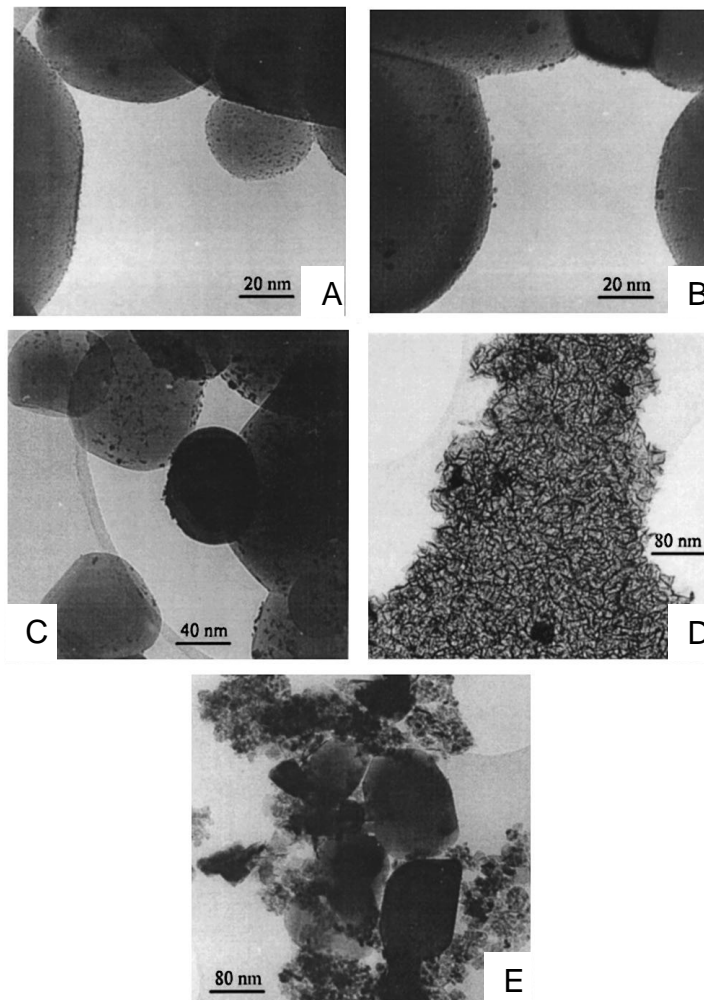
techniką XPS próbki B potwierdziła obecność platyny w postaci $\text{Pt}(\text{OH})_2$. Próbka C posiada pasma charakterystyczne dla platyny metalicznej (BE = 72,4 eV). Energia wiązania dla $\text{Pt } 4f_{7/2}$ w przypadku fotokatalizatora D odpowiada fazie PtO_2 . W przypadku próbki E, energia $\text{Pt } 4f_{7/2}$ jest nieco wyższa niż E dla PtO_2 i świadczy najprawdopodobniej o obecności platyny w postaci H_2PtCl_6 . W próbce tej wykryto ponadto niewielką ilość Pt^0 .



Rys. 39 Widma XPS fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych platyną (A) - $\text{PtO}_2 + \text{Pt}(\text{OH})_2 / \text{TiO}_2$ (B) - $\text{Pt}(\text{OH})_2 / \text{TiO}_2$ (C) - $\text{Pt}^0 / \text{TiO}_2$ (D) - PtO_2 (E) - $\text{PtO}_2 / \text{TiO}_2$ [92]

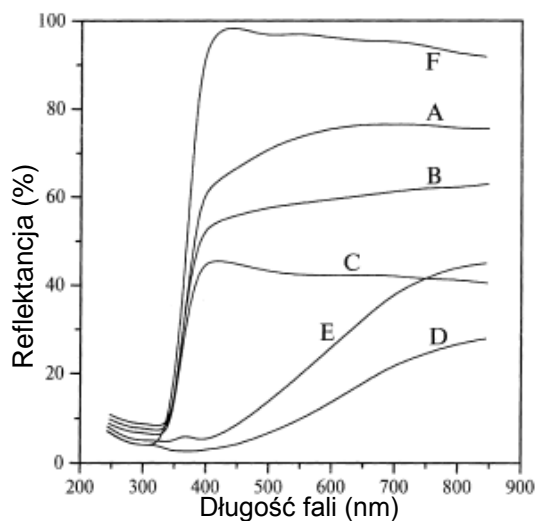
Analiza TEM (Rys. 40) wykazała, że cząstki TiO_2 mają średnicę od 58 do 300 nm, a średnia wielkość wynosi około 160 nm. Cząstki platyny w próbce A wydają się

nierównomiernie rozmieszczone na powierzchni TiO_2 , a ich średnica wynosi około 0,8 - 1,6 nm. W próbce B, wielkości cząstek platyny zawiera się w granicy od 0,5 do 7 nm z dominacją mniejszych cząstek i są równomiernie rozłożone wewnątrz i na powierzchni cząstek TiO_2 . Fotokatalizator C zawiera nierównomiernie rozłożone cząstki Pt tworzące aglomeraty lub obszary o dużej gęstości. Rozkład wielkości cząstek jest dość wąski, a średnia wielkość wynosi około 3 nm. Aglomeracja cząstek Pt jest zapewne efektem obróbki termicznej w 100°C . Cząstki PtO_2 w próbce D są podłużne, ich średnica wynosi około 6 nm a długość około 50 nm. Zaobserwowano również uformowane zaokrąglone krystality o średnicy 50 nm. Próbka E jest natomiast wyraźną mechaniczną mieszaniną ditlenku tytanu o wielkości cząstek 200 nm i kulistych cząstek ditlenku platyny o wielkości 10 ± 30 nm [92].



Rys. 40 Analiza TEM fotokatalizatorów Pt/TiO_2 (A) $\text{PtO}_2+\text{Pt}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ (B) $\text{Pt}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ (C) Pt^0/TiO_2 (D) PtO_2 (E) $\text{PtO}_2/\text{TiO}_2$ [92]

Na podstawie widm UV-Vis można stwierdzić, że próbki domieszkowane platyną wykazują znaczną absorpcję w zakresie światła widzialnego, która zależy od postaci w jakiej występuje platyna (patrz Rys. 41).



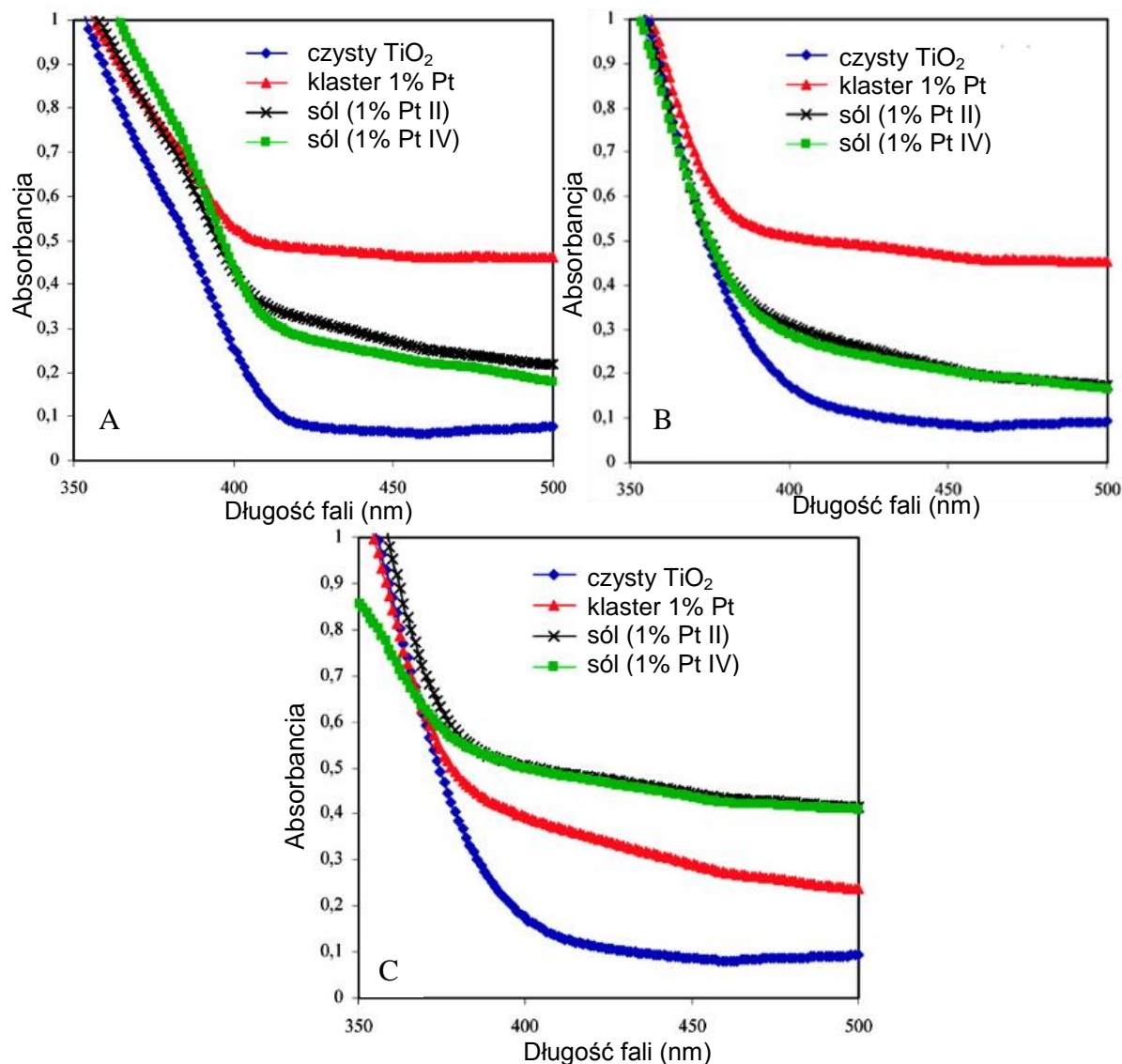
Rys. 41 Widma UV-Vis fotokatalizatorów Pt/TiO₂ (A) PtO₂+Pt(OH)₂/TiO₂ (B) Pt(OH)₂/TiO₂ (C) Pt⁰/TiO₂ (D) PtO₂ (E) PtO₂/TiO₂ (F) TiO₂ [92]

Ponieważ zawartość platyny w próbkach A, B i C jest zbliżona, różnice w absorpcji promieniowania UV/Vis wynikają najprawdopodobniej z różnicy w rozmiarach i kształtach osadzonych cząstek platyny. Pasma absorpcji próbki C jest przy każdej długości fali około połowę niższe w stosunku do próbki F (czysty TiO₂), ponieważ bardzo rozproszona platyna jest w stanie absorbować prawie cały zakres promieniowania światła padającego, a zatem nie zmienia kształtu pasma absorpcji próbki F. Dowiedziono również, że kształt pasma absorpcji próbki A nie jest wynikiem nałożenia się pasm pochodzących od próbek: E, B oraz F(TiO₂). Krawędź absorpcji widma próbki A położona jest w obszarze fal o krótszej długości w stosunku do długości fali próbek E i B. Prawdopodobnie jest to wynikiem faktu, że cząstki PtO₂ w nanokompozycie A są bardzo małe, powodując przesunięcie krawędzi absorpcji do krótszej długości fali. Szerokość pasma wzbronionego dla PtO₂ w fotokatalizatorze A wynosi w przybliżeniu około 2,1 eV, natomiast w próbce D jest mniejsza niż 1,5 eV [92]. Z danych literaturowych wiadomo, że energia pasma wzbronionego dla PtO₂ wynosi 0,2 eV [93]

Kowalska i in. otrzymała TiO₂ modyfikowany jonami lub klastrami platyny [Pt₃(CO)₆]²⁻ [94]. Komercyjny TiO₂ P25 lub TiO₂ otrzymany metodą zol-żel poprzez hydrolizę tetraizopropoksy tytanianu (suszenie 24 h w 80°C, kalcynacja 2 h 450°C) modyfikowano związkami metalu szlachetnego - Pt(IV) (PtCl₆²⁻) lub Pt(II) (PtCl₄²⁻) - metodą adsorpcji powierzchniowej. Mieszaninę zawierającą TiO₂ oraz prekursor metalu (10⁻³ M roztwór wodny Pt(IV) lub 10⁻³ M roztwór alkoholowy Pt(II)) mieszano przez 3 h bez dostępu światła. Klastry

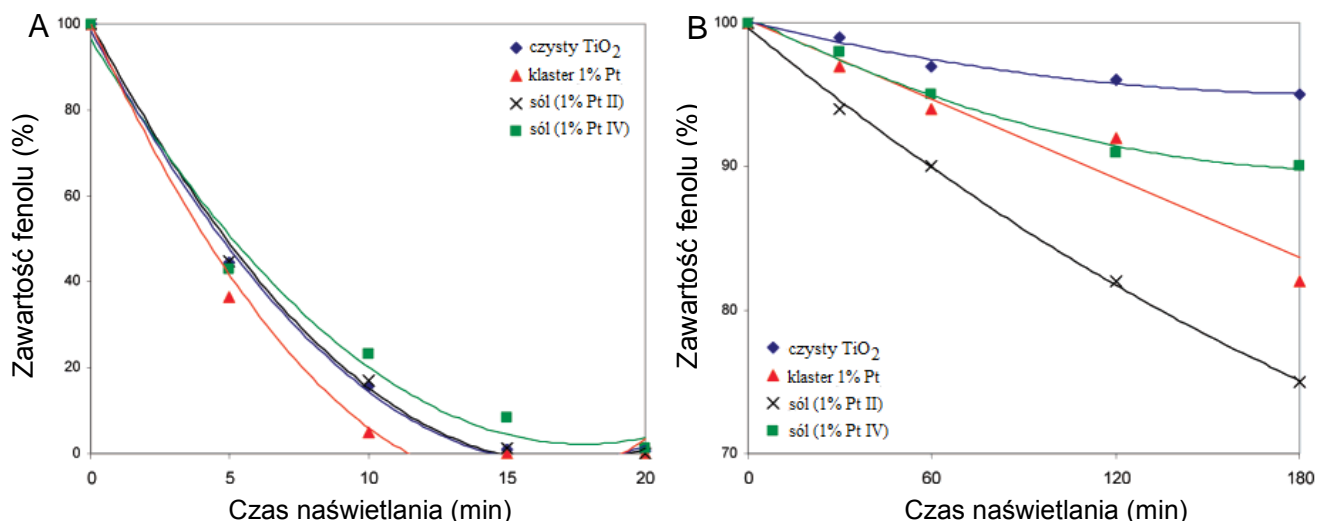
[Pt₃(CO)₆]²⁻] otrzymano metodą radiolitycznej redukcji za pomocą promieni γ . Jako źródła promieniowania γ użyto izotopu kobaltu Co⁶⁰. Domieszkowany ditlenek tytanu został otrzymany również poprzez wprowadzenie domieszki podczas syntezy. Związki platyny rozpuszczone w fazie wodnej lub alkoholowej zostały wprowadzone kropla po kropli w trakcie hydrolizy izopropanolanu tytanu. Aby uzyskać krystaliczną strukturę anatazu, próbki poddano obróbce termicznej (24 h, 80°C), a następnie kalcynacji w atmosferze tlenu (2 h, 450°C).

Widma odbiciowe czystego oraz modyfikowanego TiO₂ przedstawiono na Rys. 42. Na widmach próbek domieszkowanych widoczne jest niewielkie przesunięcie maksimum pasma absorpcyjnego w kierunku fal dłuższych zarówno w przypadku modyfikowanego P25 jak i TiO₂ otrzymanego metodą zol-żel [94]. Wyniki te różnią się od wyników uzyskanych przez Macyka i in., gdzie tylko modyfikacja czystego anatazu prowadziła do batochromowego przesunięcia widma absorpcji, a pasma absorpcji modyfikowanego TiO₂ P25 (3% PtCl₄) wykazały przesunięcie hipsokromowe [95]. Różnice te mogą wynikać z różnych metod modyfikacji fotokatalizatora: w przypadku eksperymentów Macyka i in. fotokatalizatory zostały przygotowane poprzez ucieranie obydwu składników, zamiast adsorpcji jonów metali z roztworu, jak w przypadku fotokatalizatorów otrzymanych przez Kowalską i in. [94]. Przesunięcie batochromowe może być efektem wprowadzenia dodatkowych poziomów energetycznych w pasmo wzbronione TiO₂ pochodzących od jonów lub klastrów Pt. Obecność nowego poziomu energetycznego poniżej pasma przewodnictwa i powyżej krawędzi pasma walencyjnego, może mieć wpływ na fotoaktywność, ponieważ wprowadzona domieszka może działać jako pułapka elektronów (lub dziur) podnosząc wydajności procesu fotokonwersji [94].

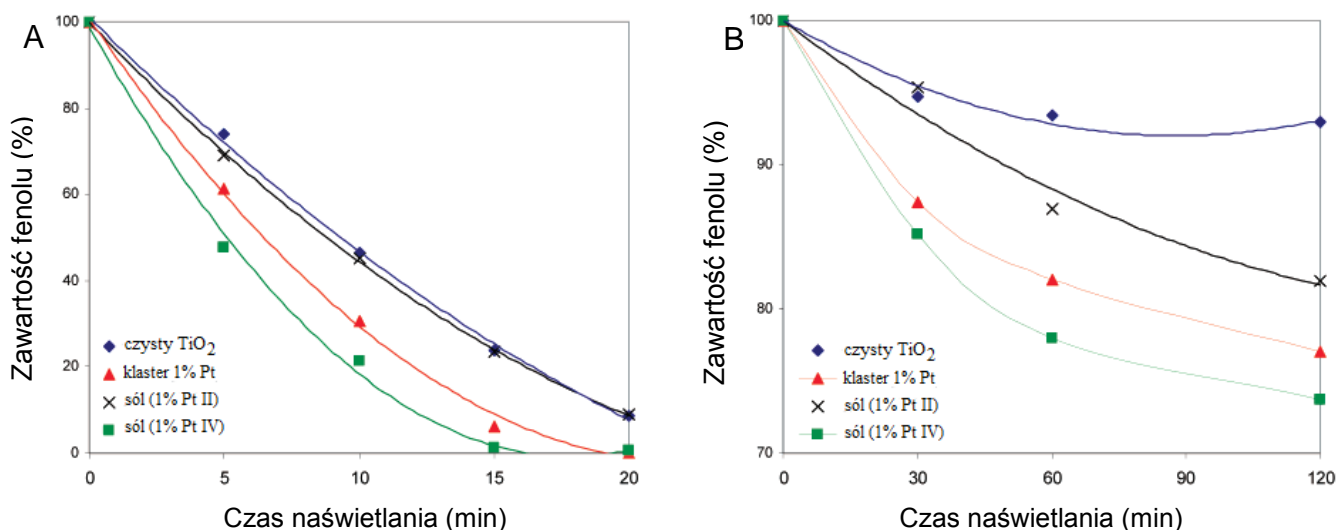


Rys. 42 Widma UV-VIS czystego TiO_2 i modyfikowanego solami: PtCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-} oraz klastrem $\text{Pt}_3[(\text{CO})_6]_6^{2-}$: (A) P25, (B) TiO_2 otrzymany metodą zol-żel modyfikowany powierzchniowo, (C) TiO_2 domieszkowany w trakcie syntezy metodą zol-żel [94]

Kowalska i in. zbadali aktywność fotokatalityczną Pt- TiO_2 w procesie degradacji fenolu w zakresie promieniowania UV-Vis oraz Vis (patrz Rys 43, 44). Dowiedziono, że modyfikacja klastrem platyny $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_6^{2-}$ zwiększa aktywność fotokatalityczną w świetle UV-Vis oraz Vis, a osadzone na powierzchni TiO_2 nanocząstki Pt tworzą miejsce pułpowania elektronów, co ułatwia proces separacji fotogenerowanych par elektron-dziura. Wzrost aktywności fotokatalitycznej TiO_2 po osadzeniu Pt^0 na jego powierzchni został również potwierdzony przez Ohtani'ego i in. w procesie fotodegradacji wodnego roztworu 2-propanolu lub lizyny [96] oraz przez Hwang'a i in. w procesie fotoutleniania CO [97]. Wcześniejsze badania wykazały, że klastry $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_6^{2-}$ ($n = 3-10$) mogą działać jako miejsca pułpowania dziur oraz elektronów w innych półprzewodnikach, takich jak halogenki srebra [98].



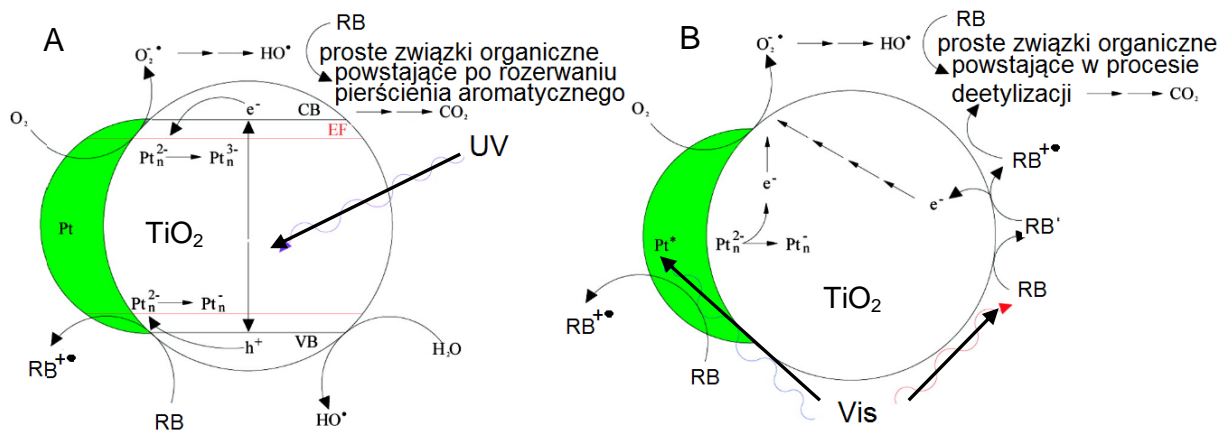
Rys. 43 Aktywność fotokatalityczna Pt/TiO₂ (P25) w procesie degradacji fenolu ($C_0 = 2 \times 10^{-4}$ M) modyfikowanego solami: PtCl₄²⁻, PtCl₆²⁻ oraz klastrami Pt₃[(CO)₆]₆²⁻ (A) promieniowanie UV-Vis, (B) promieniowanie Vis [94]



Rys. 44 Aktywność fotokatalityczna Pt/TiO₂ (otrzymany metodą zol-zel) w procesie degradacji fenolu ($C_0 = 2 \times 10^{-4}$ M) modyfikowanego solami: PtCl₄²⁻, PtCl₆²⁻ oraz klastrami Pt₃[(CO)₆]₆²⁻ (A) promieniowanie UV-Vis, (B) promieniowanie Vis [94]

Burgeth i in. twierdzi, że chemisorpcja [PtCl₆]²⁻ na TiO₂ o wysoko rozwiniętej powierzchni prowadzi do powstania wiązań kowalencyjnych między kompleksem platyny a powierzchnią TiO₂ dzięki czemu nowy półprzewodnik jest skutecznym fotokatalizatorem [99]. Kowalska i in. uzyskali podobne rezultaty w procesie degradacji fenolu. Przy początkowym stężeniu 2×10^{-4} M, 100% fenolu uległo rozkładowi w obecności Pt/TiO₂ (Pt (IV)) po 15 min naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis.

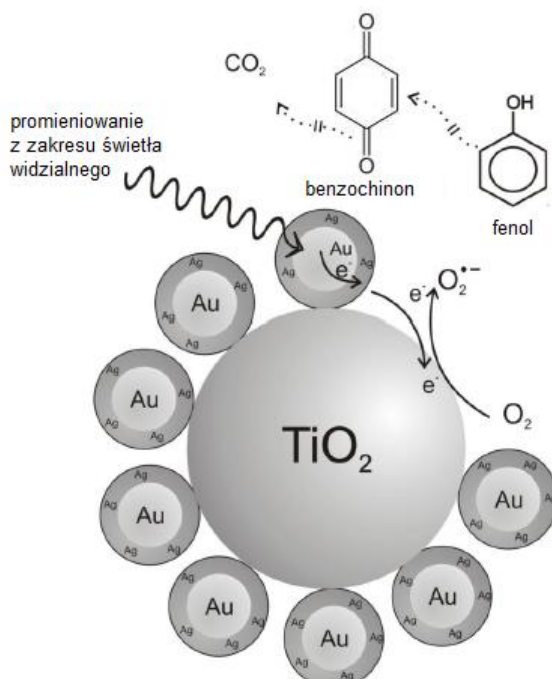
Kowalska i in. podjęli również próbę wyjaśnienia mechanizmu procesu fotodegradacji rodaminę B (RB) w obecności fotokatalizatorów Pt-TiO₂ (patrz Rys. 45) [94].



Rys. 45 Schemat mechanizmu fotodegradacji rodaminy B w obecności Pt-TiO₂ pod wpływem promieniowania: (A) – UV, (B) – Vis [94]

Postawiono hipotezę, że w obecności promieniowania UV istnieją dwa główne mechanizmy utleniania RB: bezpośrednie utlenianie przez fotogenerowane dziury h⁺ i utlenianie pośrednie przez generowane utleniacze, takie jak rodniki O₂^{•-}/HO₂[•] oraz HO[•]. Modyfikacja ditlenku tytanu klastrami platyny powoduje zahamowanie rekombinacji par elektron-dziura, które są pułapkowane przez klastry [Pt₃(CO)₆]₆²⁻, co prowadzi do utworzenia indywiduów chemicznych o właściwościach utleniających lub redukujących, takich jak [Pt₃(CO)₆]₆⁻ lub [Pt₃(CO)₆]₆³⁻. Pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego RB może ulec fotodegradacji bezpośrednio poprzez sensybilizację na powierzchni TiO₂, oraz pośrednio przez fotogenerowane rodniki utleniające O₂^{•-}, HO₂[•] oraz HO[•]. Tlen stanowi nie tylko akceptor elektronów z pasma przewodnictwa, ale także odgrywa ważną rolę w fotochemicznym procesie oderwania grupy etylowej. Autorzy uważają, że w przypadku związków organicznych innych niż barwniki (np. fenol) mechanizm fotodegradacji przebiega w ten sam sposób [94].

Mechanizm degradacji fenolu na powierzchni TiO₂ modyfikowanego bimetalicznymi cząstkami Ag/Au zaproponowała Zielińska i in. [18]. Schemat mechanizmu utleniania fenolu do prostych związków nieorganicznych przedstawiono na Rys. 46. Stwierdzono, że wzrost aktywności fotokatalitycznej wynika z udziału dodatkowego metalu w mechanizmie transferu elektronów. W pierwszym etapie fotony promieniowania są absorbowane przez nanocząstki Ag/Ag poprzez wzbudzenie plazmonów (LSPR). Następnie elektrony są przenoszone z wzbudzonej nanocząstki metalu do pasma przewodnictwa TiO₂ oraz dalej do cząsteczki tlenu zaadsorbowanego na powierzchni TiO₂. Powoduje to powstawanie jonów O₂^{•-}, które utleniają fenol do benzochinonu, a następnie do prostych związków alifatycznych [18].

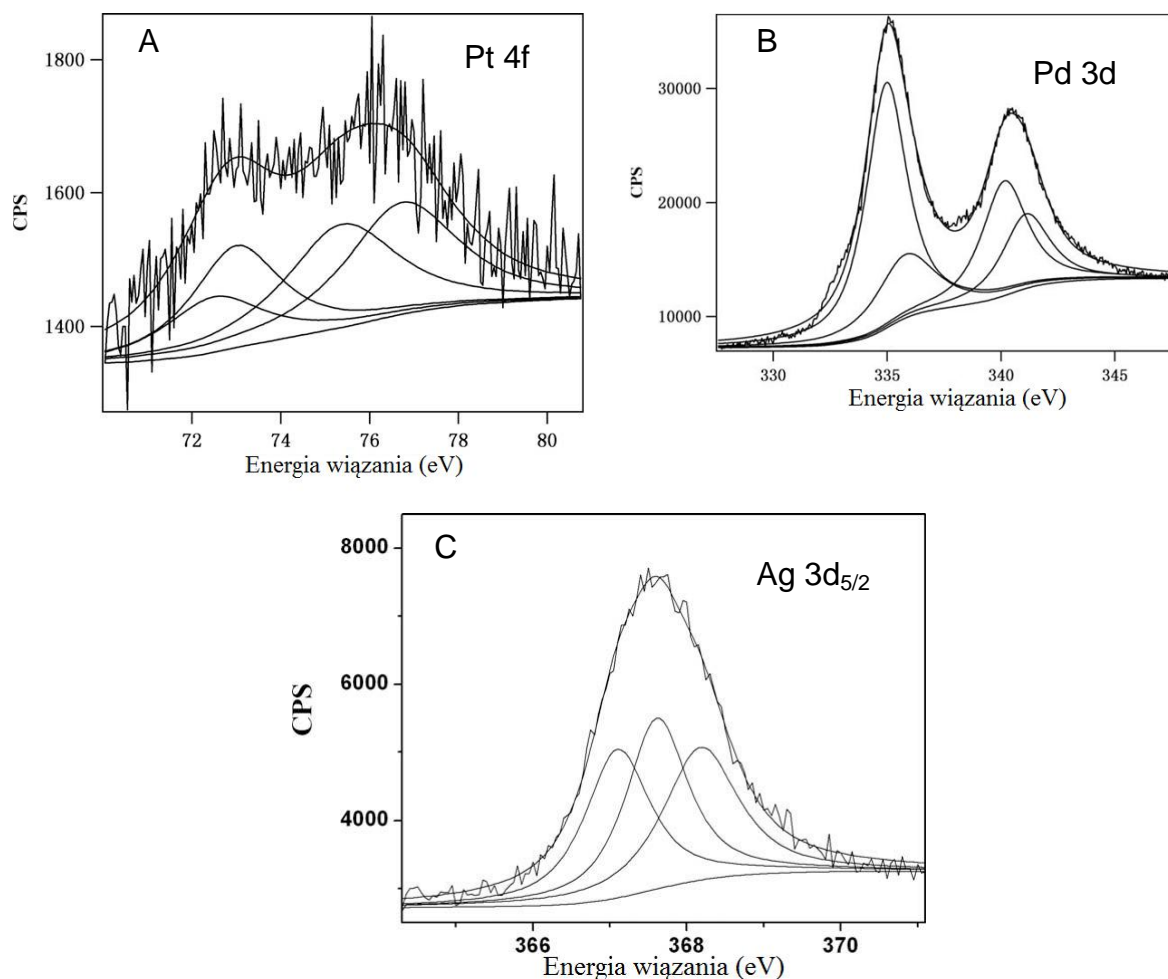


Rys. 46 Mechanizm fotodegradacji zanieczyszczeń na powierzchni Ag/Au-TiO₂ [18]

TiO₂ otrzymany metodą zol-żel przez Hou i in. został zmodyfikowany poprzez osadzanie metali szlachetnych (Pt, Pd i Ag) za pomocą wiązki elektronów [100]. Wpływ rodzaju metalu szlachetnego na właściwości powierzchniowe otrzymanych fotokatalizatorów zbadano wykorzystując techniki spektroskopowe: XPS, TEM oraz UV-Vis. Aktywność fotokatalityczną modyfikowanego TiO₂ oceniono w procesie degradacji oranżu metylowego w zakresie promieniowanie UV oraz Vis.

W celu osadzenia metali szlachetnych na powierzchni, przygotowano zawiesinę TiO₂ w wodnych roztworach H₂PtCl₆, PdCl₂ i AgNO₃ o stężeniu 10⁻⁵, 10⁻⁴ i 10⁻² M. Wiązka elektronów z akceleratora elektronów, o energii 5 MeV (średni prąd 200 μA), została użyta do bombardowania mieszaniny przez 30 min w temperaturze pokojowej, w atmosferze otoczenia. Otrzymane fotokatalizatory przemyto wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 60°C przez 10 min.

Na Rys. 47 przedstawiono widma XPS próbek TiO₂ modyfikowanego metalami szlachetnymi. W wyniku dekonwolucji sygnału Pt 4f dla próbki Pt/TiO₂ stwierdzono obecność platyny w postaci: metalicznej (BE = 71,3 eV), Pt(OH)₂ (BE = 73,1 eV), PtO₂ (BE = 74,8 eV) oraz PtCl₆²⁻ (BE = 77,2 eV) [100].

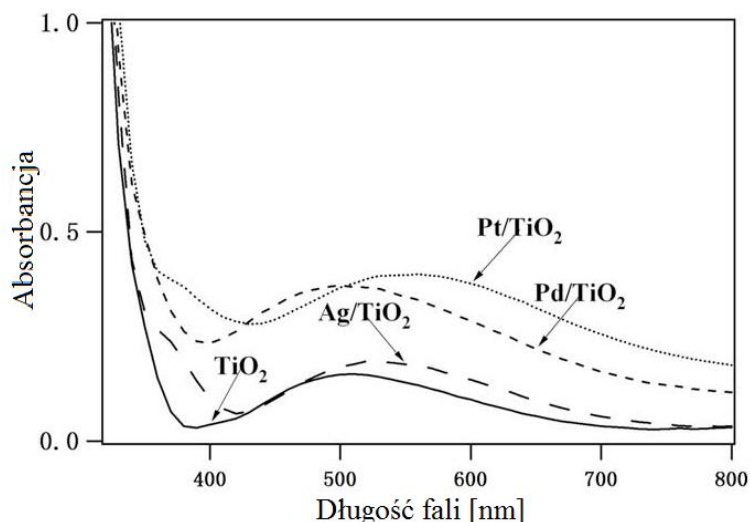


Rys. 47 Widma XPS TiO_2 modyfikowanego metalami szlachetnymi (A) regionu Pt 4f dla próbki Pt/ TiO_2 (0,1 M H_2PtCl_6), (B) regionu Pd 3d dla próbki Pd/ TiO_2 (0,1 M PdCl_2), (C) regionu Ag 3d dla próbki Ag/ TiO_2 (0,1 M AgNO_3) [100]

Na Rys. 47B przedstawiono region XPS dla TiO_2 modyfikowanego palladem. Zaobserwowano dwa charakterystyczne piki odpowiadające Pd^0 (BE = 334,09 eV) oraz Pd^{2+} (BE = 335,88 eV) przy czym stwierdzono, że pallad w postaci Pd^0 był dominujący. Obserwacja ta sugeruje, że w trakcie bombardowania wiązką elektronów większość jonów Pd^{4+} uległo redukcji. Widmo XPS dla regionu Ag 3d_{5/2} wskazuje, że w próbce Ag/ TiO_2 występują trzy charakterystyczne piki pochodzące od: AgO (BE = 367,0 eV), Ag₂O (BE = 367,7 eV) oraz Ag⁰ (BE = 368,2 eV) (patrz Rys. 47C). Na podstawie uzyskanych wyników Hou in. stwierdzili, że bombardowanie strumieniem elektronów spowodowało redukcję ok. 1/3 srebra występującego w postaci jonów Ag²⁺ i/lub Ag⁺, do metalicznego Ag⁰ [100].

Po osadzeniu metali szlachetnych na powierzchni TiO_2 , można zaobserwować silne i szerokie pasmo absorpcji w rejonie 320-800 nm i przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku fal o większej długość (patrz Rys. 48). Obserwowane przesunięcie batochromowe wzrasta

wraz ze wzrostem stężenia roztworów stosowanych do modyfikacji TiO_2 . Jednakże aktywność fotokatalityczna próbek jest różna i zależy od rodzaju metalu szlachetnego osadzonego na powierzchni TiO_2 w tych samych warunkach. Kiedy cząsteczka metalu szlachetnego kontaktuje się z cząsteczką TiO_2 , elektron z powierzchni TiO_2 zostaje przeniesiony do metalu szlachetnego, obniżając zdolność rekombinacji par elektron-dziura. Rola platyny w procesie fotokatalizy jest bardziej korzystna niż Ag i Pd, tak więc Pt/TiO_2 wykazuje wyższą aktywność w procesach fotokatalitycznych [100].



