

Imię i nazwisko autora rozprawy: Marek Klein
Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Fotokonwersja związków organicznych i nieorganicznych w fazie gazowej

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Photoconversion of organic and inorganic compounds in the gas phase

Promotor

podpis

prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska

Gdańsk, rok 2015

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI	2
WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	4
1. WSTĘP	6
2. FOTODEGRADACJA ZANIECZYSZCZEŃ W FAZIE GAZOWEJ	10
2.1 Podsumowanie	37
3. FOTOKONWERSJA DITLENKU WĘGLA DO WĘGLOWODORÓW ...	38
3.1 Podsumowanie	58
4. CEL I ZAKRES BADAŃ	60
5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	62
5.1 Aparatura	62
5.2 Metodyka otrzymywania fotokatalizatorów.....	62
5.2.1 Stosowane odczynniki.....	62
5.2.2 Preparatyka TiO ₂ metodą fotodepozycji	63
5.2.3 Preparatyka TiO ₂ metodą radiolizy.....	64
5.2.4 Preparatyka TiO ₂ metodą mikroemulsyjną	66
5.2.5 Preparatyka TiO ₂ metodą zol-żel	67
5.3 Badania właściwości optycznych (UV-Vis/DRS)	68
5.4 Badanie składu pierwiastkowego (XRF, CHNS).....	68
5.5 Badanie topografii powierzchni (SEM, TEM).....	68
5.6 Badanie zanieczyszczeń z wykorzystaniem termograwimetru (TGA-IR).....	69
5.7 Badanie aktywności fotokatalitycznej	69
5.7.1 Degradacja toluenu w fazie gazowej	69
5.7.2 Fotokonwersja CO ₂ w fazie gazowej	71
6. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	74
6.1 Modelowa reakcja degradacji toluenu w fazie gazowej	74
6.1.1. Charakterystyka i aktywność fotokatalizatorów otrzymanych metodą fotodepozycji.....	74
6.1.2. Charakterystyka i aktywność fotokatalizatorów otrzymanych metodą radiolizy.....	85
6.1.3. Podsumowanie	102

6.2.	Proces fotokonwersji CO ₂	104
6.2.1.	Badania mechanizmu powstawania metanu w obecności próbki 0,5% Ag-TiO ₂	106
6.2.2.	Charakterystyka fotokatalizatorów	109
6.2.3.	Obliczenia termodynamiczne	112
6.2.4.	Podsumowanie	115
7.	WNIOSKI.....	116
	SPIS RYSUNKÓW.....	118
	SPIS TABEL	120
	STRESZCZENIE	122
	DOROBEK NAUKOWY	124

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Skrót/symbol	Objaśnienie skrótu
BET	Powierzchnia obliczona na podstawie równania Brunauera, Emmeta i Tellera
BF STEM	Skaningowo-transmisyjna mikroskopia elektronowa w jasnym polu [z j. ang. <i>Bright Field mode Scanning Transmission Electron Microscopy</i>]
DDT	Dichlorodifenylotrichloroetan
DRS/UV-Vis	Spektroskopia rozproszonego odbicia UV-Vis
FID	Detektor płomieniowo-jonizacyjny [z j. ang. <i>Flame Ionization Detector</i>]
FTIR	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
GC-MS	Chromatograf gazowy wyposażony w detektor masowy
IMP PAN	Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk
LED	Dioda elektroluminescencyjna [z j. ang. <i>Light-Emitting Diode</i>]
LSPR	Zlokalizowany rezonans plazmonowy [z j. ang. <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>]
NIR	Promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni [z j. ang. <i>Near Infrared</i>]
P 25	Komercyjnie dostępny fotokatalizator (anataz : rutil w stosunku 80:20) Evonik, Niemcy
SEM	Elektronowy mikroskop skaningowy [z j. ang. <i>Scanning Electron Microscope</i>]
SIM	Tryb pracy detektora MS w trybie skanowania pojedynczego jonu
SPR	Powierzchniowy rezonans plazmonowy [z j. ang. <i>Surface Plasmon Resonance</i>]
TCD	Detektor termokonduktometryczny [z j. ang. <i>Thermal Conductivity Detector</i>]
TEM	Transmisyjny mikroskop elektronowy, [z j. ang. <i>Transmission Electron Microscope</i>]

TIP	Tetraizopropoksy tytanian (IV)
UV-Vis	Promieniowanie z zakresu ultrafioletowego oraz widzialnego o długości fali od 200 do 1100 nm
VOCs	Lotne zanieczyszczenia organiczne [z j. ang. <i>Volatile Organic Compounds</i>]
XPS	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów [z j. ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>]
XRD	Dyfrakcja rentgenowska, [z j. ang. <i>X-ray diffraction</i>]
XRF	Metoda fluorescencji rentgenowskiej [z j. ang. <i>X-ray fluorescence</i>]

1. WSTĘP

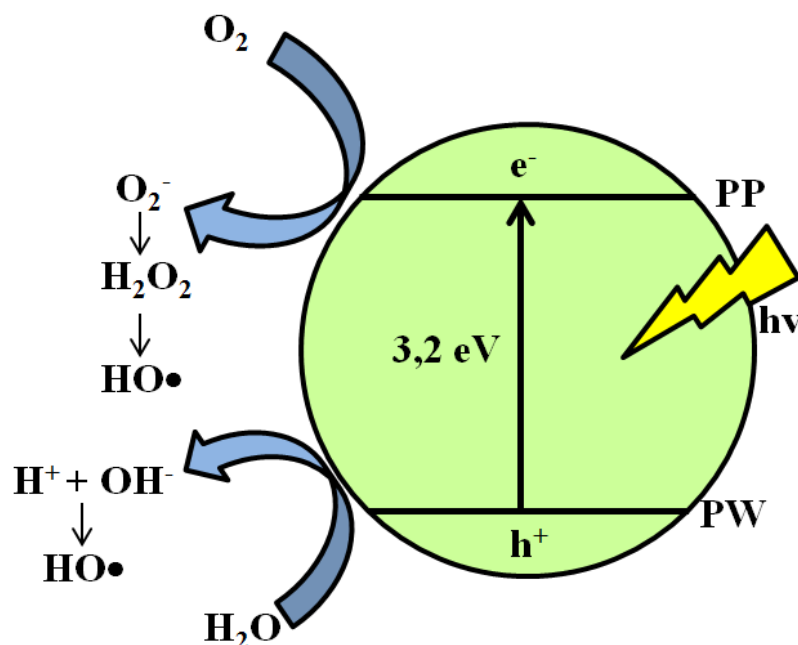
Zgodnie z definicją zaproponowaną przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (z j. ang. *IUPAC*) fotokataliza heterogeniczna to reakcja zachodząca na granicy faz, polegająca na absorpcji światła przez substrat lub fotokatalizator [1]. Cechą odróżniającą katalizę tradycyjną od fotokatalizy heterogenicznej jest odmienny proces aktywacji katalizatora, gdzie aktywację termiczną zastąpiono aktywacją za pomocą kwantów promieniowania (zwanymi fotonami), charakteryzujących się odpowiednią długością fali [2].

W przypadku procesu z udziałem ditlenku tytanu (TiO_2) jako fotokatalizatora, TiO_2 absorbuje promieniowanie z zakresu promieniowania ultrafioletowego, którego źródło stanowi światło słoneczne lub sztuczne źródło promieniowania (lampy fluorescencyjne, diody LED, lampy ksenonowe). Podczas naświetlania dochodzi do wzbudzenia elektronów pasma walencyjnego TiO_2 . W wyniku nadmiaru energii wzbudzone elektrony zostają przeniesione do pasma przewodzenia, w rezultacie zaś powstaje para elektron (o ujemnym ładunku) – dziura (o ładunku dodatnim). Stan ten nosi nazwę stanu fotowzbudzenia półprzewodnika. Różnica energii pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodzenia nazywana jest pasmem wzbronionym (w j. ang. *Band Gap*). Długość fali promieniowania niezbędna w celu wywołania zjawiska fotowzbudzenia wynosi: 1240 (stała Plancka, h) / E_g (szerokość pasma wzbronionego). W przypadku TiO_2 w formie anatazu szerokość pasma wzbronionego oraz zakres promieniowania niezbędny do wzbudzenia półprzewodnika wynoszą odpowiednio $3,2$ eV oraz ≤ 388 nm.

Na Rys. 1. przedstawiono mechanizm fotokatalizy heterogenicznej pod wpływem promieniowania z zakresu ultrafioletowego. W pierwszej kolejności w wyniku naświetlania półprzewodnika promieniowaniem o długości fali krótszej lub równej 388 nm, dochodzi do absorpcji fotonów. W jej rezultacie elektrony pasma walencyjnego o niższej energii przenoszone są do pasma przewodzenia o energii wyższej z utworzeniem nośników ładunków (par elektron – dziura). Pary te mogą ulec ponownemu połączeniu się, w rezultacie wywołując zjawisko fluorescencji lub wydzielając ciepło. Możliwa też jest migracja par w kierunku powierzchni fotokatalizatora, gdzie dochodzi do wytworzenia wolnych rodników, biorących udział w reakcji fotokatalitycznej [3].

Na powierzchni TiO_2 istnieją dwa rodzaje miejsc aktywnych, na których może zajść proces utleniania lub redukcji zaadsorbowanych związków. Miejscem adsorpcji związków organicznych są powierzchniowe grupy hydroksylowe powstałe w wyniku hydroksylacji,

cząsteczki tlenu natomiast adsorbują się na atomach tytanu. Przeniesienie elektronów z półprzewodnika do zaadsorbowanych związków zachodzi za pomocą mechanizmu redukcji, natomiast mechanizm utleniania odpowiada za proces odwrotny. W związku z powyższym zdolność redukcyjna fotoelektronów określana jest na podstawie ilości energii w paśmie przewodnictwa, natomiast możliwości utleniające dziur wyznacza się na podstawie energii zawartej w górnej części pasma walencyjnego. W sytuacji, gdy wygenerowana w półprzewodniku dziura (h^+) posiada odpowiednio wysoki potencjał redoks, wówczas w wyniku oddziaływania z powierzchnią fotokatalizatora, może zajść reakcja utleniania zaadsorbowanej wody lub jonów wodorotlenowych, w efekcie której powstają rodniki hydroksylowe HO^\bullet [4]. Rodniki hydroksylowe charakteryzują się wysokim potencjałem utleniającym, a ich reaktywność przewyższa o 10^6 do 10^9 razy inne utleniacze (np. H_2O_2 , O_3). Ponadto z uwagi na ich niską selektywność, wchodzi w reakcję z większością nieorganicznych i organicznych adsorbatów obecnych na powierzchni fotokatalizatora. Elektrony natomiast mogą ulegać redukcji z zaadsorbowanym tlenem ($O_{2(aq)}$) z wytworzeniem reaktywnych form tlenu O_2^- , który kolejno może generować również H_2O_2 oraz HO^\bullet . Zależnie od warunków powstałe dziury, HO^\bullet , O_2^- , H_2O_2 lub cząsteczki O_2 mogą odgrywać kluczową rolę w mechanizmie reakcji fotokatalitycznych [4,5,6,7].



Rys. 1. Mechanizm wzbudzenia półprzewodnika pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, PP – pasmo przewodzenia, PW – pasmo walencyjne [3]

Już od kilku dekad znany jest proces, w którym materiały półprzewodnikowe mogą absorbować promieniowanie z zakresu UV-Vis, a następnie konwertować zgromadzoną energię na energię potrzebną do zajścia reakcji chemicznego rozkładu wody. Proces ten nazwano efektem Fujishimy-Hondy [8]. Reakcje fotokatalityczne w obecności półprzewodników są wykorzystywane do degradacji zanieczyszczeń w fazie gazowej [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19] oraz w fazie wodnej [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27], do inaktywacji mikroorganizmów [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35], w powierzchniach samoczyszczących [36, 37, 38, 39, 40], w procesie fotorozkładu wody [41, 42, 43, 44, 45], a także do konwersji energii słonecznej w energię wiązań chemicznych [46, 47, 48, 49, 50]. Najnowsze doniesienia wykazały, iż modyfikacja powierzchniowa półprzewodników, za pomocą nanocząstek metali szlachetnych, może zwiększyć ich wydajność fotokatalityczną, zwiększając absorpcję promieniowania

z zakresu światła widzialnego dzięki zjawisku plazmonu powierzchniowego, a także ze względu na zahamowanie procesów rekombinacji fotowzbudzonych ładunków (par elektron-dziura) [51, 52, 53, 54]. Wyniki badań dowiodły, że modyfikacja ta jest potencjalnie znacznie bardziej skutecznym sposobem zwiększenia aktywności półprzewodników, niż poprzednio stosowane domieszkowanie metalami przejściowymi lub niemetalami [55, 56, 57, 58, 59, 60], zarówno w procesie fotokonwersji jak i fotodegradacji zanieczyszczeń. Ta specyficzna klasa fotokatalizatorów, składających się z konwencjonalnego półprzewodnika oraz nanocząstek metali osadzonych na ich powierzchni, nazywana jest fotokatalizatorami kompozytowymi.

Procesy fotokatalityczne, stosowane do otrzymywania wodoru w procesie fotorozkładu wody jak i produkcji metanu z ditlenku węgla, stanowią potencjalnie alternatywną technologię pozyskiwania energii lub nośników energii z wykorzystaniem energii odnawialnej (promieniowania słonecznego). Konieczność poszukiwania alternatywnych źródeł wynika z faktu, iż zdecydowana większość dzisiejszego zapotrzebowania na energię pokrywana jest z paliw kopalnych (~87%), które zapewnią światu źródło energii na zaledwie kilkadziesiąt lat [61, 62].

Istotną kwestią, związaną z produkcją energii z paliw kopalnych oraz rosnącą industrializacją, jest towarzyszące im zanieczyszczenie powietrza. Emisja lotnych związków organicznych (z j. ang. VOCs- *Volatile Organic Compounds*) do powietrza

stała się bardzo poważnym problemem, powodując w różnym stopniu zagrożenie dla ludzkiego zdrowia. W ciągu ostatnich kilku lat opracowano różnorodne techniki usuwania VOCs [63]. Jedną z nich jest metoda fotochemicznego utleniania zanieczyszczeń w fazie gazowej w obecności półprzewodników. Celem tej metody jest mineralizacja VOCs do ditlenku węgla i wody. Najczęściej stosowanym półprzewodnikiem w utlenianiu fotokatalitycznym jest ditlenek tytanu, stąd też właściwości tego fotokatalizatora intensywnie badano w ciągu ostatnich 20 lat [2, 56, 57, 64, 65].