Rys. 48 Widma UV-Vis TiO_2 modyfikowanego metalami szlachetnymi [100]

Li i in. wykazali, że nowe poziomy energetyczne mogą się tworzyć w paśmie wzbronionym ditlenku tytanu poprzez rozproszenie nanocząstek platyny w matrycy TiO_2 [101]. Ponadto, zarówno platyna w postaci metalicznej Pt, jak i Pt(OH)_2 oraz PtO_2 osadzona na powierzchni TiO_2 powoduje znaczący wzrost absorpcji fotokatalizatorów w zakresie światła widzialnego, co zostało potwierdzone na podstawie wyznaczonych widm UV-Vis [101]. Badania Liu i in dowiodły, że rola metalu szlachetnego zależy od wielkości jego cząstek [102]. Ze wzrostem wielkości cząstek liczba oraz ilość klastrów srebra wzrosła gwałtownie, a właściwości srebra osadzonego na powierzchni ditlenku tytanu są zbliżone do właściwości srebra wprowadzonego do struktury TiO_2 . W efekcie srebro staje się centrum rekombinacji par elektron-dziura.

Podsumowując, modyfikacja metalami szlachetnymi może zwiększać aktywność ditlenku tytanu w zakresie światła widzialnego ($\lambda > 400$ nm), gdyż nanocząstki metali szlachetnych takie jak: srebro i złoto posiadają zdolność absorpcji promieniowania widzialnego, która jest efektem istnienia powierzchniowego plazmonu (z ang. *localized surface plasmon resonance*, LSPR).

Aktywność fotokatalityczna TiO_2 modyfikowanego powierzchniowo lub domieszkowanego metalami szlachetnymi zależy m.in. od wielkości cząstek metalu. Na wielkość otrzymywanych nanocząstek metali szlachetnych zależy m.in. od temperatury reakcji, stosowanych odczynników redukujących, rodzaju użytego stabilizatora, zaś w przypadku metody mikroemulsyjnej zależy od rodzaju fazy rozpraszającej, ilości wprowadzanej do układu fazy zdyspergowanej i rodzaju kosurfaktantu. Studia literaturowe wskazują, że proces otrzymywania nanocząstek metalu szlachetnego korzystnie jest prowadząc w atmosferze gazu obojętnego, gdyż w atmosferze powietrza niektóre metale jak np. złoto i srebro przechodzą odpowiednio w postać tlenku (II) srebra Ag_2O i wodorotlenku tetrachlorozłotawego $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, powodując tym samym w wyniku redukcji powstawanie większych i bardziej polidispersyjnych cząstek.

Z przeglądu literaturowego wynika również, że rodzaj i stężenie prekursora domieszki ma wpływ na przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku światła widzialnego, jednakże aktywność fotokatalityczna próbek jest różna i zależy od rodzaju metalu.

3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem naukowym pracy było opracowanie nowych metod otrzymywania fotokatalizatorów oraz lepsze zrozumienie mechanizmu ich działania poprzez korelację właściwości powierzchniowych z ich aktywnością fotokatalityczną.

Dane literaturowe dotyczące obliczeń kwantowo-mechanicznych pozwalają stwierdzić, że domieszkowanie ditlenku tytanu borem powoduje wzrost aktywności fotokatalitycznej w zakresie światła widzialnego. Stąd w pracy postawiono cel weryfikacji obliczeń teoretycznych dotyczących właściwości B-TiO₂.

Jednocześnie wiadomo, że domieszkowanie ditlenku tytanu metalami powoduje powstanie nowego stanu energetycznego wewnątrz pasma wzbronionego TiO₂, z którego pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego, elektrony mogą być wzbudzone i przenoszone do pasma przewodzenia TiO₂. Dzięki temu, że WO₃ może być wzbudzany za pomocą promieniowania z zakresu widzialnego, zastosowanie związków wolframu w celu domieszkowania ditlenku tytanu pozwoli na otrzymanie fotokatalizatorów aktywnych w zakresie światła widzialnego.

Na podstawie dostępnej literatury można stwierdzić, że modyfikacja powierzchniowa ditlenku tytanu za pomocą nanocząstek lub klastrów metali szlachetnych pozwala zwiększyć ich aktywność fotokatalityczną w zakresie światła UV oraz Vis. Jednocześnie wiadomo, że aktywność otrzymanych fotokatalizatorów zależy od wielkości oraz dystrybucji nanocząstek metali szlachetnych na powierzchni TiO₂. Zastosowanie radiolizy do osadzania srebra, złota i platyny powinno prowadzić do otrzymania nanocząstek metalu o zdefiniowanej wielkości. Stąd drugim z postawionych celów było opracowanie nowych metod otrzymywania TiO₂ modyfikowanego metalami (takimi jak: wolfram, złoto, srebro oraz platyna) oraz charakterystyka otrzymanych materiałów.

Prace badawcze obejmowały:

- 1) Opracowanie nowej metody otrzymywania:
 - a) TiO₂ modyfikowanego borem (wpływ rodzaju i ilości prekursora boru, temperatury kalcynacji, metody otrzymywania i matrycy TiO₂ na właściwości powierzchniowe fotokatalizatora i jego aktywność w zakresie światła UV oraz Vis),
 - b) TiO₂ modyfikowanego wolframem (wpływ rodzaju i ilości prekursora wolframu, temperatury kalcynacji i metody otrzymywania na właściwości powierzchniowe fotokatalizatora i jego aktywność pod wpływem światła widzialnego),

- c) TiO_2 modyfikowanego metalami szlachetnymi (Pt, Ag, Au) otrzymanego poprzez osadzanie klastrów metali na powierzchni TiO_2 metodą radiolizy (wpływ ilości prekursora metalu szlachetnego na właściwości powierzchniowe fotokatalizatora i jego aktywność w zakresie światła UV-Vis oraz Vis),
- 2) Charakterystykę fotokatalizatorów: analiza składu warstwy powierzchniowej (techniką spektroskopii fotoelektronów XPS) i analiza składu fazowego (techniką dyfrakcji rentgenowskiej XRD), wyznaczenie wielkości krystalitów, powierzchni właściwej BET, absorpcji światła z zakresu UV-Vis oraz szerokości pasma wzbronionego,
- 3) Badanie aktywności fotokatalizatorów w reakcji degradacji w fazie wodnej (fenol),
- 4) Określenie przebiegu procesu degradacji zanieczyszczeń w modelowym układzie fotokatalitycznym: domieszkowany TiO_2 /światło Vis. Prace obejmowały identyfikację produktów pośrednich degradacji fenolu oraz badania generowania rodników hydroksylowych w naświetlanej zawieszynie domieszkowanego fotokatalizatora.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Odczynniki chemiczne

Podczas przeprowadzonych badań doświadczalnych wykorzystano:

1. Odczynniki chemiczne wykorzystane do preparatyki fotokatalizatorów:

- tetraizopropoksy tytanian (TIP), (97%) $\rho = 0,955 \text{ g/cm}^3$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Sigma-Aldrich,
- ester trietylowy kwasu borowego, (99%) $\rho = 0,858 \text{ g/cm}^3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$, Sigma-Aldrich,
- kwas borowy, (99,5%) $\rho = 1,44 \text{ g/cm}^3$, H_3BO_3 , Sigma-Aldrich,
- tlenek wolframu, (99,9%) $\rho = 0,858 \text{ g/cm}^3$, WO_3 , Sigma-Aldrich,
- heksakarbonylek wolframu, (97%) $\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$, $\text{W}(\text{CO})_6$, Sigma-Aldrich,
- nadchloran srebra, (97%), AgClO_4 , Sigma-Aldrich,
- tetrachlorozłocien potasu, (98%), KAuCl_4 , Sigma-Aldrich,
- kwas heksachloroplatynowy, (99%), H_2PtCl_6 , Sigma-Aldrich,

2. Komercyjne proszki ditlenku tytanu:

- TiO_2 ST-01 (Ishihara Sangyo Ltd., Japonia), struktura krystaliczna: anataz, powierzchnia właściwa $300 \text{ m}^2/\text{g}$, wielkość cząstek 8 nm,
- TiO_2 P25 (Evonik, Niemcy), struktura krystaliczna: mieszanina anatazu i rutylu (stosunek wagowy 80:20), powierzchnia właściwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$, wielkość cząstek 20 nm,
- TiO_2 A11 (Police S.A., Polska) struktura krystaliczna: anataz, powierzchnia właściwa $12 \text{ m}^2/\text{g}$

3. Modelowe zanieczyszczenie poddane procesowi fotodegradacji:

- fenol, (99%), cz.d.a., $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, POCh S.A.,
- metanol cz.d.a., CH_3OH , STANLAB

4. Związki chemiczne wykorzystywane do oznaczeń analitycznych:

- p-nitroanilina, (98%), cz.d.a., $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, POCh S.A.,
- azotan (III) sodu, (98%), cz.d.a., NaNO_3 , POCh S.A.,
- węgiel sodu, (99,8%), cz.d.a., Na_2CO_3 POCh S.A.,
- 2,4-dinitrofenylohydrazyna, cz.d.a., $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, POCh S.A.,
- formaldehyd, (36-38%), HCHO , POCh S.A.

4.2. Metodyka badań i aparatura

4.2.1. Preparatyka fotokatalizatorów na bazie TiO_2

1. Fotokatalizatory TiO_2 modyfikowane borem otrzymano:

- a) Metodą hydrolizy tetraizopropoksy tytanianu (TIP) przy równoczesnym wprowadzeniu prekursora domieszki (w odróżnieniu od typowej metody zol-żel nie ma tu etapu kondensacji, hydroliza TIP prowadzi tylko do wytworzenia się osadu). Do prekursora TiO_2 (TIP) wraz z wprowadzonym prekursorem boru wdroplono wodę. Powstały osad mieszano przez 1 h, suszono w temperaturze 80°C (24 h) i kalcynowano w warunkach natleniających w piecu rurowym (1 h) [103],
- b) Metodą impregnacji powierzchniowej – komercyjnie dostępne proszki ditlenku tytanu (ST-01, P25, oraz A-11) ucierano wraz z prekursorem domieszki z niewielką ilością wody w młynku agatowym. Otrzymane próbki suszono w temperaturze 80°C (24 h) i kalcynowano w warunkach natleniających w piecu rurowym (1 h) [104].

Jako prekursor boru zastosowano ester trietylowy kwasu borowego oraz kwas borowy [103,104]. Ilość prekursora zastosowana podczas preparatyki fotokatalizatorów została wyznaczona na podstawie założenia, że zawartość boru w otrzymanych fotokatalizatorach powinna wynosić od 0,5 do 10% suchej masy fotokatalizatora [103,104].

2. Fotokatalizatory TiO_2 modyfikowane wolframem otrzymano:

- a) Metodą hydrolizy tetraizopropoksy tytanianu (TIP) przy równoczesnym wprowadzeniu domieszki (w odróżnieniu od typowej metody zol-żel nie ma tu etapu kondensacji, hydroliza TIP prowadzi tylko do wytworzenia się osadu). Do prekursora TiO_2 (TIP) wraz z wprowadzonym prekursorem wolframu wprowadzono wodę. Powstały osad mieszano przez 1 h, suszono w temperaturze 80°C (24 h) i kalcynowano w warunkach natleniających w piecu rurowym (1 h),
- b) Metodą impregnacji powierzchniowej – komercyjnie dostępny ditlenek tytanu ST-01 ucierano wraz z prekursorem domieszki z niewielką ilością wody w młynku agatowym. Otrzymane próbki suszono w temperaturze 80°C (24 h) i kalcynowano w warunkach natleniających w piecu rurowym (1 h),
- c) Dodatkowo przygotowano również serię fotokatalizatorów współdomieszkowanych związkami boru i wolframu w celu zbadania wpływu jednoczesnego wprowadzenia w strukturę TiO_2 metalu i niemetalu na zmianę aktywności fotokatalitycznej ditlenku tytanu w zakresie światła widzialnego. Jako prekursora boru użyto estru trietylowego kwasu

borowego (2 %wag.), który w badaniach dotyczących B-TiO₂ został uznany jako najlepszy prekursor boru do otrzymania fotokatalizatorów aktywnych w zakresie światła widzialnego. Fotokatalizatory typu W,B/TiO₂ otrzymano metodą impregnacji powierzchniowej. Komercyjnie dostępny ditlenek tytanu ST-01 ucierano wraz z prekursorami domieszek z niewielką ilością wody w moździerzu agatowym. Otrzymane próbki suszono w temperaturze 80°C (24 h) i kalcynowano w warunkach natleniających w piecu rurowym (1 h).

Jako prekursory wolframu stosowano tlenek wolframu oraz heksakarbonyłek wolframu. Ilość prekursora zastosowana podczas preparatyki fotokatalizatorów została wyznaczona na podstawie założenia, że zawartość wolframu w fotokatalizatorach po syntezie powinna wynosić od 0,5 do 10% suchej masy fotokatalizatora.

Jako prekursory wolframu i boru w fotokatalizatorach typu W,B-TiO₂ stosowano heksakarbonyłek wolframu oraz ester trietylowy kwasu borowego.

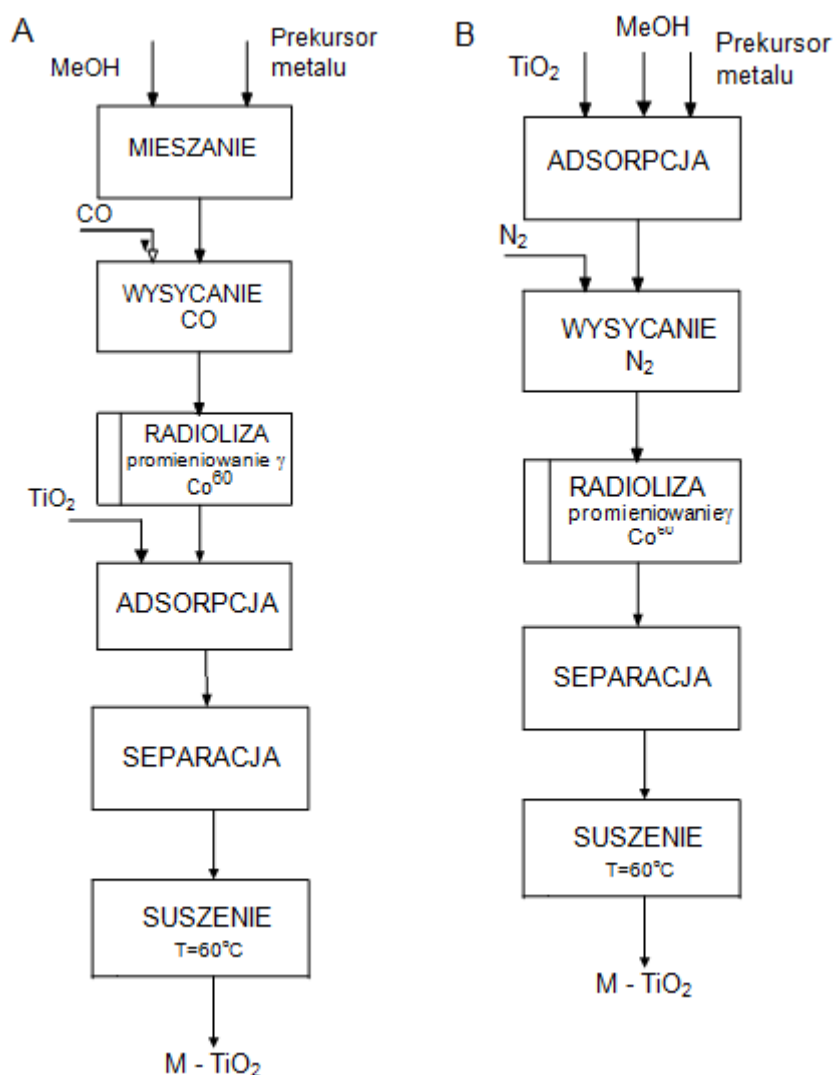
Zarówno w przypadku fotokatalizatorów B-TiO₂ jak i W-TiO₂ etap kalcynacji prowadził do mineralizacji domieszek organicznych oraz ich wbudowania w strukturę ditlenku tytanu.

3. Fotokatalizatory TiO₂ modyfikowane klastrami metali szlachetnych otrzymano metodą radiolizy:

- a) w procesie dwuetapowym (wytworzenie klastrów metalu i ich adsorpcja na powierzchni TiO₂). Fotokatalizatory Pt-TiO₂ otrzymano metodą dwuetapową opisaną wcześniej przez Kowalska i in. [94]. Roztwór prekursora platyny (H₂PtCl₆) w metanolu poddano mieszanii i wysycaniu w atmosferze CO, a następnie napromieniowaniu za pomocą promieni γ . Jako źródło promieniowania γ zastosowano Co⁶⁰. Do otrzymanej zawiesiny koloidalnej Pt dodano 1 g TiO₂ (P25 lub ST-01). Zawiesinę mieszano w celu osadzenia klastrów platyny na powierzchni ditlenku tytanu, separowano i suszono w temperaturze 60°C (schemat metody otrzymywania przedstawiono na Rys. 49A),
- b) w procesie jednoetapowych (wytworzenie klastrów metalu bezpośrednio na powierzchni TiO₂) [19]. Wstępne badania własne wykazały, że klastry złota oraz srebra uzyskane metodą radiolizy nie ulegają adsorpcji na powierzchni TiO₂. Stąd, podjęto próbę wytwarzania klastrów Ag oraz Au bezpośrednio na powierzchni TiO₂. Zawiesinę zawierającą 1 g TiO₂ (P25 lub ST-01) oraz prekursor srebra (AgClO₄) lub złota (KAuCl₄) w metanolu, poddano mieszanii i odgazowaniu w atmosferze azotu, a następnie poddawano działaniu promieniowania γ . Otrzymane próbki Ag-TiO₂ oraz Au-TiO₂

separowano i suszono w temperaturze 60°C (schemat metody otrzymywania przedstawiono na Rys. 49B).

Jako prekursory domieszek metali stosowano: nadchloran srebra, (AgClO_4) jako źródło srebra, kwas heksachloroplatynowy (H_2PtCl_6) jako źródło platyny oraz tetrachlorozłocien potasu (KAuCl_4) jako źródło złota. Próbki zawierały 0,5, 1 i 2 % wag. domieszki. Seria fotokatalizatorów modyfikowana klastrami metali została otrzymana podczas krótkoterminowego stażu w Université Paris Sud, Laboratoire de Chimie Physique, Francja.



Rys. 49 Schemat blokowy syntezy M- TiO_2 metodą radiolizy: A - metoda jednoetapowa (klaster metali redukowane bezpośrednio na powierzchni nanocząstek TiO_2 , B - metoda dwuetapowa (klaster metali redukowane przed adsorpcją na powierzchni nanocząstek TiO_2) [19]

4.2.2. Analiza struktury krystalicznej

Do określenia składu fazowego fotokatalizatora zastosowano metodę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Poszczególne refleksy na otrzymanych dyfraktogramach przypisano odpowiednim fazom porównując ich położenie ze standardowymi wzorcami PDFs (Powder

Diffraction Files). Wiązka promieniowania monochromatycznego o długości fali λ padająca pod kątem θ na powierzchnię próbki, ulegała odbiciu. Intensywność wiązki odbitej mierzono przez detektor umieszczony pod kątem 2θ w stosunku do wiązki padającej. Widma dyfrakcji rentgenowskiej prowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru z ceramiczną lampą rentgenowską z anodą miedziową X'Pert PRO firmy Philips przy zastosowaniu promieniowania lampy CoKa(30 KW, 35 mA) w Katedrze Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, przy współpracy z dr hab. inż. Marią Gazdą.

Metodę dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystano również do określenia wielkości kryształitów badanych fotokatalizatorów w oparciu o równania Scherrer'a.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (18)$$

gdzie:

- L - średnia wielkość kryształitu [\AA]
- K - stała Scherrera (równa 0,9)
- λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego [nm]
- β - szerokość pików w połowie jego wysokości [mm]
- θ - kąt odbłyску (Bragga)

4.2.3. Badania właściwości absorpcyjnych i szerokości pasma wzbronionego

Najczęściej stosowanym modelem opisującym relację między współczynnikiem odbicia R a stężeniem absorbentów c jest funkcja Kubelki-Munka $F(R)$:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k(\lambda)}{s(\lambda)} = \frac{Ac}{s} \quad (19)$$

gdzie:

- $k(\lambda)$ - współczynnik absorpcji mieszaniny przy długości fali λ ,
- $s(\lambda)$ - współczynnik rozproszenia mieszaniny przy długości fali λ ,
- c - stężenie związku absorbującego,
- A - absorbancja

W zależności od typu półprzewodnika (prosty, skośny) szerokość pasma wzbronionego wyznacza się stosując odpowiednią transformację funkcji $A(\lambda)$ lub $KM(\lambda)$ (gdzie A absorbancja, KM wartość funkcji Kubelki-Munka) i ekstrapolując liniowy jej fragment do wartości 0. Dytlenek tytanu jest półprzewodnikiem skośnym tak więc:

- dla półprzewodników skośnych: $(A(\lambda)h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ lub $(KM(\lambda)h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$.

Badania właściwości optycznych przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru UV/Vis/DR JASCO V-530 (Japonia) wyposażonego w przystawkę z kulą fotometryczną w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Politechniki

Szczecińskiej oraz spektrofotometru UV/Vis UVD 3500 Labomed (USA) wyposażonego w przystawkę ze sferą całkującą w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej.

4.2.4. Badanie składu powierzchniowego

Spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) wykorzystano do określenia rodzaju oraz stanu elektronowego wbudowanych domieszek. Badania wykonano w Laboratorium Spektroskopii Elektronowych Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, przy wykorzystaniu spektrometru PHI 5000 VersaProbe – „Scanning ESCA Microprobe” (ULVAC-PHI, Japan/USA, 2008). Pomiary wykonywano przy ciśnieniu w komorze analitycznej poniżej 5×10^{-9} mbar, przy wykorzystaniu wiązki monochromatycznego promieniowania anody Al ($K=1486,6$ eV) o średnicy $100 \mu\text{m}$ i mocy 25 W (15 kV), skanującej powierzchnię $250 \times 250 \mu\text{m}$. Przeglądowe widma fotoelektronowe rejestrowano za pomocą sferycznego analizatora przy energii przejścia $117,4$ eV i skoku $0,4$ eV, natomiast wysokorozdzielcze widma poziomów elektronowych analizowanych pierwiastków rejestrowano przy energii przejścia $23,5$ eV i skoku $0,1$ eV. Wszystkie pomiary prowadzono przy wykorzystaniu neutralizatora ładunku powierzchniowego wykorzystującego niskoenergetyczne elektrony ($0,8$ eV) oraz jony argonu o niskiej energii. Badania zostały wykonane przez dr inż. Janusza W. Sobczaka z Laboratorium Spektroskopii Elektronowych Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie.

4.2.5. Pomiar powierzchni właściwej BET

Wielkość powierzchni właściwej z wykorzystaniem aparatu Micromeritics Gemini V dostępnego w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej wyznaczono metodą Brunauer’a, Emmett’a i Teller’a (BET). Badano ilość zaadsorbowanego gazowego azotu w temperaturze -196°C na powierzchni fotokatalizatora. Jako gaz adsorbowany zastosowano azot, a jako gaz nośny hel. Próbkę proszku o masie około $0,4$ g poddano odgazowaniu w temperaturze 200°C przez 2 godziny. Pomiary adsorpcji wykonano w zakresie ciśnień względnych (p/p_s) od $0,01$ do 1 . Z otrzymanej izotermy adsorpcji azotu wyznaczono powierzchnię właściwą BET, wykorzystując równanie Brunauera, Emmeta i Tellera:

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{a_m K} + \frac{(K-1)}{a_m K} x \quad (20)$$

gdzie:

a i x – są wartościami dostępnymi w wyniku pomiaru

x – ciśnienie względne

a_m – pojemność monowarstwy adsorpcyjnej

K – stała równowagi

4.2.6. Analiza mikroskopowa TEM

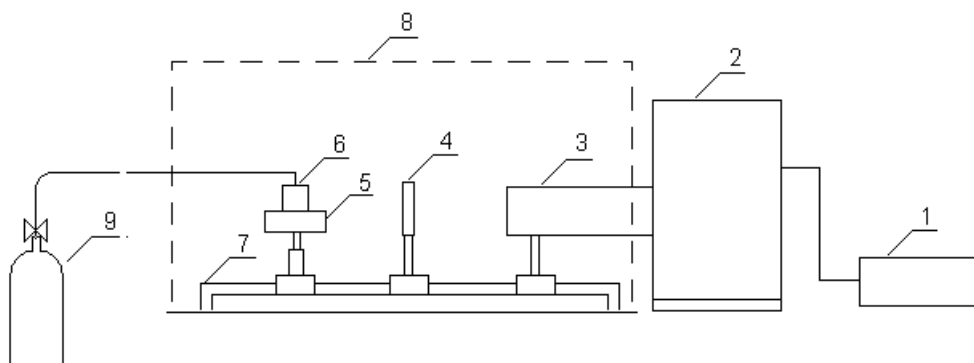
Morfologię nanocząstek srebra na powierzchni nanokompozytów ditlenku tytanu Ag-TiO₂, badano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM, JEOL 100 CX II Universite Paris Sud, Laboratoire de Chimie Physique, Orsay, Francja). W celu określenia wielkości cząstek, próbki domieszkowanego TiO₂ dyspergowano w bezwodnym alkoholu etylowym i zanurzano na 10 minut do łaźni ultradźwiękowej. Następnie kilka kropli zawiesiny nanoszono na miedzianą mikrosiatkę, suszono w atmosferze azotu i obserwowano przy napięciu przyspieszającym 100 kV.

4.2.7. Badanie aktywności fotokatalitycznej

Aktywność fotokatalityczną badano w reakcji fotodegradacji fenolu ($c_0=20 \text{ mg/dm}^3$) w roztworze wodnym w obecności światła UV-Vis lub Vis. Pomiarów wykonano w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej.

Do procesu degradacji fotokatalitycznej fenolu zastosowano wyposażony w kwarcowe okno fotoreaktor cylindryczny o pojemności 25 cm^3 z płaszczem chłodzącym, w którym przepływała woda o temperaturze 10°C . Źródło promieniowania stanowiła lampa ksenonowa firmy Oriol (1000 W). Potrzebny zakres promieniowania wycinano za pomocą filtra optycznego GG400, GG420, GG455 oraz GG495 (promieniowanie Vis $\lambda > 400 \text{ nm}$).

Schemat układu do badania fotoaktywności przedstawiono na Rys. 50. Układ do przeprowadzenia procesu degradacji składał się ze: źródła promieniowania, którym była lampa ksenonowa Xe 1000 W firmy Oriol (2); filtra wodnego, przez który przepływa woda chłodząca w temperaturze 10°C (3); filtra optycznego (4), pozwalającego otrzymać promieniowanie o żądanej długości fali; mieszadła magnetycznego (5), na którym umieszczony był kwarcowy reaktor (6) oraz butli z powietrzem (9), z której doprowadzono gaz do reaktora. Wszystkie elementy układu umocowane były na listwie optycznej (7), umożliwiającej zachowanie geometrii układu. Cały układ umieszczono w obudowie (8), która odcinała dostęp promieniowania świetlnego z laboratorium, które mogłoby wpłynąć na przebieg procesu fotodegradacji i pozwalała na prowadzenie reakcji w stałych i powtarzalnych warunkach.



Rys. 50 Schemat układu do fotodegradacji fenolu. 1 – zasilacz, 2 – lampa Xe, 3 – filtr wodny, 4 – filtr optyczny, 5 – mieszadło magnetyczne, 6 – reaktor kwarcowy, 7 – listwa optyczna, 8 – obudowa, 9 – butla z powietrzem

W kwarcowym reaktorze umieszczono: 24 cm^3 wody dejonizowanej, 1 ml roztworu fenolu ($C_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$) i 0,125 g katalizatora. Sporządzoną zawiesinę mieszano i napowietrzano ($V = 5 \text{ dm}^3/\text{l}$) przez 30 min. bez dostępu światła celem ustalenie stanu równowagi. Następnie mieszaninę naświetlano promieniowaniem z zakresu UV-Vis lub Vis ($\lambda > 400 \text{ nm}$) przez 1 h. Próbkę o objętości 1 ml pobierano strzykawką co 20 min. Zawieszone cząstki katalizatora usuwano za pomocą filtra strzykawkowego (firma Chromafil) o średnicy porów $0,2 \text{ }\mu\text{m}$. Stężenie fenolu w klarownych roztworach oznaczano metodą kolorymetryczną w reakcji sprzęgania fenolu z dwuazową p-nitroaniliną. Dla otrzymanych barwnych kompleksów mierzono absorbancję przy długości fali 480 nm na spektrofotometrze UV-VIS (DU-7, Beckman).

4.2.8. Identyfikacja produktów pośrednich

W celu określenia przebiegu procesu degradacji zanieczyszczeń w układzie fotokatalitycznym, przeprowadzono analizę jakościową produktów pośrednich degradacji fenolu powstających w wyniku naświetlania światłem Vis mieszaniny reakcyjnej, zawierającej zanieczyszczenie modelowe oraz wybrany fotokatalizator tytanowy. Jako układ odniesienia zastosowano TiO_2 P-25/UV. P25 jest stosowany jako standard w procesach fotokatalitycznych.

Początkowe stężenie fenolu w mieszaninie reakcyjnej wynosiło $c_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$. Pięciokrotnie wyższe stężenia fenolu pozwoliło na bezpośrednią identyfikację ilości produktów pośrednich. Wysokie stężenie początkowe fenolu wymagało jednocześnie wydłużenia czasu naświetlania do 5 h.

Wodną zawiesinę fotokatalizatora zawierającą $5 \text{ g TiO}_2/\text{dm}^3$ czystego lub modyfikowanego ditlenku tytanu oraz fenol mieszano oraz napowietrzano ($5 \text{ dm}^3/\text{h}$) przez 30 min bez dostępu światła. Następnie próbkę naświetlano promieniowaniem z zakresu UV-

Vis lub Vis przez 5 h. Zawartość reaktora po naświetlaniu filtrowano (filtr strzykawkowy Chromafil, $\text{Ø}=0,2 \mu\text{m}$) w celu usunięcia cząstek fotokatalizatora.

Produkty pośrednie degradacji fenolu, powstające w naświetlanej zawieszynie fotokatalizatora, identyfikowano z wykorzystaniem techniki wysokosprawnej chromatografii ciekowej (HPLC). Do badań stosowano system HPLC-DAD-MS (firmy Agilent seria 1200) wyposażony w detektor spektroskopii mas (MS) z pojedynczym kwadrupolem i jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym, oraz w detektor spektrofotometryczny (UV-VIS) z matrycą wielodiodową (DAD). Badania wykonano we współpracy z dr hab. inż. Agatą Kot-Wasik w Katedrze Chemii Analitycznej Politechniki Gdańskiej. W Tab. 16 i 17 przedstawiono parametry pracy układu chromatograficznego oraz detektora MS.

Tab. 16 Parametry pracy układu chromatograficznego

Parametr pracy	
Rodzaj kolumny	ECLIPSE PLUS C18 (1,8 μm) 100 mm (L) x 2.1 mm(ID)
Temperatura pracy kolumny [°C]	25
Faza ruchoma	mieszanina A: woda + 0,1% HCOOH; B: MeOH + acetonitryl (1:1) + 0,1% HCOOH
Gradient fazy ruchomej	od 20% B do 100%B w ciągu 20 min
Prędkość przepływu fazy ruchomej [ml/min]	0,3
Objętość nastrzyku [μl]	100

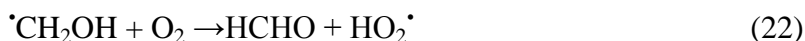
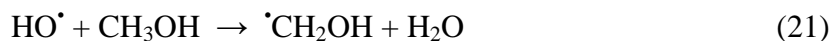
Tab. 17 Parametry pracy detektora MS

Parametr pracy	
Tryb pracy	SCAN
Sposób jonizacji	ESI
Tryb tworzenia jonów	ujemny
Fragmentacja [eV]	100
Przepływ gazu suszącego [l/min]	12
Temperatura gazu suszącego [°C]	250
Ciśnienie gazu w nebulizerze [psig]	35
Napięcie kapilary [kV]	4000

4.2.9. Ocena efektywności generowania rodników hydroksylowych

Rodnik hydroksylowy, charakteryzujący się wysokim potencjałem utleniającym (+2,27 V), powstający na skutek procesów fotochemicznych, jest reaktywnym i nieselektywnie działającym utleniaczem zanieczyszczeń. Do zbadania obecności rodników hydroksylowych w naświetlanej zawieszynie fotokatalizatora posłużyła bezpośrednia reakcja rodników HO \cdot z metanolem prowadząca do powstania stabilnego produktu, którego stężenie mogło być oznaczane.

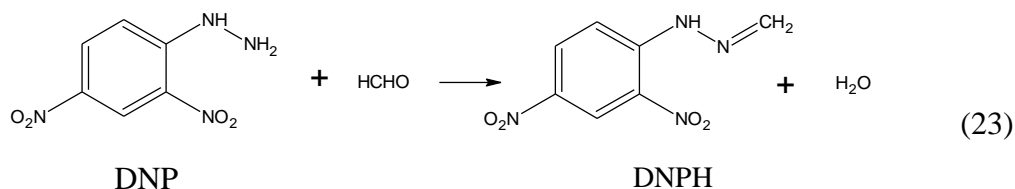
Rodnik hydroksylowy powoduje odszczepienie atomu $\alpha\text{-H}$ z cząsteczki metanolu, w wyniku czego powstawał formaldehyd [105]:



Początkowe stężenia (c_0) metanolu w mieszaninie reakcyjnej wynosiło $1,6 \text{ g/dm}^3$.

Wodną zawiesinę fotokatalizatora zawierającą $5 \text{ gTiO}_2/\text{dm}^3$ czystego lub modyfikowanego ditlenku tytanu oraz metanol, mieszano oraz napowietrzano ($5 \text{ dm}^3/\text{h}$) przez 30 min bez dostępu światła. W trakcie naświetlania mieszaniny reakcyjnej, do środowiska reakcji wprowadzano w sposób ciągły powietrze z butli ($5 \text{ dm}^3/\text{h}$). Próbki o objętości 1 cm^3 pobierano w 60 min. odstępach czasu i filtrowano przez filtr strzykawkowy ($\varnothing=0,2 \mu\text{m}$) w celu usunięcia cząstek fotokatalizatora. Metanol był naświetlany w mieszaninie reakcyjnej o odczynie obojętnym.

Ilość powstającego formaldehydu oznaczano spektrofotometrycznie po jego derywatywacji z 2,4- dinitrofenylohydrazyną (DNP) [106]:



Absorbancję powstającego 2,4-dwunitrofenylohydrazonu (DNPH) mierzono za pomocą spektrofotometru UV-Vis (DU-7, Beckman) przy długości fali $\lambda=350 \text{ nm}$.

5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

5.1. Dytlenek tytanu domieszkowany borem

W celu zweryfikowania obliczeń teoretycznych przeprowadzonych przez Xu i in. [58] oraz Geng'a i in. [59], mówiących o tym, że domieszkowanie borem może wpływać na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej TiO_2 pod wpływem światła widzialnego, przeprowadzono badania obejmujące przygotowanie serii fotokatalizatorów domieszkowanych związkami boru, ich charakterystykę oraz pomiar aktywności fotokatalitycznej zarówno w obecności promieniowania UV jak i promieniowania z zakresu widzialnego. W chwili podjęcia prac nie było doniesień w literaturze światowej potwierdzających aktywność B- TiO_2 w świetle widzialnym.