Wartym podkreślenia jest fakt, iż do powierzchni Ziemi dociera 5000 razy więcej energii w postaci energii słonecznej, niż ludzkość rocznie wykorzystuje [8, 66]. Dlatego też poszukuje się rozwiązań wykorzystujących promieniowanie słoneczne do bezpośredniej konwersji energii słonecznej w energię chemiczną poprzez, między innymi, fotokonwersję ditlenku węgla do lekkich węglowodorów. Inspiracją do badań nad otrzymaniem wysokoenergetycznych związków chemicznych z ditlenku węgla i wody z wykorzystaniem energii słonecznej, tj. procesem sztucznej fotosyntezy, jest zjawisko fotosyntezy zachodzące w komórkach roślin [67]. Stąd, w ostatnich latach, prowadzone są intensywne prace dotyczące zastosowania w praktyce oraz lepszego zrozumienia mechanizmu procesu fotokonwersji ditlenku węgla oraz wody, celem otrzymania użytecznych węglowodorów.

2. FOTODEGRADACJA ZANIECZYSZCZEŃ W FAZIE GAZOWEJ

Lotne zanieczyszczenia organiczne są wszechobecnie występującymi związkami chemicznymi stosowanymi głównie w procesach przemysłowego oczyszczania oraz jako rozpuszczalniki odtłuszczające. Stanowią grupę zanieczyszczeń powszechnie spotykanych w mieszaninach gazowych emitowanych do atmosfery z instalacji przemysłowych, składowisk odpadów komunalnych oraz niebezpiecznych. Występują również w postaci rozpuszczonej lub zaadsorbowanej w wodach podziemnych oraz w glebie na całym świecie [68]. Dotychczas stosowano dwie główne metody usuwania tychże związków z wody i gleby tj. metodę odpędzania powietrzem (z j. ang. *Air Stripping*) oraz ekstrakcji parą wodną z gleby. Jednakże, wraz z wprowadzeniem coraz bardziej rygorystycznych przepisów regulujących emisję VOCs [69], obie metody okazały się być niewystarczające, by spełnić nowe wymagania. Niezbędna stała się dalsza obróbka gazów odlotowych przed ich emisją do atmosfery [70]. Konwencjonalne metody usuwania VOCs ze strumieni gazowych; takie jak absorpcja, adsorpcja, skraplanie oraz termiczne/katalityczne spalanie; posiadają szereg ograniczeń, jak konieczność regeneracji adsorbentów, skomplikowana budowa oraz są stosunkowo drogie [71, 72, 73]. W związku z powyższym istnieje duże zapotrzebowanie na ekonomicznie uzasadnione i nieszkodliwe dla środowiska metody usuwania stosunkowo niewielkich stężeń VOCs (10 do 100 ppm) ze strumieni gazowych.

Jedną z obiecujących metod unieszkodliwiania szerokiego spektrum związków organicznych stanowi metoda degradacji fotokatalitycznej. Sposób ten w ostatnich latach zyskał szerokie zainteresowanie środowisk naukowych i coraz śmielej rozważany jest jako alternatywa dla dotychczas stosowanej metody usuwania trwałych i toksycznych związków organicznych, występujących w fazie wodnej jak i gazowej. Znanych jest kilka odmian procesu wykorzystujących promieniowanie UV: bezpośrednia fotoliza UV; fotoutlenianie w obecności utleniaczy takich jak ozon, nadtlenek wodoru oraz utlenianie fotokatalityczne.

Głównymi zaletami reakcji fotochemicznych w stosunku do reakcji termicznych są: selektywność, niska temperatura reakcji i możliwość uzyskania całkowitego rozkładu zanieczyszczeń. Nawet tak trudno degradowalne związki jak chlorofenole, chlorobenzeny, chlorowany bifenyl, chlorowane dioksyne oraz DDT ulegają fotodegradacji do substancji prostszych lub o mniejszej toksyczności [68]. Ponadto na

podstawie badań w pilotażowej instalacji do oczyszczania odcieków ze składowiska odpadów stwierdzono, iż można osiągnąć krótszy czas rozkładu związków charakteryzujących się stosunkowo powolnym tempem fotoutleniania. Do takich związków zalicza się bifenyle, dioksyne i furany, które przy zastosowaniu odpowiednich metod (zaawansowanych procesów utleniania z udziałem UV/O₃, UV/H₂O₂ oraz UV/O₃/H₂O₂) mogą ulec rozkładowi w czasie poniżej 250 minut [74]. Powstałe podczas fotodegradacji produkty pośrednie zostają wyeliminowane poprzez wydłużenie czasu naświetlania, zaś całkowite utlenianie związków organicznych do ditlenku węgla, wody i anionów może zajść w stosunkowo krótkim czasie (zazwyczaj w ciągu kilku godzin) [75,76]. Pierwszą ocenę przydatności procesu fotodegradacji w usuwaniu trichloroetyleny (TCE) oraz tetrachloroetyleny (PCE) na skalę przemysłową (126 dm³·s⁻¹) przeprowadzono w 1997 roku w Stanach Zjednoczonych [77]. W oparciu o przeprowadzone badania autorzy zaproponowali dobrze działający model kinetyki rozkładu.

Zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej do utleniania zanieczyszczeń w fazie gazowej okazało się być bardziej atrakcyjne od utleniania w fazie wodnej z uwagi na kilka następujących powodów:

- niższa absorpcja promieniowania UV przez powietrze w porównaniu do wody lub rozpuszczalników organicznych,
- wyższa mobilność zdysocjowanych związków w fazie gazowej niż w fazie ciekłej, co zapobiega wtórnej rekombinacji wolnych rodników,
- obecność wystarczającej ilości tlenu w fazie gazowej, promująca utlenianie poprzez tworzenie się reaktywnych cząsteczek takich jak ozon,
- brak akceptorów wolnych rodników takich jak jony wodorowęglanowe i węglanowe [68].

W literaturze przedmiotu opisano zarówno szereg rozwiązań konstrukcyjnych oraz metod zastosowanych do prowadzenia wspomnianego procesu, jak również podano przykłady użycia w nim nowych fotokatalizatorów.

Benoit-Marquié i in. [78] zbadali proces utleniania 1-butanolu oraz 1-butyloaminy w powietrzu z zastosowaniem amorficznego TiO₂. Fotokatalizator przygotowano metodą zol-żel i osadzono na porowatych, cylindrycznych nośnikach kwarcowych (Ø:1,5 mm, dł.:10 mm). Powierzchnia właściwa fotokatalizatora wynosiła

$80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Matrycę w postaci kwarcowej nieporowatej siatki, zawierającą 38 nośników z fotokatalizatorem, umieszczano w reaktorze wokół lampy każdorazowo przed kolejnym eksperymentem. Po zakończeniu naświetlania fotokatalizatory poddawano regeneracji termicznej (450°C). Do naświetlania próbek wykorzystywano dwa różne źródła promieniowania: średniociśnieniową lampę rtęciową lub lampę ksenonowo-chlorkową. Zestaw badawczy zaprojektowano w taki sposób, żeby wytwarzany strumień gazu zawierał stałą, stabilną w czasie i z góry określoną zawartość modelowych zanieczyszczeń. Strumień gazu, wychodzący z reaktora, analizowano w sposób ciągły za pomocą chromatografii gazowej, zaś identyfikację produktów prowadzono z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. W przypadku procesu fotodegradacji 1-butanolu zidentyfikowano sześć głównych produktów pośrednich, takich jak: aldehyd masłowy, kwas masłowy, 1-propanol, aldehyd propionowy, etanol oraz aldehyd octowy. W przypadku 1-butyloaminy, adsorpcja na powierzchni fotokatalizatora była niższa niż dla 1-butanolu, w związku z czym jej rozkład przebiegał wolniej. Dla tego procesu zidentyfikowano trzy główne produkty pośrednie, którymi były: N-butyliceno-1-butyloamina, N-etyliceno-1-butyloamina oraz N-butyloformamid [78].

Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano ścieżki degradacji obu badanych związków. Stwierdzono, iż pod wpływem promieniowania dochodzi do wybicia elektronu na powierzchni TiO_2 , które to prowadzi do utworzenia par elektron-dziura ($e^- - h^+$). Zaadsorbowane związki organiczne mogą ulec bezpośredniemu utlenieniu przez dziury lub, alternatywnie, dziury mogą doprowadzić do utlenienia zaadsorbowanej wody (utworzonej w procesie rozkładu bądź w obecności pary wodnej), prowadząc do powstawania rodników wodorotlenowych. Utlenienie pierwszorzędowego alkoholu skutkuje powstaniem rodnika ketylowego ($\text{RC}^\bullet(\text{H})\text{OH}$). Zaadsorbowany tlen wydajnie wiąże elektrony, utworzone na powierzchni TiO_2 pod wpływem naświetlania, prowadząc do powstawania anionu ponadtlenkowego ($\text{O}_2^{\bullet-}$) oraz rodnika wodoronadtlenkowego (HO_2^\bullet). W myśl opisanego powyżej mechanizmu, w przypadku 1-butanolu, dochodzi do rozkładu ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2(\text{H})\text{C}(\text{OH})\text{OOOH}$), będącego produktem pośrednim, w wyniku którego dochodzi do utworzenia aldehydu masłowego, nadtlenu wodoru i tlenu. Natomiast w wyniku utleniania aldehydu masłowego dochodzi do powstawania kwasu masłowego. W ten sposób powstały kwas może kolejno ulec utlenieniu przez dziury z utworzeniem ditlenku węgla oraz rodnika propylowego.

Analogiczne, do opisanych powyżej, ścieżki rozkładu prowadzą do powstania etanolu oraz aldehydu octowego poprzez kolejne utlenianie 1-propanolu, aldehydu oraz kwasu propionowego. Dalsze utlenianie prowadzi do powstania metanolu, formaldehydu oraz kwasu mrówkowego, zaś w końcowej fazie- do wody i ditlenku węgla (co oznaczono za pomocą spektroskopii w podczerwieni) [78].

Zaproponowany mechanizm rozkładu 1-butyloaminy jest zbliżony do tego zaproponowanego dla elektrochemicznego utleniania anodowego amin pierwszorzędowych. 1-butyloamina utleniana jest przez dziury na powierzchni fotokatalizatora do odpowiadającego jonu iminowego. W obecności śladowych ilości wody dochodzi do utworzenia amoniaku i aldehydu masłowego, zaś reakcja aldehydu z 1-butyloaminą prowadzi do utworzenia N-butyliдено-1-butyloaminy. Ponadto obecność N-etyliдено-1-butyloaminy oraz N-butyloformamidu wskazuje na fakt, iż aldehyd masłowy został utworzony i uległ częściowemu rozkładowi. Natomiast, utworzone w procesie aldehydy i kwasy, reagując z 1-butyloaminą, utworzyły wspomniane wyżej dwa związki [78].

Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych badań nie zaobserwowano wpływu obecności pary wodnej na efektywność degradacji zarówno 1-butanolu jak i 1-butyloaminy. Otrzymane wyniki wskazują, że substancje organiczne obecne w fazie gazowej ulegają utlenianiu w reakcji z dziurami, generowanymi na powierzchni TiO_2 pod wpływem naświetlania, oraz w reakcji z anionem nadtlennym [78].

Kim i in. [79] zbadali kinetykę reakcji fotokatalitycznego rozkładu trichloroetyleny, acetonu, metanolu i toluenu w fazie gazowej w obecności TiO_2 . Cienki film TiO_2 naniesiono na ścianki reaktora metodą zanurzeniową (z j. ang. *Dip-coating*). Reaktor stanowił cylinder, wykonany ze szkła Pyrex, o wewnętrznej średnicy 100 mm, wysokości 210 mm oraz całkowitej objętości 1600 cm^3 . Źródło promieniowania stanowiły bakteriobójcza lampa UV (6 W) oraz lampa fluorescencyjna (6 W). Lampa bakteriobójcza emitowała promieniowanie o długości fali z zakresu od 200 do 300 nm, z maksymalną intensywnością promieniowania dla długości fali $\lambda=254 \text{ nm}$. Natomiast zakres emisji lampy fluorescencyjnej zawierał się w przedziale długości fali od 315 do 400 nm, osiągając maksymalną intensywność promieniowania dla $\lambda=352 \text{ nm}$. Stężenia VOCs w fazie gazowej oznaczano z wykorzystaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym [79].

Na ogół kinetykę rozkładu fotokatalitycznego odzwierciedla model Langmuira-Hinshelwooda, w którym szybkość reakcji zmienia się proporcjonalnie do powierzchni użytego fotokatalizatora. Jednakże, ze względu na skomplikowany mechanizm zachodzących w trakcie procesu reakcji, trudno jest dopasować konkretny model zależności szybkości rozkładu fotokatalitycznego od parametrów eksperymentalnych, odpowiedni dla wszystkich etapów procesu. Dlatego też, opracowanie modelu kinetyki procesu fotokatalitycznego zwykle ogranicza się do analizy początkowej szybkości rozkładu fotokatalitycznego. W przypadku omawianych badań analiza ta polegała na wyznaczeniu zależności pomiędzy początkowym stężeniem VOCs, a szybkością degradacji fotokatalitycznej [79].

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż stopień rozkładu fotokatalitycznego badanych związków wzrastał wraz ze zwiększającym się stężeniem początkowym VOCs, aczkolwiek przy przekroczeniu pewnego stężenia zatrzymał się na stałym poziomie ($2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ dla TCE, acetonu oraz metanolu; $6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ dla toluenu). Wpływ obecności pary wodnej na efektywność rozkładu fotokatalitycznego w fazie gazowej był ściśle związany z rodzajem usuwanego zanieczyszczenia. Obecność pary wodnej zwiększyła wydajność procesu fotodegradacji toluenu, lecz zahamowała rozkład acetonu. Ponadto na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż proces rozkładu, w odniesieniu do mocy zastosowanego promieniowania, przebiega zgodnie z dwoma modelami kinetycznymi: (1) dla poziomu natężenia naświetlania znacznie poniżej $1000\text{-}2000 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ stopień fotodegradacji wzrasta liniowo wraz ze wzrostem dostarczanej energii; oraz (2) dla strumieni powyżej $1000\text{-}2000 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ rozkład fotokatalityczny wzrasta wraz z wartością dostarczanej energii w sposób wykładniczy [79].

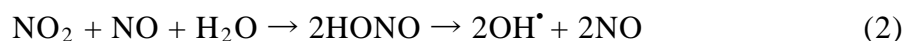
Ao i in. [80] sprawdzili skuteczność fotokatalitycznego usuwania tlenku azotu(II) oraz lotnych związków organicznych z powietrza. Głównym celem autorów było zbadanie możliwości przeprowadzenia rozkładu fotokatalitycznego ww. związków w stężeniach typowych dla pomieszczeń zamkniętych (na poziomie ppb), z zastosowaniem TiO_2 jako fotokatalizatora. Badania przeprowadzono dla węglowodorów z grupy BTEX: benzenu, toluenu, etylobenzenu oraz *o*-ksylenu, będących jednymi z najczęściej występujących VOCs w pomieszczeniach zamkniętych. Gaz reakcyjny stanowiła mieszanina BTEX oraz tlenku azotu(II) (NO) w powietrzu, o stężeniach odpowiednio $1 \text{ ppm} \pm 2\%$ oraz $50 \text{ ppm} \pm 2\%$. Jako fotokatalizator

zastosowano P 25 TiO₂ firmy Degussa (obecnie Evonik). Badania przeprowadzono w reaktorze o pojemności 57 dm³ (40,5 cm x 50,5 cm x 28 cm), o powierzchni wewnętrznej pokrytej cienką warstwą Teflonu. Jako źródło promieniowania zastosowano lampę UV o mocy 6 W, emitującą maksymalne natężenie promieniowania dla długości fali równej 365 nm, umieszczoną poziomo w centralnej części reaktora. Dla wszystkich eksperymentów zmierzona wartość natężenia światła wynosiła 600 μW·cm⁻². Nośnik pokryty warstwą TiO₂ umieszczono pionowo w reaktorze w odległości 10 cm od lampy UV. Zadaną wilgotność powietrza otrzymano przepuszczając strumień gazu przez płuczkę z wodą. Po osiągnięciu równowagi stężeń zanieczyszczeń oraz pary wodnej na wlocie i wylocie z reaktora (po 1 godz.), włączano lampę UV, inicjując proces fotodegradacji. Stężenie tlenu azotu mierzono w sposób ciągły z zastosowaniem analizatora chemiluminescencyjnego. Analizę jakościową i ilościową VOCs wykonano z wykorzystaniem chromatografu gazowego, wyposażonego w detektor masowy [80].

Przeprowadzone badania potwierdziły, że możliwe jest zastosowanie technologii fotokatalitycznych do usuwania NO i związków BTEX z powietrza w przypadku typowych stężeń dla pomieszczeń zamkniętych (na poziomie ppb). Uzyskano rozkład BTEX na poziomie 86% oraz usunięto ponad 90% NO, w warunkach niskiej wilgotności. Podczas fotodegradacji BTEX nie zaobserwowano dezaktywacji fotokatalizatora. Ponadto wilgotność okazała się być istotnym czynnikiem wpływającym na prowadzony proces. Mianowicie, wzrost wilgotności znacząco obniżał wydajność rozkładu zarówno NO, jak i związków BTEX. Wydajność procesu fotodegradacji tlenu azotu spadała również wraz ze wzrostem prędkości przepływu fazy gazowej przez fotoreaktor (krótszym czasem zatrzymania). Wzrost rozkładu związków BTEX nastąpił dzięki oddziaływaniu rodników wodorotlenowych (•OH), wytworzonych w procesie fotodegradacji NO, jak przedstawiono na równaniu (1):



Utworzony NO₂ również reagował z NO tworząc dwa rodniki hydroksylowe i dwie cząsteczki NO zgodnie z równaniem:



Stwierdzono jednak, iż rodniki częściej wchodziły w reakcję ze związkami BTEX poprzez przyłączenie się do pierścienia aromatycznego (główna ścieżka reakcji), niż poprzez oddzielenie atomów wodoru od pierścienia (ścieżka drugorzędowa). Obecność związków BTEX, nawet w tak niskim stężeniu jak 3 ppb, obniżała stopień konwersji NO oraz generowanie ditlenku azotu (NO₂). Dalszy wzrost stężenia związków BTEX z 3 do 70 ppb nie powodował istotnych zmian stężenia NO, zaś stężenie NO₂ wraz ze wzrostem udziału BTEX malało. Otrzymane wyniki są najprawdopodobniej rezultatem reakcji pomiędzy BTEX, rodnikami wodorotlenowymi oraz ditlenkiem azotu w obecności tlenu (O₂). Ponadto stwierdzono, iż ditlenek azotu, będący produktem fotodegradacji NO, również wchodził w reakcje ze związkami BTEX, a dokładniej z rodnikami metylo-hydroksycykloheksadienyłowymi (MHCHD). Wraz ze wzrostem stężenia związków BTEX wzrastała ilość związków aromatycznych, z których powstawały rodniki MHCHD, wchodzące w reakcje z NO₂ z wytworzeniem *m*-nitrotoluenu [80].

Bouzaza i in. [81] badali proces degradacji VOCs z zastosowaniem fotoreaktora pierścieniowego. Głównym celem ich pracy było wskazanie etapu ograniczającego proces fotodegradacji badanych związków. Zbadano również wpływ natężenia przepływu gazu oraz początkowego stężenia VOCs na proces ich mineralizacji. W badaniach, jako modelowe zanieczyszczenia zastosowano trichloroetylen, toluen, izopropanol oraz butan; fotokatalizatorem zaś był komercyjny TiO₂ P 25. Analizę składu gazu prowadzono z zastosowaniem chromatografu gazowego, wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Ilość otrzymanego ditlenku węgla oznaczano z użyciem detektora IR. Reaktor składał się z dwóch rurek wykonanych ze stali nierdzewnej

(dł.: 160 cm, Ø_{wewn.}: 4 cm), jednak podczas eksperymentów tylko jedna z nich była aktywna fotokatalitycznie. Źródło promieniowania stanowiła 150 W niskociśnieniowa lampa rtęciowa, emitująca maksymalne natężenie promieniowania przy długości fali równej $\lambda=254$ nm. Lampę umieszczono w centralnej części cylindra (rurki) oraz zabezpieczono kwarcową rurą, na którą naniesiono warstwę fotokatalityczną (0,18 m²). Gaz nośny stanowiło powietrze. Odpowiednie stężenie VOCs uzyskiwano poprzez wymieszanie, w odpowiednich proporcjach, dwóch strumieni powietrza, z których jeden przepływał uprzednio przez płuczkę z badanym związkiem organicznym [81].

Stwierdzono, że stopień mineralizacji VOCs w znacznym stopniu zależy od natężenia przepływu gazu i spada wraz z jego wzrostem. Jest to wynikiem obniżenia

czasu kontaktu gazu z powierzchnią fotokatalizatora, w związku z czym nie jest możliwa pełna mineralizacja zanieczyszczeń obecnych w fazie gazowej. Stopień rozkładu wahał się od >80% dla niskiego natężenia ($250 \text{ dm}^3 \cdot \text{godz}^{-1}$) do <30% dla wysokiego natężenia przepływu gazu ($1000 \text{ dm}^3 \cdot \text{godz}^{-1}$).

Badania nad wpływem początkowego stężenia VOCs na wydajność mineralizacji wykazały, iż jej stopień spada wraz ze wzrostem początkowego stężenia badanych związków. Ograniczającym etapem fotodegradacji okazał się być etap adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni. Zastosowanie modelu Langmuira – Hinshelwooda pozwoliło, zdaniem autorów, dobrze skorelować wyniki doświadczalne oraz określić stałą szybkości reakcji k i stałą adsorpcji K . Stwierdzono, że związkiem najbardziej podatnym na degradację jest TCE, najprawdopodobniej z uwagi na łatwość tworzenia wolnych rodników $\cdot\text{Cl}$, z kolei najmniej podatnym na degradację okazał się być toluen. Zdaniem autorów zmodyfikowany model L-H można z powodzeniem zastosować do projektowania i powiększenia skali reaktorów stosowanych w fotokatalizie heterogenicznej [81].

Tomašić i in. [82] badali proces degradacji toluenu w przepływowym reaktorze pierścieniowym wykonanym ze szkła Pyrex o długości 265 mm i całkowitej objętości $0,485 \text{ dm}^3$. Gaz nośny stanowiło powietrze syntetyczne (20,5% O_2 w N_2). Źródłem światła była 8 W lampa, emitująca promieniowanie z zakresu UVA (315-400 nm), z maksymalnym natężeniem promieniowania dla długości fali $\lambda = 352$ i 368 nm. Początkowe stężenia toluenu zawierały się w zakresie od 1,0 do $9,9 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Proces prowadzony był w sposób ciągły, a stężenie toluenu analizowano na wlocie i wylocie reaktora z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem FID. W doświadczeniach używano fotokatalizatora P 25, osadzonego na ściankach reaktora w postaci cienkiej warstwy. Efektywność degradacji toluenu badano w zależności od różnych warunków, takich jak: zawartość wody, początkowe stężenie toluenu i szybkość przepływu gazu. [82].

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż zawartość wody w badanym gazie tylko nieznacznie wpływa na wydajność procesu rozkładu toluenu. Ponadto wzrost początkowego stężenia toluenu obniża wydajność jego rozkładu, niezależnie od zastosowanego natężenia przepływu gazu. Wiąże się to z ograniczoną liczbą dostępnych miejsc aktywnych na powierzchni TiO_2 . Stwierdzono również, iż wielokrotne wykorzystanie fotokatalizatora do badań (przez okres do kilku dni)

bardzo znacząco spowalnia proces degradacji toluenu, najprawdopodobniej z uwagi na dezaktywację fotokatalizatora. Jednocześnie kolor fotokatalizatora ulega zmianie z białego na jasnożółty. Zmiana barwy fotokatalizatora na żółtą może być konsekwencją adsorpcji powstających półproduktów rozpadu na powierzchni fotokatalizatora. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów z wykorzystaniem analizy FTIR potwierdziły, iż dezaktywacja fotokatalizatora następuje w wyniku nieodwracalnej adsorpcji produktów pośrednich reakcji rozkładu, takich jak benzaldehyd czy kwas benzoesowy. Jak przewidywano, wydajność rozkładu toluenu wzrosła wraz z czasem przebywania w reaktorze. Wyniki przeprowadzonych symulacji wykazały, iż etapem ograniczającym szybkość procesu jest transport masy na granicy faz [82].

Li i in. [83] badali aktywność fotokatalityczną TiO_2 modyfikowanego srebrem, z zastosowaniem różnego stosunku molowego srebra do tytanu. Do przygotowania fotokatalizatora wykorzystano metodę mikrofalową, która w porównaniu z wcześniej stosowanymi metodami tj. metodą hydrotermalną, zol-żel czy fotoredukcji miała zapewnić m.in. krótszy czas syntezy fotokatalizatora, niższą temperaturę kalcynacji czy też zwiększyć ilość miejsc aktywnych na powierzchni fotokatalizatora, poprzez bardziej równomierne rozmieszczenie atomów srebra na jego powierzchni [84,85]. W pierwszym etapie ditlenek tytanu otrzymano konwencjonalną metodą zol-żel z wykorzystaniem $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ jako prekursora. Następnie, określoną ilość kserożelu TiO_2 wprowadzono do roztworu AgNO_3 w ilości, pozwalającej na uzyskanie zawiesiny o stosunku molowym Ag/Ti o wartościach: 0; 0,01; 0,25; 0,5; 1; 2 oraz 4%. Kolejno, po przeniesieniu do teflonowego naczynia, otrzymaną zawiesinę poddawano działaniu mikrofal (600 W; 150°C ; 0,5 MPa; 30 min). Dla porównania przeprowadzono również alternatywny proces przygotowania fotokatalizatorów metodą hydrotermalną, bez zastosowania mikrofal, umieszczając zawiesinę kserożelu TiO_2 z domieszką jonów Ag w piecu w temperaturze 150°C na czas odpowiednio 30 min i 24 godzin. Aktywność fotokatalizatorów sprawdzano w reakcji rozkładu toluenu, stosując reaktor cylindryczny wykonany ze szkła Pyrex, o średnicy wewnętrznej 80 mm i objętości 2 dm^3 . Źródło promieniowania stanowiła 28 W lampa UV, umieszczona centralnie w reaktorze, emitująca maksymalne natężenie promieniowania dla długości fali $\lambda=254 \text{ nm}$. Fotokatalizator, w ilości 1,5 g, rozpylono na siatce wykonanej ze stali nierdzewnej, przylegającej do wewnętrznych ścianek reaktora. Fazę gazową, nasyconą toluenem, przygotowano przepuszczając powietrze przez termostatowany saturator, zawierający

ciekły toluen. Strumień powietrza zawierający toluen, o natężeniu przepływu równym $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, wprowadzano do fotoreaktora. Stężenie początkowe toluenu w reaktorze utrzymywano na poziomie $9,0 \pm 0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W celu uzyskania równowagi adsorpcyjnej toluenu na powierzchni fotokatalizatora, przez 30 minut przepuszczano przez reaktor strumień gazu w warunkach bez dostępu światła. Po tym czasie włączono lampę UV, inicjując proces fotodegradacji. Próbki gazu, pobierane okresowo, analizowano z wykorzystaniem chromatografu gazowego wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny [83].

W wyniku badań zaobserwowano, iż stężenie toluenu w reaktorze nieznacznie zmalało podczas przetrzymywania w ciemności oraz drastycznie spadło po trzech godzinach naświetlania promieniowaniem UV, wskazując, iż fotodegradacja toluenu zależy zarówno od naświetlania światłem UV jak i od obecności fotokatalizatora. Ponadto stwierdzono, iż w porównaniu z metodą hydrotermalną, metodą mikrofalową otrzymano Ag-TiO₂ o małej wielkości krystalitów w krótszym czasie. Metoda ta okazała się być wygodną i wydajną energetycznie metodą przygotowywania fotokatalizatorów. Stwierdzono również, iż domieszkowanie TiO₂ srebrem może hamować formowanie struktury anatazu wraz ze wzrostem stosunku molowego Ag/Ti od 0 do 2%. Odkryto także, że obecność srebra może sprzyjać przemianie fazowej TiO₂ w niższej temperaturze. Wzrost stosunku Ag do Ti do wartości powyżej 0,5% powodował przemianę fazową anatazu w brukit oraz rutyl. Natomiast przy dalszym wzroście zawartości srebra (gdy stosunek Ag do Ti osiągnął wartość przekraczającą 2%) zauważono obecność AgO w fotokatalizatorze. Ponadto w przypadku fotokatalizatorów typu Ag-TiO₂ na widmie absorpcji zaobserwowano przesunięcie batochromowe w porównaniu do czystego TiO₂, natomiast jego szerokość pasma wzbronionego malała wraz ze wzrostem stosunku molowego Ag/Ti. Kolejnym spostrzeżeniem był wzrost aktywności fotokatalitycznej Ag-TiO₂ wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego Ag/Ti z 0 do 1%. Natomiast zwiększenie zawartości Ag w próbkach Ag-TiO₂ powyżej 1% powodowało całkowite zahamowanie ich fotoaktywności. Optymalnym, dla badanej reakcji degradacji, okazało się być 1% stężenie domieszki Ag w próbce, składającej się z anatazu, rutylu i brukitu w ilościach odpowiednio 71,1; 14,5 i 14,4%. W porównaniu z czystym TiO₂, tlenek tytanu domieszkowany srebrem wykazał też wyższą stabilność [83].