Oznaczenia próbek otrzymanych w pierwszym etapie badań, ilość zastosowanej domieszki oraz zmierzona szerokość pasma wzbronionego fotokatalizatorów zostały przedstawione w Tab. 18.

Tab. 18 Charakterystyka fotokatalizatorów typu B- TiO_2 otrzymanych metodą hydrolizy TIP oraz metodą impregnacji powierzchniowej TiO_2 ST 01 z prekursorem zawierającym bor [103]

Nazwa próbki	Metoda syntezy	Temperatura kalcynacji (°C)	Rodzaj domieszki	Zawartość boru (% wag.)	Szerokość pasma wzbronionego (eV)	Powierzchnia właściwa (m^2/g)	Aktywność fotokatalityczna (%)	
							UV	Vis
BE-G(0.5)	impregnacja powierzchniowa	450	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$	0.5	3,36	160	40	45
BE-G(10)				10	3,37	158	46	61
BE-H(0.5)	hydroliza TIP	450	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$	0,5	3,28	208	16	16
BE-H(1)				1	3,37	237	23	21
BE-H(5)				5	3,41	269	7	16
BE-H(10)				10	3,36	190	18	24
BA-G(0,5)	impregnacja powierzchniowa	450	H_3BO_3	0,5	3,30	163	43	18
BA-G(10)				10	3,33	82	30	27
BA-H(0.5)	hydroliza TIP	450	H_3BO_3	0,5	3,34	219	6	21
BA-H(10)				10	3,40	330	32	20
TiO_2 ST-01	-	-	-	0	3,30	300 (276*)	48	27
TiO_2	hydroliza	450	-	0	3,39	180	76	21

*pierwsza wartość jest wartością podaną przez producenta, natomiast wartość podana w nawiasie jest wartością zmierzoną

Wszystkie otrzymane fotokatalizatory miały postać beżowego proszku. Jedynie próbka BE-H(10) miała barwę ciemno-brązową. Szerokość pasma wzbronionego dla czystego TiO_2 otrzymanego metodą hydrolizy oraz TiO_2 ST 01 wynosiła odpowiednio 3,29 oraz 3,30. Dla B- TiO_2 otrzymanego metodą impregnacji powierzchniowej, wartość E_g mieściła się w

zakresie od 3,30 do 3,37 eV, w zależności od rodzaju i ilości wprowadzonej domieszki. Natomiast dla próbek B-TiO₂ otrzymanych poprzez hydrolizę TIP wartość E_g mieściła się w zakresie 3,28 do 3,41 eV. Dla otrzymanych fotokatalizatorów typu B-TiO₂ nie zaobserwowano zwiężenia pasma wzbronionego, co jest zgodne z badaniami teoretycznymi przeprowadzonymi przez Xu i in. [58]. Obliczona przez Xu i in. przerwa energetyczna dla B-TiO₂ wynosiła 2,85 eV i była o 0,38 eV wyższa niż E_g czystego anatazu [58]. Rozszerzenie pasma wzbronionego według Xu i in. [58] jest efektem słabego nakładania lub braku nakładania pasma 2 p boru z pasmami 2 p tlenu, ponieważ nakładanie się pasm typu p jest tym gorsze im większa różnica w elektroujemności pierwiastków [103].

Na podstawie analizy składu fazowego próbek B-TiO₂ stwierdzono, że próbki otrzymane metodą hydrolizy okazały się rentgenograficznie bezpostaciowe. Jedynie w przypadku próbki BA-H(0.5) przygotowanej metodą hydrolizy TIP w obecności kwasu borowego (0,5% wag.), zaobserwowano słaby pik pochodzący od anatazu. Czysty TiO₂ otrzymany tą samą metodą ale bez dodatku domieszki występował w czystej formie anatazu.

Na podstawie pomiaru właściwości absorpcyjnych stwierdzono, że próbki modyfikowane estrem trietylowym kwasu borowego wykazują silniejszą absorpcję światła z zakresu widzialnego niż próbki modyfikowane kwasem borowym przy takiej samej ilości wprowadzonego boru [103,104].

Aktywność fotokatalityczną próbek oszacowano poprzez wyznaczenie stopnia degradacji fenolu pod wpływem światła z zakresu UV oraz Vis. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie kwasu borowego jako prekursora boru powoduje obniżenie fotoaktywności w świetle UV otrzymanego B-TiO₂ w stosunku do czystego TiO₂. Natomiast w świetle widzialnym, wszystkie próbki otrzymane metodą hydrolizy TIP, modyfikowane H₃BO₃ wykazywały taką samą aktywność w reakcji fotoutleniania fenolu jak niemodyfikowany TiO₂. Pod wpływem promieniowania UV wszystkie próbki modyfikowane (C₂H₅O)₃B otrzymane metodą hydrolizy TIP, wykazywały niższą fotoaktywność w stosunku do czystego TiO₂, podczas gdy fotokatalizatory przygotowane metodą impregnacji powierzchniowej z (C₂H₅O)₃B miały fotoaktywność podobną do czystego TiO₂-ST 01. Wszystkie fotokatalizatory otrzymane poprzez hydrolizę TIP w obecności (C₂H₅O)₃B miały porównywalną fotoaktywność w świetle widzialnym do czystego TiO₂. Wyższą fotoaktywność pod wpływem promieniowania Vis wykazywały próbki przygotowane metodą impregnacji powierzchniowej ST 01 estrem trietylowym kwasu borowego. Po 60 min. naświetlania, fenol był degradowany w 62% oraz 46% w obecności BE-G(0.5) oraz BE-G(10) [103].

Na podstawie pierwszego etapu badań stwierdzono że, najwyższą aktywność wykazują próbki otrzymane metodą impregnacji powierzchniowej domieszkowanie estrem trietylowym kwasu borowego. W związku z tym, w drugim etapie badań podjęto próbę korelacji ilości prekursora domieszki, temperatury kalcynacji oraz rodzaju matrycy TiO₂ z właściwościami fizykochemicznymi i aktywnością fotokatalityczną próbek otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej. Oznaczenie próbek uzyskanych w drugim etapie badań wraz z warunkami ich otrzymywania (ilość domieszki, temperatura kalcynacji oraz matryca TiO₂) przedstawiono w Tab. 19, a uzyskane wyniki przedstawiono w kolejnych podrozdziałach.

Tab. 19 Charakterystyka fotokatalizatorów typu B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej TiO₂ estrem trietylowym kwasu borowego [104]

Nazwa próbki	Metoda syntezy	Temperatura kalcynacji (°C)	Rodzaj domieszki	Zawartość boru (%wag.)	Szerokość pasma wzbronionego (eV)	Powierzchnia właściwa (m ² /g)	Szybkość degradacji fenolu (μmol dm ⁻³ min ⁻¹)
BE-G(2)	impregnacja powierzchniowa	400	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,3	183	2,9
BE-G(5)		400	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	5	3,3	180	1,7
BE-G(2)_200		200	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,3	180	0,5
BE-G(2)_300		300	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,3	113	1,6
BE-G(2)_350		350	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,4	159	2,0
BE-G(2)_400		400	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,3	192	3,0
BE-G(2)_450		450	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,3	183	2,9
BE-G(2)_600		600	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,3	58	0,5
BE-G(2)_A11	impregnacja powierzchniowa	400	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,3	2,6	0,3
BE-G(2)_P25		400	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,1	48	0,3
BE-G(2)_ST-01		400	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	2	3,3	192	3,0
TiO ₂ ST-01	-	-	-	0	3,30	300 (276*)	
czysty TiO ₂	hydroliza TIP	450	-	0	3,39	180	

5.1.1. Struktura krystaliczna fotokatalizatorów B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej

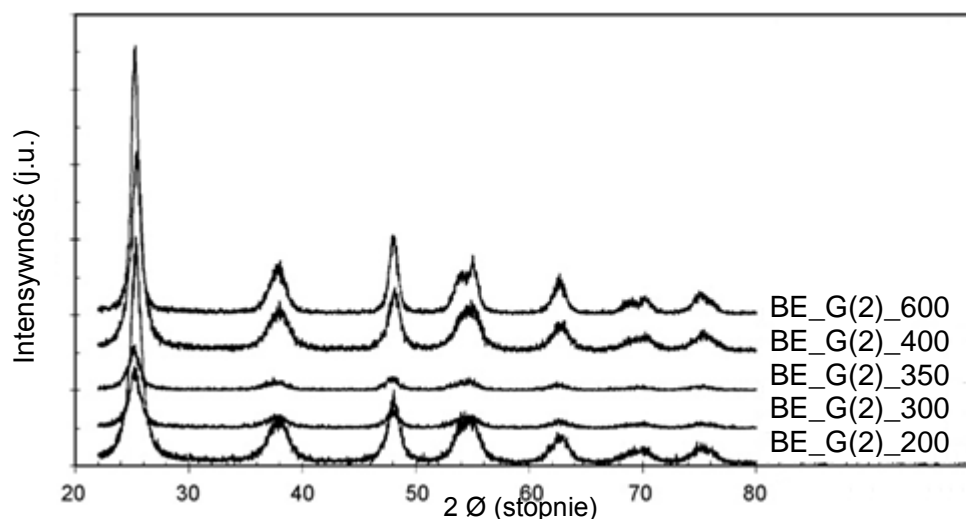
Technikę analizy rentgenowskiej XRD wykorzystano w celu ustalenia struktury krystalicznej fotokatalizatorów otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej ditlenku tytanu estrem trietylowym kwasu borowego. W Tab. 20 przedstawiono dane dotyczące składu fazowego oraz wielkości krystalitów próbek B-TiO₂.

Tab. 20 Charakterystyka fotokatalizatorów typu B-TiO₂ [103,104]

Nazwa próbki	Struktura krystaliczna	Średnia wielkość krystalitów, L (nm)	Powierzchnia właściwa BET (m ² /g)
BE-G(0.5)	Anataz	14	160
BE-G(10)	Anataz + B ₂ O ₃	10	158
BE-G(2)_200		8,5	180
BE-G(2)_300		9,1	113
BE-G(2)_350	Anataz	8,7	159
BE-G(2)_400		8,4	192
BE-G(2)_450		8,5	183
BE-G(2)_600		13	58
TiO ₂ ST-01	Anataz	7	276

Fotokatalizatory przygotowane metodą impregnacji powierzchniowej TiO₂ ST-01 z prekursorem boru zawierały w swojej strukturze anataz. Jedynie dla próbki BE-G(10) o najwyższej zawartości boru (10 % wag.) na rentgenogramie poza liniami dyfrakcyjnymi charakterystycznymi dla anatazu zaobserwowano dodatkowy pik pochodzący od B₂O₃ [103]. Na podstawie uzyskanych wyników można przypuszczać, że dodatek (C₂H₅O)₃B powoduje zahamowanie wzrostu krystalitów i/lub inhibicję przemiany fazowej ze stanu amorficznego do anatazu. Również Chen i in. wykazali, że domieszkowanie borem efektywnie hamuje wzrost ziaren oraz ułatwia przemianę fazową anataz-rutyl [60]. Prawdopodobnie za formowanie się warstwy fazy B₂O₃ na powierzchni TiO₂ odpowiedzialny był fakt, że wprowadzone jony boru podlegały oddzielaniu od wewnętrznej struktury anatazu [60].

Na Rys. 51 przedstawiono rentgenogramy fotokatalizatorów modyfikowanych borem kalcynowanych w zakresie temperatur od 400 do 600°C [104]. Wszystkie próbki zawierały w swojej strukturze anataz. Moon i in. zaobserwowali, że wzrost temperatury kalcynacji fotokatalizatorów ditlenku tytanu domieszkowanych borem powyżej 700°C powoduje zanikanie linii dyfrakcyjnych pochodzących od anatazu oraz pojawienie się linii dyfrakcyjnych od rutylu. Natomiast na rentgenogramie próbki kalcynowanej w 900°C widoczne są wyłącznie piki pochodzące od rutylu [27]. Jung i in. zaobserwowali również, że w przypadku próbek typu B₂O₃-SiO₂/TiO₂ anataz jest jedyną występującą fazą krystaliczną nawet przy temperaturze kalcynacji powyżej 900°C [66].

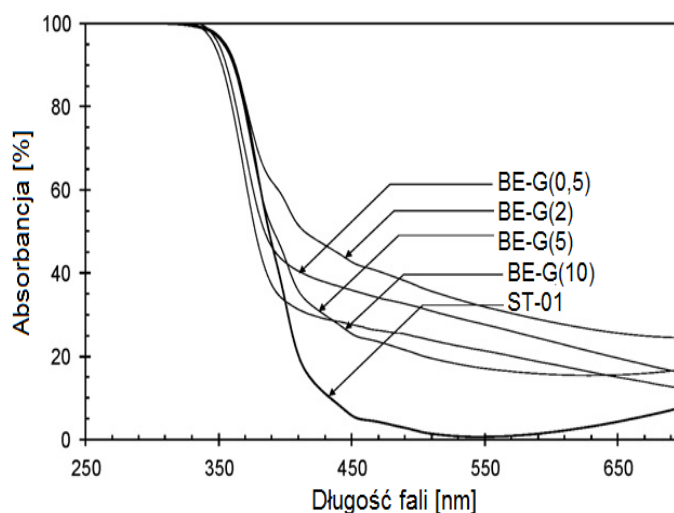


Rys. 51 Rentgenogramy próbek B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej z (C₂H₅O)₃B kalcynowane w zakresie temperatur 200-600°C [104]

Średnią wielkość krystalitów dla próbek zawierających w swojej strukturze zdefiniowaną postać anatazu obliczono na podstawie równania Scherrer'a. Dla próbek serii BE-G średnia wielkość krystalitów zmieniała się w granicach od 8,4 do 14 nm (patrz Tab. 20).

5.1.2. Właściwości optyczne fotokatalizatorów B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej

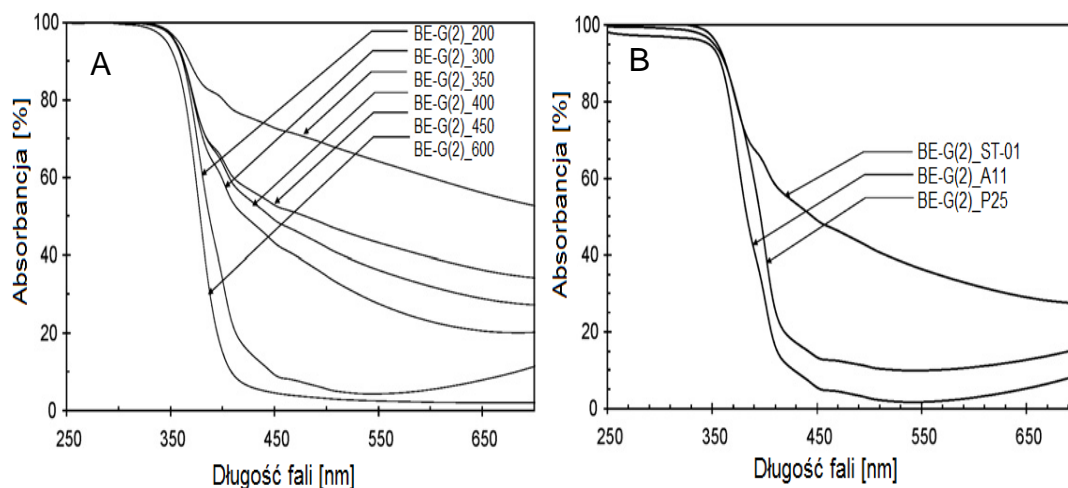
Na Rys. 52 przedstawiono widma absorpcji UV-Vis dla fotokatalizatorów typu B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej TiO₂ ST-01 estrem trietylowym kwasu borowego [104].



Rys. 52 Widma absorpcji UV-Vis B-TiO₂ otrzymywanego poprzez impregnacji powierzchniowej TiO₂ ST-01 z estrem trietylowym kwasu borowego (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO₄) [104]

Najwyższą absorbancję światła z zakresu widzialnego wykazuje próbka BE-G(2) zawierająca 2 % wag. boru. Nie zaobserwowano przesunięcia batochromowego dla

fotokatalizatorów typu B-TiO₂, jakkolwiek krawędź absorpcji nie jest tak ostra jak w przypadku czystego TiO₂. Ilość wprowadzonego boru miała wpływ na właściwości absorpcyjne, które przedstawione mogą być w szeregu: BE-G(2) > BE-G(0,5) > BE-G(5) > BE-G(10). Zbadano również wpływ temperatury kalcynacji oraz rodzaju matrycy TiO₂ na właściwości absorpcyjne próbki BE_G(2) w zakresie światła widzialnego (patrz Rys. 53).



Rys. 53 Widma absorpcji UV-Vis B-TiO₂ otrzymywanego poprzez impregnację powierzchniową anatazu z estrem trietylowym kwasu borowego (A) wpływ temperatury kalcynacji, (B) wpływ matrycy TiO₂ zastosowanej podczas syntezy (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO₄) [104]

Wszystkie fotokatalizatory B-TiO₂ otrzymane metodą impregnacji powierzchniowej anatazu estrem trietylowym kwasu borowego kalcynowane w zakresie temperatur 200-600°C wykazały absorpcję w zakresie UV-Vis. Najwyższą absorpcję w zakresie światła widzialnego wykazały próbki BE-G(2)_350, BE-G(2)_450 oraz BE-G(2)_400. Nie zaobserwowano natomiast wzrostu absorpcji w zakresie światła widzialnego dla próbek, w których matrycą TiO₂ był P25 oraz A11.

5.1.3. Skład powierzchniowy fotokatalizatorów B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej

Analiza powierzchniowa próbek została wykonana za pomocą spektroskopii fotoelektronów. Zawartość boru oraz węgla wyznaczoną za pomocą analizy XPS, jak również charakterystykę fotokatalizatorów otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej TiO₂ ST-01 estrem trietylowym kwasu borowego, kalcynowanych w temperaturze 450°C przedstawiono w Tab. 21.

Tab. 21. Skład atomowy oraz charakterystyka fotokatalizatorów typu B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej anatazu estrem trietylowym kwasu borowego, kalcynowanych w temperaturze 450°C [104]

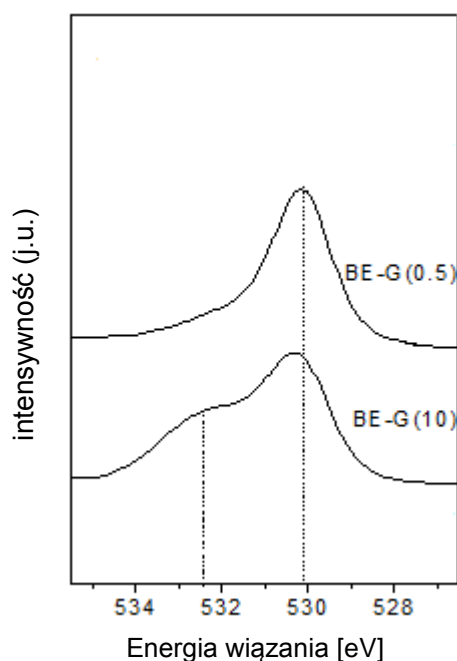
Nr próbki	Zawartość boru ^a (% wag.)	Zawartość boru i węgla wyznaczona za pomocą XPS (% at.)		Szerokość pasma wzbronionego (eV)
		C	B	
BE-G(0.5)	0,5	18,5	3,2	3,4
BE-G(2)	2	14,6	6,6	3,3
BE-G(5)	5	9,8	9,7	3,3
BE-G(10)	10	18,4	12,3	3,4
czysty TiO ₂	brak domieszki	10,74	ND	3,3

^a zawartość boru oszacowana teoretycznie na podstawie ilości prekursora wprowadzonego podczas otrzymywania fotokatalizatorów

ND – poniżej poziomu detekcji

Zawartość boru w próbkach wzrastała wraz z ilością wprowadzonej domieszki i zawierała się w granicach od 3,2 do 12,3 %at. w warstwie powierzchniowej fotokatalizatorów. Jednocześnie zaobserwowano, że zawartość węgla (od 9,8 do 18,5 %at.) nie zależy od ilości użytego w trakcie syntezy prekursora domieszki. Próbka BE-G(2), charakteryzująca się najwyższą absorpcją w zakresie światła widzialnego zawierała, 58,4 %at. tlenu, 19,7 %at. tytanu, 14,6 %at. węgla oraz 6,6 %at. boru. Na podstawie analizy XPS określono również charakter wiązań dla próbki BE-G(2): 5,9 %at. boru tworzyło wiązania o charakterze B-O-B, natomiast 0,7 %at. boru - wiązania B-O-Ti.

Porównanie widm XPS dla regionu O 1s próbek zawierających 0,5 oraz 10% wag. boru zostało przedstawione na Rys. 54.

**Rys. 54** Porównanie regionu O 1s próbek B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej anatazu zawierające 0,5% wag. oraz 10 % wag. boru [103,104]

W przypadku obu próbek, wartość energii wiązania wynosiła 530,1 eV. Jednocześnie na widmie fotokatalizatora zawierającego 10 % wag. boru pojawił się dodatkowy pik o energii wiązania 532,4 eV, który może być przypisany formowaniu się fazy B_2O_3 . W przypadku próbki BE-G(10) istnienie fazy B_2O_3 zostało potwierdzone również techniką XRD (patrz Tab. 20).

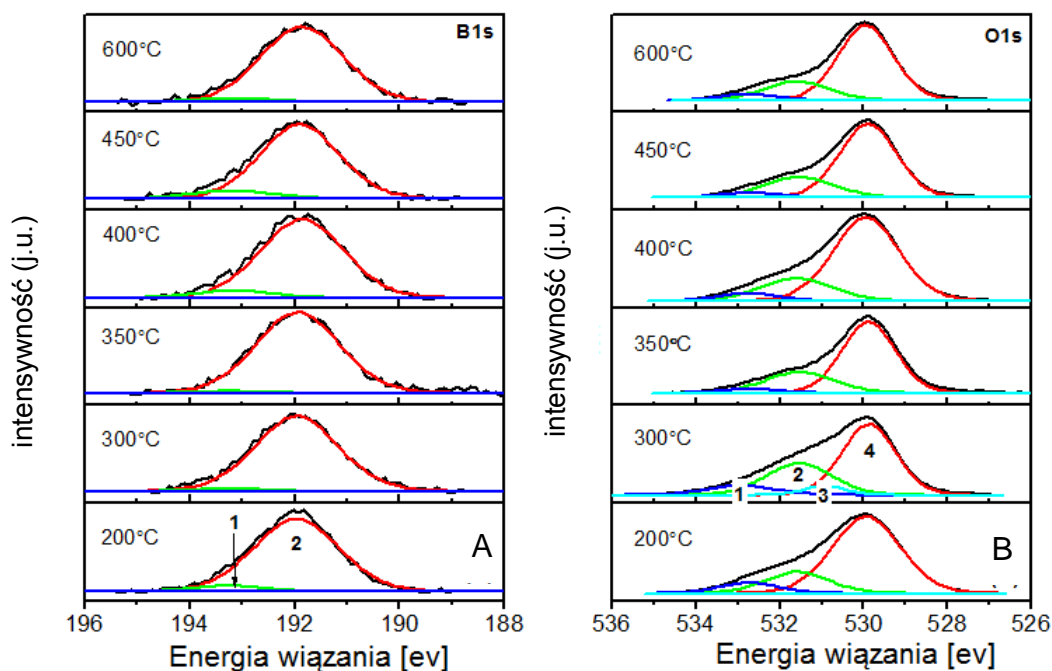
W Tab. 22 przedstawiono skład atomowy fotokatalizatorów typu B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej anatazu estrem trietylowym kwasu borowego (2 % wag. boru) kalcynowanych w zakresie temperatur 200-600°C [104].

Tab. 22 Skład atomowy fotokatalizatorów typu B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej anatazu estrem trietylowym kwasu borowego (2 % wag. boru) kalcynowanych w zakresie temperatur 200-600°C [104]

Nazwa próbki	Skład powierzchniowy wyznaczony za pomocą XPS [at.%]									
	Ti				ΣO (529.9 – 532.7 eV)	C		B		
	Σ Ti	Ti ⁴⁺ 458.6 eV	Ti ³⁺ 456.8 eV	stosunek Ti ⁴⁺ :Ti ³⁺		Σ C (284.3- 288.6 eV)	C-C _{arom.} (~284.3 eV)	Σ B	B-O-B (~191.9 eV)	B-O-Ti (~193.2 eV)
BE-G(2)_200	18,8	18,2	0,6	30	58,0	12,6	11,5	8,0	7,5	0,5
BE-G(2)_300	19,2	18,2	1,0	18	59,0	12,2	10,1	6,8	6,6	0,2
BE-G(2)_350	19,0	17,9	1,0	17	54,1	18,6	15,0	6,5	6,4	0,1
BE-G(2)_400	18,9	17,2	1,7	10	55,9	16,9	14,2	6,6	6,1	0,5
BE-G(2)_450	19,7	18,3	1,4	13	54,8	14,6	12,2	6,6	5,9	0,7
BE-G(2)_600	20,1	18,4	1,8	10	59,1	11,4	9,5	7,6	7,2	0,4

Na podstawie analizy XPS stwierdzono, że widmo regionu Ti 2p składa się z dwóch obszarów o energii wiązania BE = 458,6 eV oraz BE = i 458,6 eV, która związana jest z obecnością odpowiednio TiO₂ oraz Ti₂O₃. Intensywności pików sugerują, że faza Ti⁴⁺ jest fazą dominującą. Wzrost temperatury kalcynacji od 200 do 600°C powoduje natomiast wzrost obecności jonów Ti³⁺. Próbką BE-G(2)_200 zawiera prawie wyłącznie jony Ti⁴⁺ (18,2 % at.) i tylko 0,6 % at. jonów Ti³⁺. W przypadku TiO₂ kalcynowanego w temperaturze od 200 do 600°C, stosunek Ti⁴⁺: Ti³⁺ zmieniał się od 30:1 do 10:1 (patrz Tab. 22). Najniższy stosunek Ti⁴⁺: Ti³⁺ (10:1) obserwowano dla próbki TiO₂ kalcynowanej w temperaturze 400 i 600°C.

Na Rys. 55 przedstawiono widma regionu B 1s oraz O 1s dla fotokatalizatorów typu B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej anatazu estrem trietylowym kwasu borowego (2 % wag. boru), kalcynowanych w zakresie temperatur 200-600°C. Z danych literaturowych wiadomo, że standardowa energia wiązania B 1s w B₂O₃ wynosi 193,0 eV (wiązanie B-O) natomiast w TiB₂ wynosi 197,5 eV (wiązanie Ti-B) [60].



Rys. 55 Widma XPS TiO_2 modyfikowanego estrem trietylowym kwasu borowego (2 % wag. boru) kalcynowanego w zakresie temperatur 200-600°C (A) region B 1s, (B) region O 1s [104]

Zaobserwowany region B 1s składa się z dwóch pików. Pierwszy pik (193,2 eV) odpowiada wiązaniu B-O-Ti, drugi pik natomiast (191,9 eV) – wiązaniu B-O-B. Tak więc, analiza przeprowadzona techniką XPS potwierdziła, że fotokatalizatory otrzymane metodą impregnacji powierzchniowej w połączeniu z obróbką termiczną posiadają wbudowane atomy boru w strukturę TiO_2 . Z doniesień literaturowych wiadomo, że pik O 1s może składać się z 3-5 różnych pików pochodzących od: wiązania Ti-O w strukturze TiO_2 i Ti_2O_3 , grupy hydroksylowej, wiązania C-O, i zaadsorbowanej H_2O [107]. W analizowanych próbkach zaobserwowano cztery charakterystyczne piki dla próbki BE-G(2)_300 i trzy piki dla pozostałych próbek (patrz Rys. 55B). Pierwszy pik o wartości energii wiązania około 532,7 eV jest związane z obecnością tlenu w wiązaniu Ti-O-B, drugi o wartości energii wiązania około 531,7 eV odpowiada związanym z powierzchnią grupom hydroksylowym (wiązanie Ti-OH), a pik o energii wiązania około 529,9 eV (opisany na Rys. 55B numerem 4) pochodzi od tlenu w sieci krystalicznej TiO_2 . Pik 3 na Rys. 55B o energii wiązania 531,1 eV pojawił się tylko w przypadku próbki kalcynowanej temperaturze 300°C [104].

We wszystkich fotokatalizatorach zawierających 2 % wag. boru zaobserwowano charakterystyczny pik C 1s odpowiadający energii wiązania około 289 – 284 eV. W większości przypadków obszar C 1s składa się z trzech pików. Pierwszy z nich (288,9 eV) związany jest z obecnością grup COOH, drugi (286 eV) z obecnością grup C-OH, natomiast trzeci pik (284,6 eV) przypisywany jest wiązaniom aromatycznym typu C-C. Zawartość

węgla w warstwie powierzchniowej zmieniała się w zakresie od 11,4 do 18,6 %at. (patrz Tab. 22).

5.1.4. Powierzchnia właściwa BET fotokatalizatorów B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej

Zmierzone wartości powierzchni właściwej BET dla fotokatalizatorów B-TiO₂ przedstawiono w Tab. 19.

Zmierzona powierzchnia właściwa próbki ST-01 wynosiła 276 m²/g i była niższa niż podawana przez producenta (Ishihara Sangyo Ltd.). Wszystkie próbki przygotowane metodą impregnacji powierzchniowej miały powierzchnię niższą od TiO₂ ST-01 stosowanego jako matryca. Powierzchnia BET dla próbek BE-G(0.5), BE-G(2), BE-G(5) oraz BE-G(10) wynosiła odpowiednio 160, 183, 180 oraz 158 m²/g. Również dla próbki BE-G(2) kalcynowanej w zakresie temperatur 200-600°C powierzchnia właściwa była mniejsza niż TiO₂ ST-01. Dla BE-G(2)₂₀₀, BE-G(2)₃₀₀, BE-G(2)₃₅₀, BE-G(2)₄₀₀, BE-G(2)₄₅₀ oraz BE-G(2)₆₀₀ wynosiła odpowiednio: 180, 113, 159, 192, 183 oraz 58 m²/g. Uzyskane wyniki wskazują na zmniejszenie powierzchni właściwej fotokatalizatorów w wyniku aglomeracji cząstek lub zamykania porów podczas kalcynacji B-TiO₂.

5.1.5. Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej

Aktywność fotokatalizatorów B-TiO₂ została oszacowana poprzez wyznaczenie stopnia degradacji fenolu pod wpływem światła UV oraz Vis. Jako układ referencyjny zastosowano czysty TiO₂ (bez domieszki) otrzymany metodą hydrolizy oraz komercyjne proszki TiO₂: ST 01, P25 oraz A11. Stwierdzono również, że stężenie fenolu pozostaje stałe po 1 h mieszania zawiesiny zawierającej badane fotokatalizatory w warunkach bez dostępu światła.

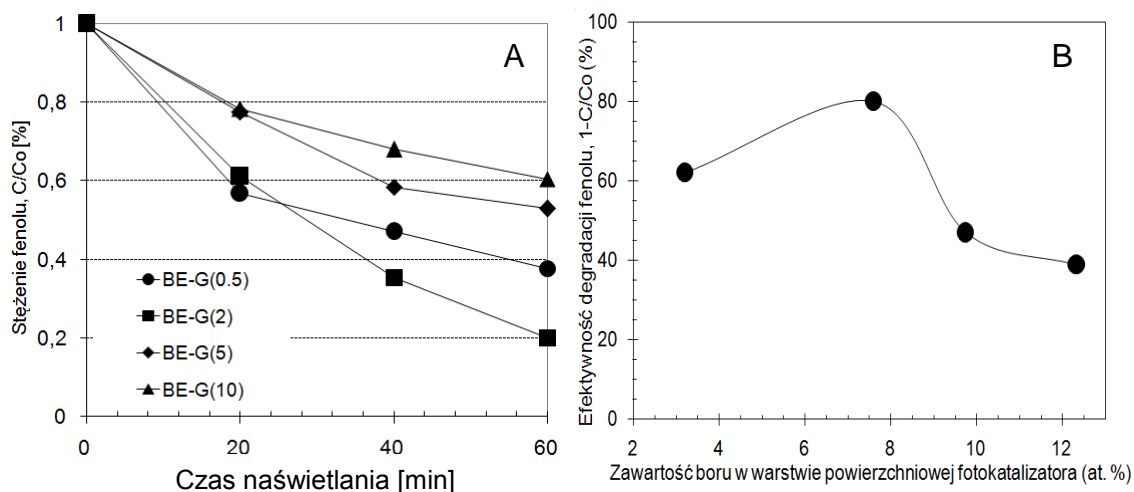
W Tab. 23 przedstawiono efektywność degradacji fenolu pod wpływem światła z zakresu UV oraz Vis po 60 min naświetlania w obecności wybranych fotokatalizatorów typu B-TiO₂. Pod wpływem promieniowania UV, próbki modyfikowane (C₂H₂O)₃B otrzymane metodą impregnacji powierzchniowej miały fotoaktywność podobną do czystego TiO₂-ST-01 (patrz Tab. 23). Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że domieszkowanie estrem trietylowym kwasu borowego nie zwiększa aktywności TiO₂ w reakcji fotoutleniania w świetle UV, powodując jednocześnie wzrost fotoaktywności pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego [103]. Po 60 min. naświetlania ($\lambda > 400$ nm), fenol był degradowany w 62% oraz 46% w obecności BE-G(0.5) oraz BE-G(10) (patrz Tab. 23).

Tab. 23. Charakterystyka fotokatalizatorów typu B-TiO₂

Nazwa próbki	Powierzchnia właściwa BET (m ² /g)	Aktywność w UV ($\lambda < 400\text{nm}$)*, (%)	Aktywność w Vis ($\lambda > 400\text{nm}$)*, (%)
BE-G(0.5)	160	40	45
BE-G(10)	158	46	61
czysty TiO ₂	180	76	21
TiO ₂ ST-01	211	48	27

* Aktywność podana jako efektywność degradacji fenolu po 60 min. naświetlania. Warunki eksperymentu: C₀=0,21 mM; m(TiO₂)=125 mg, T=10°C, Q_{powietrze}=5 dm³/h, $\lambda < 400\text{ nm}$

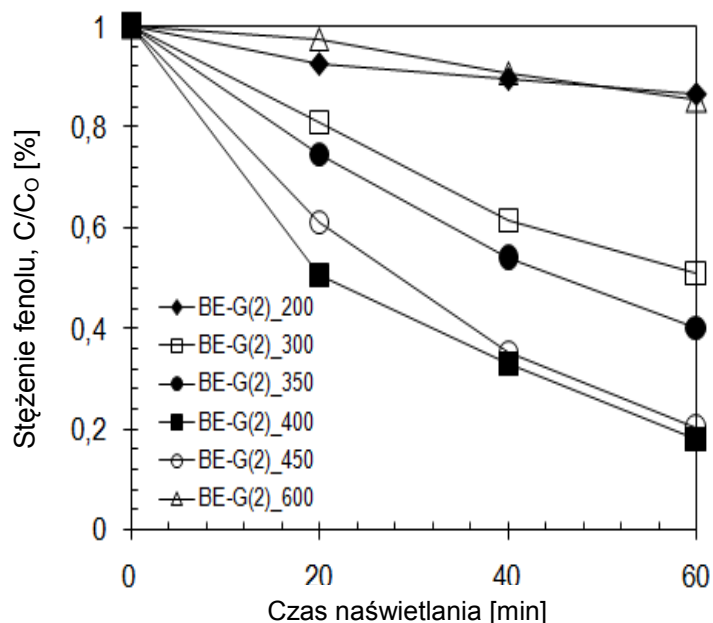
W celu określenia wpływu ilości domieszki na właściwości fotokatalityczne B-TiO₂, wykonano serię fotokatalizatorów zawierających odpowiednio: 0,5; 2; 5 i 10 % wag. boru kalcynowanych w temperaturze 400°C przez 1 h. Na Rys. 56A przedstawiono aktywność fotokatalityczną otrzymanych próbek w funkcji czasu naświetlania, natomiast na Rys. 56B efektywność degradacji fenolu w funkcji zawartości boru w warstwie powierzchniowej fotokatalizatorów wyznaczonej techniką XPS (patrz Tab. 21).