Colón i in. [86] zbadali aktywność fotokatalityczną otrzymanego metodą zol-żel ditlenku tytanu domieszkowanego platyną w reakcji degradacji toluenu. Aktywność oraz selektywność utleniania toluenu zbadano w pierścieniowym reaktorze o przepływie ciągłym ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), wykonanym ze szkła Pyrex pokrytego cienkim filmem fotokatalizatora o grubości w zakresie od 20 do 60 μm . Fotokatalizator otrzymano metodą zol-żel, używając izopropanolanu tytanu(IV) (TIP) jako prekursora TiO_2 . Następnie otrzymany materiał został odfiltrowany i wysuszony w temperaturze 120°C . Część otrzymanego fotokatalizatora została dodatkowo poddana działaniu 1 M kwasu siarkowego przez jedną godzinę. Próbkę kalcynowano w temperaturze 500 oraz 700°C . Modyfikacja powierzchniowa otrzymanego fotokatalizatora została wykonana metodą fotodepozycji, stosując H_2PtCl_6 jako prekursor platyny. Następnie próbkę filtrowano i suszono przez noc w 110°C [86].

Mieszaninę reakcyjną przygotowano poprzez dozowanie toluenu do wilgotnego strumienia gazu (20% obj. O_2 w N_2). W rezultacie otrzymywano stężenie początkowe toluenu na poziomie 800 ppmv. Źródło promieniowania stanowiły cztery lampy fluorescencyjne (każda o mocy 6 W), emitujące promieniowanie imitujące światło słoneczne (zawartość UV: 3%). Badania porównawcze prowadzono z użyciem lamp UV (6 W, $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$), zachowując pozostałe warunki prowadzenia procesu. Stężenie substratów i produktów oznaczano w sposób ciągły z wykorzystaniem chromatografu gazowego wyposażonego w detektor TCD oraz FID [86].

W wyniku badań autorzy ustalili, iż zastosowanie kwasu H_2SO_4 na etapie syntezy fotokatalizatora powoduje większą dyspersję oraz formowanie mniejszych nanocząstek platyny osadzanych na powierzchni ditlenku tytanu. Ponadto zastosowanie kwasu wyraźnie stabilizuje zarówno strukturalne, jak i powierzchniowe cechy TiO_2 , co zapobiega ich utracie w procesie spiekania. Oba powyższe czynniki wpłynęły na zwiększenie aktywności fotokatalizatorów, w porównaniu do tych, w przygotowaniu których nie stosowano obróbki kwasem. Oprócz CO_2 w produktach gazowych zidentyfikowano jedynie benzaldehyd [86].

Li i in. [87] zbadali aktywność fotokatalityczną mikrosfer TiO_2 w reakcji degradacji toluenu. Szczególną uwagę zwrócono na pośrednie produkty rozkładu zaadsorbowane na powierzchni fotokatalizatora, mechanizm rozkładu toluenu oraz dezaktywację fotokatalizatora. Badania prowadzono w oparciu o technikę FTIR. Źródłem TiO_2 do przygotowania zmodyfikowanych mikrosfer był komercyjny P 25

firmy Degussa (obecnie Evonik). Mikrosfery TiO_2 otrzymano w reakcji hydrotermalnej, poprzez ogrzewanie zawiesiny TiO_2 w 10 M roztworze NaOH w autoklawie w temperaturze 150°C przez 48 godzin. Otrzymany osad oddzielono poprzez filtrację i przemywano 0,1 M roztworem kwasu solnego aż do osiągnięcia pH 6,5; a następnie wysuszono. Jako materiał odniesienia, w procesie rozkładu fotokatalitycznego badanych związków organicznych, wykorzystano P 25. W badaniach zastosowano również technikę FTIR w celu zidentyfikowania pośrednich produktów reakcji, zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora, jak również wyznaczenia mechanizmu fotodegradacji toluenu oraz określenia stopnia dezaktywacji fotokatalizatora. Widma IR uzyskano z zastosowaniem spektrometru FTIR, a także wykonanej przez autorów kwarcowej celki fotoreakcyjnej do badań *in situ* o długości drogi optycznej wynoszącej 10 cm oraz 4 cm średnicy. Oba jej końce zamknięto oknami z chlorku sodu, przepuszczającymi promieniowanie podczerwone. Mieszaninę fotokatalizatora z bromkiem potasu sprasowano w tabletkę, którą umieszczono w centralnej części celki na specjalnym statywie. Źródło światła stanowiły dwie 6 W lampy, emitujące światło fluorescencyjne o długości $\lambda = 254$ nm. Natężenie światła, mierzone na statywie podtrzymującym próbkę, wynosiło $87 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Reakcje prowadzono w powietrzu o natężeniu przepływu równym $35 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Po osiągnięciu równowagi adsorpcyjnej w temperaturze pokojowej pomiędzy mieszaniną reakcyjną (toluen z powietrzem) a fotokatalizatorem, zamykano króćce wlotowy i wylotowy i uruchamiano lampy, inicjując proces fotodegradacji. Widma w podczerwieni rejestrowano w sposób ciągły podczas trwania reakcji. Po upływie pięciu godzin lampy wyłączono, a celkę przepłukiwano czystym powietrzem [87].

Na podstawie przeprowadzonych badań, po 1-godzinnym naświetlaniu (w ustalonych warunkach prowadzenia procesu), nie zaobserwowano obecności ditlenku węgla. Wyniki badań sugerują, że toluen podczas naświetlania promieniowaniem UV w obecności mikrosfer TiO_2 nie ulega mineralizacji do CO_2 , a jedynie podlega częściowemu utlenieniu z wytworzeniem pośrednich produktów rozkładu. Li i in. zaobserwowali, że efektywność degradacji toluenu w obecności anatazu o strukturze mikrosfer była wyższa niż w obecności P 25. Na podstawie otrzymanych widm FTIR stwierdzono, iż w procesie fotokatalizy powstaje benzaldehyd, który ulega adsorpcji na powierzchni TiO_2 . W dalszej kolejności zachodzą reakcje pomiędzy benzaldehydem

a grupami hydroksylowymi, obecnymi na powierzchni mikrosfer TiO_2 , które odgrywają kluczową rolę w procesie jego fotokatalitycznej degradacji [87].

Efektywność fotodegradacji toluenu w fazie gazowej została również oszacowana w obecności nanorurek TiO_2 modyfikowanych srebrem przez Li i in. [88]. Nanorurki zsyntetyzowano metodą anodowego utleniania tytanu. W tym celu folię tytanową najpierw wytrawiano przez 30 sekund w roztworze kwasu azotowego i fluorowodoru. Następnie zanurzono ją w roztworze elektrolitu w postaci 0,1 M HClO_4 . Proces elektrolizy przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym, z zastosowaniem folii tytanowej jako elektrody pracującej oraz przeciwelektrody platynowej. Proces anodowania prowadzono przy potencjale 20 V przez co najmniej jedną godzinę, aż do momentu całkowitej przemiany folii tytanowej w proszek, składający się z nanorurek TiO_2 . Ostatecznie po wysuszeniu proszku w 60°C przez noc, próbki kalcynowano przez trzy godziny w różnych temperaturach (prędkość grzania $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). W kolejnym etapie na powierzchnię nanorurek naniesiono nanocząstki srebra metodą impregnacji powierzchniowej. Modyfikacja ta polegała na zanurzeniu otrzymanego proszku w określonej ilości roztworu prekursora AgNO_3 (0,02 M). W ten sposób przygotowany materiał pozostawiono przez noc w temperaturze pokojowej, a następnie suszono w temperaturze 70°C przez 12 godzin. Ostatecznie, próbki fotokatalizatora kalcynowano przez trzy godziny w temperaturze 480°C . W analogiczny sposób przygotowano komercyjny P 25 modyfikowany srebrem [88].

Mieszanie toluenu z powietrzem wprowadzono do celki sprzężonej ze spektrometrem FTIR. Próbkę fotokatalizatora najpierw nasycano gazem, a następnie zamykano króćce wlotowy i wylotowy. Po osiągnięciu równowagi adsorpcyjnej ($t = 1$ godz.) powierzchnię próbki naświetlano promieniowaniem z zakresu UV (lampa UV o mocy 8 W) lub z zakresu widzialnego (lampa ksenonowa o mocy 500 W, wyposażona w filtr odcinający promieniowanie UV ($\lambda < 390$ nm)). Podczas procesu rejestrowano widma FTIR, zaś stężenie toluenu analizowano z wykorzystaniem chromatografu gazowego, wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Początkowe stężenie toluenu wynosiło 120 ppm [88].

Po sześciogodzinnym naświetlaniu w obecności komercyjnego P 25 toluen uległ degradacji w 79%. Natomiast, w tych samych warunkach prowadzenia procesu, dla czystych nanorurek TiO_2 oraz dla nanorurek domieszkowanych 1% srebrem otrzymano znacznie wyższy poziom rozkładu toluenu, wynoszący odpowiednio

90 i 98%. Ponadto na podstawie otrzymanych rezultatów stwierdzono, iż wydajność rozkładu toluenu nieznacznie wzrasta wraz ze zwiększeniem temperatury kalcynacji nanorurek czystego TiO_2 . Również domieszkowanie srebrem okazało się być skutecznym sposobem zwiększania wydajności ww. konwersji. Mianowicie, po czterogodzinnym naświetlaniu nanorurek domieszkowanych 1% srebrem otrzymano 98% stopień konwersji toluenu, zaś stężenie powstałego w procesie ditlenku węgla wynosiło 300 ppm. Według autorów obserwowana wysoka wydajność może wynikać z następujących faktów:

- modyfikacja powierzchniowa srebrem może ułatwiać przejście fazowe tlenku tytanu(IV) z anatazu do rutylu w niższej temperaturze kalcynacji, co korzystnie wpływa na aktywność fotokatalityczną TiO_2 [89];
- modyfikowane srebrem nanorurki TiO_2 , dzięki zwiększonej porowatości i powierzchni właściwej, wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną, aniżeli pozostałe przygotowane próbki [88].

Kim i in. [90], w celu zwiększenia wydajności fotodegradacji gazowego toluenu w świetle UV, przygotowali ditlenek tytanu domieszkowany węglem (C- TiO_2) w postaci porowatego cienkiego filmu o zwiększonej powierzchni właściwej. Warstwę standardowego czystego TiO_2 zsyntetyzowano z tetraizopropanolanu tytanu(IV) i 2-metoksyetanolu (EGME) w stosunku masowym 1:20. Porowaty TiO_2 przygotowano przez dodanie 0,435 g hydroksypropylocelulozy (HPC) do mieszanki TIP/EGME. Natomiast porowaty TiO_2 domieszkowany węglem wytworzono poprzez dodanie węgla i TiO_2 w stosunku masowym 1:18,75 do uprzednio uzyskanego związku HPC/TIP/EGME. Do sprawdzenia aktywności wytworzonych fotokatalizatorów wykorzystano reaktor cylindryczny o objętości 1 dm^3 i długości 35 cm, w którym umieszczono wykonane z kwarcu włókna optyczne z naniesioną warstwą C- TiO_2 . Gaz nośny stanowiło powietrze o natężeniu przepływu $3 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, które uprzednio osuszono. Toluen mieszano z powietrzem w zbiorniku mieszającym, a następnie wprowadzano do reaktora w stężeniu 100 ppm i o 30% wilgotności względnej. Źródło światła UV stanowiła umieszczona na zewnątrz reaktora 500 W lampa rtęciowa, osiągająca maksimum emisji dla długości fali na poziomie 300, 405 oraz 436 nm. Warstwę TiO_2 immobilizowano metodą zanurzeniową na zewnętrznej powierzchni włókien optycznych o średnicy zewnętrznej równej 1,5 mm [].

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż średni stopień fotodegradacji toluenu wynosi odpowiednio 60, 68, 76, 45 oraz 38% dla zwiększającej się grubości warstwy TiO_2 z 1,6 μm (pojedyncza warstwa) do 4,2 μm (pięć warstw). Wydajność ta ściśle zależała od stężenia rodników wodorotlenowych na powierzchni TiO_2 , na które wpływała grubość powłoki fotokatalizatora. Powyżej grubości 3,2 μm aktywność fotokatalityczna malała z uwagi na utrudniony dostęp promieniowania UV do głębszych warstw TiO_2 . Podczas przygotowywania fotokatalizatora istotnym elementem było kontrolowanie jego właściwości dyspersyjnych, zwiększających jego powierzchnię właściwą. W tym celu zastosowano hydroksypropylocelulozę jako główny środek dyspergujący, mającą za zadanie kontrolowanie rozmiaru porów oraz powierzchni właściwej powstającego TiO_2 . Zwiększenie powierzchni właściwej fotokatalizatora z 55 do 230 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dzięki zastosowaniu HPC jako środka dyspergującego, powodowało wzrost wydajności fotokatalitycznej TiO_2 z 77-79 do 85-87% dla czasu prowadzenia procesu wynoszącego 30 minut. Poprzez domieszkowanie powłoki fotokatalizatora węglem w stosunku masowym 1:18,75 C/ TiO_2 wydajność ta wzrosła z 77-79 do 91-94%, również dla czasu prowadzenia procesu równego 30 min [].

Sun i in. [91] zbadali aktywność ditlenku tytanu domieszkowanego żelazem w rozkładzie fotokatalitycznym toluenu w fazie gazowej pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Fotokatalizator otrzymano metodą zol-żel, stosując $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ jako prekursor. Domieszka żelaza w postaci soli $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ rozpuszczonej w wodzie destylowanej dodawana była do prekursora TiO_2 . Mieszaninę gazową otrzymano poprzez przepuszczanie mieszaniny gazów O_2/N_2 (21% O_2 i 79% N_2) przez saturatory, zawierające toluen i wodę destylowaną. Doświadczenia przeprowadzono w fotoreaktorze kwarcowym o pojemności 300 cm^3 . Źródło światła stanowiła 300 W lampa ksenonowa, wyposażona w filtry odcinające żądane zakresy długości fali. Stężenie toluenu w reaktorze oznaczano za pomocą chromatografu gazowego z detektorem FID [].

Stwierdzono, że aktywność fotokatalizatora w modelowej reakcji rośnie wraz ze wzrostem stężenia domieszki od 0,1 do 0,7% (m/m). Natomiast dalszy wzrost zawartości domieszki od 0,7 do 1,5% powoduje spadek aktywności fotokatalitycznej. Optymalna zawartość żelaza w TiO_2 wynosiła 0,7%. Po przeprowadzeniu dwudziestu procesów zaobserwowano częściową dezaktywację fotokatalizatora. Autorzy podejrzewali, że mogło to być spowodowane powstawaniem stabilnych produktów pośrednich reakcji (benzaldehyd, kwas benzoesowy). Zajmowały one miejsca aktywne

na powierzchni fotokatalizatora, co przyczyniało się do zmniejszenia jego aktywności fotokatalitycznej. Dowiedziono, że zaadsorbowane na powierzchni związki organiczne, takie jak benzaldehyd i kwas benzoowy, mogą zostać usunięte dzięki trwającej trzy godziny obróbce termicznej w temperaturze 380°C. Efektem tych działań był powrót fotokatalizatora do początkowej aktywności [].

Kim i in. [92] zbadali fotodegradację ksylenu i toluenu na domieszkowanych cyrkonem fotokatalizatorach $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, aktywnych w świetle widzialnym. Fotokatalizatory przygotowano metodą zol-żel z tetraizopropanolanu tytanianu (IV) jako prekursora ditlenku tytanu, gdzie źródłem cyrkonu był $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a krzem-zol krzemionkowy rozpuszczony w wodzie. Otrzymane fotokatalizatory kalcynowano w 500°C przez osiem godzin. Wykonano szeroką charakterystykę fotokatalizatorów z wykorzystaniem technik SEM, TEM, XPS, UV-Vis, XRD oraz zbadano ich aktywność pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. W badaniu aktywności fotokatalitycznej jako źródło światła, w zależności od pożądanego natężenia promieniowania, stosowano od jednej do czterech lamp: dwie lampy UV (F8T5/BLB, 8 W) oraz dwie emitujące promieniowanie z zakresu widzialnego (G8T5, 8 W). Początkowe stężenia, zarówno toluenu jak i ksylenu, wynosiły 5 ppm w powietrzu (79% N_2 i 21% O_2). Mieszaninę wprowadzono do kwarcowego reaktora z natężeniem przepływu równym $550 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Przed rozpoczęciem naświetlania przez 160 min ustalano stan równowagi w reaktorze. Stężenie ksylenu i toluenu w fazie gazowej oznaczano w 40-minutowych odstępach czasu przez okres 280 minut za pomocą chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym [].

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż przygotowane fotokatalizatory $\text{Zr}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ okazały się być aktywne w świetle widzialnym. Odkryto, iż domieszkowanie TiO_2 odpowiednimi ilościami SiO_2 znacząco zmniejsza rozmiar cząstek i promuje przemianę fazową TiO_2 z anatazu do rutylu, jak również zwiększa stabilność termiczną fotokatalizatorów $\text{Zr}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Dodatek cyrkonu powodował formowanie drobniejszych, bardziej jednorodnych cząstek oraz zwiększał kwasowość powierzchni fotokatalizatorów z uwagi na utworzenie się powierzchniowych grup wodorotlenowych. Zaobserwowano, że krawędź widma absorpcji dla TiO_2 domieszkowanego Zr uległa przesunięciu w kierunku dłuższych fal (przesunięcie batochromowe) w porównaniu do czystego TiO_2 . Fotokatalizator okazał się być skuteczny w utlenianiu toluenu i ksylenu, zarówno pod wpływem promieniowania

z zakresu widzialnego jak również UV. Zbadano wpływ zwiększenia intensywności promieniowania (poprzez zwiększenie ilości lamp) dla obu zakresów (Vis i UV). Użycie dwóch lamp skutkowało znaczącym wzrostem stopnia degradacji obu związków (toluen z 28 do 80%, ksylen z 73 do 100%). W świetle widzialnym zaś, wydajność degradacji toluenu i ksylenu wzrosła dla toluenu z 10 do 27%, natomiast dla ksylenu z 8 do 50%. Podsumowując, wyższa wydajność fotokatalizatora domieszkowanego cyrkonem w opisywanej reakcji przypisywana jest jego większej powierzchni właściwej, mniejszemu rozmiarowi cząsteczek oraz silniejszej absorpcji światła z zakresu widzialnego [].

Takeuchi i in. [93] badali efektywność fotodegradacji toluenu i benzenu poprzez hybrydowe fotokatalizatory, składające się z TiO_2 oraz zeolitów typu Y, stanowiących uwodnione krystaliczne glinokrzemiany o wysokorozwiniętej powierzchni. Typ zeolitu zależy od proporcji $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ i tak zeolity H-Y składają się z: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,1$; $\text{Na}_2\text{O}=2,8\%$ wag., Na-Y: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,1$; $\text{Na}_2\text{O}=13\%$ wag. oraz zeolity typu Y (tzw. USY): $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14$ i 260; $\text{Na}_2\text{O}=0,05\%$ wag. Fotokatalizatory TiO_2 , modyfikowane zeolitami typu Y, przygotowano poprzez impregnację z roztworu wodnego szczawianu amonu i tytanu ($(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$). Właściwości przygotowanych w ten sposób fotokatalizatorów sprawdzono w modelowej reakcji rozkładu toluenu oraz benzenu w fazie gazowej w obecności tlenu cząsteczkowego pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV. Próbki TiO_2/Y (50 mg) umieszczono na płaskim dnie celki kwarcowej (o poj. ok. 33 cm^3). Następnie do celki tej wprowadzono mieszaninę par toluenu lub benzenu oraz tlenu i pary wodnej. Objętość mieszaniny reakcyjnej wynosiła ok. 100 cm^3 , w związku z czym stężenie toluenu lub benzenu oszacowano na 80-1600 ppm. W momencie gdy uzyskano równowagę adsorpcyjną w celce, rozpoczęto naświetlanie 100 W wysokociśnieniową lampą rtęciową ($1,0-1,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) poprzez filtr odcinający pożądany zakres promieniowania ($\lambda > 270 \text{ nm}$). Ilość wytworzonego ditlenku węgla oznaczano z wykorzystaniem chromatografu gazowego [].

W wyniku prowadzonych badań najwyższą reaktywność, w odniesieniu do próbki czystego TiO_2 , zarówno w procesie fotodegradacji toluenu jak i benzenu, otrzymano dla $\text{TiO}_2(10\% \text{ wag.})/\text{USY}(260)$. Stwierdzono, iż związki aromatyczne były adsorbowane w hydrofobowych porach zeolitu, następnie zaś płynnie dyfundowały na powierzchnię TiO_2 , z uwagi na słabe oddziaływania z powierzchniowymi grupami silanolowymi zeolitu. W rezultacie znacznie zwiększało to reaktywność fotokatalityczną

w przeciwieństwie do połączeń TiO_2 z zeolitami H-Y(5,1) oraz Na-Y(5,1), które wykazały się znikomą lub brakiem aktywności fotokatalitycznej. Wynikało to z faktu, iż związki aromatyczne były zbyt silnie związane z powierzchnią zeolitu by móc swobodnie dyfundować na powierzchnię TiO_2 . Podsumowując, hybrydowe połączenie TiO_2 z zeolitami cechowało się zwiększoną wydajnością usuwania toluenu i benzenu, zwłaszcza dla niskich stężeń (50-100 ppm) [].

Zou i in. [94] sprawdzili właściwości fotokatalityczne zsyntetyzowanych powłok nanokompozytowych TiO_2/SiC w reakcji rozkładu toluenu. Kompozyt typu TiO_2/SiC otrzymano poprzez zmielenie w młynie kulowym mieszaniny TiO_2 i SiC w stosunku molowym 90:10 (łącznie w ilości 20 g). Następnie odmierzony proszek wraz z określoną ilością rozpuszczalnika organicznego (składającego się z terpineolu, diglikolu butylowego, etylo-celulozy, Span[®]85 oraz di-n-butylo-ftalanu) umieszczono w komorze agatowego młyna kulowego, w stosunku masowym proszku do kulek agatowych równym 1:10. Rozpuszczalnik organiczny pełnił funkcję zagęszczacza. Po zmieleniu w młynie kulowym, gotową pastę odwirowywano przez cztery godziny ($250 \text{ obr.} \cdot \text{min}^{-1}$) w celu uzyskania konsystencji odpowiedniej na potrzeby druku sitowego. W analogiczny sposób pozyskano również pastę czystego TiO_2 oraz SiC do celów porównawczych. Następnie gotowe pasty kompozytowe nadrukowywano na złotą elektrodę, przygotowaną poprzez wcześniejsze nadrukowanie cienkiej warstwy złota na elektrodę, zawierającą substrat w postaci tlenku glinu. Po wysuszeniu, fotokatalizatory wygrzewano w temperaturze 250°C przez 60 minut w celu usunięcia rozpuszczalnika organicznego. W końcowym etapie próbki kalcynowano w temperaturze 550°C , a następnie spiekano w tej temperaturze w próżni przez dwie godziny. W ten sposób przygotowane próbki oznaczono jako TiO_2 (czysty P 25 - TiO_2) oraz T90 (w stosunku molowym P 25- TiO_2 : SiC = 90:10). Aktywność fotokatalityczną przygotowanych materiałów sprawdzono z wykorzystaniem reaktora własnej konstrukcji autorów o pojemności całkowitej równej $1,25 \text{ dm}^3$; składającego się z komory fotokatalizatora, komory buforowej oraz detektora gazu. Detekcję gazu przeprowadzono z wykorzystaniem przystawki fotoakustycznej sprzężonej ze spektrometrem FTIR zdolnej do wykrycia toluenu, pary wodnej i ditlenku węgla z granicą oznaczalności na poziomie ppm. Powłokę fotokatalizatora o wymiarach $50 \text{ mm} \times 52 \text{ mm}$ naświetlano z pomocą płaskiej lampy diodowej LED, emitującej fale o długości $365 \pm 5 \text{ nm}$ z natężeniem promieniowania równym $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Początkowe stężenia gazów

wynosiły odpowiednio: 100 ppm (± 5 ppm) toluenu; 1500 ppm (± 50 ppm) pary wodnej w warunkach obniżonej wilgotności, oraz 6600 ppm (± 50 ppm) pary wodnej w warunkach podwyższonej wilgotności, które odpowiadały względnej wilgotności na poziomie odpowiednio 6,5 oraz 28,6%. Każdy eksperyment prowadzono w temperaturze pokojowej (ok. 20°C) przez okres 60 minut [94].

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, iż w warunkach obniżonej wilgotności, stopień mineralizacji toluenu z udziałem nanokompozytu TiO₂SiC był 1,61 razy większy niż ten z udziałem czystego TiO₂, natomiast dla warunków podwyższonej wilgotności stosunek ten wzrósł do wartości 1,84. Ponadto podczas badań zaobserwowano 100% stopień degradacji toluenu. Odpowiednio wysoka wilgotność, zdaniem autorów, przyczyniła się do powstawania rodników hydroksylowych wzmagających mineralizację. Ponadto podwyższona wilgotność, hydrofobowość SiC oraz hydrofilowy charakter TiO₂ sprzyjały powstawaniu elektronów i dziur w procesie fotodegradacji. Powyższe wskazuje, iż oddziaływania fotokatalizator-woda mogą istotnie wpływać na wydajność fotokatalitycznego rozkładu związków organicznych w fazie gazowej [94].

Bianchi i in. [95] zbadali efektywność oczyszczania powietrza w obecności czterech komercyjnie dostępnych fotokatalizatorów TiO₂: Cristal PC105, Cristal AT-1, Kronos 1077 oraz Evonik P 25. Aktywność fotokatalityczną ww. fotokatalizatorów zbadano na przykładzie trzech substancji modelowych zaliczanych do VOCs: acetonu, aldehydu octowego oraz toluenu. Proces degradacji prowadzono w cylindrycznym reaktorze, wykonanym ze szkła Pyrex, o średnicy 200 mm i objętości 5 dm³. Mieszaninę gazową w reaktorze stanowiło podgrzane powietrze oraz określona zawartość badanego zanieczyszczenia o początkowym stężeniu 400 ppmv. Źródło światła stanowiła lampa metalohalogenkowa o mocy 500 W, emitująca światło o długości fal $\lambda = 315 - 400$ nm (UV-A). Doświadczenia z acetonem i aldehydem octowym trwały po dwie godziny, zaś dla toluenu przedłużono czas do sześciu godzin z uwagi na wysoką stabilność pierścienia aromatycznego. Rzeczywiste stężenie zanieczyszczeń w reaktorze oznaczano z wykorzystaniem chromatografu gazowego. Toluen, oraz wszystkie produkty pośrednie jego rozkładu, oznaczono poprzez badanie powierzchni próbki za pomocą spektroskopii FTIR [95].