Rys. 56 Zależność efektywności degradacji fenolu w funkcji (A) czasu naświetlania, (B) zawartości boru w warstwie powierzchniowej fotokatalizatora dla fotokatalizatorów modyfikowanych estrem trietylowym kwasu borowego w układzie TiO₂/Vis. Warunki eksperymentu: C₀= 0,21 mM; m(TiO₂)=125 mg; T=10°C; Q_{powietrze}=5 dm³/h; $\lambda > 400\text{ nm}$ [104]

Najwyższą aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji fenolu ($\lambda > 400\text{ nm}$) wykazał fotokatalizator BE-G(2) zawierający 2 % wag. boru. Po 60 min naświetlania stopień degradacji fenolu wyniósł 80%. Nie zaobserwowano wyraźnej korelacji pomiędzy ilością wprowadzonej domieszki, a aktywnością fotokatalityczną, która kształtowała się w szeregu: BE-G(2) > BE-G(0.5) > BE-G(5) > BE-G(10.)

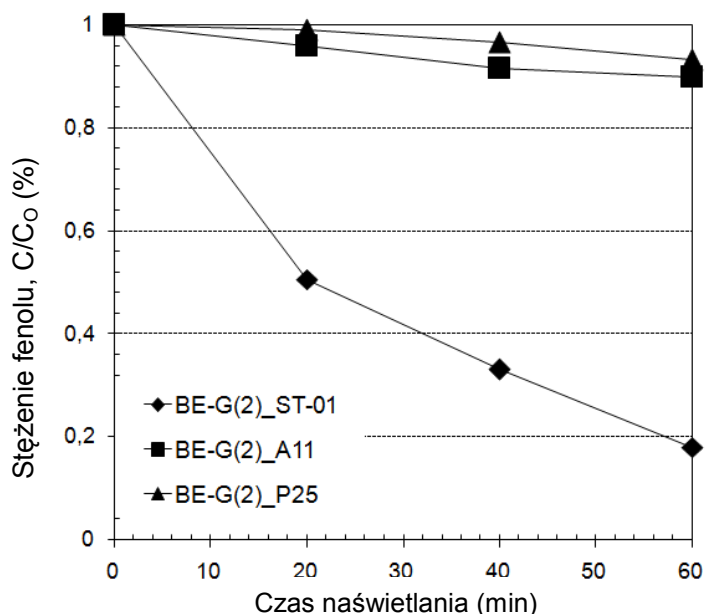
W celu określenia wpływu temperatury kalcynacji na właściwości fotokatalityczne B-TiO₂ próbkę wykazująca najwyższy stopień degradacji fenolu (zawierającą 2 % wag. B) kalcynowano w zakresie temperatur T = 200÷600°C (patrz Rys. 57).



Rys. 57 Zależność efektywności degradacji fenolu w funkcji czasu naświetlania dla fotokatalizatorów modyfikowanych estrem trietylowym kwasu borowego (2 % wag. B) kalcynowanych w temperaturze $T = 200, 300, 350, 400, 450$ oraz 600°C w układzie TiO_2/Vis . Warunki eksperymentu: $C_0 = 0,21 \text{ mM}$; $m(\text{TiO}_2) = 125 \text{ mg}$; $T = 10^{\circ}\text{C}$; $Q_{\text{powietrza}} = 5 \text{ dm}^3/\text{h}$; $\lambda > 400 \text{ nm}$

Fotokatalizatory kalcynowane w temperaturze 200 i 600°C wykazały najniższy stopień degradacji fenolu. Po 60 min naświetlania wynosił on odpowiednio 12 i 15% . Efektywność wzrosła do 49 i 60% w przypadku próbek kalcynowanych w temperaturze 300 i 350°C . Najwyższą aktywność osiągnięto dla próbki BE-G(2)_400 (temperatura kalcynacji $T = 400^{\circ}\text{C}$), która wyniosła 82% .

Efektywność procesu degradacji fenolu fotokatalizatorów zawierających 2% wag. B, przygotowanych na bazie trzech, komercyjnie dostępnych dwutlenków tytany (ST-01, A11 oraz P25) przedstawiono na Rys. 58.



Rys. 58 Wpływ rodzaju matrycy TiO_2 na efektywności degradacji fenolu dla fotokatalizatorów modyfikowanych estrem trietylowym kwasu borowego (2 % wag. B) w układzie TiO_2/Vis . Warunki eksperymentu: $C_0 = 0,21 \text{ mM}$; $m(\text{TiO}_2) = 125 \text{ mg}$; $T = 10^\circ\text{C}$; $Q_{\text{powietrza}} = 5 \text{ dm}^3/\text{h}$; $\lambda > 400 \text{ nm}$

Najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazała próbka przygotowana metodą impregnacji powierzchniowej TiO_2 ST-01 estrem trietylowym kwasu borowego. Po 60 min naświetlania w obecności fotokatalizatorów przygotowanych na bazie ST-01, A11 oraz P25 degradacji uległo odpowiednio 88, 10 i 7% fenolu. Aktywność próbki przygotowanej na bazie TiO_2 ST-01 wynikać może z największej powierzchni właściwej czystego ST-01.

W celu sprawdzenia powtarzalności procedury otrzymywania B- TiO_2 , syntezę próbki BE-G(0.5) oraz BE-G(2) powtórzono trzykrotnie. Wszystkie otrzymane próbki wykazywały podobną fotoaktywność (po 60 min naświetlania fenol ulegał degradacji w granicach od 55 do 61% dla próbki BE-G(0.5) oraz od 80 do 82% dla BE-G(2)). Porównanie składu powierzchniowego oraz aktywności trzech próbek typu BE-G(0.5) oraz BE-G(2) zestawiono w Tab. 24. Otrzymane wyniki pozwalają na opracowanie metodyki otrzymywania fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym.

Tab. 24 Porównanie składu oraz fotoaktywności w świetle widzialnym ($\lambda > 400$ nm) próbek serii BE-G(0.5) oraz BE-G(2)

Nr próbki.	Ilość domieszki (% wag.)	Zawartość wyznaczona za pomocą XPS (% at.)		Efektywność degradacji fenolu w świetle widzialnym* 1-C/C ₀ , (%)
		C	B	
BE-G(0,5)_A	0,5	18,54	3,21	61
BE-G(0,5)_B		12,20	2,83	55
BE-G(0,5)_C		14,12	2,29	57
BE-G(2)_A	2	11,89	7,6	80
BE-G(2)_B		14,43	6,53	80
BE-G(2)_C		16,88	6,64	82

* wartość średnia z dwóch procesów fotodegradacji

Podsumowując, rezultaty otrzymane w wyniku przeprowadzonych prac badawczych potwierdziły teorię Xu i in. [58], że domieszkowanie borem może powodować wzrost absorpcji z zakresu widzialnego i fotoaktywności B-TiO₂ w świetle widzialnym. Tylko fotokatalizatory otrzymane metodą impregnacji powierzchniowej estrem trietylowym kwasu borowego były aktywne w reakcji degradacji fenolu dla $\lambda > 400$ nm. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie kwasu borowego jako prekursora boru nie powoduje wzrostu fotoaktywności w świetle widzialnym. Z danych literaturowych wiadomo, że ester trietylowy kwasu borowego charakteryzuje się wysoką czułością, która pozwala na wykrywanie centrów Lewis'a na powierzchni ciała stałego [108]. Liu i in. za pomocą spektroskopii FTIR badali adsorpcję estru na krzemionce o wysoko rozwiniętej powierzchni [109]. Stwierdzono, że po odgazowywaniu w wysokiej temperaturze grupy hydroksylowe obecne na powierzchni ciała stałego działają jako słabe centra kwasowe adsorbujące cząsteczki estru. Wynik ten wskazuje, że cząsteczki estru trietylowego kwasu borowego mogą wchodzić w bezpośrednią interakcję z izolowanymi grupami hydroksylowymi na powierzchni ciała stałego. Tak więc, w pierwszym etapie preparatyki fotokatalizatorów typu B-TiO₂ ester trietylowy kwasu borowego może być skutecznie adsorbowany na centrach kwasowych Lewis'a, takich jak jony Ti³⁺ lub grupy hydroksylowe na powierzchni TiO₂. W trakcie etapu kalcynacji dochodzi do termicznego rozkładu estru i włączenia atomów boru w strukturę TiO₂. Promień jonowy B³⁺ (2,0 nm) jest mniejszy niż promień jonowy Ti⁴⁺ (6,4 nm), co dodatkowo sprzyja włączeniu atomów boru w strukturę ditlenku tytanu [66].

W przeciwieństwie do danych literaturowych, otrzymane fotokatalizatory nie wykazywały wyższej fotoaktywności pod wpływem promieniowania z zakresu UV w reakcji fotodegradacji fenolu w porównaniu do czystego TiO₂. Przeprowadzone badania techniką XPS oraz XRD dowiodły, że domieszkowanie większą ilością prekursora boru (t.j. 10 % wag.) powoduje powstawanie fazy B₂O₃, która powoduje obniżenie aktywności fotokatalitycznej.

Ponadto dowiedziono, że wprowadzanie związków boru podczas syntezy TiO_2 metodą hydrolizy powoduje hamowanie przemiany TiO_2 z postaci amorficznej do struktury anatazu. Stwierdzono, że za fotoaktywność w świetle widzialnym odpowiedzialny jest bor w postaci Ti-O-B wspomagany obecnością węgla.

Wyniki przeprowadzonych badań fotodegradacji fenolu w obecności zawiesiny zawierającej B- TiO_2 stanowią pierwsze doniesienie na ten temat w literaturze światowej. Po raz pierwszy zostały zaprezentowane na *Second International Conference on Semiconductor Photochemistry* w Aberdeen, UK [110]. Z niewielkim opóźnieniem ukazał się komunikat In'a i in. [111], również potwierdzający aktywność TiO_2 modyfikowanego borem w świetle widzialnym. W późniejszym czasie aktywność B- TiO_2 pod wpływem światła widzialnego została potwierdzona przez inne grupy badawcze [112-115].

5.2. Dytlenek tytanu domieszkowany wolframem

Oznaczenia próbek fotokatalizatorów typu W- TiO_2 oraz W,B- TiO_2 , metodę otrzymywania oraz rodzaj i ilość zastosowanej domieszki zostały przedstawione w Tab. 25.

Tab. 25 Zestawienie symboli próbek oraz warunków otrzymywania fotokatalizatorów typu W- TiO_2 oraz W,B- TiO_2

Nazwa próbki	Metoda syntezy	Temperatura kalcynacji (°C)	Rodzaj prekursora wolframu	Rodzaj prekursora boru	Zawartość wolframu (% wag.)	Zawartość boru (% wag.)
WO(1)-H		400		-	1	-
WO(3)-H	hydroliza	400	$\text{W}(\text{CO})_6$	-	3	-
WO(3)_H_450		450		-	3	-
WO(5)-H		400		-	5	-
W(3)-G	impregnacja powierzchniowa	400	WO_3	-	3	-
W(3)BE(2)-G		400		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$	3	2
WO(0.5)_G		400		-	0,5	-
WO(1)_G	impregnacja powierzchniowa	400	$\text{W}(\text{CO})_6$	-	1	-
WO(2)_G		400		-	2	-
WO(3)_G		400		-	3	-
WO(5)_G		400		-	5	-
WO(1.5)BE(1)-G	impregnacja powierzchniowa	400	$\text{W}(\text{CO})_6$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$	1,5	1
WO(1.5)BE(0.5)G		400			1,5	0,5
WO(3)BE(2)-G		400			3	2
czysty TiO_2	hydroliza	400	-	-	-	-
TiO_2 ST-01	-	-	-	-	-	-

*pierwsza wartość jest wartością podaną przez producenta, natomiast wartość podana w nawiasie jest wartością zmierzoną

Wszystkie otrzymane fotokatalizatory były w postaci beżowego proszku.

5.2.1. Struktura krystaliczna fotokatalizatorów typu W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂

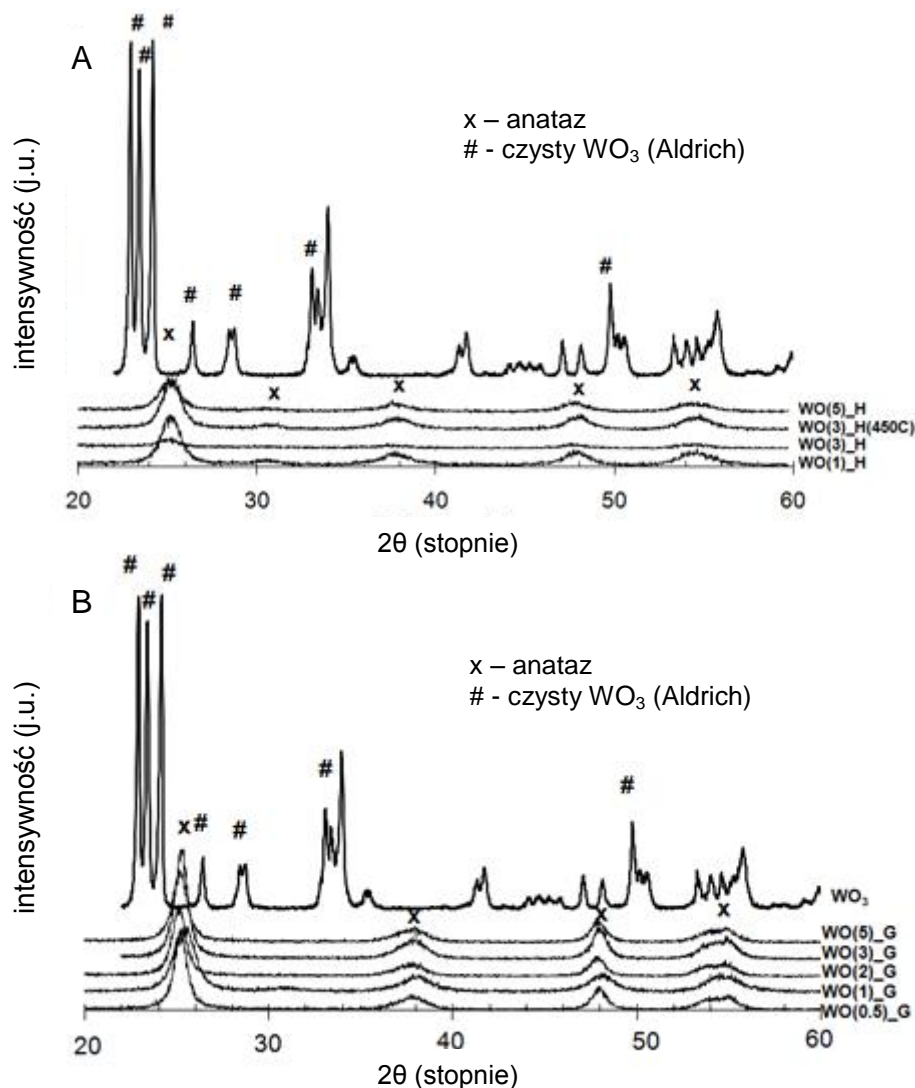
W celu ustalenia struktury krystalicznej otrzymane próbki W-TiO₂ poddano analizie wykorzystując technikę analizy rentgenowskiej. W Tab. 26 przedstawiono dane dotyczące składu fazowego oraz wielkości krystalitów wybranych próbek W-TiO₂ natomiast na Rys. 59 wybrane rentgenogramy fotokatalizatorów modyfikowanych wolframem oraz tlenku wolframu jako próbki referencyjnej.

Tab. 26 Charakterystyka fotokatalizatorów typu W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂

Nazwa próbki	Struktura krystaliczna	Średnia wielkość krystalitów, L (nm)	Powierzchnia właściwa BET (m ² /g)
WO(1)-H		10	179
WO(3)-H	Anataz	10	180
WO(3)_H_450		9	163
WO(5)-H		9	194
W(3)-G	Anataz	17	192
W(3)BE(2)-G		9	232
WO(0.5)_G		10	175
WO(1)_G		10	174
WO(2)_G	Anataz	10	173
WO(3)_G		9	170
WO(5)_G		9	192
WO(1.5)BE(1)-G		11	277
WO(1.5)BE(0.5)G	Anataz	11	218
WO(3)BE(2)-G		10	235
czysty TiO ₂	Anataz	10	180
TiO ₂ ST-01		7	276

Analiza techniką XRD wykazała, że główną fazą krystaliczną występującą we wszystkich próbkach był anataz (patrz Rys. 59). Yang i in. twierdzi, że dodatek wolframu stabilizuje fazę anatazu, a brak istnienia fazy WO₃ na rentgenogramie może sugerować, że wolfram został wbudowany do sieci krystalicznej TiO₂ [71,116]. Song i in. stwierdził, że jon Wⁿ⁺ (4 <n <6) może zastąpić jon Ti⁴⁺ w sieci krystalicznej TiO₂ (ze względu na podobieństwo wielkości promieni jonowych Wⁿ⁺ (0,62 do 0,70 Å) oraz Ti⁴⁺ (0,68 Å) tworząc niestechiometryczną postać stałego roztworu W_xTi_{1-x}O₂ [117]. Również Shifu i in. udowodnili, że dodanie WO₃ do struktury TiO₂ nie wywołuje zmian w składzie fazowym, a brak charakterystycznych pików

odpowiadających WO_3 może wskazywać na fakt, że wolfram jest obecny w postaci wysoko zdyspergowanych klastrów WO_x występujących w postaci amorficznej warstwy na powierzchni TiO_2 lub ilość krystalicznego WO_3 jest zbyt niska aby jego obecność potwierdzić techniką XRD [76].



Rys. 59 Rentgenogramy wybranych próbek typu W- TiO_2 oraz WO_3 (A): próbki otrzymane metodą hydrolyzy modyfikowane $\text{W}(\text{CO})_6$, (B): próbki otrzymane metodą impregnacji powierzchniowej modyfikowane $\text{W}(\text{CO})_6$

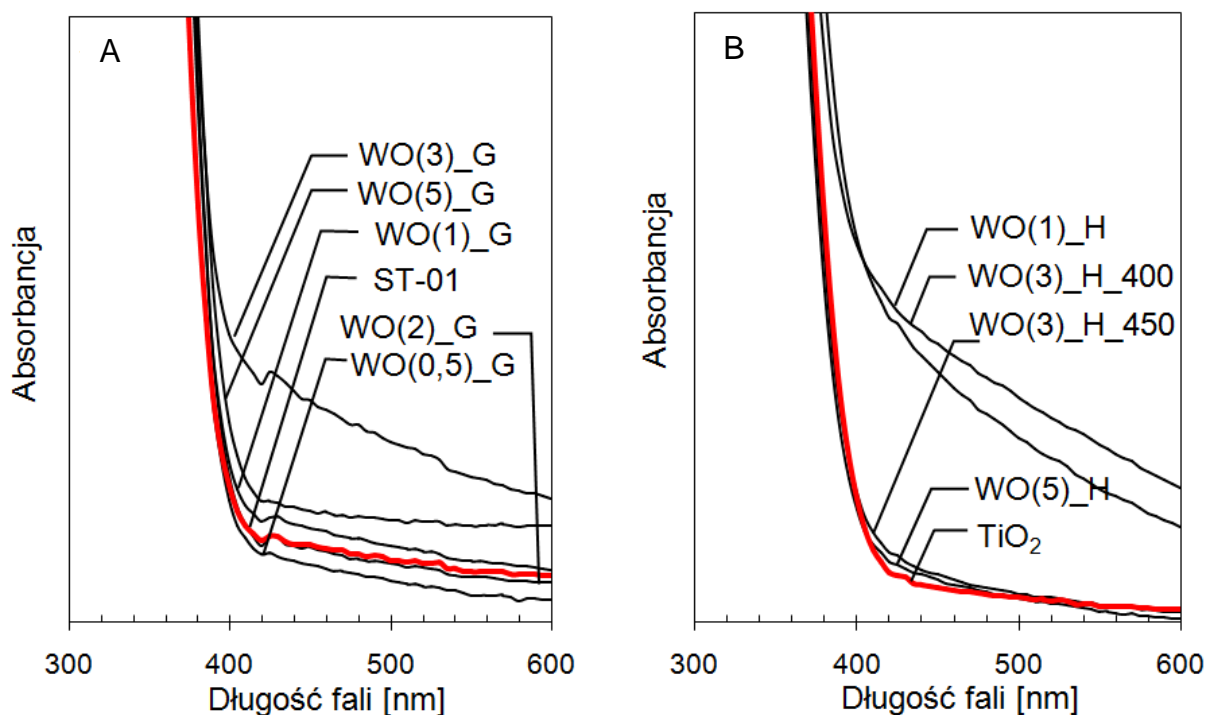
Z danych literaturowych wynika, że faza WO_3 pojawia się w przypadku nanokompozytów WO_3/TiO_2 o wysokiej zawartości wprowadzonej domieszki i zależy jednocześnie od temperatury i czasu kalcynacji. Yang i in. otrzymali fotokatalizatory zawierające 40 % wag. wolframu, kalcynowane w 400°C przez 4 h, 8 h oraz 12 h. W strukturze nanokompozytów oprócz anatazu, pojawiła się faza WO_3 . Wraz ze wzrostem czasu kalcynacji intensywność pików pochodzącego od WO_3 wzrastała [72]. Z kolei Chai i in. wykazali, że krystaliczna faza WO_3 pojawia się przy temperaturze kalcynacji 600°C . Próbkę zawierającą 3 i 5 % mol.

wolframu zawierały w swojej strukturze tylko anataz. Faza WO_3 pojawiła się w próbce 10 %mol. WO_3/TiO_2 [74].

Średnią wielkość krystalitów dla próbek zawierających w swojej strukturze anataz obliczono na podstawie równania Scherrer'a. Dla wszystkich próbek z serii WO-G oraz WO-H średnia wielkość krystalitów zmieniała się w granicach od 9 do 11 nm. Jedynie dla próbki W-G(3) otrzymanej metodą impregnacji powierzchniowej modyfikowanej tlenkiem wolframu, średnia wielkość krystalitów wynosiła 17 nm. Yang i in. zauważyli, że dla próbek kalcynowanych w tej samej temperaturze wielkość krystalitów maleje wraz ze wzrostem ilości wprowadzonej domieszki. Jest to zgodne z otrzymanymi wynikami, gdyż wielkość krystalitów dla próbek z serii WO-H oraz maleje do 9 nm dla próbki zawierającej 5 %wag. wolframu [72]. Z kolei Lorett i in. dowiedli, że niezależnie od rodzaju prekursora, domieszkowanie wolframem powoduje zmniejszenie wielkości krystalitów Ti(W)O_x , od 21 do 15 nm, i znaczny wzrost powierzchni właściwej BET, od 16 do 50 m^2/g [80]. Zawartość wolframu odgrywa istotną rolę w zmianie właściwości fotokatalizatorów przygotowanych z tym samym prekursorem wolframu. Wzrost zawartości W od 1 do 5 %mol. zmniejsza wielkość krystalitów i zwiększa powierzchnię właściwą proszków [80].

5.2.2. Właściwości optyczne fotokatalizatorów typu W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂

Na Rys. 60 przedstawiono widma absorpcji UV-Vis dla fotokatalizatorów typu W-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej (patrz Rys. 60A) oraz metodą hydrolizy TIP (patrz Rys. 60B) z zastosowaniem heksakarbonylku wolframu jako prekursora domieszki.



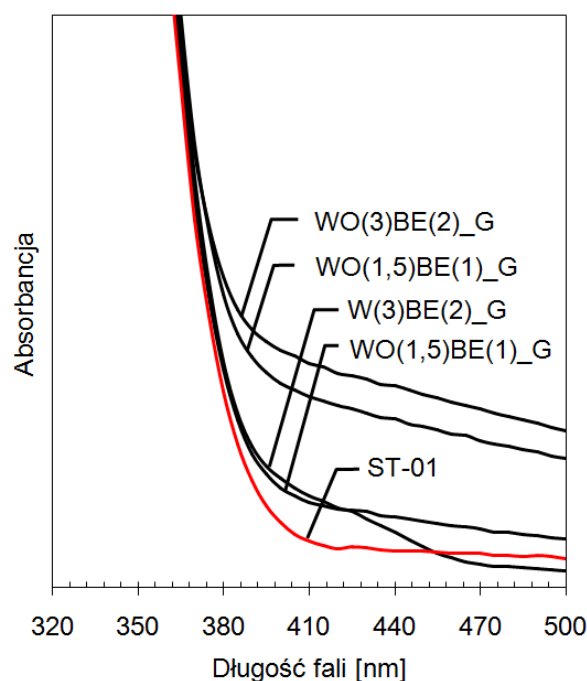
Rys. 60 Widma absorpcji UV-Vis W-TiO₂ (A): otrzymywanego poprzez impregnację powierzchniową anatazu heksakarbonylkiem wolframu (B): otrzymywanego poprzez hydrolizę TIP w obecności heksakarbonylku wolframu (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO₄)

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że fotokatalizatory typu W-TiO₂ wykazują absorpcję w zakresie światła widzialnego. Silniejsza absorbancja w rejonie 400 - 700 nm związana jest najprawdopodobniej z obecnością tlenków wolframu w próbkach. Spośród fotokatalizatorów otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej najsilniejszą absorbancję z zakresu światła widzialnego zaobserwowano dla próbki WO(3)_G. Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy właściwościami absorpcyjnymi próbek a ilością wprowadzonego wolframu. Właściwości absorpcyjne zmieniały się w szeregu: WO(0,5)_G < WO(2)_G < WO(1)_G > WO(5)_G > WO(3)_G.

W przypadku fotokatalizatorów otrzymanych metodą hydrolizy najsilniejszą absorbancję z zakresu światła widzialnego wykazywała próbka przygotowana poprzez wprowadzenie 3 % wag. wolframu (WO(3)_H_400) kalcynowana w 400⁰C. Próbki WO(1)_H (1 % wag. wolframu) oraz WO(5)_H (5 % wag. wolframu) wykazały zbliżoną absorpcję w zakresie światła widzialnego do czystego TiO₂. Uzyskane wyniki są zgodne z rezultatami uzyskanymi przez Shen'a i in. [118]. Przygotowali oni serię fotokatalizatorów domieszkowanych wolframem zawierających 0,5; 1; 3; 5; i 10 % wag. wolframu. Jako prekursor domieszki zastosowano Na₂WO₄. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem wprowadzonej domieszki malały właściwości absorpcyjne fotokatalizatorów.

W celu sprawdzenie wpływu temperatury kalcynacji na właściwości powierzchniowe próbkę WO(3)_H kalcynowano również w temperaturze 450°C (patrz Rys. 60B). Stwierdzono, że wzrost temperatury kalcynacji o 50°C spowodował obniżenie absorbancji w zakresie światła widzialnego. Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi przez innych autorów [83-85]. Zaobserwowano, że właściwości optyczne nanokompozytów TiO₂/WO₃ zależą od metody syntezy fotokatalizatora, typu prekursorów stosowanych podczas syntezy oraz od temperatury kalcynacji próbek.

Na Rys. 61 przedstawiono widma absorpcji UV-Vis dla fotokatalizatorów typu W,B-TiO₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej.



Rys. 61 Widma absorpcji UV-Vis W,B-TiO₂ otrzymywanego poprzez impregnację powierzchniową anatazu ze związkami boru i wolframu (prekursory wolframu: tlenek wolframu oraz heksakarbonylek wolframu, prekursor boru: ester trietylowy kwasu borowego) (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO₄)

Wszystkie próbki wykazały silniejszą absorbancję w zakresie światła widzialnego niż czysty TiO₂ ST-01. Spośród fotokatalizatorów otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej współdomieszkowanych wolframem i borem najsilniejszą absorbancję w zakresie światła widzialnego zaobserwowano dla próbki WO(3)BE(2)_G (zawierającą 3 % wag. wolframu i 2 % wag. boru). Również Kubacka i in. [86,87] zaobserwowali, że współdomieszkowane wolframem i azotem powoduje przesunięcie absorpcji w kierunku fal o wyższej długości. Absorbancja wzrastała wraz ze wzrostem ilości wprowadzonych domieszek [86,87].

5.2.3. Skład powierzchniowy fotokatalizatorów typu W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂

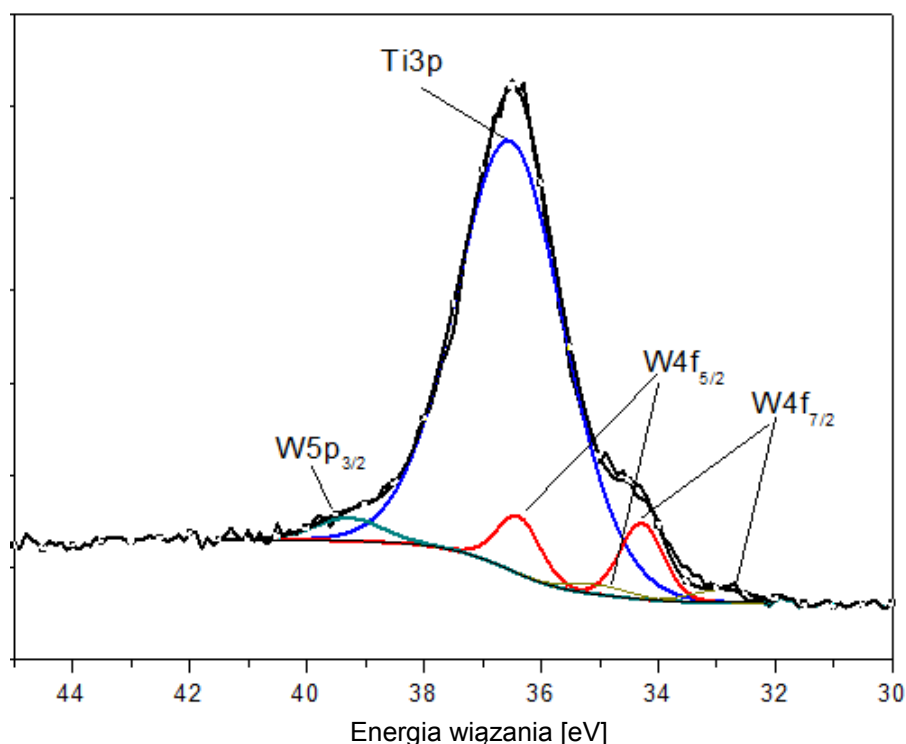
Analiza powierzchniowa próbek została wykonana za pomocą spektroskopii fotoelektronów. Zawartość wolframu, węgla oraz boru wyznaczone za pomocą analizy XPS przedstawiono w Tab. 27.

Tab. 27 Skład atomowy fotokatalizatorów typu W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂

Nazwa próbki	Skład powierzchniowy wyznaczony za pomocą XPS [%at.]							
	Σ Ti	Ti		stosunek Ti ⁴⁺ :Ti ³⁺	Σ O (529,8 – 532,6 eV)	Σ C (284,8- 288,6 eV)	Σ W	Σ B
		Ti ⁴⁺ 458,6 eV	Ti ³⁺ 456,8 eV					
W(3)_G	23,6	23,3	0,3	77,7	58,5	16,9	0,35	0
W(3)BE(2)_G	12,5	12,5	0	-	61,1	11,9	0,1	13,1
WO(3)_G	23,8	23,5	0,3	78,3	58,4	17,0	0,15	0
WO(1.5)BE(1)_G	23,1	22,8	0,3	76	62,4	10,9	0,03	3,2
WO(1.5)BE(0.5)_G	19,3	19,1	0,2	95,5	57,3	20,1	0,03	2,6
WO(1)_H	24,7	24,3	0,3	81	61,8	13,5	0,05	0
WO(3)_H	21,8	21,4	0,4	53,5	60,1	18,1	0,01	0
WO(5)_H	23,2	22,9	0,3	76,3	62,1	14,4	0,03	0

We wszystkich fotokatalizatorach zaobserwowano charakterystyczny pik Ti 2p składający się z dwóch pików świadczących o obecności tytanu w formie TiO₂ oraz Ti₂O₃. Pierwszy z nich odpowiadający energii wiązania BE = 458,6 eV związany jest z obecnością jonów Ti⁴⁺, drugi (BE = 456,8 eV) przypisywany jest jonom Ti³⁺. Na podstawie intensywności pików stwierdzono, że dominującą fazą jest forma Ti⁴⁺. Najwyższą zawartość jonów Ti w formie zredukowanej (Ti³⁺) zaobserwowano dla próbki WO(3)_H. Elektron z pasma przewodzenia TiO₂ zostaje przeniesiony do położonego niżej pasma przewodzenia WO₃ powodując redukcję jonów W⁶⁺ do jonów W⁵⁺ przy jednoczesnym utlenieniu jonów Ti³⁺ do jonów Ti⁴⁺ [117].

Na Rys. 62 przedstawiono widmo XPS obszaru W 4f dla próbki W(3)_G otrzymanej metodą impregnacji powierzchniowej anatazu tlenkiem wolframu. Próbkę wyselekcjonowano ze względu na najwyższą zawartość wolframu w warstwie powierzchniowej, umożliwiającą określenie charakteru chemicznego wolframu w próbce. Ponadto analiza ilościowa zawartości wolframu w większości próbek była niemożliwa ze względu na nakładanie się pików Ti 3p oraz W 4f.



Rys. 62 Widmo XPS regionu W 4f próbki W(3)_G otrzymanej metodą impregnacji powierzchniowej anatazu tlenkiem wolframu

Z danych literaturowych wiadomo, że energia wiązania dla metalicznego wolframu wynosi ok. 31,0 eV, natomiast dla tlenku wolframu WO_2 – 32,9 eV [119,120]. Zhang i in. dla zorientowanych nanodrutów WO_2 otrzymali dublet o wartości energii wiązania 35,71 oraz 37,83 eV charakterystyczny dla indywiduów wolframu W $4f_{7/2}$ oraz W $4f_{5/2}$ W^{6+} , oraz dublet o wartości energii wiązania 34,82 oraz 37,45 eV charakterystyczny dla indywiduów wolframu W $4f_{7/2}$ oraz W $4f_{5/2}$ W^{5+} [121]. Na podstawie danych eksperymentalnych można stwierdzić, że w przypadku próbki W(3)_G, wolfram występuje na dwóch stopniach utlenienia: W^{5+} (BE = 33,4 eV) oraz W^{6+} (BE = 34,8 eV), patrz Rys. 62, Tab. 28.

Tab. 28 Skład atomowy fotokatalizatora W(3)_G otrzymanego metodą impregnacji powierzchniowej anatazu za pomocą tlenku wolframu

Nazwa próbki	Skład powierzchniowy wyznaczony za pomocą XPS [%at.]									
	Ti				ΣO (529,8 – 532,6 V)	C			W	
	ΣTi	Ti^{4+} 458,6 eV	Ti^{3+} 456,8 eV	stosunek $\text{Ti}^{4+}:\text{Ti}^{3+}$		ΣC (284,3-288,6 eV)	C-C _{arom.} (~284,7 eV)	ΣW	W^{6+} (~35,8 eV)	W^{5+} (~34,5 eV)
W(3)_G	23,6	23,3	0,3	77,7	58,5	16,9	9,7	0,27	0,22	0,5

Dla próbki W(3)_G dla regionu O 1s zaobserwowano trzy różne wartości energii wiązań: pierwsza związana z obecnością tlenu w sieci krystalicznej anatazu (ok. 529,8 eV), druga związana z obecnością tlenu w wiązaniu Ti-O na powierzchni ditlenku tytanu (531,2 eV) i

trzecia (ok. 532,6 eV) związana z obecnością grup hydroksylowych na powierzchni TiO_2 . Również Shifu i in. otrzymali zbliżone wartości energii wiązań dla wymienionych wyżej indywiduów: BE = 529,30 eV dla jonów tlenu, BE = 531,40 eV dla grup $-\text{OH}$ oraz BE = 532,90 eV dla tlenu związanego w postaci H_2O [76]. Analiza XPS potwierdziła również obecność węgla oraz umożliwiła identyfikację chemicznego charakteru węgla w strefie przypowierzchniowej. Widoczne sygnały przypisano obecności: C- C_{arom} (BE = 284,7 eV), C-OH (BE = 286,5 eV) oraz C=O (BE = 288,6 eV).