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż nanocząsteczkowe fotokatalizatory TiO₂ (P 25 i PC105) wykazują wyższą aktywność w reakcji rozkładu

acetonu i aldehydu octowego w porównaniu do fotokatalizatorów mikrocząsteczkowych (AT-1, 1077). Stwierdzono, iż wydajna adsorpcja cząsteczek zanieczyszczeń na powierzchni półprzewodnika przyspiesza reakcję fotokatalityczną, zatem w konsekwencji to adsorpcja acetonu/aldehydu octowego oraz toluenu na powierzchni TiO_2 stanowi krytyczny punkt procesu, wpływający na dalszą aktywność fotokatalityczną. Analiza FTIR wykazała, że obecność mostków Ti-OH-Ti ma istotne znaczenie dla aktywności fotokatalitycznej zarówno nano- jak i mikrocząsteczkowych fotokatalizatorów. Spośród przebadanych rodzajów TiO_2 , najwyższą skuteczność w reakcji degradacji acetonu i aldehydu octowego wykazał PC105. Natomiast w przypadku mniej polarnych VOCs, nie zaobserwowano wyraźnej różnicy pomiędzy aktywnością fotokatalityczną ditlenku tytanu w rozdrobnieniu nano- oraz mikrometrycznym. Jednocześnie stwierdzono, że naświetlanie mieszaniny gazowej zawierającej toluen prowadziło do nieodwracalnych zmian powierzchni fotokatalizatorów poprzez zanikanie miejsc aktywnych na powierzchni TiO_2 , co jest sprzeczne z doniesieniami innych autorów, gdyż większość donosi o możliwości termicznej regeneracji. Przyczynę dezaktywacji, niezależnie od cech morfologicznych stosowanych fotokatalizatorów, może stanowić obecność toluenu, który nie uległ całkowitej degradacji nawet po sześciogodzinnym prowadzeniu procesu [95].

Zhan i in. [96] zbadali fotoaktywność mezoporowatych nanostrukturalnych włókien TiO_2 o różnej zawartości domieszki SiO_2 (stosunek molowy Si/Ti: 1%, 5%, 10%, 15% i 20%) w procesie degradacji toluenu. Początkowe stężenie toluenu w fazie gazowej wynosiło $7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W celu ustalenia równowagi gaz-ciało stałe, przed rozpoczęciem procesu prowadzono dwugodzinną stabilizację. Naczynie z toluenem naświetlano promieniowaniem UV za pomocą wysokociśnieniowej lampy rtęciowej (300 W), emitującej światło o długości $\lambda = 365 \text{ nm}$. Podczas prowadzenia procesu próbki do badań pobierano w regularnych odstępach czasu od 5 do 30 min i analizowano z pomocą chromatografu gazowego, wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny [96].

Stwierdzono, że w warunkach ciemnych toluen jest usuwany aż w 45,1% po 180 minutach prowadzenia procesu. Natomiast stopień degradacji toluenu podczas naświetlania w obecności $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ wynosił odpowiednio: 83,5%; 85,1%; 90,6%; 86,9% i 85% dla 1%, 5%, 10%, 15% i 20% zawartości domieszki SiO_2 . Wydajność degradacji toluenu z wykorzystaniem czystych włókien TiO_2 oraz Degussa P 25,

wynosiła odpowiednio 69,6% oraz 70,5%. Najwyższą wydajność fotokatalityczną zaobserwowano dla 10% domieszki SiO₂ do TiO₂. Stwierdzono, że wysoka skuteczność degradacji ww. fotokatalizatorów wynika najprawdopodobniej z powstawania wiązań Si-O-Ti, w związku z czym wraz ze zwiększeniem domieszki SiO₂ zwiększa się również powierzchnia włókien kompozytu. Zwiększona powierzchnia umożliwia zaś powstawanie większej ilości miejsc aktywnych fotokatalitycznie, zwiększając jednocześnie wydajność degradacji zanieczyszczeń. Z drugiej jednak strony, analiza XPS i FTIR wykazała, iż powstawanie wiązań Ti-O-Si jest wynikiem obecności defektów na powierzchni włókien TiO₂ domieszkowanych SiO₂, które sprzyjają procesowi degradacji. Ponadto, jak zaobserwowano w badaniach z zastosowaniem 15% domieszki SiO₂, zbyt duża ilość krzemionki sprzyja procesowi rekombinacji par elektron-dziura, w efekcie obniżając wydajność reakcji fotokatalitycznej. Identyfikacja produktów degradacji formowanych w fazie gazowej, z wykorzystaniem techniki GC-MS, pozwoliła na zaproponowanie mechanizmu reakcji. Stwierdzono, że w przypadku cząsteczek toluenu istnieją dwa prawdopodobne miejsca ataku rodników. Jedna ścieżka polegała na odłączeniu atomów wodoru z łańcucha bocznego toluenu i utworzeniu alkoholu benzyłowego. Nowo utworzony alkohol mógł następnie być utleniony do benzaldehydu i kwasu benzoowego. Druga ścieżka polegała zaś na bezpośrednim ataku pierścienia aromatycznego przez rodniki hydroksylowe ([•]OH), powodując powstawanie krezolu, który natychmiast ulegał utlenieniu do aldehydu. Dalsze utlenianie węglowodorów prowadziło w ostateczności do powstania ditlenku węgla i wody [96].

W związku z mnogością różnic pomiędzy omawianymi procesami, zestawienie zaprezentowanych doniesień przedstawiono w formie tabeli (Tab. 1).

Tab. 1. Zestawienie warunków fotodegradacji VOCs w fazie gazowej.

Fotokatalizator/ metoda otrzymywania	Warunki prowadzenia procesu	Źródło promieniowania	Typ fotoreaktora	Główne produkty/ Stopień degradacji	Literatura
a	b	c	d	e	f
TiO ₂ Metoda: zol-żel osadzony na kwarcowych nośnikach (Ø:1,5mm, dł.:10mm, pow. właśc. 80m ² g ⁻¹) osadzonych na kwarcowej nieporowatej siatce	<u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> 1-butanol (BU), 1-butyloamina (BA) (900-5000 mg·m ⁻³) <u>Gaz nośny:</u> powietrze (N ₂ /O ₂ 80/20) Nie ustalano równowagi reakcyjnej <u>Czas prowadzenia procesu:</u> do 3000 min <u>Temperatura procesu:</u> t=30°C.	Średniociśnieniowa lampa rtęciowa λ=240-600 nm, 1;1,6x10 ¹⁹ foton·s ⁻¹ Ekscymerowa lampa ksenonowo- chlorkowa λ=308 nm 1,6x10 ¹⁹ foton·s ⁻¹	Reaktor cylindryczny ze szkła Pyrex: W:19,8 cm Ø _{zewn.} =4,1 cm Ø _{wewn.} =3 cm	Dla warunków: 10 cm ³ min ⁻¹ i 1500mg m ⁻³ : 100% dla BU 80% dla BA Dla warunków: 34 cm ³ min ⁻¹ i 3200 lub 5000 mg m ⁻³ : 50% dla BU 30% dla BA	[78]
TiO ₂ Metoda: dip-coating	<u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> trichloroetylen (TCE), aceton, metanol i toluen <u>Gaz nośny:</u> powietrze <u>Czas prowadzenia procesu:</u> do 120 min <u>Temperatura procesu:</u> t=25°C	Lampa bakteriobójcza Moc: 6 W λ=200-300 nm, Maks. natęż. św.: λ=254 nm Lampa fluorescencyjna Moc: 6 W λ=315-400 nm, Maks. natęż. św.: λ=352 nm	Reaktor okresowy ze szkła Pyrex: Pojemność: 1,6 dm ³ W:100mm Ø _{wewn.} =210mm		[79]

Tab. 1 c.d.

a	b	c	d	e	f
Roztwór wodny 5% TiO ₂ (Degussa P 25) Naniesiony na filtr z włókna szklanego	<u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> Tlenek azotu (II) (200 ppb), BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, <i>o</i> -ksylen)(<100 ppb) <u>Gaz nośny:</u> powietrze <u>Czas prowadzenia procesu:</u> do 120 min Warunki średniej wilgotności.	Lampa UV Moc: 6 W $\lambda=364$ nm Intensywność promieniowania: $600 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	Pojemność: 57dm ³ Wys.:45 x Dł. 50,5 x Gł. 28 cm o pow. wewn. pokrytej Teflonem	24,67,84 i 86% degradacji BTEX Ponad 90% degradacji NO	[80]
TiO ₂ (Degussa P 25)	<u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> trichloroetylen (TCE), toluen, izopropanol oraz butan <u>Gaz nośny:</u> powietrze <u>Czas prowadzenia procesu:</u> 30-60 min <u>Temperatura procesu:</u> t=20°C <u>Wilgotność względna</u> 45-50%	Niskociśnieniowa lampa rtęciowa Moc: 150 W Maks. intens. św.: $\lambda=254$ nm	Pojemność: 57 dm ³ Wys.: 2cm x Dł.: 160 cm $\varnothing_{\text{wewn.}}=4$ cm	Stopień rozkładu od >80% dla niskiego natężenia do <30% dla wysokiego natężenia przepływu gazu TCE>izopropanol>butan>toluen	[81]
TiO ₂ (Degussa P 25)	<u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> toluen Stęż. 1,0 do $9,9\cdot 10^{-3}$ g·dm ⁻³ <u>Gaz nośny:</u> Powietrze (20,5% v O ₂ w N ₂), (2,4 do 24,6 dm ³ ·godz ⁻¹) <u>Wilgotność względna</u> 6-61% <u>Czas prowadzenia procesu:</u> 2 godz. <u>Temperatura procesu:</u> 20°C	Lampa fluorescencyjna Moc: 8 W UVA: $\lambda=315-400$ nm Maks. intens. św.: $\lambda=352$ nm i 368 nm	Reaktor cylindryczny ze szkła Pyrex Pojemność: 0,485 dm ³ $\varnothing_{\text{wewn.}}=23,8$ mm $\varnothing_{\text{wewn.}}=53,8$ mm Dł.: 265 mm	Doświadczenie realizowane w przepływie ciągłym. Wyniki degradacji zależne od prędkości przepływu, wilgotności i stężenia toluenu Produkty rozkładu: benzaldehyd, kwas benzoesowy	[82]

Tab. 1 c.d.

a	b	c	d	e	f
<p>Ag-TiO₂ o stos. mol.: 0,01; 0,05; 0,25; 0,5; 1; 2 i 4% wag. <u>Metoda:</u> zol-żel <u>Prekursor:</u> Ti(OBu)₄, AgNO₃ Poddany działaniu mikrofal: 600 W; 150 °C; 0,5 MPa; 30 min Gotowy: 1,5 g rozpylone na siatce o średnicy oczek 300 (600 x 400 mm)</p>	<p><u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> toluen Stęż.: 9,0±0,5 mg·dm⁻³ <u>Gaz nośny:</u> Powietrze (1,5 dm³·min⁻¹) <u>Czas ustalenia się równowagi</u> <u>adsorpcyjnej:</u> 30min <u>Temperatura procesu:</u> t=25°C</p>	<p>Lampa UV Moc: 28 W Promieniowanie UV: λ=254nm, Światło widzialne: λ=410nm</p>	<p>Pojemność: 2dm³ Reaktor cylindryczny ze szkła Pyrex o Ø=80mm</p>	<p>Aktywność fotokatalityczna Ag-TiO₂: Dla UV: 1>2>4>0,5>0,25>0,05% wag. Dla Vis: 4>2>1>0,5>0,25>0,05% wag.</p>	[83]
<p>TiO₂ i Pt-TiO₂ <u>Metoda:</u> zol-żel i fotodepozycji <u>Prekursor:</u> TTIP domieszkowany platyną</p>	<p><u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> toluen <u>Gaz nośny:</u> powietrze (20% v O₂ w N₂) <u>Wilgotność względna:</u> 75% <u>Czas prowadzenia procesu:</u> 3-4 godz. <u>Temperatura procesu:</u> t=20°C</p>	<p>Cztery lampy fluorescencyjne Vis Moc: 6 W (UV 3%) Cztery lampy UV Moc: 6 W λ=350 nm</p>	<p>Reaktor cylindryczny ze szkła Pyrex, pokryty od wewnątrz warstwą fotokatalizatora (odcięcie ok. 290 nm)</p>	<p>CO₂ Benzaldehyd Najlepsze wyniki rozkładu toluenu uzyskano dla Pt-TiO₂</p>	[86]
<p>TiO₂ (Degussa P 25) <u>Postać:</u> mikrokulki</p>	<p><u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> toluen 750 ppm <u>Gaz nośny:</u> powietrze (35 cm³·min⁻¹) <u>Czas prowadzenia procesu:</u> 5 godz. <u>Temperatura procesu:</u> t=20°C</p>	<p>Dwie lampy fluorescencyjne Moc: 6 W λ=254 nm Natężenie światła: 87 μW·cm⁻².</p>	<p>Kwarcowy reaktor cylindryczny Dł.: 10 cm Ø=4 cm</p>	<p>Tylko częściowe utlenienie Brak obecności CO₂ Benzaldehyd</p>	[87]

Tab. 1 c.d.

a	b	c	d	e	f
<p>TiO₂ i Ag-TiO₂ <u>Postać:</u> nanorurki <u>Prekursor:</u> P 25 (Degussa)</p>	<p><u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> toluen 120 ppm <u>Gaz nośny:</u> powietrze <u>Czas prowadzenia procesu:</u> 6 godz. <u>Temperatura procesu:</u> t=20°C</p>	<p>Lampa UV Moc: 8W Lampa ksenonowa (Vis) Moc: 500 W</p>	<p>Kuweta IR Pojemność: 10 cm³ Dwa okna NaCl</p>	<p>79% dla P 25 90% dla nanorurek TiO₂ 98% dla nanorurek Ag-TiO₂</p>	<p>[88]</p>
<p>C-TiO₂ <u>Metoda:</u> zol-żel i dip-coating <u>Prekursor:</u> TTIP osadzony na włóknach optycznych</p>	<p><u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> toluen 100 ppm <u>Gaz nośny:</u> powietrze <u>Wilgotność względna:</u> 30% <u>Czas prowadzenia procesu:</u> 3-4 godz. <u>Temperatura procesu:</u> t=25°C</p>	<p>Lampa rtęciowa Moc: 500 W λ= 300, 405 i 436 nm</p>	<p>Reaktor cylindryczny Pojemność: 1dm³ Dł.:35 cm</p>	<p>Fotodegradacja toluenu dla grubości powłoki TiO₂: 1,6μm- 60% 2,6 μm-68% 3,2 μm-76% 4,0 μm-45% 4,2 μm-38%</p>	<p>[90]</p>
<p>TiO₂ Fe-TiO₂ <u>Metoda:</u> zol-żel <u>Prekursor:</u> Ti(OC₄H₉)₄, Fe(NO₃)₃</p>	<p><u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> toluen 370 ppmv <u>Gaz nośny:</u> powietrze (O₂/N₂ 21%/79%) <u>Czas prowadzenia procesu:</u> do 3 godz. <u>Temperatura procesu:</u> t=20°C</p>	<p>Ksenonowa lampa łukowa (IR/Vis/UV) Moc: 300 W</p>	<p>Reaktor kwarcowy Pojemność: 300 cm³</p>	<p>96,5% dla Fi/Ti 0,7%</p>	<p>[91]</p>
<p>Zr/TiO₂/SiO₂ <u>Metoda:</u> zol-żel <u>Prekursor:</u> TIP ZrO(NO₃)₂·2H₂O YGS-30 (Si)</p>	<p><u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> toluen i ksylen 2,5 do 20 ppm <u>Gaz nośny:</u> powietrze (O₂/N₂ 21%/79%) <u>Czas prowadzenia procesu:</u> do 280 min. <u>Temperatura procesu:</u> t=20°C</p>	<p>UV: dwie lampy Moc: 8 W Vis: dwie lampy Moc: 8 W</p>	<p>Reaktor kwarcowy: cztery szklane szybki: 7,5cm x 5 cm, pokryte roztworem fotokatalizatora w izopropanolu</p>	<p>Dla 2,5 ppm: UV: 82% dla toluenu, 100% dla ksyleny Vis: 30% dla toluenu, 69% dla ksyleny >2,5ppm wydajność spadła</p>	<p>[92]</p>