5.2.4. Powierzchnia właściwa BET fotokatalizatorów typu W- TiO_2 oraz W,B- TiO_2

Zmierzone wartości powierzchni właściwej BET dla fotokatalizatorów B- TiO_2 przedstawiono w Tab. 26.

Powierzchnia właściwa fotokatalizatorów serii WO-H, otrzymanych poprzez hydrolizę TIP w obecności heksakarbonylku wolframu i kalcynowanych w temperaturze 400°C, wzrastała od 179 do 194 m^2/g wraz ze wzrostem ilości dodawanego $\text{W}(\text{CO})_6$ (od 1 do 5 % wag.). Niższą powierzchnią właściwą (163 m^2/g) charakteryzowała się próbka o zawartości wolframu 3 % wag., kalcynowana w temperaturze 450°C. Powierzchnia właściwa próbki WO(3)_H_450 była niższa niż powierzchnia czystego TiO_2 otrzymanego metodą hydrolizy TIP i kalcynowanego w 400°C (180 m^2/g).

Jak już wcześniej wspomniano zmierzona powierzchnia właściwa próbki ST-01 wynosiła 276 m^2/g i była niższa niż podawana przez producenta (Ishihara Sangyo Ltd.). Próbki przygotowane metodą impregnacji powierzchniowej anatazu za pomocą $\text{W}(\text{CO})_6$ w ilości od 0,5 do 2 % wag. miały powierzchnię niższą od powierzchni TiO_2 ST-01 stosowanego jako matryca. Powierzchnia BET dla próbek WO(0.5)_G, WO(1)_G, WO(2)_G, WO(2)_G oraz WO(5)_G wynosiła odpowiednio 175, 174, 173, 170 oraz 192 m^2/g . Mniejsza powierzchnia właściwa próbek W- TiO_2 w stosunku do czystego TiO_2 ST-01 wynikała z obecności etapu obróbki termicznej w procedurze preparatyki fotokatalizatorów.

Dla fotokatalizatorów współdomieszkowanych wolframem i borem otrzymanych poprzez impregnację powierzchniową anatazu prekursorami wolframu i boru wielkość powierzchni właściwej wahała się w granicach 218 do 277 m^2/g . Najwyższą powierzchnią właściwą posiadała próbka WO(1.5)BE(1)_G (1,5 % wag. wolframu oraz 1 % wag. boru) i wynosiła 277 m^2/g . W przypadku fotokatalizatorów typu B- TiO_2 (patrz rozdział 5.1.4) otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej w obecności estru trietylowego kwasu borowego powierzchnia właściwa wahała się w granicach 158 do 183 m^2/g i była niższa w stosunku do fotokatalizatorów współdomieszkowanych wolframem i borem.

Lorett i in. wykazali, że niezależnie od rodzaju stosowanego prekursora wolframu, następuje zmniejszenie wielkości krystalitów, od 21 do 15 nm, i zwiększenie powierzchni właściwej od 16 do 50 m²/g. Zawartości wolframu odgrywa istotny wpływ na wielkość krystalitów i powierzchni BET. Wraz ze wzrostem zawartości wolframu od 1 do 5 % mol. następuje zmniejszenie wielkości krystalitów i wzrost powierzchni właściwej [80].

5.2.5. Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów typu W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂

Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂ została oszacowana poprzez wyznaczenie stopnia degradacji fenolu pod wpływem światła z zakresu widzialnego. Jako układ referencyjny zastosowano czysty TiO₂ (bez domieszki) otrzymany metodą hydrolizy oraz komercyjny proszek TiO₂ ST 01. Stwierdzono również, że stężenie fenolu pozostaje stałe po 30 min mieszania zawiesiny zawierającej badane fotokatalizatory w warunkach bez dostępu światła.

Efektywność degradacji fenolu pod wpływem światła widzialnego po 60 min naświetlania w obecności fotokatalizatorów typu W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂ przedstawiono w Tab. 29 jako szybkość degradacji fenolu wyrażoną w $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ oraz jako stopień degradacji fenolu wyrażony w % (patrz Rys. 63).

Tab. 29 Aktywność w świetle widzialnym ($\lambda > 400$ nm) fotokatalizatorów typu W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂

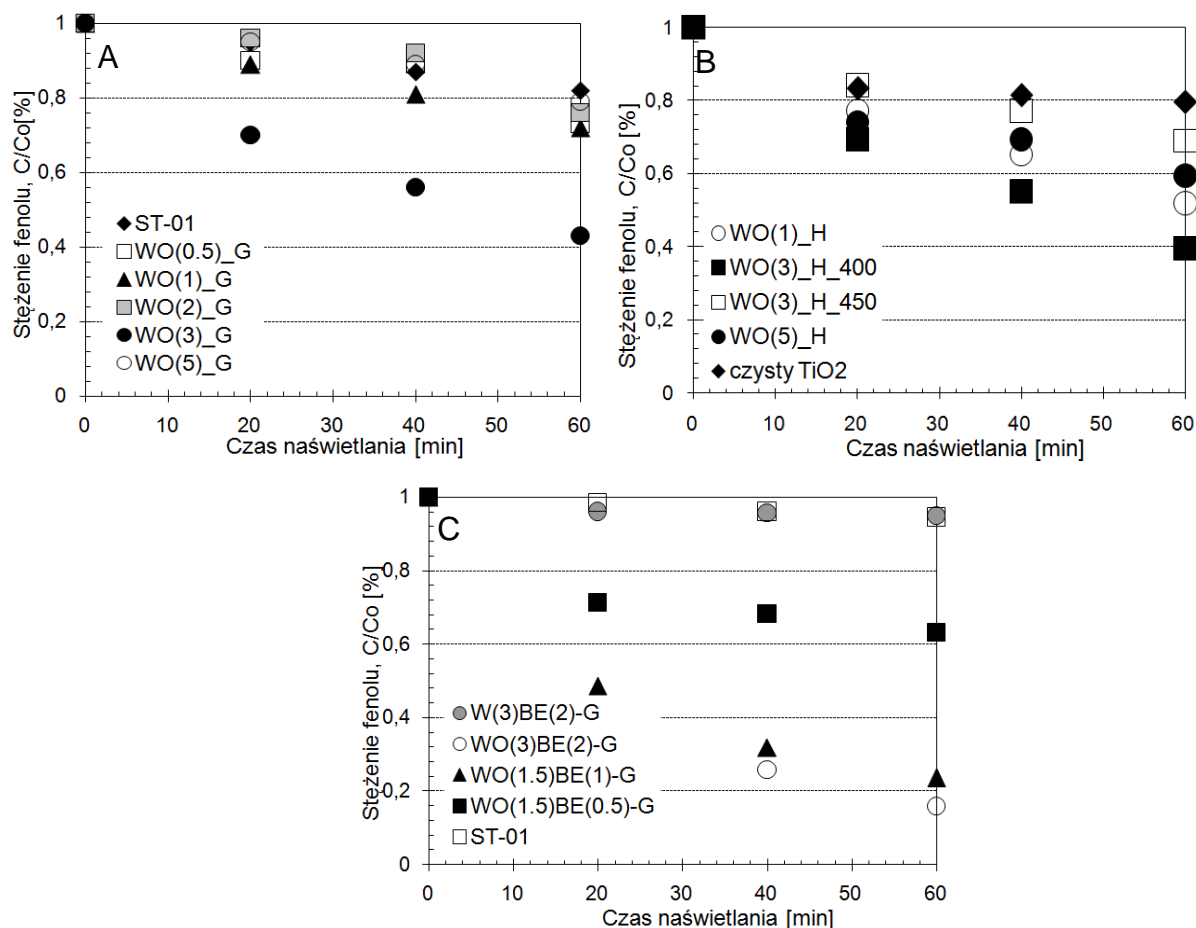
Nazwa próbki	Metoda syntezy	Rodzaj prekursora wolframu	Rodzaj prekursora boru	Zawartość wolframu (% wag.)	Zawartość boru (% wag.)	Szybkość degradacji fenolu pod wpływem światła widzialnego ($\lambda > 400$ nm) ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$)
WO(1)_H			-	1	-	1,67
WO(3)_H	hydroliza	W(CO) ₆	-	3	-	2,13
WO(3)_H_450			-	3	-	1,06
WO(5)-H			-	5	-	1,47
W(3)_G	impregnacja powierzchniowa	WO ₃	-	3	-	0,23
W(3)BE(2)_G			(C ₂ H ₅ O) ₃ B	3	2	0,18
WO(0.5)_G			-	0.5	-	1,01
WO(1)_G	impregnacja powierzchniowa	W(CO) ₆	-	1	-	0,92
WO(2)_G			-	2	-	0,95
WO(3)_G			-	3	-	1,93
WO(5)_G			-	5	-	0,75
WO(1.5)BE(1)_G	impregnacja powierzchniowa	W(CO) ₆	(C ₂ H ₅ O) ₃ B	1.5	1	1,26
WO(1.5)BE(0.5)_G				1.5	0.5	1,47
WO(3)BE(2)_G				3	2	3,03
czysty TiO ₂	hydroliza	-	-	-	-	0,65
TiO ₂ ST-01	-	-	-	-	-	0,25

Wszystkie fotokatalizatory otrzymane zarówno metodą hydrolizy jak i metodą impregnacji powierzchniowej wykazały wyższą fotoaktywność w zakresie światła widzialnego w stosunku do czystego TiO_2 .

Na podstawie badań wpływu ilości wprowadzonej domieszki na aktywność fotokatalityczną, stwierdzono, że istnieje pewna optymalna ilość domieszki odpowiadająca za wzrost aktywności w zakresie światła widzialnego.

Spośród fotokatalizatorów przygotowanych metodą impregnacji powierzchniowej najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazała próbka $\text{WO}(3)_G$ zawierająca 3 % wag. wolframu, domieszkowana heksakarbonylkiem wolframu. Po 60 min naświetlania roztworu fenolu ($C_o = 0,21 \text{ mM}$) efektywność degradacji fenolu wyniosła 57% ($1,93 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$). Również spośród fotokatalizatorów otrzymanych metodą hydrolizy najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazała próbka zawierająca 3 % wag. wolframu – $\text{WO}(3)_H_{400}$. Po 60 min naświetlania roztworu fenolu ($C_o = 0,21 \text{ mM}$) stopień degradacji fenolu wyniósł 60% ($2,13 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$). Dane doświadczalne wyraźnie wskazują na korelację pomiędzy absorbcją w zakresie światła widzialnego i fotoaktywnością otrzymanych fotokatalizatorów. Próbki wykazujące wyższą absorbcję światła z zakresu widzialnego wykazały też wyższą fotoaktywność.

Otrzymane wyniki w procesie fotodegradacji fenolu są zgodne z kilkoma doniesieniami literaturowymi, w których optymalną ilością prekursora wolframu powodującą wzrost aktywności fotokatalitycznej w zakresie światła widzialnego jest 3 % wag. wolframu. Cui otrzymał serię fotokatalizatorów domieszkowanych wolframianem amonu zawierających od 1 do 10 % wag. wolframu [122]. Najwyższą aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji oranżu metylowego ($C_o = 20 \text{ mg/l}$) wykazała próbka zawierająca 3 % wag. wolframu. Po 7 h naświetlania lampą rtęciową o mocy 250 W degradacji uległo 82,3% oranżu metylowego [122]. Również Li i in. otrzymali serię fotokatalizatorów typu W-TiO_2 zawierających od 1,5 do 10 % wag. wolframu, których aktywność została wyznaczona w procesie degradacji błękitu metylenowego ($C_o = 12,5 \text{ mg/l}$). Po 40 min naświetlania promieniowaniem z zakresu światła widzialnego lampą rtęciową o mocy 110 W degradacji uległo 83% błękitu metylenowego [84].



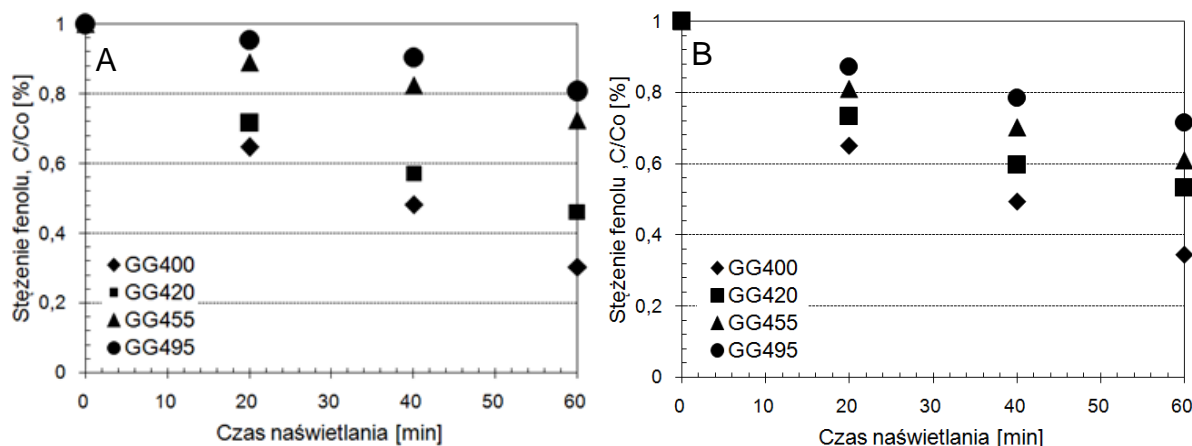
Rys. 63 Efektywność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego (warunki eksperymentu: $C_0=0,21$ mM; $m(\text{TiO}_2)=125$ mg, $T=10^\circ\text{C}$, $Q_{\text{powietrze}}=5$ dm³/h, $\lambda>400$ nm) (A) W-TiO₂ otrzymywany poprzez impregnację powierzchniową anatazu z heksakarbonylkiem wolframu, (B) W-TiO₂ otrzymany metodą hydrolizy TIP z heksakarbonylkiem wolframu, (C) W,B-TiO₂ otrzymywany poprzez impregnację powierzchniową anatazu z heksakarbonylkiem wolframu oraz estrem trietylowym kwasu borowego

W przypadku próbki przygotowanej metodą hydrolizy TIP w obecności $\text{W}(\text{CO})_6$, stwierdzono, że wzrost temperatury kalcynacji podczas otrzymywania fotokatalizatorów, z 400 do 450°C, powodował obniżenie aktywności fotokatalitycznej pod wpływem światła z zakresu widzialnego (patrz Rys. 63B). Efektywność degradacji fenolu wynosiła odpowiednio 60 i 30% dla próbek WO(3)_H oraz WO(3)_H_450.

Na Rys. 63C przedstawiono aktywność fotokatalityczną próbek współdomieszkowanych wolframem i borem. Najwyższą aktywność wykazała próbka WO(3)BE(2)_G zawierająca 3 % wag. wolframu i 2 % wag. boru przygotowana metodą impregnacji powierzchniowej. Po 60 min naświetlania roztworu fenolu ($C_0 = 0,21$ mM) stopień degradacji fenolu wyniósł stopień degradacji fenolu wyniósł 84% ($3,03 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$).

W celu określenia wpływu długości fali na efektywność działania domieszkowanego TiO₂, zbadano efektywność usuwania fenolu w trakcie naświetlania zawiesiny w obecności

fotokatalizatorów o najwyższej aktywności (WO(3)_G oraz WO(3)_H) za pomocą światła o długościach fali: >400, 420, 455 lub 495 nm (patrz Rys. 64).



Rys. 64 Efektywność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego (warunki eksperymentu: $C_o=0,21$ mM; $m(\text{TiO}_2)=125$ mg, $T=10^\circ\text{C}$, $Q_{\text{powietrze}}=5$ dm³/h, $\lambda>400, 420, 455, 495$ nm) (A) W-TiO₂ otrzymany metodą hydrolizy TIP z heksakarbonylkiem wolframu, (B), W-TiO₂ otrzymywany poprzez impregnację powierzchniową anatazu z heksakarbonylkiem wolframu

Zgodnie z przypuszczeniami wykazano, że wzrost długości fali światła padającego na mieszaninę reakcyjną powodował spadek efektywności degradacji fenolu. Około 57% oraz 60% fenolu uległo degradacji w zawiesinie fotokatalizatora WO(3)_G oraz WO(3)_H_400 naświetlanej przez 60 min światłem o długości fal $\lambda>400$ nm. Zastosowanie promieniowania o długości fal powyżej 495 nm, prowadziło odpowiednio do usuwania 29 i 20% fenolu. Mimo spadku aktywności fotokatalitycznej próbek W-TiO₂ przy zastosowaniu światła o wyższej długości fal, skuteczność procesu oczyszczania wody w układzie W-TiO₂/Vis ($\lambda > 495$ nm) była nadal wyższa od efektywności degradacji w układzie: niedomieszkowany TiO₂/Vis ($\lambda > 400$ nm), która wynosiła ok. 18% (patrz Rys. 64A i 64B).

5.2.6. Identyfikacja produktów degradacji fenolu

Celem lepszego zrozumienia mechanizmu degradacji fenolu w układzie W-TiO₂/Vis, podjęto próbę identyfikacji produktów pośrednich powstających podczas utleniania fenolu. Roztwór fenolu naświetlano promieniowaniem z zakresu światła widzialnego ($\lambda>400$ nm) w obecności dwóch fotokatalizatorów wykazujących najwyższą aktywność tj. w obecności próbki WO(3)_H oraz WO(3)BE(2)_G. Jako układ referencyjny zastosowano P-25/UV-Vis.

Zestawienie związków chemicznych wykrytych w mieszaninie reakcyjnej fenolu i TiO₂ P-25 naświetlanej za pomocą światła UV-Vis przedstawiono w Tab. 30. Naświetlana mieszanina reakcyjna zawierała hydroksypochodną fenolu tj. pirokatechinę oraz produkty

powstające w wyniku rozerwania pierścienia takie jak: nienasycone kwasy: mukonowy i maleinowy oraz aldehyd mukonowy. Takie same rezultaty uzyskali Górski i in. [2009].

Tab. 30 Zestawienie produktów pośrednich powstających w procesie utleniania fenolu podczas naświetlania światłem UV-Vis w obecności fotokatalizatora TiO₂-P25. Warunki prowadzenia procesu: C_{o/fenol}=1,06 mM; m (TiO₂)=150 mg; T=10°C; Q_{powietrze}=5 l/h; t_{naświetlania}=360 min

L.P.	Masa cząsteczkowa (g/mol)	Czas retencji (min)	Struktura cząsteczki	Nazwa związku
1	110	7,7		1,2-dihydroksybenzen (pirokatechina)
2	116	2,0		kwasy cis-butenodiowy (kwasy maleinowy)
3	125	11,4		aldehyd mukonowy
4	141	2,8		kwasy mukonowy

W Tab. 31 przedstawiono zestawienie zidentyfikowanych produktów pośrednich degradacji fenolu, które zidentyfikowano w zawieszynie wybranych fotokatalizatorów: WO(3)_H oraz WO(3)BE(2)_G naświetlanej za pomocą światła widzialnego. W przypadku fotokatalizatora WO(3)_H produktami pośrednimi degradacji fenolu była tylko pirokatechina i aldehyd mukonowy, natomiast w przypadku fotokatalizatora WO(3)BE(2)_G próbka zawierała pirokatechinę, kwasy mukonowy, kwas maleinowy oraz aldehyd mukonowy. W mieszaninie reakcyjnej nie wykryto natomiast hydrochinonu powstałego w naświetlanej zawieszynie komercyjnego katalizatora TiO₂ P25.

Również Górski i in. podjęli próbę identyfikacji produktów pośrednich powstających podczas utleniania fenolu w obecności ditlenku tytanu domieszkowanego acetamidem [123]. W zawieszynie fotokatalizatora zawierającego 1 % wag. azotu kalcynowanego w temperaturze 450°C zidentyfikowano: aldehyd p-hydroksybenzylowy, kwas p-hydroksybenzylowy, kwas szczawiowy oraz niewielkie ilości aldehydu mukonowego, kwasu mukonowego, kwasu maleinowego lub fumarowego (kwasy cis lub trans-butenodiowy). W mieszaninie reakcyjnej

nie wykryto natomiast żadnego z dwuhydroksybenzenów powstałych w naświetlanej zawieszynie komercyjnego katalizatora P25 [123].

Tab. 31 Zestawienie produktów pośrednich powstających w procesie utleniania fenolu podczas naświetlania światłem Vis w obecności fotokatalizatorów WO(3)_H oraz WO(3)BE(2)_G. Warunki prowadzenia procesu: $C_{o/phenol}=1,06$ mM; $m(TiO_2)=150$ mg; $T=10^\circ C$; $Q_{powietrze}=5$ l/h; $\lambda > 400$ nm; $t=360$ min

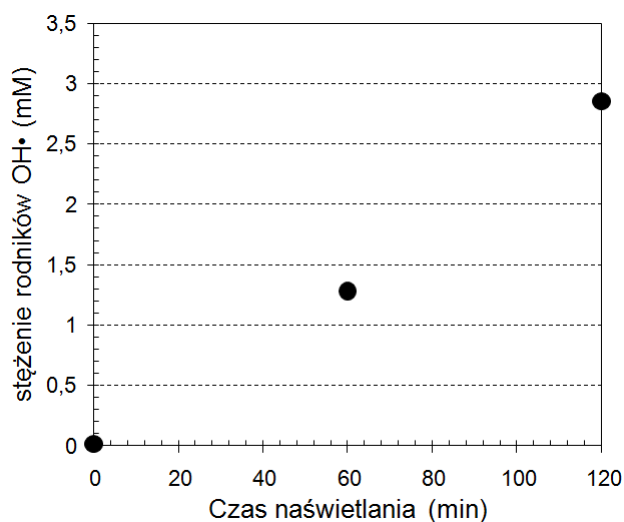
Nazwa próbki	Masa cząsteczkowa (g/mol)	Czas retencji (min)	Struktura cząsteczki	Nazwa związku
WO(3)_H	110	7,7		1,2-dihydroksybenzen (pirokatechina)
	125	11,4		aldehyd mukonowy
WO(3)BE(2)_G	11	7,7		1,2-dihydroksybenzen (pirokatechina)
	116	2,0		kwaskis-butenodiowy (kwaskis maleinowy)
	141	2,9		kwaskis mukonowy
	125	11,4		aldehyd mukonowy

5.2.7. Badanie ilości generowanych rodników hydroksylowych

Substancje organiczne naświetlane w obecności modyfikowanego ditlenku tytanu światłem z zakresu widzialnego mogą reagować z rodnikami hydroksylowymi lub w bezpośredniej reakcji z dziurami. Celem lepszego zrozumienia mechanizmu utleniania fenolu podjęto próbę oznaczania rodników OH^\bullet generowanych w procesie naświetlania metanolu. Zmiany stężenia powstającego formaldehydu w zawieszynie TiO_2 P-25/UV-Vis w funkcji czasu naświetlania przedstawiono na Rys. 65.

Stężenie formaldehydu po 120 min naświetlania układu wyniosło ok. 2,85 mM. Badania przeprowadzono przy pH= ok. 7, gdyż we wcześniejszych badaniach Górská i in. wykazali, że najwyższe stężenie rodników hydroksylowych wystąpiło w mieszaninie reakcyjnej

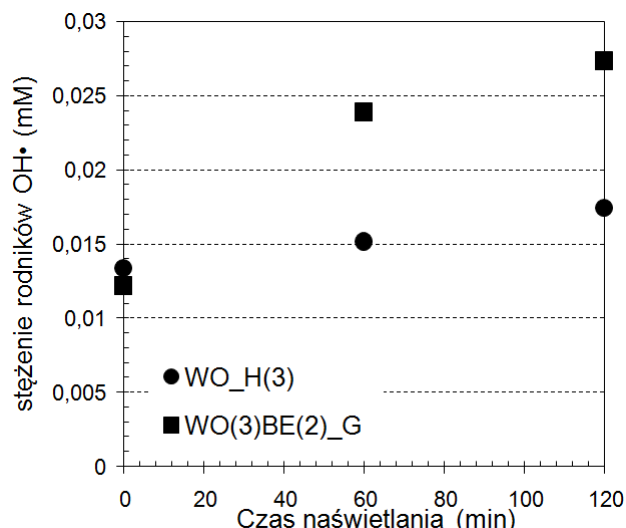
charakteryzującej się odczynem obojętnym [123]. Zarówno alkalizacja mieszaniny reakcyjnej za pomocą wodnego roztworu NaOH, jak i zakwaszenie środowiska reakcji prowadziło do obniżenia efektywności procesu [123]. Przeprowadzone obserwacje są również zgodne z wynikami badań opublikowanymi przez Wang'a i in., którzy wykazali, że optymalna wartość pH dla układu TiO₂ P-25/UV wynosiła 7,7 [105].



Rys. 65 Zależność stężenia rodniików hydroksyloyowych w funkcji czasu naświetlania światłem UV-Vis zawiesiny TiO₂P25. Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{metanol}}=50$ mM; $m(\text{TiO}_2)=125$ mg; $T=10^\circ\text{C}$; $Q_{\text{powietrze}}=5$ dm³/h

Na Rys. 66 przedstawiono wyniki badań uzyskane dla wybranych próbek TiO₂ domieszkowanego: wolframem (WO_H(3)) i współdomieszkowanego wolframem i borem (WO(3)BE(2)_G). Naświetlanie zawiesiny modyfikowanego TiO₂ za pomocą światła z zakresu widzialnego prowadziło do powstania w układzie śladowych ilości rodniików hydroksyloyowych. Stężenie formaldehydu po 120 min prowadzenia procesu wyniosło ok. 0,03 mM w przypadku fotokatalizatora WO_H(3) oraz ok. 0,02 mM w przypadku - WO(3)BE(2)_G.

Analiza jakościowa (HPLC) mieszaniny reakcyjnej fenolu i WO_H(3) lub WO(3)BE(2)_G naświetlanej światłem Vis wykazała obecność śladowych ilości hydroksopochodnych fenolu, co ma bezpośredni związek z ilością generowanych rodniików hydroksyloyowych. Jednocześnie należy zaznaczyć, że wyniki badań fotoaktywności katalitycznej zanieczyszczeń modelowych (patrz pkt. 5.2.5) świadczą o postępującej degradacji zanieczyszczeń w przygotowanym układzie fotokatalitycznym. Degradacja zanieczyszczeń zachodzi prawdopodobnie w wyniku bezpośredniego przenoszenia nośników ładunku z fotokatalizatora do zanieczyszczenia.



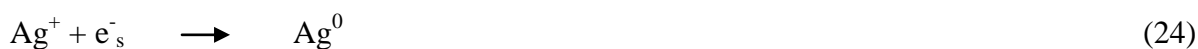
Rys. 66 Zależność stężenia rodników hydroksylowych w funkcji czasu naświetlania światłem Vis zawiesiny wybranych fotokatalizatorów: WO_H(3) lub WO(3)BE(2)_G. Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{metanol}}=50$ mM; $m(\text{TiO}_2)=125$ mg; $T=10^\circ\text{C}$; $Q_{\text{powietrze}}=5$ dm³/h, $\lambda>400$ nm

Podsumowując, rezultaty otrzymane w wyniku przeprowadzonych prac badawczych potwierdziły doniesienia literaturowe, że domieszkowanie wolframem oraz współdomieszkowane wolframem i borem może powodować wzrost absorpcji z zakresu widzialnego i fotoaktywności W-TiO₂ oraz W,B-TiO₂ w świetle widzialnym. Zarówno fotokatalizatory otrzymane metodą hydrolizy jak i impregnacji powierzchniowej heksakarbonylkiem wolframu były aktywne w reakcji degradacji fenolu dla $\lambda>400$ nm. Przeprowadzone badania techniką XRD dowiodły, że domieszkowanie wolframem nie powoduje zmiany fazy krystalicznej otrzymanych fotokatalizatorów. Otrzymane proszki zawierały w swojej strukturze anataz niezależnie od ilości wprowadzonej domieszki. Nie zauważono również obecności fazy WO₃ w strukturze WO₃/TiO₂. Takie same wyniki uzyskali Yang i in. podczas syntezy nanokompozytów WO₃/TiO₂ metodą zol-żel [72]. Badania techniką XPS potwierdziły obecność wprowadzonych domieszek w warstwie powierzchniowej otrzymanych fotokatalizatorów. Na podstawie danych eksperymentalnych można stwierdzić, że wolfram występuje na dwóch stopniach utlenienia: W⁵⁺ (BE = 33,4 eV) oraz W⁶⁺ (BE = 34,8 eV). Na podstawie badań wpływu ilości wprowadzonej domieszki na aktywność fotokatalityczną, stwierdzono, że istnieje pewna optymalna ilość wprowadzonej domieszki (3 %wag. wolframu) odpowiadająca za wzrost aktywności w zakresie światła widzialnego. Identyfikacja produktów pośrednich utleniania fenolu oraz badania dotyczące efektywności generowania rodników hydroksylowych wskazują, że w obecności W-TiO₂/Vis fenol nie jest degradowany poprzez mechanizm rodnikowy, ale najprawdopodobniej w bezpośredniej reakcji z nośnikami ładunków.

5.3. Dytlenek tytanu modyfikowany klastrami metali szlachetnych

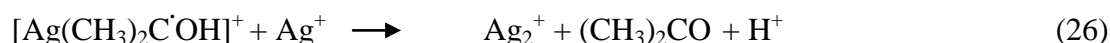
Nanocząstki metali osadzone na powierzchni TiO_2 mogą wspomagać procesy degradacji zanieczyszczeń organicznych poprzez: (1) separację nośników ładunku i transport pułapkowanych elektronów do cząsteczek tlenu zaadsorbowanych na powierzchni TiO_2 , co zapobiega rekombinacji elektron-dziura, (2) przesunięcie absorpcji światła w kierunku dłuższych fal (światło widzialne) w wyniku plazmowego rezonansu metali (kolektywnych oscylacji elektronów pod wpływem padającego światła), (3) oraz w wyniku modyfikacji właściwości powierzchniowych fotokatalizatora [124].

Proces radiolizy indukuje powstawanie elektronów i rodników, które w środowisku rozpuszczalnika redukują jony metalu prowadząc do homogenicznej nukleacji. Metoda ta pozwala na otrzymanie małych i monodispersyjnych nanocząstek metalu. Wysoka energia promieniowania (γ , X, elektronów lub wiązki jonów) prowadzi do powstawania wolnych rodników, takich jak solwatowane elektrony (e^-_s) i rodniki alkoholu, które są silnymi reduktorami. Energia dostarczana w metodzie radiolizy zapewnia jednorodny rozkład powstających rodników. Jony metalu (np. srebra) są redukowane przez solwatowane elektrony:



Mostafavi i in przeprowadzili proces radiolitycznej redukcji jonów srebra w metanolu [125]. Potencjał redukcyjny E^0 dla ($\text{HCHO}/\text{CH}_2\text{OH}$) jest bardziej dodatni niż pary Ag^+/Ag^0 , co wyklucza bezpośrednią redukcję jonów Ag^+ przez rodniki $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Wykazano, że redukcja wolnych jonów srebra pod wpływem rodników alkoholowych zachodzi poprzez tworzenie się kompleksu z udziałem jonów metalu i rodników alkoholu, który działa jako ligand.

W przypadku 2-propanol zaobserwowano następujące reakcje [126]:



Te same reakcje prawdopodobnie zachodzą również w przypadku rodników metanolu. Jednak bezpośrednia redukcja kationów srebra przez rodniki $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ zaadsorbowane na klastrach srebra lub na powierzchni TiO_2 jest również możliwa (potencjał redukcji of Ag_n^+ lub Ag^+/TiO_2 jest wyższy niż Ag^+):





Charakterystykę otrzymanych katalizatorów przedstawiono w Tab. 32. Barwa próbek po modyfikacji zmieniała się od białej dla czystego TiO_2 poprzez szarą i różową, aż do fioletowej w zależności od wielkości nanocząstek metalu osadzonego na powierzchni ditlenku tytanu, zastosowanego prekursora metalu, jego ilości oraz metody syntezy.

Tab. 32 Charakterystyka fotokatalizatorów modyfikowanych klastrami metali

Nazwa próbki	Prekursor metalu	Matryca TiO_2	Ilość prekursora metalu (% wag.)	Metoda syntezy	Kolor próbki	Powierzchnia właściwa (m^2/g)
Au-ST01(0.5)	KAuCl ₄	ST-01	0.5	jednoetapowa	różowo-fioletowy	246
Au-ST01(1)		ST-01	1	jednoetapowa	różowo-fioletowy	237
Au-ST01(2)		ST-01	2	jednoetapowa	różowo-fioletowy	235
Au-P25(0.5)	KAuCl ₄	P25	0.5	jednoetapowa	jasnoszary	57
Au-P25(1)		P25	1	jednoetapowa	jasnoszary	56
Au-P25(2)		P25	2	jednoetapowa	jasnoszary	56
Ag-ST01(0.5)	AgClO ₄	ST-01	0.5	jednoetapowa	jasnoróżowy	242
Ag-ST01(1)		ST-01	1	jednoetapowa	różowy	235
Ag-ST01(2)		ST-01	2	jednoetapowa	różowy	238
Ag-P25(0.5)	AgClO ₄	P25	0.5	jednoetapowa	różowy	49
Ag-P25(1)		P25	1	jednoetapowa	różowy	45
Ag-P25(2)		P25	2	jednoetapowa	fioletowy	44
Pt-ST01(0.5)	H ₂ PtCl ₆	ST-01	0.5	dwuetapowa	beżowo-szary	247
Pt-ST01(1)		ST-01	1	dwuetapowa	zielony	240
Pt-ST01(2)		ST-01	2	dwuetapowa	beżowo-szary	238
Pt-P25(0.5)	H ₂ PtCl ₆	P25	0.5	dwuetapowa	szary	57
Pt-P25(1)		P25	1	dwuetapowa	szary	53
Pt-P25(2)		P25	2	dwuetapowa	ciemnoszary	52
P25	-	P25	0	-	biały	50 (58 [*])
ST-01	-	ST-01	0	-	biały	300 (278 [*])

*pierwsza wartość jest wartością podaną przez producenta, natomiast wartość podana w nawiasie jest wartością zmierzoną

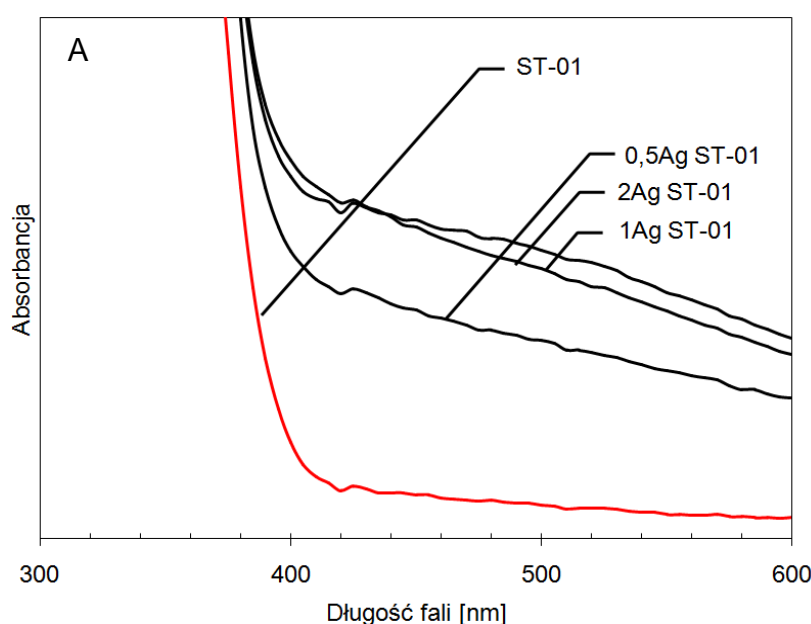
Próbki domieszkowane srebrem miały barwę od jasnoszarej dla próbki Ag-ST01(0.5) do fioletowej dla próbki Ag-P25(2). W przypadku próbek modyfikowanych złotem fotokatalizatory z serii Au-ST-01 były barwy różowo-fioletowej, natomiast fotokatalizatory z serii Au-P25 – jasnoszarej. Fotokatalizatory modyfikowane platyną posiadały barwę od beżowo-szarej, przez ciemnoszarą aż do zielonej w przypadku próbki Pt-ST-01(1). Szara

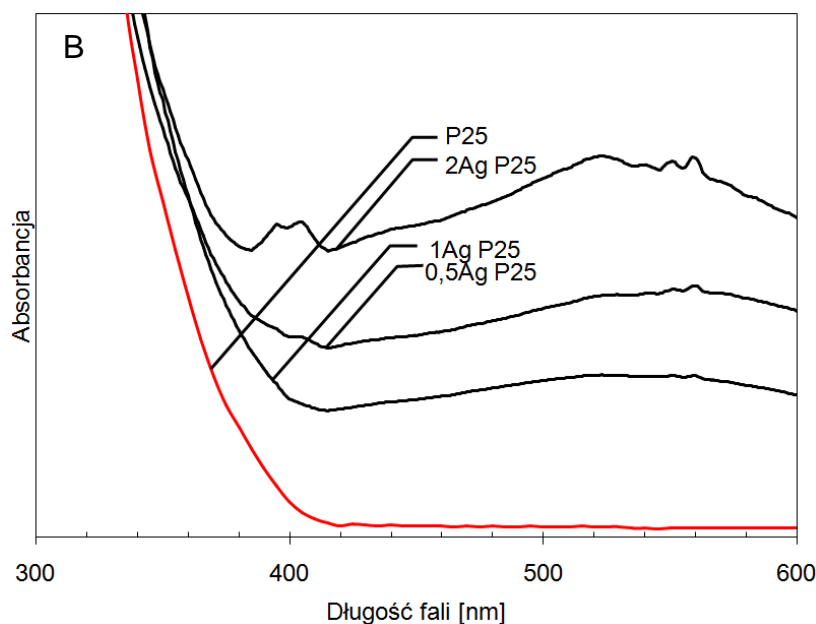
barwa fotokatalizatorów modyfikowanych klastrami platyny może być związana najprawdopodobniej, z obecnością Pt^0 lub PtO_2 [99].

5.3.1. Właściwości optyczne fotokatalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi

Dane eksperymentalne wyraźnie wskazują, że próbki modyfikowane metalami szlachetnymi silniej absorbują światło z zakresu widzialnego niż czysty TiO_2 (patrz Tab. 11). Ponadto na skutek powierzchniowego plazmonu nanocząstek srebra i złota światło z zakresu widzialnego oraz bliskiej podczerwieni jest absorbowane przez fotokatalizator, co umożliwia potencjalne zastosowanie nanocząstek metali do aktywowania ditlenku tytanu promieniowaniem słonecznym. W przypadku nanocząstek metali szlachetnych wyróżnia się dwa główne rodzaje rezonansu plazmowego: zlokalizowany (LSPR - *localized surface plasmon resonance*), który jest odpowiedzialny m.in. za fotoaktywność TiO_2 modyfikowanego metalami w świetle widzialnym oraz rozprzestrzeniający się (*propagating, surface plasmon polaritation - SPPs*). Ze zlokalizowanym rezonansem plazmowym mamy do czynienia w przypadku nanocząstek o wielkości w zakresie od 10 do 200 nm, gdy absorpcja światła zależy ściśle od wielkości, kształtu i rozmiaru nanocząstki oraz środowiska. Występowanie rozprzestrzeniającego się rezonansu plazmowego jest związane z obecnością nanocząstek srebra i złota w postaci cienkich, gładkich filmów [130,131].

Na Rys. 67 przedstawiono widma absorpcji UV-Vis dla fotokatalizatorów typu Ag- TiO_2 otrzymanych metodą radiolizy poprzez redukcję klastrow srebra na powierzchni TiO_2 ST-01 (Rys. 67A) oraz TiO_2 P25 (Rys. 67B).





Rys. 67 Widma absorpcji fotokatalizatorów otrzymanych metodą radiolizy poprzez redukcję klastrow srebra na powierzchni: (A) ST-01 oraz (B) P-25 (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO_4)

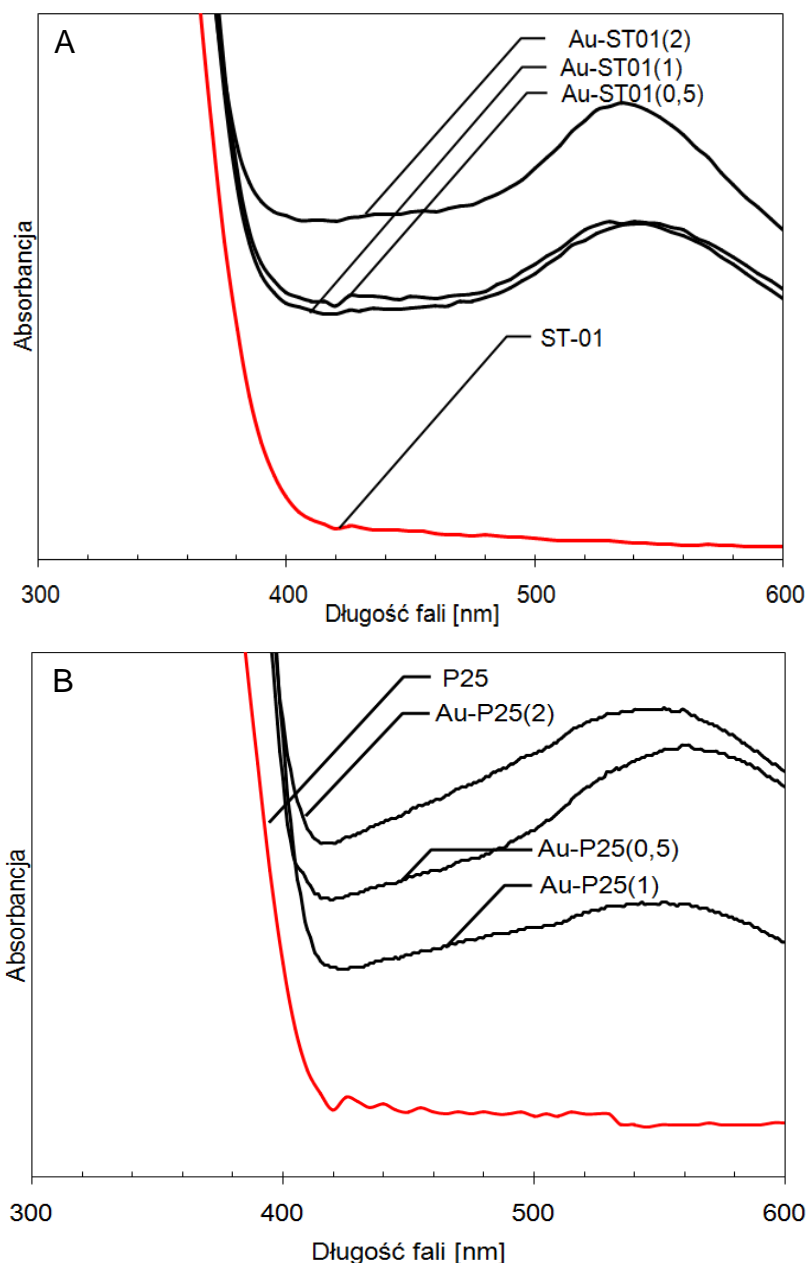
Najwyższą absorpcję światła z zakresu widzialnego wykazuje próbka Ag-P25(2) (2 %wag. Ag). Ilość wprowadzonego srebra miała wpływ na właściwości absorpcyjne, które przedstawione mogą być w szeregu dla serii Ag-ST-01: Ag-ST01(1) > Ag-ST01(2) > Ag-ST01(0,5) oraz dla serii Ag-P25: Ag-P25(2) > Ag-P25 (0,5) > Ag-P25(1).

W przypadku fotokatalizatorów, w których matrycą TiO_2 było ST-01 obserwuje się maksimum absorpcji przy 410 nm (patrz Rys. 67A), natomiast dla serii fotokatalizatorów otrzymanych poprzez redukcję klastrow srebra na powierzchni TiO_2 P25 zaobserwowano dwa maksima absorpcji: przy 410 nm i w zakresie 540-560 nm (patrz Rys. 67B). Absorbancja światła przez nanocząstki srebra przy długości fali około 400 nm jest efektem istnienia plazmonu powierzchniowego. Ze względu na sprzężenie pomiędzy nanocząstkami srebra i TiO_2 , który posiada wysoki współczynnik odbicia (współczynnik absorpcji i załamania światła dla fazy anatazu wynoszą odpowiednio: 90 cm^{-1} oraz 2,19 przy długości fali 380 nm), plazmon przesunięty jest w kierunku dłuższej wartości fali. Za absorpcję Ag- TiO_2 w zakresie 410 nm odpowiedzialne są małe klastry srebra na powierzchni TiO_2 absorbujące światło w tym zakresie [127].

Otrzymane wyniki są zgodne z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi modyfikowania TiO_2 prekursorami srebra. Zielińska i in. [128,129] otrzymali nanokompozyty Ag- TiO_2 zawierające od 1,5 do 8,5 % mol. srebra w wyniku hydrolizy tetraizopropoksy tytanianu (TIP) w mikroemulsji woda-AOT-cykloheksan, zawierającej w fazie zdyspergowanej wodny roztwór azotanu srebra. Tak otrzymane nanocząstki absorbowały

światło w zakresie widzialnym. Dla wszystkich fotokatalizatorów ditlenku tytanu modyfikowanych srebrem zaobserwowano takie samo położenie maksimum pików, przy długości fali 410 nm, które świadczy o podobnej wielkości nanocząstek srebra osadzonych na powierzchni TiO_2 metodą mikroemulsyjną [128,129].

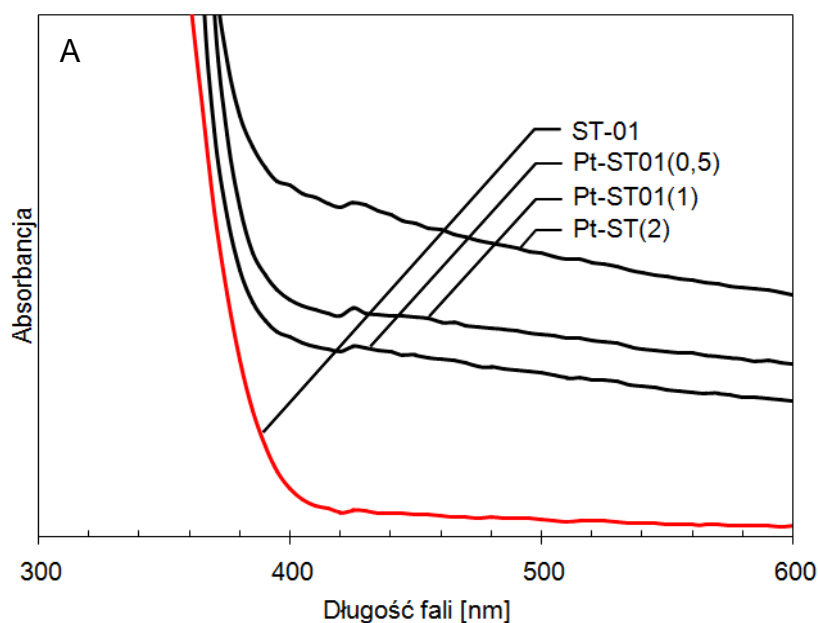
Na Rys. 68 przedstawiono widma absorpcji UV-Vis dla fotokatalizatorów typu Au- TiO_2 otrzymanych metodą radiolizy poprzez redukcję klastrow złota na powierzchni TiO_2 ST-01 (Rys. 68A) oraz P25 (Rys. 68B).

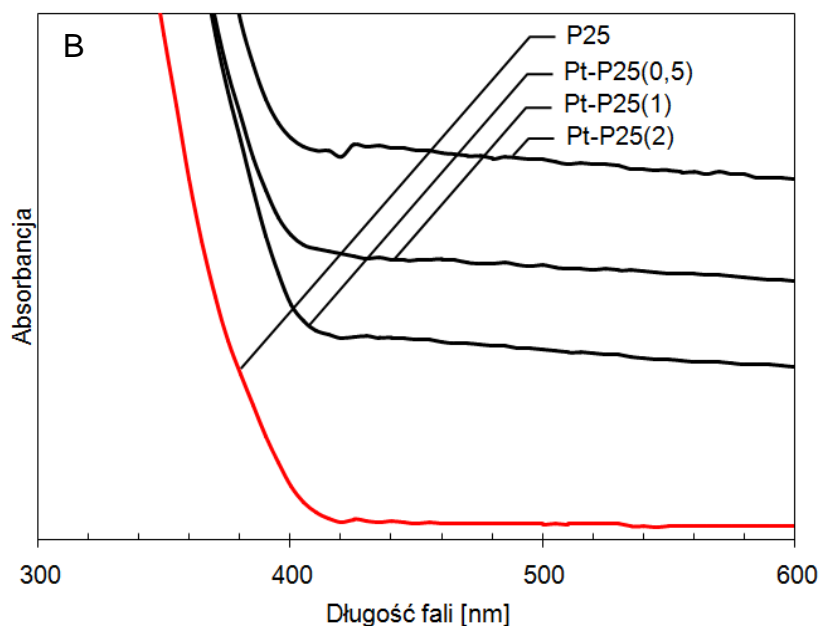


Rys. 68 Widma absorpcji fotokatalizatorów otrzymanych metodą radiolizy poprzez redukcję klastrow złota na powierzchni: (A) ST-01 oraz (B) P-25 (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO_4)

Najwyższą absorpcję światła z zakresu widzialnego wykazuje próbka Au-ST01(2) (2 % wag. Au). Na widmie absorpcji fotokatalizatorów serii Au-ST01 widoczny jest plazmon, charakterystyczny dla obecności nanocząstek złota. Zielińska i in. otrzymali nanocząstki TiO_2 modyfikowanego złotem wprowadzając do mikroemulsji zawierającej nanocząstki złota komercyjny TiO_2 ST-01 [18]. Na widmach absorpcji również zaobserwowano plazmon, charakterystyczny dla obecności nanocząstek złota w badanych próbkach. Maksymalną wartość absorbancji obserwowano dla długości fali 560 nm. Ponadto dla nanocząstek ditlenku tytanu modyfikowanych złotem na widmie absorpcji zaobserwowano przesunięcie maksimum piku od 550 nm do 600 nm wraz ze wzrostem wielkości cząstek złota od 78 nm do 105 nm.

Na Rys. 69 przedstawiono widma absorpcji UV-Vis dla fotokatalizatorów typu Pt- TiO_2 otrzymanych metodą radiolizy poprzez redukcję klastrow platyny (H_2PtCl_6) na powierzchni TiO_2 ST-01 (Rys. 69A) oraz P25 (Rys. 69B).





Rys. 69 Widma absorpcji fotokatalizatorów otrzymanych metodą radiolizy poprzez redukcję klastrow platyny na powierzchni: (A) ST-01 oraz (B) P-25 (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO₄)

Dane eksperymentalne wyraźnie wskazują, że próbki modyfikowane klastrami platyny silniej absorbują światło z zakresu widzialnego niż czysty TiO₂. Zaobserwowano wpływ ilości wprowadzonej domieszki na absorpcję promieniowania. Najwyższą absorpcję światła z zakresu widzialnego wykazały próbki Pt-ST01(2) oraz Pt-P25(2) zawierające 2 % wag. platyny.

5.3.2. Powierzchnia właściwa BET fotokatalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi

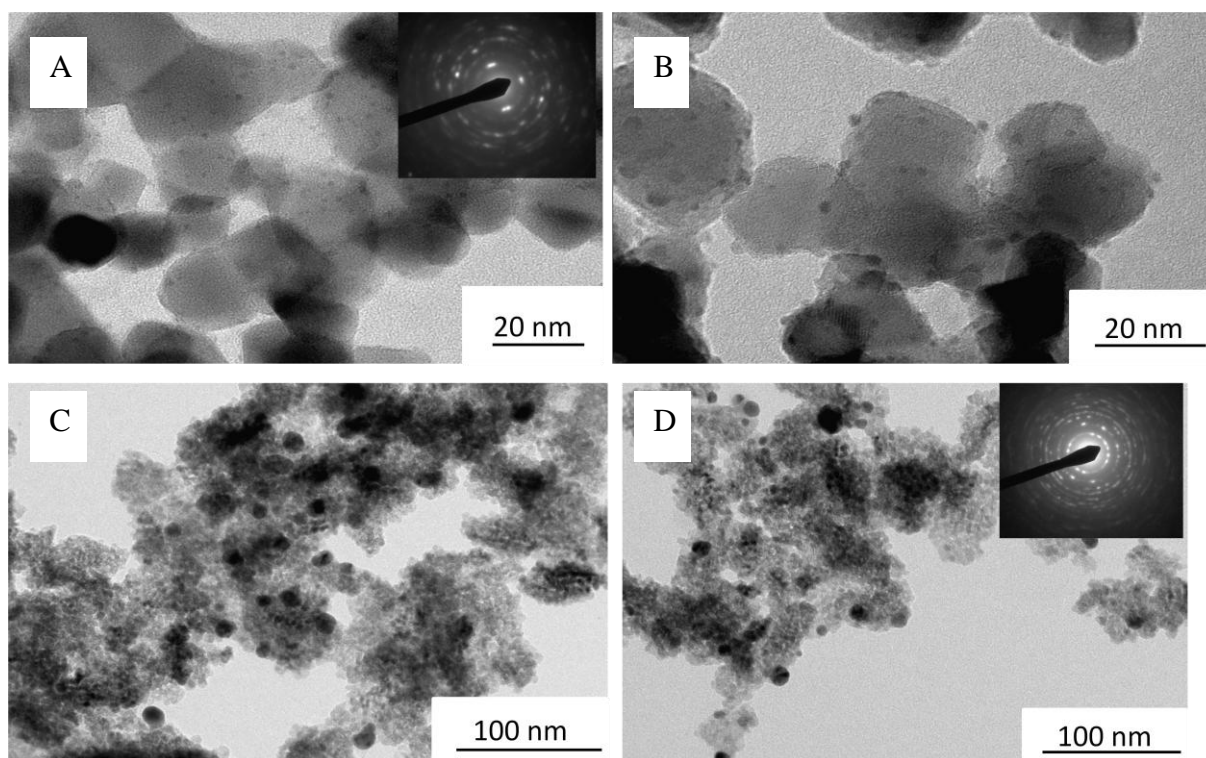
Zmierzone wartości powierzchni właściwej BET dla fotokatalizatorów B-TiO₂ przedstawiono w Tab. 32. Uzyskane rezultaty wskazują, że modyfikacja TiO₂ klastrami metali metoda radiolizy powoduje nieznaczny spadek powierzchni właściwej w stosunku do niemodyfikowanego TiO₂ ST-01 oraz TiO₂ P25. Powierzchnia właściwa fotokatalizatorów otrzymanych na bazie TiO₂ ST-01 wahała się w granicach od 235 – 247 m²/g, natomiast dla fotokatalizatorów na bazie TiO₂ P25 wahała się w granicach od 44 – 57 m²/g. Podobne rezultaty otrzymała Kowalska i in. [94]. Powierzchnia właściwa fotokatalizatorów na bazie TiO₂ P25 modyfikowanych klastrami platyny (1 %Pt⁰, 1 %Pt(II) oraz 1 %Pt(IV)) wahała się w granicach 52- 57 m²/g [94]. Niewielka zmiana powierzchni właściwej związana jest z aglomeracją cząstek TiO₂ podczas suszenia próbek w temperaturze 60°C.

5.3.3. Analiza mikroskopowa TEM fotokatalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi

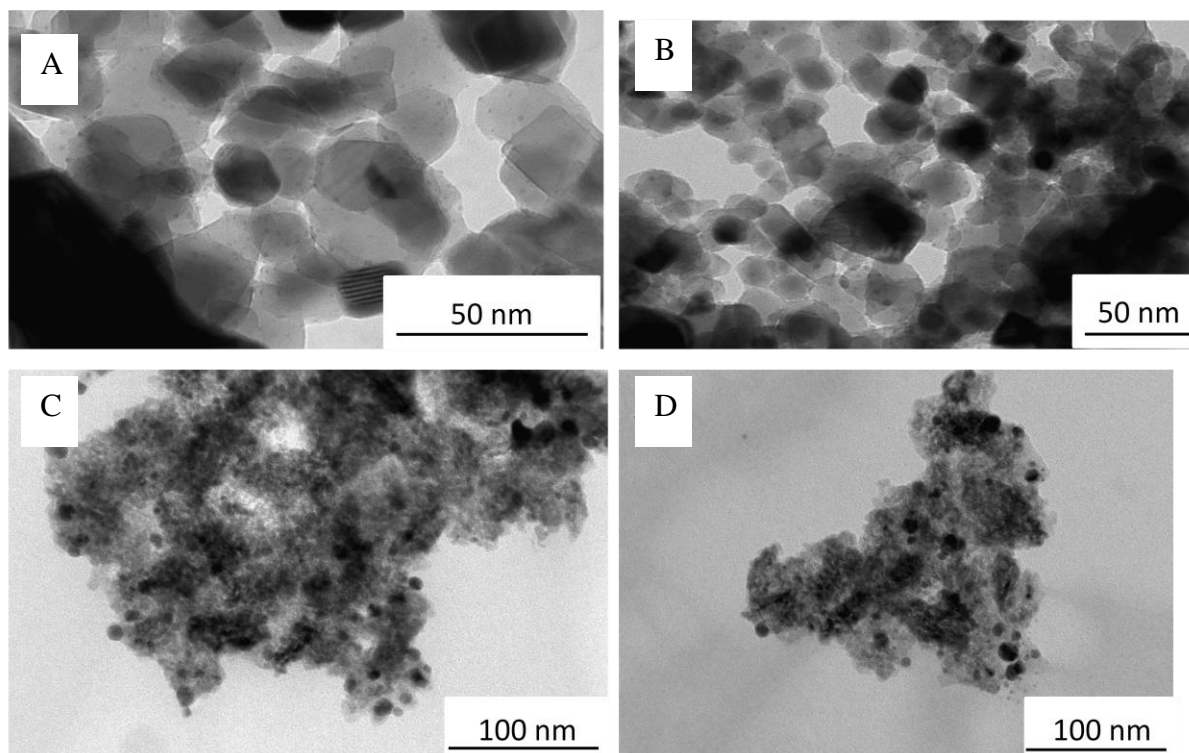
Analizę mikroskopową przeprowadzono dla serii fotokatalizatorów modyfikowanych klastrami srebra.

Uzyskane rezultaty analizy TEM wykazały obecność małych i jednorodnych pod względem wielkości nanocząstek srebra rozmieszczonych równomiernie na powierzchni $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Nanocząstki o średniej wielkości 1,3 oraz 1,5 nm uzyskano odpowiednio dla fotokatalizatorów modyfikowanych 0,5 i 1 % wag. Ag oraz nieznacznie większe nanocząsteczki srebra (średnia wielkość 2,0 nm) zaobserwowano dla 2% wag. Ag na $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (patrz Rys. 70C,D oraz Rys. 71A,B).

W przypadku modyfikacji $\text{TiO}_2\text{-ST01}$, otrzymano nanocząsteczki Ag o większych rozmiarach w stosunku do nanocząsteczek srebra osadzonych na powierzchni $\text{TiO}_2\text{-P25}$. W przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych 0,5 i 1 % wag. Ag rozmiar nanocząstek wynosił 7 nm, natomiast dla fotokatalizatorów modyfikowanych 2 % wag. Ag – 12 nm (patrz Rys. 70A,B, oraz Rys. 71C,D).



Rys 70 Zdjęcia TEM fotokatalizatorów TiO_2 (ST-01 oraz P25) modyfikowanych klastrami srebra zawierających 0,5 oraz 2 % wag. Ag (a) Ag-ST01(0.5), (b) Ag-ST01(2), (c) Ag-P25(0.5), (d) Ag-P25(2)



Rys. 71 Zdjęcia TEM fotokatalizatorów TiO_2 (ST-01 oraz P25) modyfikowanych klastkami srebra zawierających 1 oraz 2 %wag. Ag (a) Ag-P25(1), (b) Ag-P25(2), (c) Ag-ST01(1), (d) Ag-ST01(2)

5.3.4. Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów modyfikowanych metalami szlachetnymi

Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów Ag-TiO_2 , Au-TiO_2 oraz Pt-TiO_2 została oszacowana poprzez wyznaczenie stopnia degradacji fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis i Vis. Jako układ referencyjny zastosowano czysty TiO_2 ST 01 oraz P25. Stwierdzono, że stężenie fenolu pozostaje stałe po 30 min mieszania zawiesiny zawierającej badane fotokatalizatory w warunkach bez dostępu światła.

Efektywność degradacji fenolu pod wpływem światła widzialnego po 60 min naświetlania w obecności fotokatalizatorów modyfikowanych powierzchniowo klastkami metali przedstawiono w Tab. 33 jako szybkość degradacji fenolu wyrażoną w $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tab. 33 Aktywność fotokatalityczna otrzymanych fotokatalizatorów w procesie degradacji fenolu pod wpływem światła UV-Vis oraz z zakresu światła widzialnego

Nazwa próbki	Szybkość degradacji fenolu ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$)	
	UV-Vis	Vis
Au-ST01(0.5)	1,2	śladowa
Au-ST01(1)	0,75	0,08
Au-ST01(2)	0,27	śladowa
Au-P25(0.5)	1,25	0,5
Au-P25(1)	1,94	0,54
Au-P25(2)	1,53	0,52
Ag-ST01(0.5)	1,02	0,41
Ag-ST01(1)	0,58	0,34
Ag-ST01(2)	1,05	0,57
Ag-P25(0.5)	2,69	0,33
Ag-P25(1)	2,28	0,78
Ag-P25(2)	3,14	0,27
Pt-ST01(0.5)	3,15	1,07
Pt-ST01(1)	2,15	0,44
Pt-ST01(2)	3,09	0,19
Pt-P25(0.5)	3,45	1,42
Pt-P25(1)	3,71	0,85
Pt-P25(2)	3,64	1,15
P25	1,3	0,55
ST-01	0,82	0,25

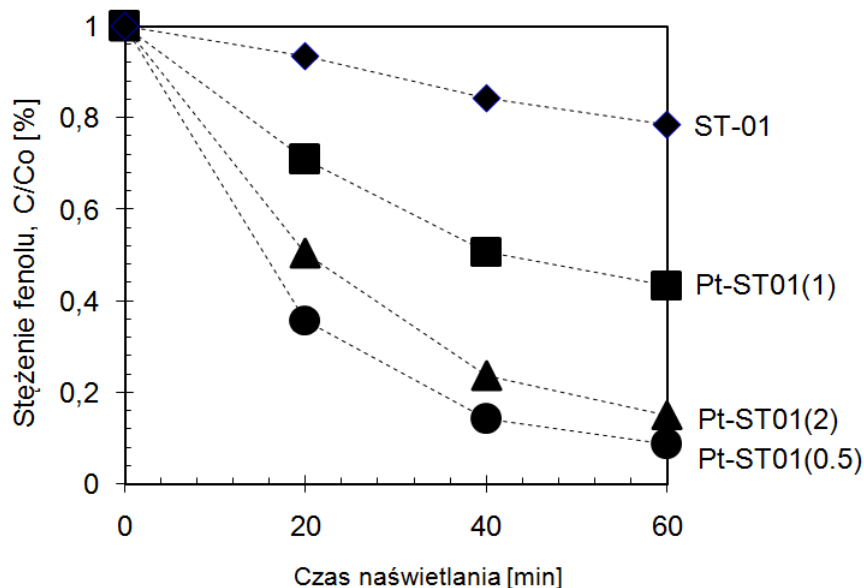
Stopień degradacji fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis w obecności czystego $\text{TiO}_2\text{-ST01}$ wynosił $0,82 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$. Zaobserwowano nieznaczny wzrost fotoaktywności do $1,02$ oraz $1,05 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ w obecności $\text{TiO}_2\text{-ST01}$ modyfikowanego klastrami srebra (0,5 % wag. Ag(I) oraz 2 % wag. Ag(I)), natomiast w przypadku próbki zawierające 1 % wag. Ag(I) szybkość degradacji fenolu zmalała do $0,58 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$. W zakresie światła widzialnego fotokatalizatory typu Ag-ST01 wykazały nieznaczny wzrost aktywności w stosunku do czystego ditlenku tytanu, która wynosiła $0,25 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$. Najwyższą aktywność wykazała próbka Ag-ST01(2), której szybkość degradacji fenolu po 60 min naświetlania wynosiła $0,57 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$.

W przypadku fotokatalizatorów otrzymanych poprzez osadzenie klastrow srebra na powierzchni TiO_2 P25, stwierdzono nieznaczny spadek fotoaktywności w świetle widzialnym dla próbek otrzymanych poprzez redukcję 0,5 oraz 2 % wag. Ag(I) oraz wzrost fotoaktywności dla próbki otrzymanej poprzez redukcję 1 % wag. Ag(I) w stosunku do

czystego P25. Szybkość degradacji fenolu wynosiła odpowiednio 0,33; 0,27 oraz 0,78 $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$. Aktywność fotokatalityczna serii fotokatalizatorów Ag-P25 wzrosła natomiast pod wpływem światła UV-Vis. Prawie 2,5-krotnie wyższą fotoaktywność w stosunku do czystego P25 ($1,3 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$) wykazała próbka Ag-P25(2) oraz Ag-P25(0,5), która wynosiła odpowiednio 3,14 oraz $2,28 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$.

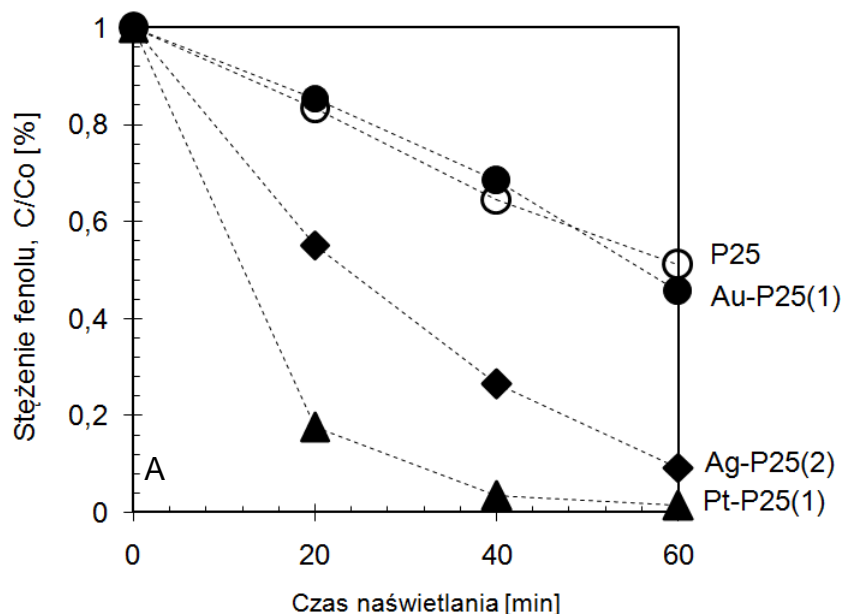
Nie odnotowano wzrostu aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym w przypadku modyfikacji powierzchni TiO_2 P25 klastrami złota. Wszystkie uzyskane proszki przygotowane przez radiolityczną redukcję KAuCl_4 w obecności P25 wykazały prawie taką samą fotoaktywność w świetle widzialnym (około $0,5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$). Fotoaktywność próbek Au-P25(1) oraz Au-P25(2) wzrosła w zakresie światła UV-Vis i wynosiła odpowiednio: 1,94 oraz $1,53 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$. W przypadku serii fotokatalizatorów Au-ST01 aktywność fotokatalityczna w świetle widzialnym była śladowa, natomiast w zakresie światła UV-Vis odnotowano wpływ ilości wprowadzonej domieszki na aktywność fotokatalityczną która malała wraz ze wzrostem stężenia Au od 1,2 do $0,27 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$.

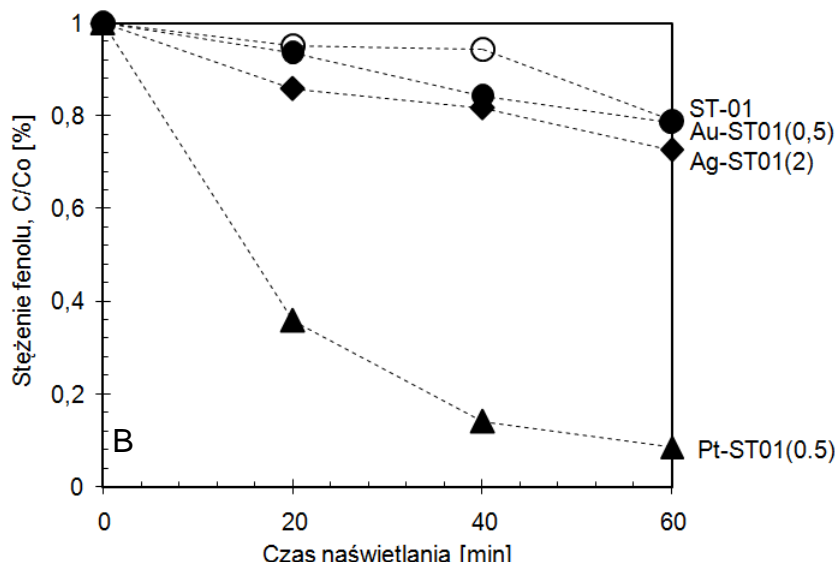
Fotokatalizatory modyfikowane klastrami platyny – zarówno Pt-ST01 jak i Pt-P25 – wykazały znaczny wzrost aktywności zarówno w zakresie światła UV-Vis jak i widzialnego w stosunku do czystego TiO_2 . Próbki Pt-ST01(0,5) oraz Pt-P25(2) charakteryzowały się najwyższym stopniem degradacji fenolu, który wyniósł odpowiednio 3.15 oraz 3.64 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ dla zakresu promieniowania UV-Vis oraz 1,07 oraz $1.15 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ dla światła widzialnego. Na Rys. 72 przedstawiono wyniki fotodegradacji fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis w obecności TiO_2 ST-01 modyfikowanego platyną. Wszystkie proszki, przygotowane przez radiolityczną redukcję H_2PtCl_6 i adsorpcję klastrów platyny na powierzchni ST-01, wykazywały wyższą fotoaktywność niż czysty TiO_2 ST-01. Najwyższą fotoaktywność obserwowano dla próbki o najniższej zawartości domieszki (0,5 % wag. Pt). W obecności próbki Pt-ST01(0,5), po 60 min naświetlania, degradacji uległo 92% fenolu.



Rys. 72 Efektywność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis w obecności fotokatalizatorów przygotowanych poprzez radiolityczną redukcję H_2PtCl_6 na powierzchni TiO_2 ST-01. Warunki eksperymentu: $C_0=0,21$ mM; $m(\text{TiO}_2)=125$ mg, $T=10^\circ\text{C}$, $Q_{\text{powietrze}}=5$ dm³/h, $\lambda>400$ nm

Na Rys. 73 przedstawiono porównanie najbardziej aktywnych fotokatalizatorów przygotowanych metodą radiolizy przy użyciu trzech rodzajów prekursorów metalu: KAuCl_4 , AgClO_4 i H_2PtCl_6 na powierzchni TiO_2 P25 (patrz Rys. 73A) oraz TiO_2 ST-01 (patrz Rys. 77B). Wszystkie fotokatalizatory wykazały wyższą fotoaktywność w świetle UV-Vis w porównaniu do czystego TiO_2 . Szybkość rozkładu fenolu wynosiła $3,14$ $\mu\text{mol } \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla Ag-P25(2), $3,71$ $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla Pt-P25(1), $1,94$ $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla Au-P25(2) oraz $1,05$ $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla Ag-ST01(2), $3,15$ $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla Pt-ST01(0,5) oraz $1,2$ $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla Au-ST01(0,5).