Tab. 1 c.d.

a	b	c	d	e	f
<p>Hybrydowe fotokatalizatory TiO₂/zeolit typu Y</p> <p><u>Metoda:</u> impregnacynajna</p> <p><u>Prekursor:</u> (NH₄)₂[TiO(C₂O₄)₂]</p>	<p><u>Zanieczyszczenia modelowe:</u> pary benzenu lub toluenu (80-1600 ppm)</p> <p><u>Gaz nośny:</u> O₂ (1,3 kPa) i H₂O (9,3 x 10⁻¹ kPa)</p> <p><u>Czas prowadzenia procesu:</u> do 6 godz.</p>	<p>UV: wysokociśnieniowa lampa rtęciowa</p> <p>Moc: 100 W Natężenie św.: 1,0-1,5 mW·cm⁻² λ>270 nm</p>	<p>Reaktor kwarcowy Pojemność: ok. 33 cm³</p>	<p>Najwyższą reaktywność dla toluenu i benzenu – TiO₂/USY (260) w odniesieniu do czystego TiO₂. TiO₂ z zeolitami H-Y(5,1) oraz Na-Y(5,1) -znikoma lub brak aktywności fotokatalitycznej. Hybrydowe połączenie TiO₂ z zeolitami cechowało się zwiększoną wydajnością usuwania toluenu i benzenu zwłaszcza dla niskich stężeń (50-100 ppm)</p>	<p>[93]</p>
<p>TiO₂/SiC</p> <p><u>Metoda:</u> sitodruku (nadruk na złotą elektrodę, na warstwę tlenku glinu)</p> <p><u>Postać:</u> Nanokompozyt</p> <p>Synteza w młynie kulowym</p> <p><u>Prekursor:</u> TiO₂ Degussa P 25 i SiC w stos. mol. 90:10 (20 g). rozpuszczalnik organiczny (terpineol, diglikol butylowy, etylo-celuloza, Span[®]85 oraz di-n-butylo-ftalan)</p>	<p><u>Zanieczyszczenie modelowe:</u> toluen: 100 ppm (±5 ppm)</p> <p><u>Gaz nośny:</u> Powietrze, para wodna</p> <p><u>Wilgotność:</u> -Warunki obniżonej wilgotności 1500 ppm (±50 ppm) (6,5% wilgotność względna) -warunki podwyższonej wilgotności 6600 ppm (±50 ppm) (28,6% wilgotność względna).</p> <p><u>Czas prowadzenia procesu:</u> 60 minut</p> <p><u>Tempera procesu:</u> ok. 20°C</p>	<p>UV: płaska lampa diodowa LED</p> <p>Natężenie św.: 5 mW·cm⁻² λ=365±5 nm</p>	<p>Reaktor własnego projektu Pojemność: 1,25 dm³ Wymiary powłoki fotokatalizatora: 50 mm x 52 mm</p>	<p>Wilgotność 6,5%: stopień mineralizacji toluenu z udziałem TiO₂/SiC jest 1,61 razy większy niż ten z udziałem czystego TiO₂</p> <p>Wilgotność 28,6%: stosunek ten wzrasta do wartości 1,84.</p> <p>100% stopień degradacji toluenu</p>	<p>[94]</p>

Tab. 1 c.d.

a	b	c	d	e	f
<p>Komercyjnie dostępne TiO₂: Cristal PC105, Cristal AT-1, Kronos 1077 oraz Evonik P 25</p>	<p><u>Zanieczyszczenie modelowe:</u> aceton, aldehyd octowy i toluen o stęż. pocz. 400 ppmv <u>Gaz nośny:</u> podgrzane powietrze <u>Czas prowadzenia procesu:</u> 2 godz. dla acetonu i aldehydu octowego, 6 godz. dla toluenu</p>	<p>Lampa metalohalogenkowa Moc: 500 W $\lambda=315-400$ nm (UV-A).</p>	<p>Reaktor cylindryczny ze szkła Pyrex \varnothing: 200 mm Objętość: 5 dm³.</p>	<p>Rozkład VOCs: <u>Aceton:</u> P 25 100% w 70 min, PC105 100% w 60 min 1077 100% w 90 min AT-1 49% po 120 min <u>Aldehyd octowy:</u> P 25 100% w 60 min PC105 100% w 50 min 1077 100% w 70 min AT-1 46% po 120 min <u>Toluen</u> P 25 52% po 6 godz. PC105 50% po 6 godz. 1077 46% po 6 godz. AT-1 46% po 6 godz.</p>	<p>[95]</p>
<p><u>Metoda:</u> zol-żel i elektroprzędzenia <u>Prekursor:</u> Ti(OC₄H₉)₄ <u>Postać:</u> mezoporowate nanostrukturalne włókna TiO₂, domieszkowane SiO₂ (stosunek molowy Si/Ti: 1%, 5%, 10%, 15% i 20%)</p>	<p><u>Zanieczyszczenie modelowe:</u> toluen o stężeniu początkowym 7 mg·dm⁻³ <u>Gaz nośny:</u> powietrze <u>Czas prowadzenia procesu:</u> do 180 min <u>Wilgotność:</u> 1,6 g·m⁻³</p>	<p>UV: wysokociśnieniowa lampa rtęciowa Moc: 300 W $\lambda=365$ nm.</p>	<p>Brak danych</p>	<p>Rozkład toluenu: - w ciemności: 45,1% po 180 minutach -naświetlanie w obecności TiO₂/SiO₂ odpowiednio: 83,5%; 85,1%; 90,6%; 86,9% i 85,% dla 1%, 5%, 10%,15% i 20% zawartości domieszki SiO₂. -dla czystych włókien TiO₂: 69,6% -Degussa P 25: 70,5%.</p>	<p>[96]</p>

2.1 Podsumowanie

W przedstawionym przeglądzie literatury autorzy opisują proces fotodegradacji prowadzony w fazie gazowej z wykorzystaniem różnego rodzaju gazów nośnych (powietrza, powietrza syntetycznego, czystego tlenu), różnej temperatury prowadzenia procesu, odmiennych warunków wilgotności względnej oraz z wykorzystaniem różnego rodzaju zanieczyszczeń (najczęściej toluenu). Kolejnymi zmiennymi są rodzaj światła zastosowanego do naświetlania (światło słoneczne, z zakresu Vis lub UV) oraz odmienna budowa fotoreaktorów. Ostatecznie, grupy badawcze stosują różne rodzaje fotokatalizatorów (czysty TiO_2 , modyfikowane metalami lub niemetalami) o różnej strukturze (mikrokulki, nanorurki, proszek) oraz różnych sposobach ich osadzania na nośnikach czy też w reaktorze.

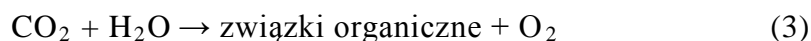
W wyniku rozkładu węglowodorów w procesie fotodegradacji powstają mniej toksyczne produkty, takie jak ditlenek węgla czy woda. Reakcja fotodegradacji w fazie gazowej ma znacznie większą szybkość, niż analogiczny proces prowadzony w fazie wodnej.

Wyniki szeregu badań nad procesem fotodegradacji potwierdziły użyteczność tej metody w usuwaniu szerokiej gamy zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z powietrza. Jednakże, w dalszym ciągu istnieją wyzwania, którym należy sprostać. Poniżej wymieniono najważniejsze z nich:

- całkowita mineralizacja wyjściowych związków,
- eliminacja szkodliwych pośrednich produktów rozkładu,
- zwiększenie wydajności procesu,
- zwiększenie przepustowości reaktorów,
- obniżenie kosztów energii niezbędnej do prowadzenia procesu,
- dostępność bardziej wydajnych lamp emitujących fale o długości > 254 nm,
- aktywność fotokatalizatorów w świetle widzialnym oraz
- niezawodność procesu.

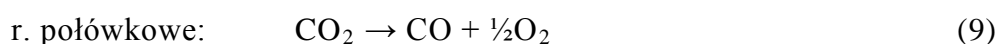
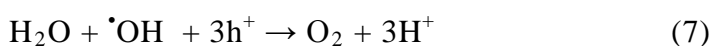
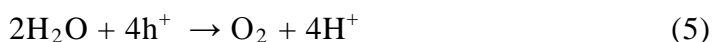
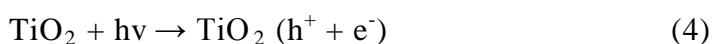
3. FOTOKONWERSJA DITLENKU WĘGLA DO WĘGLOWODORÓW

Zagadnienie redukcji ditlenku węgla do związków organicznych tj. metanu, metanolu i kwasu mrówkowego w obecności promieniowania UV-Vis, wody oraz fotokatalizatora szeroko opisano w literaturze [97,98]. Ogólny schemat tej reakcji prezentuje się następująco:



Początkowy etap procesu stanowi aktywacja fotokatalizatora za pomocą promieniowania UV, która prowadzi do generowania elektronów (e^-) i dziur (h^+) (4). Utworzone pary elektron-dziura, znajdując się na powierzchni fotokatalizatora, umożliwiają zajście procesu fotoredukcji. Dotychczas w literaturze zaproponowano kilka mechanizmów fotokatalitycznej redukcji ditlenku węgla do lekkich węglowodorów przy użyciu ditlenku tytanu [97].

Jedna z hipotez, dotycząca mechanizmu generowania metanu została zaproponowana przez Sing Tan i in. [97]. Wykazali oni, że w wyniku reakcji dziur z parą wodną, zaadsorbowaną na powierzchni TiO_2 , powstają rodniki hydroksylowe oraz kation wodorowy (6). Następnie, w wyniku reakcji z rodnikiem hydroksylowym dochodzi do utlenienia cząsteczki wody (7) do tlenu oraz jonu H^+ . W tym samym czasie z cząsteczki ditlenku węgla powstaje rodnik węglowy $\cdot\text{C}$ (8). Kolejno, rodniki te reagują z jonami H^+ oraz z elektronami, tworząc metan (11). Poniżej przedstawiono proponowany przez autorów mechanizm fotokatalitycznej redukcji CO_2 w obecności wody oraz TiO_2 [97,98].

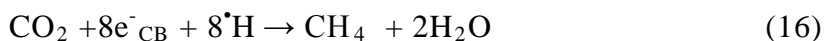
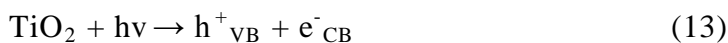


W rezultacie:

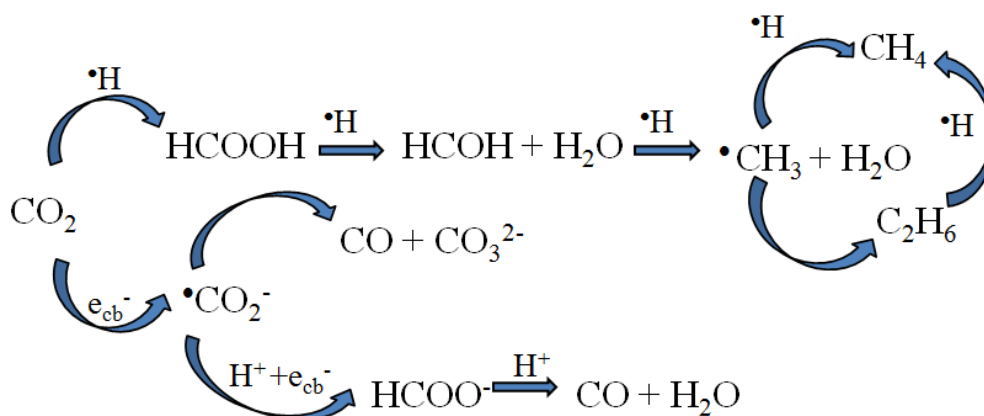


Podczas przeprowadzonych przez Sing Tana i in. badań w fazie gazowej zaobserwowano obecność tlenku węgla, która mogła wynikać z niecałkowitej redukcji CO_2 . Zauważono również, że niektóre jony H^+ powstałe z cząsteczki wody reagują ze sobą oraz elektronami, tworząc wodór. Stwierdzono, iż proces ten może mieć duży wpływ na obniżenie wydajności produkcji metanu z CO_2 [97].

Inny mechanizm procesu fotoredukcji został zaproponowany przez Lo i in. (Rys. 2) [98]. Wykazali oni, że jon H^+ reaguje z e^- tworząc rodniki $\cdot\text{H}$. Rodniki wodorowe są bardzo aktywne i reagują bezpośrednio z CO_2 , co znacząco przyspiesza proces redukcji [98]. Mechanizm ten przedstawiają poniższe reakcje:



Woda jest niezbędnym reagentem szeroko stosowanym w procesie redukcji fotokatalitycznej. Wyłapuje ona h^+_{VB} , tworząc rodniki wodorotlenowe $\cdot\text{OH}$. Lo i in. [98] do procesu fotoredukcji używali także wodoru. W układach, gdzie jako reduktor zamiast wody stosowany był wodór, zaadsorbowana na powierzchni cząsteczka H_2 mogła bezpośrednio reagować z rodnikami $\cdot\text{CO}_2^-$. Ich badania wykazały, iż zastosowanie H_2O i H_2 jako reduktorów znacząco przyspiesza przebieg omawianej reakcji. Produktami, jakie w rezultacie otrzymano były: CH_4 , CO i C_2H_6 . Na poniższym rysunku przedstawiono możliwe ścieżki reakcji fotoredukcji CO_2 zaproponowane przez Lo i in.