Rys. 73 Efektywność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis w obecności najbardziej aktywnych fotokatalizatorów przygotowanych poprzez radiolityczną redukcję klastrow metali na powierzchni: (A) TiO₂ P25, (B) TiO₂ ST-01 [19].

Podsumowując, rezultaty otrzymane w wyniku przeprowadzonych prac badawczych potwierdziły doniesienia literaturowe, że modyfikacja ditlenku tytanu klastrami metali może powodować wzrost absorpcji z zakresu widzialnego i fotoaktywności w świetle widzialnym (patrz Tab. 11). Dane eksperymentalne wyraźnie wskazują, że próbki modyfikowane metalami szlachetnymi silniej absorbują światło z zakresu widzialnego niż czysty TiO₂. Najwyższą absorpcję światła z zakresu widzialnego wykazuje próbka Ag-P25(2) (2 % wag. Ag), Au-ST01(2) (2 % wag. Au) oraz Pt-P25(2) (2 % wag. Pt). Podobne rezultaty uzyskała Zielińska i in. w przypadku ditlenku tytanu modyfikowanego srebrem i złotem oraz Kowalska i in. w przypadku TiO₂ modyfikowanego platyną oraz złotem [94, 131]. Aktywność fotokatalityczną próbek Ag-TiO₂ Au-TiO₂ oraz Pt-TiO₂ wyznaczono w procesie degradacji fenolu pod wpływem światła UV-Vis oraz z zakresu światła widzialnego. Zaobserwowano wyraźną korelację pomiędzy właściwościami optycznymi a aktywnością fotokatalityczną próbek – wraz ze wzrostem absorbancji w zakresie światła widzialnego wzrastała aktywność fotokatalityczna w zakresie promieniowania Vis. Fotokatalizatory modyfikowane klastrami platyny – zarówno Pt-ST01 jak i Pt-P25 – wykazały znaczny wzrost aktywności zarówno w zakresie światła UV-Vis jak i widzialnego w stosunku do czystego TiO₂. Próbki Pt-ST01(0.5) oraz Pt-P25(2) charakteryzowały się najwyższym stopniem degradacji fenolu, który wyniósł odpowiednio 3.15 oraz 3.64 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ dla zakresu promieniowania UV-Vis oraz 1,07 oraz 1.15 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ dla światła widzialnego.

6. WNIOSKI

Opracowano nowe metody otrzymywania fotokatalizatorów o podwyższonej aktywności pod wpływem światła UV-Vis oraz Vis. Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że domieszkowanie borem oraz domieszkowanie/ modyfikacja powierzchniowa TiO_2 takimi metalami jak wolfram czy platyna zwiększają aktywność TiO_2 pod wpływem światła widzialnego. Aktywność otrzymanych fotokatalizatorów zależy od metody ich otrzymywania oraz od ilości wprowadzonej domieszki. W ramach prowadzonych prac otrzymano 53 fotokatalizatory, których aktywność pod wpływem światła z zakresu widzialnego zbadano w procesie fotodegradacji wodnego roztworu fenolu. Spośród wszystkich próbek najwyższą aktywność fotokatalityczną w zakresie światła widzialnego wykazywał fotokatalizator typu B- TiO_2 otrzymany metodą impregnacji powierzchniowej, natomiast najniższą aktywnością charakteryzowały się próbki Au- TiO_2 otrzymane metodą radiolizy

1. Otrzymane wyniki potwierdziły teorię Xu i in., że domieszkowanie borem może powodować wzrost absorpcji z zakresu widzialnego i fotoaktywności B- TiO_2 w obecności światła z zakresu widzialnego i stanowiły pierwsze doniesienie na ten temat w literaturze światowej. Tylko fotokatalizatory otrzymane metodą impregnacji powierzchniowej estrem trietylowym kwasu borowego były aktywne w reakcji degradacji fenolu w zakresie światła widzialnego ($\lambda > 400 \text{ nm}$). Seria fotokatalizatorów B- TiO_2 otrzymana poprzez hydrolizę TIP w obecności kwasu borowego lub estru trietylowego kwasu borowego okazała się nieaktywna pod wpływem światła widzialnego. Wykazano wpływ ilości wprowadzonej domieszki, rodzaju matrycy TiO_2 oraz temperatury kalcynacji na aktywność fotokatalityczną B- TiO_2 . Najwyższa efektywność degradacji fenolu została zaobserwowana dla TiO_2 ST-01 domieszkowanego 2 % wag. boru, kalcynowanego w temperaturze 400°C . Stwierdzono również, że wprowadzanie związków boru podczas hydrolizy tetraizopropoksy tytanianu (IV) powoduje hamowanie przemiany TiO_2 z postaci amorficznej do struktury anatazu podczas kalcynacji. Przeprowadzone badania techniką XPS oraz XRD dowiodły, że domieszkowanie większą ilością prekursora boru (t.j. 10 % wag.) powoduje powstawanie fazy B_2O_3 , która powoduje obniżenie aktywności fotokatalitycznej.
2. Otrzymane wyniki potwierdziły doniesienia literaturowe, że domieszkowanie wolframem oraz współdomieszkowanie wolframem i borem może powodować wzrost absorpcji z zakresu widzialnego i fotoaktywności W- TiO_2 oraz W,B- TiO_2 w świetle

widzialnym. Zarówno fotokatalizatory otrzymane metodą hydrolizy TIP, jak i impregnacji powierzchniowej TiO_2 ST-01 heksakarbonylkiem wolframu były aktywne w reakcji degradacji fenolu ($\lambda > 400$ nm). Przeprowadzone badania dowiodły, że domieszkowanie wolframem nie powoduje zmiany fazy krystalicznej otrzymanych fotokatalizatorów, które zawierały w swojej strukturze anataz niezależnie od ilości wprowadzonej domieszki. Analiza XPS potwierdziła, że wolfram występuje w formie: W^{5+} (BE = 33,4 eV) oraz W^{6+} (BE = 34,8 eV). Wykazano wpływ ilości wprowadzonej domieszki oraz temperatury kalcynacji na aktywność fotokatalityczną W- TiO_2 . Stwierdzono, że istnieje pewna optymalna ilość wprowadzonej domieszki (3 % wag. wolframu) odpowiadająca za wzrost aktywności w zakresie światła widzialnego. Identyfikacja produktów pośrednich utleniania fenolu oraz badania dotyczące efektywności generowania rodników hydroksylowych wskazują, że fenol w układzie W- TiO_2 /Vis nie ulega degradacji poprzez reakcję z rodnikami hydroksylowymi, ale najprawdopodobniej w bezpośredniej reakcji z fotogenerowanymi nośnikami ładunków.

3. Modyfikacja ditlenku tytanu klastrami metali metodą radiolizy pozwala na otrzymanie małych i monodispersyjnych nanocząstek metalu oraz powoduje wzrost absorpcji z zakresu widzialnego i fotoaktywności w świetle widzialnym. Dane eksperymentalne wyraźnie wskazują, że próbki modyfikowane metalami szlachetnymi (Pt, Au oraz Ag) silniej absorbują światło z zakresu widzialnego niż czysty TiO_2 . Zaobserwowano wyraźną korelację pomiędzy właściwościami optycznymi a aktywnością fotokatalityczną próbek – wraz ze wzrostem absorpcji w zakresie światła widzialnego wzrastała aktywność fotokatalityczna w zakresie promieniowania Vis. Fotokatalizatory serii Pt-ST01 jak i Pt-P25 modyfikowane klastrami platyny wykazały znaczny wzrost aktywności fotokatalitycznej zarówno w zakresie światła UV-Vis jak i widzialnego w stosunku do czystego TiO_2 .

LITERATURA

- [1] Shankar K., Basham J. I., Allam N. K., Varghese O. K., Mor G. K., Feng X., Paulose M., Seabold J. A., Choi K., Grimes A., Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 6327–6359.
- [2] Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [3] Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M., Photodegradation of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension, *Bull Environ Contam Toxicol*, 16 (1976) 697-701.
- [4] Fujishima A., Zhang X., Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *C.R. Chimie*, 9 (2006), 750-760.
- [5] Liu H., Yuan G., Photocatalytic decomposition of phenol over a novel kind of loaded photocatalyst of TiO₂/activated carbon/silicon rubber film, *Reac. Kinet. Catal. L*, 83 (2004) 213-219.
- [6] Bakarar M.A., Chen Y.T., Huang C.P., Removal of toxic cyanide and Cu(III) ions from water by illuminated TiO₂ catalyst, *Appl. Catal. B* 53 (2004) 13-20.
- [7] Aguado J., van Grieken R., Lopez-Munoz M.J., Marugan J., Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts, *Catal Today*, 75 (2002) 95-101.
- [8] Kim S.B., Hwang H.T., Hong S.C., Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst, *Chemosphere*, 48 (2002) 347-444.
- [9] Maness P.C., Smolinski S. Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A., Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism, *Appl Environ Microbiol*, 65 (1999) 4094–4098.
- [10] Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura M., Shimohigoshi M., Watanabe T., Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 288 (1997) 431-432.
- [11] Takeuchi M., Sakamoto K., Martra G. Coluccia S., Anpo M. Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO₂ photocatalyst surface, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 15422 -15428.
- [12] Khan S.U., Al-Shahry M., Ingler W.B. Jr. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂, *Science*, 297 (2002) 2243-2245.
- [13] Galińska A., Walendziewski J., Photocatalytic water splitting over Pt-TiO₂ in the presence of sacrificial Reagents, *Energy Fuels*, 19 (2005) 1143-1147.
- [14] Dey G.R., Belapurkar A.D., Kishore K., Photo-catalytic reduction of carbon dioxide to methane using TiO₂ as suspension in water, *J. Photochem. Photobiol. A*, 163 (2004) 503-508.
- [15] Tan S.S., Zou L., Hu E., Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets, *Catal Today*, 115 (2006) 269-273.
- [16] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev*, 95 (1995) 69-94.
- [17] Anpo M., Use of visible light. Second-generation titanium dioxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, *Pure Appl. Chem*, 72 (2000) 1787-1792.
- [18] Zielińska-Jurek A., Kowalska E., Sobczak J. W., Lisowski W., Ohtani B., Zaleska A., Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-titania photocatalysts activated by visible light, *Appl. Catal. B-Environ*, 101 (2010) 504-514.
- [19] **Grabowska E.**, Remita H., Zaleska A., Photocatalytic activity of TiO₂ loaded with metal clusters, *Physicoch Probl Miner Proces*, 45 (2010) 29-38.
- [20] Lezner M., **Grabowska E.**, Zaleska A., Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalysts, *Physicoch Probl Miner Proces* 48 (2011) 193-200.
- [21] Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S., Ihara T., Sugihara S., Takeuchi K. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 161 (2000) 205-212.

-
- [22] Chatterjee D., Mahata A., Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light, *Appl. Catal., B-Environ*, 33 (2001) 119-125.
- [23] Hirai T., Suzuki K., Komazawa I., Preparation and photocatalytic properties of composite CdS nanoparticles-titanium dioxide particles, *J. Colloid Interface Sci*, 244 (2001) 262-265.
- [24] Irie H, Watanabe Y., Hashimoto K., Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders, *J. Phys. Chem. B.*, 107 (2003) 5483-5486.
- [25] Ohno T, Mitsui T., Matsumura M., Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 364-365.
- [26] Li Y., Hwang D.S., Lee N.H., Kim S.J., Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst, *Chem. Phys. Lett*, 404 (2005) 25-29.
- [27] Moon S.C., Mametsuka H., Tabata S., Suzuki E., Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂, *Catal. Today*, 58 (2000) 125-132.
- [28] Korosi L., Dekany I., Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide, *Colloids Surf. A*, 280 (2006) 146-154.
- [29] Yu J.C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L., Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders, *Chem Mater*, 14 (2002) 3808-3816.
- [30] Hong X., Wang Z., Cai W., Lu F., Zhang J., Yang Y., Ma N., Liu Y., Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide, *Chem Mater*, 17 (2005) 1548-1552.
- [31] Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S., Ihara T., Sugihara S., Takeuchi K., Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal, *J. Mol. Catal. A. Chem*, 161 (2000) 205-212.
- [32] Lobedank J., Bellmann E., Bendig J., Sensitized photocatalytic oxidation of herbicides using natural sunlight, *J. Photochem. Photobiol. A*, 108 (1997) 89-93.
- [33] Zhang F., Zhao J., Zang L., Shen T., Hidaka H., Pelizzetti E., Serpone N., Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO₂ dispersion under irradiation by visible light, *J. Mol. Catal. A Chem*, 120 (1997) 173-178.
- [34] Li F.B., Li X.Z., The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst, *Chemosphere*, 48 (2002) 1103-1111.
- [35] Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal*, 34 (2005) 49-65.
- [36] Grzybowska-Świerkosz Barbara, *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PAN, 1993.
- [37] Herrmann J.M, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and application to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 53 (1999) 115-129.
- [38] Ohtani B., Photocatalysis A to Z – What we know and what we do not know in a scientific sense, *J Photochem Photobiol C*, 11 (2010) 157-178.
- [39] Mills A., Hunte S.L., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 108 (1999) 1-35.
- [40] A. Bielański, *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999 Warszawa.
- [41] Carp O., Huisman C.L., Reller A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in solid state chemistry* 32 (2004) 33-177.
- [42] Long M., Cai W., Wang Z., Liu G., Correlation of electronic structures and crystal structures with photocatalytic properties of undoped, N-doped and I-doped TiO₂, *Chem. Phys. Lett*, 420 (2006) 71-76.
- [43] Sathish M., Viswanathan B., Viswanath R.P., Characterization and photocatalytic activity of N-doped TiO₂ prepared by thermal decomposition of Ti-melamine complex, *Appl. Catal. B*, 74 (2007) 307-312.

-
- [44] Tryk, D.A., Fujishima, A., Honda, K., Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2363-2376.
- [45] Hu Y., Tsai H.L. Huang C.L., Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 (2003) 691-696.
- [46] Grzechowiak J. , Wereszczako-Zielińska I., Kataliza w ochronie środowiska- zastosowanie TiO₂, *Przem Chem*, 79 (8) (2000) 263-266.
- [47] Li H., Wang D., Chen H., Liu B., Gao L., The Shielding Effect of Nano TiO₂ on Collagen under UV Radiation *Macromol. Biosci.*, 3 (2003) 351–353.
- [48] Głowczyk-Zubek J., Gabrylewicz A. - "Ditlenek tytanu - własności i zastosowanie w kosmetykach" - *Wiadomości PTK*, 2001, 4 (3/4), 54.
- [49] Braun J. H., Baidins A., Marganski R. E., TiO₂ pigment technology: a review, *Prog. Org. Coat*, 20 (1992) 105-138.
- [50] Przepiera, A. & Sosnowski, J.. Możliwości udoskonalenia siarczanowej technologii produkcji ditlenku tytanu. *Przem Chem*, 77/9 (1998) 328-334.
- [51] Banerjee S., Gopal J., Muraleedharan P., Tyagi A.K., Raj B., Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy, *Current Sci*, 90/10 (2006), 1378-1383.
- [52] Su C., Hong B.Y., Tseng C.M., Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catal. Today* 96 (2004), 119-126.
- [53] Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S. Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B* (1997), 101, 3746-3752.
- [54] Yu J.C., Ho W., Yu J., Yip H., Wong P.K., Zhao, J. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania, *Environ. Sci. Technol* 39 (2005) 1175-1179.
- [55] Amano F., Yasumoto T., Mahaney O., Uchida S., Shibayama T., Terada Y., Ohtani B. Highly Active Titania Photocatalyst Particles of Controlled Crystal Phase, Size, and Polyhedral Shapes *Top Catal*, 53 (2010) 455–461.
- [56] Mahaney O.-O. P., Murakami N., Abe R., Ohtani B., Correlation between photocatalytic activities and structural and physical properties of titanium (IV) oxide powders, *Chem Lett* 38 No. 3 (2009) 238-239.
- [57] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium, *Science*, 293 (2001) 269-271.
- [58] Xu T., Song C., Liu Y., Han G., Band structure of TiO₂ doped with N, C and B, *Journal of Zhejiang University Science B*, 7 (2004), 299-303.
- [59] Geng H., Yin S., Yang X., Shuai Z., Liu B. Geometric and electronic structures of the boron-doped photocatalyst TiO₂, *J Phys Condens Matter*, 18 (2006) 87-96.
- [60] Chen D., Yang D., Wang Q., Jiang Z., Effect of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide particles, *Ind Eng Chem Res*, 45 (2006) 4110-4116.
- [61] Gombac V., Rogatis L., Gasparotto A., Vicario G., Montini T., Barreca D., Balducci G., Fornasiero P., Tondello E., Graziani M. TiO₂ nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications, *Chem. Phys.* 339 (2007) 111–123.
- [62] Styliadi M., D Kondarides I., Veykios X.E., Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions *Appl. Catal B-Environ*, 40 (2003) 271-286.
- [63] Ohtani B., Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation, *Chem. Lett*, 37 (2008) 216-230.
- [64] Ling Q., Sun J., Zhou Q. Preparation and characterization of visible-light-driven titania photocatalyst co-doped with boron and nitrogen, *Appl Surf Sci*, 254 (2008) 3236–3241.
- [65] Wu Y., Xing M., Zhang J., Chen F. Effective visible light-active boron and carbon modified TiO₂ photocatalyst for degradation of organic pollutant, *Appl Catal B-Environ*, 97 (2010) 182–189.

-
- [66] Jung Y., Park S.B., Ihm S.K., Local structure and photocatalytic activity of B_2O_3 - SiO_2/TiO_2 ternary mixed oxides prepared by sol-gel method *Appl. Catal. B-Environ*, 51 (2004) 239–245.
- [67] Huo Y., Zhang X., Jin Y., Zhu J., Li H., Highly active $La_2O_3/Ti_{1-x}B_xO_2$ visible light photocatalysts prepared under supercritical conditions, *Appl. Catal. B-Environ*, 83 (2008) 78–84.
- [68] Bamwenda G., Arakawa H., The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders, *Appl. Catal. A-Gen*, 210 (2001) 181–191.
- [69] Li F.B., Li X.Z., The enhancement of photodegradation efficiency using Pt- TiO_2 catalyst, *Chemosphere*, 48 (2002) 1103–1111.
- [70] Kwon Y. T., Song K. Y., Lee W. I., Choi G. J., Do Y. R., Photocatalytic Behavior of WO_3 -Loaded TiO_2 in an Oxidation Reaction, *J. Catal*, 191 (2002) 192–199.
- [71] Yang H., Zhang G., Wang L. Synthesis and characterization of tungsten oxide-doped titania nanocrystallites, *Mater Lett*, 57 (2002) 674–678.
- [72] Yang H., Shi R., Zhang K., Hu Y., Tang A., Li X., Synthesis of WO_3/TiO_2 nanocomposites via sol-gel method, *J Alloys Compd*, 398 (2005) 200–202.
- [73] Ma Z., Hua W., Tang Y., Catalytic decomposition of CFC-12 over WO_3/TiO_2 , *Chem. Lett*, 28 (1999) 1215–1216.
- [74] Chai S. Y., Kim Y. J., Lee W. I. Photocatalytic WO_3/TiO_2 nanoparticles working under visible light, *J Electroceram*, 17 (2006) 909–912.
- [75] Akurati K. K., Vital A., Dellemann JP., Michalow K., Graule T., Ferri D., Baiker A. Flame-made WO_3/TiO_2 nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity, *Appl. Catal. B-Environ*, 79 (2008) 53–62.
- [76] Shifu C., Lei C., Shen G., Gengyu C. The preparation of coupled WO_3/TiO_2 photocatalyst by ball milling, *Powder Technol*, 160 (2005) 198 – 202.
- [77] Engweiler J., Harf J., Baiker A., WO_x/TiO_2 Catalysts Prepared by Grafting of Tungsten Alkoxides: Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of NO by NH_3 , *J Catal*, 159 (1996) 259–269.
- [78] Michalow K. A., Vital A., Heel A., Graule T., Reifler F. A., Ritter A., Zakrzewska K., Rekas M. Photocatalytic activity of W-Doped TiO_2 nanopowders, *J Adv Oxid Technol*, 11 No. 1 (2008) 56–64.
- [79] Komornicki S., Radecka M., Sobaś P., Structural, electrical and optical properties of TiO_2 - WO_3 polycrystalline ceramics, *Mater Res Bull*, 39 (2004) 2007–2017.
- [80] Lorret O., Francova D., Waldner G., Stelzer N. W-doped titania nanoparticles for UV and visible-light photocatalytic reactions, *Appl Catal B-Environ*, 91 (2009) 39–46.
- [81] Piszcz M., Tryba B., Grzmił B., Morawski A. W. Photocatalytic Removal of Phenol Under UV Irradiation on WO_x - TiO_2 prepared by sol-gel method, *Catal Lett*, 128 (2009) 190–196.
- [82] Iliev V., Tomova D., Rakovsky S., Elias A., LiPuma G. Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO_3/TiO_2 photocatalysts under UV and visible light irradiation, *J Mol Catal A-Chem*, 327 (2010) 51–57.
- [83] Ke D., Lin H., Peng T., Liu X., Dai K., Preparation and photocatalytic activity of WO_3/TiO_2 nanocomposite particles, *Mater. Lett*, 62 (2008) 447–450.
- [84] Li X.Z., Li F.B., Yang C.L., Ge W.K., Photocatalytic activity of WO_x - TiO_2 under visible light irradiation *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 209–217.
- [85] Sajjad A.K.L., Shamaila S., Tian B., Chen F., One step activation of WO_x/TiO_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, *Appl Catal B-Environ*, 91 (2009) 397–405.
- [86] Kubacka A., Colón G., García M. F. N- and/or W-(co)doped TiO_2 -anatase catalysts: Effect of the calcination treatment on photoactivity, *Appl Catal B-Environ*. 95 (2010) 238–244.
- [87] Kubacka A., Baeza B. B., Colón G., García M. F. Doping level effect on sunlight-driven W,N-co-doped TiO_2 -anatase photo-catalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation, *Appl Catal B-Environ*, 93 (2010) 274–281.

-
- [88] Sclafani A., Herrmann J.M., Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media, *J Photochem Photobiol A.*, 113 (1998) 181-188.
- [89] Zhang F., Guan n., Li Y., Zhang X., Chen J., Zeng, H. Control of morphology of silver clusters coated on titanium dioxide during photocatalysis, *Langmuir*, 19 (2003) 8230-8234.
- [90] Zhang F., Jin R., Chen J., Shao C., Gao W., Li L., Guan N., High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters, *J Catal*, 232 (2005) 424-431.
- [91] Liu S.X., Qu Z.P., Han X.W., Sun C.L., A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide, *Catal Today*, 93-95 (2004) 877-884.
- [92] Vorontsov A. V., Savinov E. N., Zhensheng J. Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation, *J Photochem Photobiol A*, 125 (1999) 113-117.
- [93] Strehlow W.H., Cook E.L., *J. Phys Chem*, 2 (1973) 163-193.
- [94] Kowalska E., Remita H., Colbeau-Justin C., Hupka J., Belloni J. Modification of titanium dioxide with platinum ions and clusters: application in photocatalysis, *J Phys Chem C*, 112 (2008) 1124-1131.
- [95] Macyk W., Burgeth G., Kisch H., Photoelectrochemical properties of platinum(IV) chloride surface modified TiO₂, *Photochem Photobiol Sci*, 2 (2003) 322-328.
- [96] Ohtani, B.; Iwai, K.; Nishimoto, S.; Sato S., Role of Platinum deposits on titanium(IV) oxide particles: structural and kinetic analyses of photocatalytic reaction in aqueous alcohol and amino acid solutions, *J Phys Chem B*, 101 (1997) 3349-3359.
- [97] Hwang, S.; Lee, M. C.; Choi, W., Highly enhanced photocatalytic oxidation of CO on titania deposited with Pt nanoparticles: kinetics and mechanism, *Appl. Catal B-Environ*, 46 (2003) 46, 49.
- [98] Treguer, M.; Remita, H.; Belloni, J.; Keyzer, R. J. Carbonyl platinum clusters as silver halide dopant for photographic latent image formation, *J. Imaging Sc*, 46 (2002) 193-199.
- [99] Burgeth G., Kisch H., Photocatalytic and photoelectrochemical properties of titania chloroplatinate(IV), *Coord Chem Rev*, 230 (2002) 41-47.
- [100] Hou X. G., Ma J., Liu D., Li J., Huang M. D., Deng X. Y., Visible light active TiO₂ films prepared by electron beam deposition of noble metals, *Nucl Instrum Meth B*, 268 (2010) 550-554.
- [101] Li F. B., Li X. Z., The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst *Chemosphere*, 48 (2002) 1103-1111.
- [102] Liu S.X., Qu Z.P., Han X.W., Sun C.L., A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide, *Catal Today*, 93-95 (2004) 877-884.
- [103] Zaleska A., Sobczak J.W., **Grabowska E.**, Hupka J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light, *Appl. Catal. B-Environ*, 78 (2008) 92-100.
- [104] Zaleska A., **Grabowska E.**, Sobczak J.W., Gazda M., Hupka J., Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: the effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix, *Appl Catal B-Environ*, 89 (2009) 469-475.
- [105] Wang C., Bahnemann D.W., Dohrmann J.K., Determination of photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation in the presence of various TiO₂ photocatalysts, *Water Sci Technol* 44/5 (2001) 279-286.
- [106] Sun Lizhong, Bolton J.R., Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspension, *J Phys Chem* 100 (1996) 4127-4134.
- [107] Yu J., Zhao X., Zhao Q., Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 379 (2000) 7-14.
- [108] Liu, J., Ying, P., Xin, Q., Li, C. FT-IR spectroscopic study on basicity of alumina with adsorption of boric acid trimethyl ester, *Appl Spectrosc*, 53 (1999) 40-42.
- [109] Liu J., Ying P., Xin Q., Li C., Basic sites of Y zeolite characterized by the adsorption of boric acid trimethyl ester, *Zeolites*, 19 (1997) 197-199.

- [110] Zaleska A., Grabowska E., Sobczak J.W., Hupka J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light, (Materialy) Second International Conference on Semiconductor Photochemistry, 23-25 July 2007, Aberdeen, UK (2007) P109.
- [111] In S., Orlov A., Berg R., Garcia F., Pedrosa-Jimenez S., Tikhov M.S., Wright D.S., Lambert R.M., Effective visible light-activated B-doped and B, N-codoped TiO₂ photocatalysts, *J Am Chem Soc Commun*, 129 (2007) 13790-13791.
- [112] Guo M.L., Zhang X.D., Liang C.T., Concentration-dependent electronic structure and optical absorption properties of B-doped anatase TiO₂, *Physica B*, 406 (2011) 3354-3358.
- [113] Xiong, L., Zheng, L., Xu, J., Zheng, D., Li, J., Li, X., Sun, J., Liu, Q., Niu, L., Yang, S., Xia, J. Photocatalytic degradation of phenol with mesoporous TiO_{2-x}B_x, *Environ Chem Lett*, 9 (2011) 251-257.
- [114] Feng, N., Zheng, A., Wang, Q., Ren, P., Gao, X., Liu, S.-B., Shen, Z., Chen, T., Deng, F. Boron environments in B-doped and (B, N)-codoped TiO₂ photocatalysts: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study, *J Phys Chem*, 115 (2011) 2709-2719.
- [115] Lu, X., Tian, B., Chen, F., Zhang J., Preparation of boron-doped TiO₂ films by autoclaved-sol method at low temperature and study on their photocatalytic activity, *Thin Solid Films*, 519 (2010) 111-116.
- [116] Ramis G., Busca G., Cristiani C., Lietti L., Forzatti P., Bregani F, Characterization of tungsta-titania catalusts, *Langmuir*, 8 (1992) 1744-1749.
- [117] Song H., Jiang H., Liu X., Meng G., Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation, *J Photoch Photobio A: Chem*, 181 (2006) 421-428.
- [118] Shen Y., Xiong T., Li T., Yang K., Tungsten and nitrogen co-doped TiO₂ nano-powders with strong visible light response, *Appl Catal B-Environ*, 83 (2008) 177-185.
- [119] Kim J., Bondarchuk O., Kay B. D., White J.M., Dohna'lek Z., Preparation and characterization of monodispersed WO₃ nanoclusters on TiO₂ (110), *Catal Today*, 120 (2007) 186-195
- [120] baza danych NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database
- [121] Zhang Q, Chakraborty A. K., Lee W., W₁₈O₄₉ and WO₃ nanorod arrays prepared by AAO-templated electrodeposition method, *Bull Korean Chem Soc*, 30 (2009) 227-229.
- [122] Cui Y. Photocatalytic degradation of MO by complex nanometer particles WO₃/TiO₂, *Rare Metals* 25 (2006) 649-653.
- [123] Górska P., Zaleska A. Hupka J., Photodegradation of phenol by UV/TiO₂ and Vis/N,C-TiO₂ processes: Comparative mechanistic and kinetic studies, *Separ Purif Technol*, 68 (2009) 90-96.
- [124] Sung-Suh H.M., Choi J.R., Hah H.J., Koo S.M., Bae Y.C., Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation, *J Photochem Photobiol A*, 163 (2004) 37-44.
- [125] Mostafavi, M.; Dey, G.R.; François, L.; Belloni J., Transient and stable silver clusters induced by radiolysis in methanol, *J Phys Chem A*, 106 (2002) 10184-10194.
- [126] Tausch-Treml, R.; Henglein, A.; Lilie, J., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82 (1978) 1335.
- [127] Diez, I.; Pusa, M.; Kulmala S.; Jiang, H.; Walther, A.; Goldmann, A.S.; Müller, A.H.E.; Ikkala, O., Ras, R.H.A. Color tunability and electrochemiluminescence of silver nanoclusters, *Angew Chem Int Ed*, 48 (2009) 2122-2125.
- [128] Zielińska A., Kowalska E., Sobczak J.W., Łącka I., Gazda M., Ohtani B., Hupka J. Zaleska A., Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: surface properties, bio- and photoactivity, *Separ Purif Technol*, 72 (2010) 309-318.
- [129] Zielińska-Jurek A., Walicka M., Tadajewska A., Łącka I., Gazda M., Zaleska A., Preparation of Ag/Cu-doped titanium (IV) oxide nanoparticles in w/o microemulsion, *Physicochem Probl Miner Process*, 45 (2010) 113-126.
- [130] Orendorff C.J., Sau T.K., Murphy C.J., Shape-deependent Plasmon resonant gold nanoparticles, *Small*. 2 (5) (2006) 636-639.

[131] Kowalska E., Mahaney O., Abe R., Ohtamo B., Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces, *Phys Chem Chem Phys*, 12 (2010) 2344-2355.

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1 Schemat procesu katalizy i fotokatalizy [38].....	9
Rys. 2 Położenie pasm walencyjnych oraz pasm przewodzenia względem potencjału standardowej elektrody wodorowej [39].....	9
Rys. 3 Ułożenie oktaedrów w struktury krystaliczne TiO_2 : a) anataz, b) rutył, c) brukit [41].....	11
Rys. 4 Struktura pasmowa (A) TiO_2 w formie anatazu oraz (B) TiO_2 domieszkowanego borem [58].....	20
Rys. 5 Rentgenogramy i powierzchnia właściwa TiO_2 domieszkowanego borem otrzymanego przez Moon i in. [27].....	25
Rys. 6 Aktywność fotokatalityczna próbek kalcynowanych w temperaturze 500°C o R_B od 0 do 20 w reakcji regeneracji NADH podczas naświetlania promieniowaniem UV [60]...26	
Rys. 7 Aktywność fotokatalityczna próbek otrzymanych przez Gombac'a i in. w procesie degradacji oranżu metylowego (A) czysty TiO_2 , B- TiO_2 oraz N- TiO_2 (B) B,N- TiO_2 [61] 27	
Rys. 8 Rentgenogramy TiO_2 modyfikowanego borem i azotem (a) B(0.01)N(0.02)- TiO_2 -400; (b) B(0.01)N(0.02)- TiO_2 -500; (c) B(0.01)N(0.02)- TiO_2 -600 [64].....	29
Rys. 9 Widma absorpcji UV-Vis (a) czystego TiO_2 -600; (b) B(0.01)N(0.02)- TiO_2 -400 (c) B(0.01)N(0.02)- TiO_2 -500; (d) B(0.01)N(0.02)- TiO_2 -600 [64]	30
Rys. 10 Aktywność fotokatalityczna próbek B,N- TiO_2 w reakcji degradacji fenolu podczas naświetlania promieniowaniem Vis [64].	31
Rys. 11 Aktywność fotokatalityczna w zakresie światła widzialnego ($\lambda > 420 \text{ nm}$) B-C- TiO_2 w procesie degradacji oranżu kwasowego II [65].....	32
Rys. 12 Rentgenogramy TiO_2 modyfikowanego borem i węglem: (A) wpływ ilości domieszki na strukturę TiO_2 kalcynowanego w temperaturze 300°C przez 2 h: (a) C- TiO_2 , (b) 0.5B-C- TiO_2 , (c) 1.0B-C- TiO_2 , (d) 2.0B-C- TiO_2 oraz (e) 5.0B-C- TiO_2 ; (B) wpływ temperatury kalcynacji na strukturę 5.0B-C- TiO_2 : (a) 300°C , (b) 400°C , (c) 500°C , (d) 600°C oraz (e) 700°C [65]	32
Rys. 13 Widma XPS próbek C- TiO_2 oraz 1.0B-C- TiO_2 (A) region Ti 2p (B) region B 1s [65]	33
Rys. 14 Wpływ ilości wprowadzonej domieszki na wielkość krystalitów WO_3/TiO_2 [71]...37	
Rys. 15 Rentgenogramy próbek (A) czysty TiO_2 , (B) 5 %wag. WO_3/TiO_2 oraz (C) 10 %wag. WO_3/TiO_2 kalcynowanych w temperaturze (a) 400°C , (b) 500°C , (c) 600°C , (d) 800°C oraz (e) 900°C [71]	38
Rys. 18 Wpływ temperatury kalcynacji i ilości wprowadzonej domieszki na stopień degradacji 2-propanolu w zakresie światła widzialnego [74].....	39
Rys. 16 Rentgenogramy nanokompozytów WO_3/TiO_2 kalcynowanych w 400°C przez kalcynowane w 400°C przez 12 h (a) 10 %wag. wolframu (b) 20 %wag. wolframu [72].....	39

Rys. 17 Rentgenogramy nanokompozytów WO_3/TiO_2 zawierających 40 %wag. wolframu, kalcynowane w $400^\circ C$ przez (a) 4 h, (b) 8h oraz (c) 12 h [72].....	39
Rys. 19 Widma absorpcji UV-Vis dla WO_3/TiO_2 (A) wpływ zawartości WO_3 , (B) wpływ temperatury kalcynacji dla próbki 10 %mol. WO_3/TiO_2 [74].....	40
Rys. 20 Rentgenogramy WO_3/TiO_2 (A) 10 %mol. WO_3/TiO_2 kalcynowany w zakresie temperatur $200-900^\circ C$ (B) WO_3/TiO_2 kalcynowany w $700^\circ C$ zawierający różne ilości domieszki [74].....	40
Rys. 21 Zależność powierzchni właściwej BET nanokompozytów WO_3/TiO_2 w funkcji gęstości entalpii spalania [75].....	41
Rys. 22 Rentgenogramy XRD nanocząstek WO_3/TiO_2 (A) 3,6 %mol. WO_3/TiO_2 w funkcji gęstości entalpii spalania (B) 9,1 %mol. WO_3/TiO_2 [75].....	42
Rys. 23 Rentgenogramy XRD czystego TiO_2 syntezowanego dla $\lambda_{total} = 12,7$ oraz W-domieszkowanego TiO_2 syntezowanego dla $\lambda_{total} = 11$, z różną ilością wprowadzonej domieszki [78].....	43
Rys. 24 Szybkość reakcji degradacji barwników: (A) błękitu metylenowego oraz (B) oranżu metylenowego w obecności fotokatalizatora typu WO_3/TiO_2 [78].....	45
Rys. 25 Rentgenogramy TiO_2 oraz $Ti(W)O_x$ fotokatalizatorów kalcynowanych w temperaturze $500^\circ C$ przez 15 h [80].....	46
Rys. 26 Rentgenogramy XRD próbki $Ti(W)O_x-A(2)$ kalcynowanej w temperaturze: $300,400, 500$ oraz $600^\circ C$ [80].....	47
Rys. 27 Wpływ zawartości wolframu na aktywność fotokatalityczną $Ti(W)O_x$ kalcynowanego w temperaturze $500^\circ C$ w procesie degradacji błękitu metylenowego w zakresie promieniowania: (A) UVA oraz (B) widzialnego [80].....	47
Rys. 28 Rentgenogramy fotokatalizatorów kalcynowanych w zakresie temperatur $400 - 800^\circ C$ (A) TiO_2 , (B) WO_x-TiO_2 [81].....	50
Rys. 29 Proces degradacji fenolu w obecności (a) TiO_2 oraz (b) WO_x-TiO_2 w zakresie promieniowania UV [81].....	51
Rys. 30 Widma absorpcji UV-Vis (a): TiO_2 , (b): WO_3 oraz (c): WO_3/TiO_2 [82].....	52
Rys. 31 Charakterystyka czystego tlenku wolframu WO_3 (A) widmo XPS, (B) rentgenogram XRD [82].....	52
Rys. 32 Rentgenogramy fotokatalizatorów W,N- TiO_2 (A) wpływ ilości domieszki oraz (B) wpływ temperatury kalcynacji na składy fazowy próbek [86,87].....	54
Rys. 33 Widmo XPS regionu O 1s [87].....	55
Rys. 34 Aktywność fotokatalityczna wybranych próbek W,N- TiO_2 w procesie degradacji styrenu. (A) promieniowanie UV 365 nm, (B) promieniowanie UV 365 nm oraz promieniowanie słoneczne [86,87].....	55
Rys. 35 Zdjęcie TEM fotokatalizatorów typu Ag/ TiO_2 (A) AgCl jako źródło jonów Ag^+ pH = 10 - 12, (B) AgBr jako źródło jonów Ag^+ pH = 10-12 [89].....	63

Rys. 36 Zdjęcia TEM (A) Ag/TiO ₂ (A) otrzymany metodą fotodepozycji, (B) Ag/TiO ₂ (B) otrzymany metodą chemicznej redukcji [90].....	63
Rys. 37 Zależność stopnia redukcji azotanów od czasu naświetlania w obecności Ag/TiO ₂ (A) [90].....	64
Rys. 38 Rola klastrów srebra w procesie fotokatalitycznej aktywności TiO ₂ [91].....	66
Rys. 39 Widma XPS fotokatalizatorów TiO ₂ modyfikowanych platyną (A) - PtO ₂ +Pt(OH) ₂ /TiO ₂ (B) - Pt(OH) ₂ /TiO ₂ (C) - Pt ⁰ /TiO ₂ (D) - PtO ₂ (E) - PtO ₂ /TiO ₂ [92].	67
Rys. 40 Analiza TEM fotokatalizatorów Pt/TiO ₂ (A) PtO ₂ +Pt(OH) ₂ /TiO ₂ (B) Pt(OH) ₂ /TiO ₂ (C) Pt ⁰ /TiO ₂ (D) PtO ₂ (E) PtO ₂ /TiO ₂ [92].....	68
Rys. 41 Widma UV-Vis fotokatalizatorów Pt/TiO ₂ (A) PtO ₂ +Pt(OH) ₂ /TiO ₂ (B) Pt(OH) ₂ /TiO ₂ (C) Pt ⁰ /TiO ₂ (D) PtO ₂ (E) PtO ₂ /TiO ₂ (F) TiO ₂ [92].....	69
Rys. 42 Widma UV-VIS czystego TiO ₂ i modyfikowanego solami: PtCl ₄ ²⁻ , PtCl ₆ ²⁻ oraz klastkami Pt ₃ [(CO) ₆] ₆ ²⁻ : (A) P25, (B) TiO ₂ otrzymany metodą zol-żel modyfikowany powierzchniowo, (C) TiO ₂ domieszkowany w trakcie syntezy metodą zol-żel [94].....	71
Rys. 43 Aktywność fotokatalityczna Pt/TiO ₂ (P25) w procesie degradacji fenolu (C ₀ = 2×10 ⁻⁴ M) modyfikowanego solami: PtCl ₄ ²⁻ , PtCl ₆ ²⁻ oraz klastkami Pt ₃ [(CO) ₆] ₆ ²⁻ (A) promieniowanie UV-Vis, (B) promieniowanie Vis [94].....	72
Rys. 44 Aktywność fotokatalityczna Pt/TiO ₂ (otrzymany metodą zol-żel) w procesie degradacji fenolu (C ₀ = 2×10 ⁻⁴ M) modyfikowanego solami: PtCl ₄ ²⁻ , PtCl ₆ ²⁻ oraz klastkami Pt ₃ [(CO) ₆] ₆ ²⁻ (A) promieniowanie UV-Vis, (B) promieniowanie Vis [94].....	72
Rys. 45 Schemat mechanizmu fotodegradacji rodaminę B w obecności Pt-TiO ₂ pod wpływem promieniowania: (A) - UV, (B) - Vis [94].....	73
Rys. 46 Mechanizm fotodegradacji zanieczyszczeń na powierzchni Ag/Au-TiO ₂ [18].....	74
Rys. 47 Widma XPS TiO ₂ modyfikowanego metalami szlachetnymi (A) regionu Pt 4f dla próbki Pt/TiO ₂ (0,1 M H ₂ PtCl ₆), (B) regionu Pd 3d dla próbki Pd/TiO ₂ (0,1 M PdCl ₂), (C) regionu Ag 3d dla próbki Ag/TiO ₂ (0,1 M AgNO ₃) [100].....	75
Rys. 48 Widma UV-Vis TiO ₂ modyfikowanego metalami szlachetnymi [100].....	76
Rys. 49 Schemat blokowy syntezy M-TiO ₂ metodą radiolizy: A - metoda jednoetapowa (klastery metali redukowane bezpośrednio na powierzchni nanocząstek TiO ₂ , B - metoda dwuetapowa (klastery metali redukowane przed adsorpcją na powierzchni nanocząstek TiO ₂ [19].....	83
Rys. 50 Schemat układu do fotodegradacji fenolu. 1 - zasilacz, 2 - lampa Xe, 3 - filtr wodny, 4 - filtr optyczny, 5 - mieszadło magnetyczne, 6 - reaktor kwarcowy, 7 - listwa optyczna, 8 - obudowa, 9 - butla z powietrzem	87
Rys. 51 Rentgenogramy próbek B-TiO ₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej z (C ₂ H ₅ O) ₃ B kalcynowane w zakresie temperatur 200-600°C [104].....	94
Rys. 52 Widma absorpcji UV-Vis B-TiO ₂ otrzymywanego poprzez impregnacji powierzchniowej TiO ₂ ST-01 z estrem trietylowym kwasu borowego (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO ₄) [104].....	94

Rys. 53 Widma absorpcji UV-Vis B-TiO ₂ otrzymywanego poprzez impregnację powierzchniową anatazu z estrem trietylowym kwasu borowego (A) wpływ temperatury kalcynacji, (B) wpływ matrycy TiO ₂ zastosowanej podczas syntezy (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO ₄) [104].....	95
Rys. 54 Porównanie regionu O 1s próbek B-TiO ₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej anatazu zawierające 0,5% wag. oraz 10 % wag. boru [103,104]	96
Rys. 55 Widma XPS TiO ₂ modyfikowanego estrem trietylowym kwasu borowego (2 % wag. boru) kalcynowanego w zakresie temperatur 200-600°C (A) region B 1s, (B) region O 1s [104].....	98
Rys. 56 Zależność efektywności degradacji fenolu w funkcji (A) czasu naświetlania, (B) zawartości boru w warstwie powierzchniowej fotokatalizatora dla fotokatalizatorów modyfikowanych estrem trietylowym kwasu borowego w układzie TiO ₂ /Vis. Warunki eksperymentu: C ₀ = 0,21 mM; m(TiO ₂)=125 mg; T=10°C; Q _{powietrza} =5 dm ³ /h; λ > 400 nm [104].....	100
Rys. 57 Zależność efektywności degradacji fenolu w funkcji czasu naświetlania dla fotokatalizatorów modyfikowanych estrem trietylowym kwasu borowego (2 % wag. B) kalcynowanych w temperaturze T = 200, 300, 350, 400, 450 oraz 600°C w układzie TiO ₂ /Vis. Warunki eksperymentu: C ₀ = 0,21 mM; m(TiO ₂)=125 mg; T=10°C; Q _{powietrza} =5 dm ³ /h; λ > 400 nm.....	101
Rys. 58 Wpływ rodzaju matrycy TiO ₂ na efektywności degradacji fenolu dla fotokatalizatorów modyfikowanych estrem trietylowym kwasu borowego (2 % wag. B) w układzie TiO ₂ /Vis. Warunki eksperymentu: C ₀ = 0,21 mM; m(TiO ₂)=125 mg; T=10°C; Q _{powietrza} =5 dm ³ /h; λ > 400 nm	102
Rys. 59 Rentgenogramy wybranych próbek typu W-TiO ₂ oraz WO ₃ (A): próbki otrzymane metodą hydrolizy modyfikowane W(CO) ₆ , (B): próbki otrzymane metodą impregnacji powierzchniowej modyfikowane W(CO) ₆	106
Rys. 60 Widma absorpcji UV-Vis W-TiO ₂ (A): otrzymywanego poprzez impregnację powierzchniową anatazu heksakarbonylkiem wolframu (B): otrzymywanego poprzez hydrolizę TIP w obecności heksakarbonylku wolframu (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO ₄).....	108
Rys. 61 Widma absorpcji UV-Vis W,B-TiO ₂ otrzymywanego poprzez impregnację powierzchniową anatazu ze związkami boru i wolframu (prekursory wolframu: tlenek wolframu oraz heksakarbonylek wolframu, prekursor boru: ester trietylowy kwasu borowego) (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO ₄).....	109
Rys. 62 Widmo XPS regionu W 4f próbki W(3)_G otrzymanej metodą impregnacji powierzchniowej anatazu tlenkiem wolframu.....	111
Rys. 63 Efektywność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego (warunki eksperymentu: C ₀ =0,21 mM; m(TiO ₂)=125 mg, T=10°C, Q _{powietrze} =5 dm ³ /h, λ>400 nm) (A) W-TiO ₂ otrzymywany poprzez impregnację powierzchniową anatazu z heksakarbonylkiem wolframu, (B) W-TiO ₂ otrzymany metodą hydrolizy TIP z heksakarbonylkiem wolframu, (C) W,B-TiO ₂ otrzymywany poprzez	

impregnację powierzchniową anatazu z heksakarbonylkiem wolframu oraz estrem trietylowym kwasu borowego	115
Rys. 64 Efektywność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego (warunki eksperymentu: $C_0=0,21$ mM; $m(\text{TiO}_2)=125$ mg, $T=10^\circ\text{C}$, $Q_{\text{powietrze}}=5$ dm ³ /h, $\lambda>400, 420, 455, 495$ nm) (A) W-TiO ₂ otrzymany metodą hydrolizy TIP z heksakarbonylkiem wolframu, (B), W-TiO ₂ otrzymywany poprzez impregnację powierzchniową anatazu z heksakarbonylkiem wolframu	116
Rys. 65 Zależność stężenia rodników hydroksylowych w funkcji czasu naświetlania światłem UV-Vis zawiesiny TiO ₂ P25. Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{metanol}}=50$ mM; $m(\text{TiO}_2)=125$ mg; $T=10^\circ\text{C}$; $Q_{\text{powietrze}}=5$ dm ³ /h	119
Rys. 66 Zależność stężenia rodników hydroksylowych w funkcji czasu naświetlania światłem Vis zawiesiny wybranych fotokatalizatorów: WO ₃ H(3) lub WO ₃ BE(2)_G. Warunki prowadzenia procesu: $C_{\text{metanol}}=50$ mM; $m(\text{TiO}_2)=125$ mg; $T=10^\circ\text{C}$; $Q_{\text{powietrze}}=5$ dm ³ /h, $\lambda>400$ nm	120
Rys. 67 Widma absorpcji fotokatalizatorów otrzymanych metodą radiolizy poprzez redukcję klastrow srebra na powierzchni: (A) ST-01 oraz (B) P-25 (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO ₄)	124
Rys. 68 Widma absorpcji fotokatalizatorów otrzymanych metodą radiolizy poprzez redukcję klastrow złota na powierzchni: (A) ST-01 oraz (B) P-25 (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO ₄)	125
Rys. 69 Widma absorpcji fotokatalizatorów otrzymanych metodą radiolizy poprzez redukcję klastrow platyny na powierzchni: (A) ST-01 oraz (B) P-25 (jako próbkę odniesienia stosowano BaSO ₄)	127
Rys 70 Zdjęcia TEM fotokatalizatorów TiO ₂ (ST-01 oraz P25) modyfikowanych klastrami srebra zawierających 0,5 oraz 2 %wag. Ag (a) Ag-ST01(0.5), (b) Ag-ST01(2), (c) Ag-P25(0.5), (d) Ag-P25(2)	128
Rys. 71 Zdjęcia TEM fotokatalizatorów TiO ₂ (ST-01 oraz P25) modyfikowanych klastrami srebra zawierających 1 oraz 2 %wag. Ag (a) Ag-P25(1), (b) Ag-P25(2), (c) Ag-ST01(1), (d) Ag-ST01(2)	129
Rys. 72 Efektywność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis w obecności fotokatalizatorów przygotowanych poprzez radiolityczną redukcję H ₂ PtCl ₆ na powierzchni TiO ₂ ST-01. Warunki eksperymentu: $C_0=0,21$ mM; $m(\text{TiO}_2)=125$ mg, $T=10^\circ\text{C}$, $Q_{\text{powietrze}}=5$ dm ³ /h, $\lambda>400$ nm	132
Rys. 73 Efektywność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis w obecności najbardziej aktywnych fotokatalizatorów przygotowanych poprzez radiolityczną redukcję klastrow metali na powierzchni: (A) TiO ₂ P25, (B) TiO ₂ ST-01 [19].	133

SPIS TABEL

Tab. 1 Wybrane właściwości anatazu i rutyłu [46]	12
Tab. 2 Metodyka otrzymywania oraz charakterystyka TiO_2 domieszkowanego borem....	22
Tab. 3 Szybkość reakcji degradacji oranżu metylowego w obecności domieszkowanego TiO_2 [61].....	27
Tab. 4 Charakterystyka fotokatalizatorów B- TiO_2 , N- TiO_2 oraz B.N- TiO_2 [61]	28
Tab. 5 Metodyka otrzymywania oraz charakterystyka TiO_2 domieszkowanego wolframem	35
Tab. 6 Wpływ temperatury kalcynacji i ilości wprowadzonej domieszki na wielkość krystalitów WO_3/TiO_2 [71]	37
Tab. 7 Charakterystyka nanocząstek WO_3/TiO_2 otrzymanych metodą natryskiwania płomieniowego [78].....	43
Tab. 8 Charakterystyka fotokatalizatorów TiO_2 oraz Ti(W)O_x otrzymanych przez Loretta i in.[80].....	45
Tab. 9 Charakterystyka fotokatalizatorów TiO_2 oraz $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ [81].....	49
Tab. 10 Charakterystyka fotokatalizatorów W,N- TiO_2 [86,87]	54
Tab. 11 Metodyka otrzymywania oraz charakterystyka TiO_2 modyfikowanego metalami	58
Tab. 12 Charakterystyka TiO_2 modyfikowanych klastrami srebra [89].....	61
Tab. 13 Aktywność fotokatalityczna TiO_2 P25 oraz Ag/TiO_2 w procesie rozkładu azotanu. Warunki prowadzenia procesu $C_0 = 7,14$ mmol/l; 0,25 g TiO_2 ; $t_{\text{naświetlania}} = 30$ min [90]	64
Tab. 14 Aktywność fotokatalityczna Ag/TiO_2 w procesie degradacji fenolu [91].....	65
Tab. 15 Charakterystyka fotokatalizatorów typu Pt/ TiO_2 oraz ich wydajność kwantowa w procesie degradacji acetonu oraz CO [92].....	66
Tab. 16 Parametry pracy układu chromatograficznego.....	88
Tab. 17 Parametry pracy detektora MS.....	88
Tab. 18 Charakterystyka fotokatalizatorów typu B- TiO_2 otrzymanych metodą hydrolizy TIP oraz metodą impregnacji powierzchniowej TiO_2 ST 01 z prekursorem zawierającym bor [103].....	90
Tab. 19 Charakterystyka fotokatalizatorów typu B- TiO_2 otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej TiO_2 estrem trietylowym kwasu borowego [104].....	92
Tab. 20 Charakterystyka fotokatalizatorów typu B- TiO_2 [103,104]	93
Tab. 21. Skład atomowy oraz charakterystyka fotokatalizatorów typu B- TiO_2 otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej anatazu estrem trietylowym kwasu borowego, kalcynowanych w temperaturze 450°C [104].....	96

Tab. 22 Skład atomowy fotokatalizatorów typu B-TiO ₂ otrzymanych metodą impregnacji powierzchniowej anatazu estrem tri etylowym kwasu borowego (2 %wag. boru) kalcynowanych w zakresie temperatur 200-600°C [104].....	97
Tab. 23. Charakterystyka fotokatalizatorów typu B-TiO ₂	100
Tab. 24 Porównanie składu oraz fotoaktywności w świetle widzialnym ($\lambda > 400$ nm) próbek serii BE-G(0.5) oraz BE-G(2)	103
Tab. 25 Zestawienie symboli próbek oraz warunków otrzymywania fotokatalizatorów typu W-TiO ₂ oraz W,B-TiO ₂	104
Tab. 26 Charakterystyka fotokatalizatorów typu W-TiO ₂ oraz W,B-TiO ₂	105
Tab. 27 Skład atomowy fotokatalizatorów typu W-TiO ₂ oraz W,B-TiO ₂	110
Tab. 28 Skład atomowy fotokatalizatora W(3)_G otrzymanego metodą impregnacji powierzchniowej anatazu za pomocą tlenku wolframu	111
Tab. 29 Aktywność w świetle widzialnym ($\lambda > 400$ nm) fotokatalizatorów typu W-TiO ₂ oraz W,B-TiO ₂	113
Tab. 30 Zestawienie produktów pośrednich powstających w procesie utleniania fenolu podczas naświetlania światłem UV-Vis w obecności fotokatalizatora TiO ₂ -P25. Warunki prowadzenia procesu: $C_{o/fenol}=1,06$ mM; $m(TiO_2)=150$ mg; $T=10^\circ C$; $Q_{powietrze}=5$ l/h; $t_{naświetlania}=360$ min	117
Tab. 31 Zestawienie produktów pośrednich powstających w procesie utleniania fenolu podczas naświetlania światłem Vis w obecności fotokatalizatorów WO(3)_H oraz WO(3)BE(2)_G. Warunki prowadzenia procesu: $C_{o/fenol}=1,06$ mM; $m(TiO_2)=150$ mg; $T=10^\circ C$; $Q_{powietrze}=5$ l/h; $\lambda > 400$ nm; $t=360$ min.....	118
Tab. 32 Charakterystyka fotokatalizatorów modyfikowanych klastrami metali.....	122
Tab. 33 Aktywność fotokatalityczna otrzymanych fotokatalizatorów w procesie degradacji fenolu pod wpływem światła UV-Vis oraz z zakresu światła widzialnego	130

STRESZCZENIE

Fotokatalityczne właściwości TiO_2 wykorzystywane są między innymi do eliminacji substancji organicznych z fazy gazowej i ciekłej oraz w samooczyszczaniu powierzchni. Dytlenek tytanu absorbuje prawie wyłącznie promieniowanie UV, dlatego podczas fotokatalizy wykorzystać można zaledwie od 3 do 5 % promieniowania słonecznego. Zatem otrzymanie półprzewodnika tytanowego nowej generacji aktywnego w zakresie promieniowania widzialnego ($\lambda > 400 \text{ nm}$), znacząco rozszerzyłoby możliwości aplikacyjne fotokatalizy heterogenicznej w ochronie środowiska, przez wykorzystanie głównej części spektrum światła słonecznego lub zastosowanie źródła światła o mniejszym strumieniu mocy. Fotokatalizatory na bazie TiO_2 , o podwyższonej aktywności w UV lub aktywne pod wpływem światła widzialnego można otrzymać poprzez domieszkowanie niemetalami takimi jak: azot, siarka, węgiel, bor, fosfor, fluor oraz jod.

Głównym celem naukowym pracy było opracowanie nowych metod otrzymywania fotokatalizatorów oraz lepszy zrozumienie mechanizmu ich działania poprzez korelację właściwości powierzchniowych z ich aktywnością fotokatalityczną.

Prace badawcze obejmowały preparatykę TiO_2 domieszkowanego borem, wolframem i modyfikowanego klastrami metali. Dla otrzymanych nanokompozytów B/ TiO_2 , W/ TiO_2 , Ag/ TiO_2 , Au/ TiO_2 , oraz Pt- TiO_2 , zbadano aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji fenolu ($C_0 = 0,21 \text{ mmol/dm}^3$) w roztworze wodnym, w obecności światła z zakresu UV-Vis oraz widzialnego ($\lambda > 400 \text{ nm}$). Katalizatory o najwyższej aktywności miały strukturę anatazu lub były bezpostaciowe rentgenograficznie. Zbadany został wpływ ilości i rodzaju zastosowanej domieszki, wpływ matrycy oraz temperatury kalcynacji na fotoaktywność katalityczną materiału w świetle Vis. Wybrane katalizatory scharakteryzowano pod względem składu chemicznego i fazowego, wielkości krystalitów, powierzchni właściwej BET oraz absorpcji światła z zakresu UV-Vis; w celu określenia korelacji między ich właściwościami fizykochemicznymi i fotoaktywnością katalityczną.

Przygotowano również serię fotokatalizatorów kalcynowanych w szerokim zakresie temperatur. Określono wpływ temperatury kalcynacji na efektywność działania ditlenku tytanu w świetle widzialnym oraz na właściwości fizykochemiczne próbek tj. skład chemiczny i fazowy, wielkość krystalitów, powierzchnię właściwą BET oraz właściwości optyczne.

Ważnym zadaniem w ramach podjętego tematu było określenie przebiegu degradacji zanieczyszczeń w przygotowanym układzie fotokatalitycznym: domieszkowany TiO_2 /światło

Vis. Zakres prac obejmował identyfikację produktów pośrednich degradacji fenolu w naświetlanej zawieszynie domieszkowanego fotokatalizatora.

Najważniejsze naukowe i technologiczne osiągnięcia pracy to:

- Opracowano nowe procedury preparatyki fotokatalizatorów tytanowych aktywnych w świetle widzialnym,
- Po raz pierwszy otrzymano ditlenek tytanu domieszkowany borem aktywny fotokatalitycznie w zakresie światła widzialnego. Badania dotyczące otrzymywania fotokatalizatora typu B-TiO₂ stanowiły pierwsze doniesienie w literaturze światowej w tej tematyce,
- Wykazano wpływ rodzaju oraz ilości wprowadzonej domieszki, temperatury kalcynacji, matrycy ditlenku tytanu na właściwości i aktywność fotokatalityczną otrzymanych fotokatalizatorów,
- Celem lepszego zrozumienia mechanizmu degradacji fenolu w układzie domieszkowany-TiO₂/Vis, podjęto próbę identyfikacji produktów pośrednich powstających podczas utleniania fenolu oraz oznaczania rodników OH[•] generowanych w procesie naświetlania metanolu.

ABSTRACT

Titanium dioxide represents an effective photocatalyst for water and air purification and for self-cleaning surfaces. TiO₂ shows relatively high reactivity and chemical stability under ultraviolet light ($\lambda < 387\text{nm}$), whose energy exceeds the band gap of 3.3 eV in the anatase crystalline phase. The development of photocatalysts exhibiting high reactivity under visible light ($\lambda > 380\text{nm}$) should allow the main part of the solar spectrum, even under poor illumination of interior lighting, to be used. TiO₂ photocatalysts with enhanced activity under UV and visible light could be prepared by doping of non-metal elements such as nitrogen, sulfur, boron, carbon, phosphorus, fluoride and iodine.

The main of the PhD thesis was develop new methods of obtaining photocatalysts and better understanding of the mechanism of their action through the correlation of surface properties and their photocatalytic activity.

Boron-doped TiO₂ was prepared by the sol-gel method and by grinding TiO₂ powder with a boron compounds (boric acid and boric acid triethyl ester) followed by calcinations at temperature range 200 to 600°C. Three types of pristine TiO₂: ST-01 (Ishihara Sangyo Ltd., Japan; 300 m²/g), P25 (Degussa, Germany, 50 m²/g), A11 (Police S.A., Poland 12 m²/g) were used in grinding procedure. The tungsten-containing TiO₂ powders (W-TiO₂) and tungsten and boron co-doped TiO₂ (W,B-TiO₂) were prepared by the sol-gel method and by grinding anatase powder with a dopant (surface impregnation method). Tungsten oxide and tungsten hexacarbonyl were used as tungsten sources in both photocatalyst preparation procedure. Boric acid triethyl ester was used as boron sources. Silver, gold and platinum modified TiO₂ photocatalysts were obtained by radiolysis method. Metal clusters with controlled nuclearity had been deposited at the TiO₂ surface by radiolytic reduction (using a ⁶⁰Co γ -source of 3000 Ci, dose of 800 grays) of metal precursors (Au(III), Ag(I) and Pt(IV)) in water/alcohol solutions in the presence of ligands (such as CO).

The photocatalytic activity of the obtained nanoparticles was evaluated by measuring the decomposition rate of phenol in 0.21mM aqueous solution under UV-Vis and visible light irradiation ($\lambda > 400\text{ nm}$). The high-performance liquid chromatography (HPLC) was used to analyze phenol degradation by-products. The obtained photocatalysts were subsequently characterized by a BET method, DRS spectroscopy, X-ray photoelectron emission spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction analysis (XRD).

The highlights of scientific and technological achievements are:

-
- Novel preparation method of titanium photocatalysts active under UV-Via and visible light was developed,
 - The preparation of B-TiO₂ photocatalysts active under visible light was reported for the first time,
 - The influence of type and amount of precursors, calcination temperature and titanium dioxide source used during preparation procedure on properties and photoactivity was investigated,
 - Kinetic study of phenol degradation and the main intermediated product and measurements the formation rate of the hydroxyl radical are considered to give more important information to understand the role of doped ions in enhancement of visible light-driven photocatalytic activity.

DOROBEK NAUKOWY

A) Artykuły w czasopismach z listy filadelfijskiej

- Zaleska A., Sobczak J.W., Grabowska E., Hupka J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light, *Appl. Catal. B* 78 (2008) 92-100 (IF = 4,749).
- Zaleska A., Grabowska E., Sobczak J.W., Gazda M., Hupka J., Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: the effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix, *Appl. Catal. B* 89 (2009) 469-475, (IF = 4,749).
- Grabowska E., Remita H., Zaleska A., Photocatalytic activity of TiO₂ loaded with metal clusters, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 45 (2010) 29-38, (IF = 0,406).
- Grabowska E., Lezner M., Zaleska A., Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalysts, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48 (2011) 192-200, (IF = 0,406).
- Grabowska E., Sobczak J.W., Gazda, Zaleska A., Surface properties and visible light activity of W-TiO₂ photocatalysts, *Appl. Catal. B* – (2011) wysłany, (IF = 4,749).

B) Artykuły w innych czasopismach

- Grabowska E., Zaleska A., Sobczak J.W., Gazda M., Hupka J., Boron-doped TiO₂. Characteristics and photoactivity under visible light, *Procedia Chemistry* 1, (2009) 15553-15559.

C) Artykuły w recenzowanych materiałach konferencyjnych

- Grabowska E., Zaleska A., Hupka J., Preparation and photocatalytic activity of B-doped titanium dioxide, *International Scientific Conference: Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice SURUZ 2007, May 22-24 2007 Książ Castle*, p. 291-294.

D) Rozdziały w monografiach/ książkach

- Zielinska-Jurek A., Grabowska E., Remita H., Sobczak J.W., Gazda M., Zaleska A., Charakterystyka fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym, *Nauka i Przemysl – metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości* (Red. Z. Hubicki) ISBN 978-83-227-3050-8 (2010) 518-524.

E) Zgłoszenia patentowe

- Zaleska A., Hupka J., Grabowska E., Sposób otrzymywania fotokatalizatora tytanowego aktywnego w świetle widzialnym, P(2008), 385901.

F) Komunikaty i doniesienia

- Zaleska A., Grabowska E., Sobczak J.W., Hupka J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light, *Proceedings of Second International Conference on Semiconductor Photochemistry*, 23-25 July 2007, Aberdeen, UK, P-109.

-
- Grabowska E., Zaleska A., Hupka J., Visible light photoactivity of boron-doped TiO₂, Warsztaty naukowe *Zjawiska międzyfazowe w teorii i praktyce*, Sudomie 2008, s. 40.
 - Grabowska E., Zaleska A., Hupka J., Preparation and photocatalytic activity of B-doped titanium dioxide, *Materiały 22th Conference of the European Colloid and Interface Society*, August 31-September 5, 2008, Kraków, s. 458.
 - Grabowska E., Zaleska A., Hupka J., Investigation on boron-doped TiO₂ for visible light-driven photocatalysis, *Materiały 5th International Conference Oils & Fuels for Sustainable Development AUZO 2008*, Gdańsk, 8-11 wrzesień 2008, s. 102.
 - Hackiewicz A., Możejko M., Grabowska E., Zielińska A., Zaleska A., Hupka J., Photoconversion of CO₂, *Materiały 5th International Conference Oils & Fuels for Sustainable Development AUZO 2008*, Gdańsk, 8-11 wrzesień 2008, s. 104.
 - Zaleska A., Górską P., Grabowska E., Sobczak J.W., Gazda M., Hupka J., Visible light photo-activity and structure of doped TiO₂, (*Materiały*) 5th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, SPEA5, 4-8 October 2008, Palermo, Sicilia, Italy (2008) PP1.25.
 - Zaleska A., Grabowska E., Sobczak J.W., Gazda M., Hupka J., TiO₂ and WO₃-based photocatalysts, *Joint WG 1-2-3 & SWG-CEN Meeting on Photocatalytic applications, standardization and testing methods – critical issue*, 25-26 maj 2009, Liblice, Republika Czech (poster).
 - Moreń P., Grabowska E., Zaleska A., Hupka J., Solar-driven photochemical treatment of wastewater, *Polish Photoscience Seminar*, Lipnik 16-18 czerwiec 2009 (poster).
 - Zaleska A., Grabowska E., Janczarek M., Sobczak J.W., Gazda M., Hupka J., TiO₂ and WO₃ based photocatalysts active under visible light, *Book of abstracts on XXIV International Conference on Photochemistry ICP2009*, PSIII-P38, s.563, 19-24 lipiec 2009 Toledo, Hiszpania.
 - Grabowska E., Zaleska A., Gazda M., Janczarek M., Hupka J., WO₃ and TiO₂-based nanoparticles with photocatalytic properties, *Book of abstracts on 9th Nanotechnology Conference IEEE NANO 2009*, PSII-P56, s. 806-807, 26-30 lipiec 2009, Genua, Włochy.
 - Grabowska E., Zielińska A., Jungnickel C., Zaleska A., Hupka J., Photocatalytic Conversion of CO₂ and Water Vapor to Hydrocarbons in the Presence of Pure and Doped TiO₂, *Book of Abstracts on The 14th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications (TiO₂-14)* s. 118, 5-8 październik 2009, Niagara Falls USA.
 - Zaleska A., Grabowska E., Sobczak J.W., Lisowski W., Gazda M., Hupka J., Visible Light Photoactivity of W-Doped TiO₂, *The 14th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications (TiO₂-14)*, s. 116, 5-8 październik 2009, Niagara Falls USA.
 - Grabowska E., Remita H., Zaleska A., Metal-modified TiO₂ nanoparticles: characterization and photoactivity, *Warsztaty poświęcone fotokatalizie i jej zastosowaniom w procesach usuwania zanieczyszczeń*, 17-18 marca 2010, Kraków.

- Grabowska E., Remita H., Zaleska A., Synthesis and characteristics of TiO₂ loaded with metal clusters, 18th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy s. 206, July 25-30, 2010, Korea University, Seoul, Korea.
- Biedrzycki J., Grabowska E., Zielińska-Jurek A., Jungnickel C., Hupka J., Zaleska A., CO₂ photoreduction in the presence of modified TiO₂, 18th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy s.65, July 25-30, 2010, Korea University, Seoul, Korea.
- Lezner M., Grabowska E., Zaleska A., "Otrzymywanie i aktywność fotokatalityczna TiO₂ domieszkowanego żelazem, I Sympozjum nt. „Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu (TiO₂ – Szczecin 2011””, Szczecin, 9-10 maja 2011, s. 13.
- Reszczyńska J., Grabowska E., Klein M., Zaleska A., „Fotokatalizatory o wysokiej przydatności technologicznej” I Sympozjum nt. „Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu (TiO₂ – Szczecin 2011””, Szczecin, 9-10 maja 2011, s.19.
- Grabowska E., Zaleska A., „Otrzymywanie i aktywność fotokatalityczna TiO₂ domieszkowanego wolframem” I Sympozjum nt. „Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu (TiO₂ – Szczecin 2011””, Szczecin, 9-10 maja 2011, s.24 – wystąpienie ustne.
- Colbeau-Justin C., Remita H., Sorgues S., Zaleska A., Grabowska E., Kowalska E., "Modification of titanium dioxide with noble metal nanoparticles obtained by gamma radiolysis for photocatalysis" 2nd European Symposium on Photocatalysis JEP 2011, 29-30 wrzesień 2011, Bordeaux, Francja.

G) Granty i stypendia wyjazdowe

Na poszczególne rozdziały pracy doktorskiej złożyły się badania zrealizowane w ramach projektów

- Grant badawczy MNiSW N N305 320736 *Opracowanie nowych efektywnych fotokatalizatorów do fotokonwersji CO₂ do metanu oraz lekkich węglowodorów*, 2009-2011.
- Grant badawczy MNiSW N N523 420137, *Fotokatalizatory o wysokiej aktywności oraz szczególnej przydatności technologicznej*, 2009-2011, Wykonawca.
- Grant promotorski MNiSW N523 568438, *Badanie mechanizmu degradacji zanieczyszczeń w obecności TiO₂ modyfikowanego wolframem i niemetalami*, 2010-2011, Wykonawca.

oraz doświadczenie zdobyte w ramach następujących wyjazdów:

- Tygodniowe szkolenie w zakresie charakterystyki i zastosowania fotokatalizatorów ditlenku tytanu, „Environmental Applications of TiO₂ Photocatalysis”, University of Oulu, Finlandia (4-8 maj 2009).
- Krótkoterminowy staż naukowy w zakresie otrzymywania i charakterystyki fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym otrzymanych metodą radiolizy,

Universite Paris Sud, Laboratoire de Chimie Physique, Orsay, Francja (listopad 2009).

- Workshop on Photocatalysis and its Application in Removal of Contaminants, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni, Kraków, Polska (17-18 marzec 2010).