Rys. 2. Mechanizm fotoredukcji CO₂ według Lo i in.[98]

Podsumowując, już na podstawie przedstawionych hipotez, tłumaczących mechanizm fotoredukcji CO₂, można zaobserwować, iż część z nich jest ze sobą sprzeczna.

Jednym z pierwszych doniesień, dotyczących redukcji ditlenku węgla metodą fotochemiczną, była praca Halmanna opublikowana w 1978 roku [99]. Opracowany przez niego układ składał się z pojedynczego kryształu fosorku galu typu p (GaP domieszkowany Zn), pełniącego rolę elektrody pracującej; pręta węglowego, który stanowił elektrodę pomocniczą oraz elektrody odniesienia w postaci nasyconej elektrody kalomelowej. Pręt węglowy wybrano na elektrodę pomocniczą z uwagi na doniesienia, iż zarówno kwas mrówkowy, jak również inne węglowodory nie utleniały się na tym materiale [100]. Źródłem światła wykorzystanym do naświetlania elektrody GaP była wysokociśnieniowa lampa rtęciowa lub lampa halogenowa. Strumień CO₂ przepuszczano w sposób ciągły przez elektrolit, zawierający roztwór buforowy K₂HPO₄-KH₂PO_{4(aq)}. W trakcie naświetlania natężenie prądu fotoelektrycznego wynosiło 6 mA·cm⁻², podczas gdy w ciemności wartość ta wynosiła 0,1 mA·cm⁻². Analiza roztworu elektrolitu wykazała obecność kwasu mrówkowego, formaldehydu oraz metanolu w ilościach odpowiednio 36; 9,6 oraz 3,3 μmola po 18 godzinach naświetlania. Natomiast, gdy elektrodę pomocniczą zastąpiono krystalicznym ditlenkiem tytanu i roztworem węglanu litu jako elektrolitu, po 16 godzinach naświetlania uzyskano 30 μmoli metanolu [99].

Kilka lat później w 1979 roku Inoue i in. [101] rozszerzyli badania Halmanna o zastosowania różnorodnych materiałów, które okazały się być aktywne w procesie fotokatalitycznej redukcji CO₂. W badaniach fotokatalizator zanurzony był w roztworze, przez który w sposób ciągły przepuszczano CO₂. Źródłem światła była 500 W lampa ksenonowa lub wysokociśnieniowa łukowa lampa rtęciowa. Po siedmiu godzinach naświetlania GaP otrzymano 110 μmoli formaldehydu oraz 23 μmole metanolu. Przy zastosowaniu GaP, CdS oraz ZnO jako katalizatorów otrzymano natomiast odpowiednio 110, 117 oraz 35 μmoli metanolu. Najwyższą wydajność produkcji metanolu uzyskano dla SiC, dla którego po siedmiu godzinach prowadzenia procesu otrzymano 535 μmoli substancji. Stwierdzono, iż istnieje współzależność pomiędzy produkcją metanolu a poziomami energetycznymi między fotoindukowanymi nośnikami (elektronami i dziurami) oraz czynnikami redoks (redukcja H₂CO₃ do związków takich jak formaldehyd czy metanol) w roztworze. Współzależność tą odzwierciedlał brak obecności metanolu w roztworze przy zastosowaniu WO₃ jako fotokatalizatora, który posiada energię pasma przewodzenia na niższym poziomie niż jest to potrzebne do zredukowania H₂CO₃ do metanolu [101].

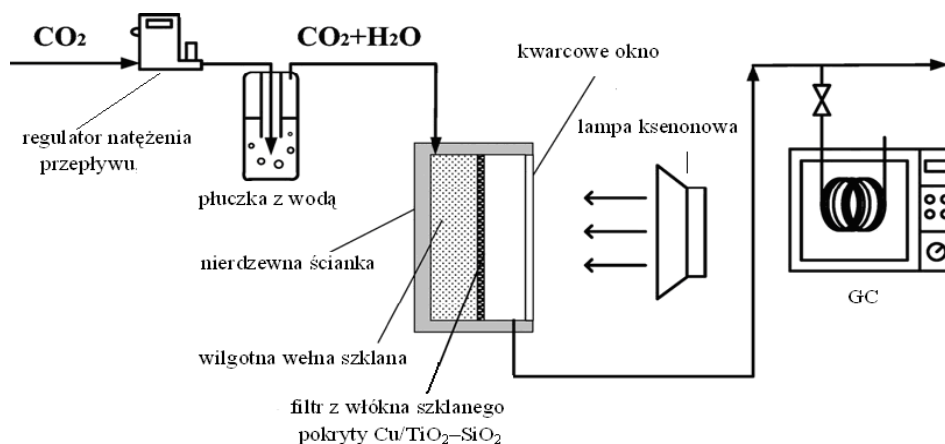
Kolejnym przełomowym doniesieniem była publikacja z 1987 roku autorstwa Thampi i in. [102], którzy badali fotometanizację ditlenku węgla na ditlenku tytanu domieszkowanym rutenem w fazie gazowej. Metanizację przeprowadzono w reaktorze ze szkła Pyrex, w którym fotokatalizator w postaci proszku umieszczono na dnie naczynia reakcyjnego. Proces prowadzono w obecności 1 cm³ CO₂ i 12 cm³ H₂, w warunkach standardowej temperatury i ciśnienia. Początkowa szybkość powstawania metanu wynosiła 0,17 μmola·h⁻¹ w temperaturze 25°C; 5,18 μmola·h⁻¹ w 46°C oraz 10,5 μmola·h⁻¹ w 90°C. Źródło promieniowania stanowił symulator promieniowania słonecznego (0,08 W·cm⁻²). Natomiast w warunkach braku światła, w temperaturze 46°C, metan powstawał w ilości 0,17 μmola·h⁻¹. Zauważono tym samym, że ditlenek węgla powstaje nie tylko w wyniku naświetlania [102].

W kolejnym doniesieniu z 1992 roku zademonstrowano redukcję CO₂ za pomocą pary wodnej. Anpo i współpracownicy przeprowadzili badania nad redukcją CO₂ na TiO₂ osadzonym na porowatym szkłe Vycor, uzyskując metan, etylen, etan oraz metanol jako produkty reakcji [103]. Fotokatalizator naświetlano za pomocą 75 W wysokociśnieniowej lampy rtęciowej w obecności CO₂ i H₂O. Poprzez zmianę stosunku masowego H₂O/CO₂ z 1 do 15, uzyskano ogólny wzrost wydajności produkcji

węglowodorów. Po ośmiogodzinnym naświetlaniu w temperaturze 20°C otrzymano wydajność produkcji metanu na poziomie 0,005 $\mu\text{moli}\cdot\text{h}^{-1}$ oraz 0,0003 $\mu\text{moli}\cdot\text{h}^{-1}$ metanolu. Ponadto widma elektronowego rezonansu spinowego (ESR) dostarczyły dowodów na obecność w procesie rodników węglowych i atomów wodorowych, utworzonych podczas konwersji CO_2 i H_2O , co wskazuje również na udział tych cząstek w mechanizmie tworzenia CH_4 . Pomimo, iż otrzymane wydajności produkcji metanu i metanolu w omawianym procesie były niezwykle niskie wykazano, że utlenienie wody w celu podtrzymania fotokatalitycznej redukcji CO_2 jest możliwe [103].

Zastosowanie TiO_2 w procesie redukcji ditlenku węgla zostało także przedstawione przez Saladina i współpracowników [104]. W badaniach zastosowano komercyjny TiO_2 Degussa P 25, składający się z mieszaniny 30% rutyłu i 70% anatazu. Fotokatalizator immobilizowano na wełnie kwarcowej (w ilości 50 mg P 25 na 200 mg wełny) i umieszczono w reaktorze kwarcowym. W układzie badawczym jako substrat wykorzystano CO_2 rozpuszczony w wodzie dejonizowanej. Źródło światła stanowiła 1000 W lampa ksenonowa, zaś celem odcięcia promieniowania o długości fali powyżej 700 nm zastosowano roztwór 1M CuSO_4 (w celu ograniczenia podgrzewania próbki). Po 24-godzinnym naświetlaniu za pomocą chromatografii gazowej określono wydajność procesu na poziomie 2,7 $\mu\text{mola}\cdot\text{h}^{-1}$ tlenku węgla; 1,4 $\mu\text{mola}\cdot\text{h}^{-1}$ wodoru oraz 0,1 $\mu\text{mola}\cdot\text{h}^{-1}$ metanu [104].

W nowszych doniesieniach literaturowych w głównej mierze omówiono badania skupiające się na domieszkowaniu fotokatalizatorów metalami i niemetalami w celu zwiększenia ich aktywności, jak również poszerzenia zakresu ich działania o promieniowanie z zakresu światła widzialnego. Li i in. w obecności fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią (fotokatalizatory typu $\text{Cu/TiO}_2\text{-SiO}_2$), przygotowanych metodą zol-żel, przeprowadzili proces fotokonwersji w fazie gazowej z zastosowaniem reaktora o przepływie ciągłym [105], przedstawionego na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat układu badawczego do fotoredukcji CO_2 z H_2O zastosowanego w badaniach Li i in. [105]

Początkowo gaz przepuszczano przez płuczkę z wodą i w postaci mieszaniny CO_2 i pary wodnej kierowano do cylindrycznego reaktora o objętości 118 cm^3 (Ø : 6 cm i dł.: 2,5 cm). Obudowę reaktora stanowił stalowy korpus, u góry którego umieszczono okno kwarcowe. W środku reaktora znajdowała się nasączona wodą wełna szklana, nośnik fotokatalizatora stanowiły zaś włókna szklane pokryte cienką warstwą TiO_2 [105]. Źródłem światła była lampa ksenonowa o intensywności promieniowania równej $2,4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Przed każdym procesem reaktor przepłukiwano mieszaniną CO_2 i H_2O przez 45 minut. Badania przeprowadzono w obecności czystego TiO_2 oraz serii fotokatalizatorów $\text{Cu/TiO}_2\text{-SiO}_2$, różniących się zawartością Cu. Badania wykazały, że fotokatalizatory $\text{Cu/TiO}_2\text{-SiO}_2$ charakteryzowały się dwukrotnie wyższą aktywnością w procesie fotokonwersji niż czysty TiO_2 . Głównymi produktami reakcji były CO i CH_4 . Stężenia produktów wzrastały wraz z czasem prowadzenia reakcji, najwyższe wartości zaś otrzymano podczas czwartej godziny prowadzenia procesu. Dalsze naświetlanie powodowało stopniowy spadek stężenia zarówno CO jak i CH_4 . Maksymalne odnotowane stężenie CH_4 wynosiło $13,2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, natomiast dla CO miało wartość $45 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [105]. Po 16 godzinach naświetlania produkcja metanu została całkowicie zatrzymana. Li i współpracownicy wykazali również, iż zużyty fotokatalizator ulega samoczynnej regeneracji w warunkach normalnych i może ponownie być zastosowany do procesu fotokonwersji, jednak jego aktywność jest znacznie obniżona [105].

Podsumowując, przeprowadzony proces cechuje się następującymi zaletami:

- zastosowanie SiO₂ o dobrze rozwiniętej powierzchni zwiększa efektywność procesu,
- zastosowanie Cu/TiO₂-SiO₂ znacznie podwyższa wydajność reakcji,
- zużyty fotokatalizator po zregenerowaniu wykazuje ponownie aktywność.

Z drugiej strony warto podkreślić, że jedynym pożądanym produktem w mieszaninie poreakcyjnej był metan, nie wykazano natomiast obecności innych węglowodorów, a dłuższe naświetlanie nie powodowało wzrostu stężenia CH₄ [105].

Zhang i in. [106] przeprowadzili serię doświadczeń celem zbadania wydajności procesu fotoredukcji CO₂ w obecności Pt/TiO₂ w formie nanocząstek. W badaniach zastosowano różne stężenia platyny. Główną częścią układu badawczego był rurowy reaktor wykonany ze szkła kwarcowego, o średnicy zewnętrznej 35 mm, długości 400 mm i objętości 265 cm³ [106]. W środku reaktora umieszczono płytkę kwarcową, na której osadzono fotokatalizator (50 mg). Do reaktora wprowadzano ditlenek węgla uprzednio nasycony parą wodną. Następnie układ naświetlano lampą rtęciową o mocy 300 W (długość fali=365 nm). Stosunek molowy mieszaniny H₂O/CO₂ ustalano przed zamknięciem reaktora. Głównym produktem reakcji był metan, którego stężenie wzrastało wraz z czasem prowadzenia procesu. Po 35 godzinach naświetlania otrzymano 4,8 μmol·g⁻¹ dla Pt-TiO₂ w postaci nanorurek oraz 3,98 μmol·g⁻¹ dla nanocząstek Pt-TiO₂ [106]. Autorzy wykazali również, że zwiększenie temperatury prowadzenia procesu znacznie zwiększa jego efektywność. W temperaturze 70°C uzyskano prawie trzykrotnie wyższe stężenia CH₄ niż dla temperatury 50°C, lecz o połowę niższe niż w temperaturze 60°C.

Sing Tan i in. [97] w procesie fotokonwersji zastosowali TiO₂ (P 25) w formie cylindrycznych granulek o średnicy 4 mm. Granulki te poddano uprzednio obróbce wstępnej, w celu zminimalizowania wpływu ewentualnych zanieczyszczeń w ich porach. Granulki wygrzewano w 200°C, a następnie przepłukiwano ditlenkiem węgla w eksykatorze próżniowym, w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń. Odpowiednią ilość w ten sposób przygotowanego TiO₂ umieszczono na płycie szklanej w wykonanym z kwarcu reaktorze cylindrycznym o długości 300 mm i średnicy zewnętrznej 74 mm [97]. Podobnie jak w poprzednio opisanych procesach, CO₂ początkowo przepuszczano przez płuczkę z wodą dejonizowaną i następnie wprowadzano do fotoreaktora.

Do naświetlania zastosowano lampy UV o różnej mocy: lampę emitującą promieniowanie z zakresu UVC o mocy 4,8 W, osiągającą maksimum emisji dla długości fali na poziomie $\lambda=253,7$ nm; oraz lampę emitującą promieniowanie z zakresu UVA o mocy 3 W, osiągającą maksimum emisji dla długości fali na poziomie $\lambda=365$ nm. Ilość pary wodnej w przepływającej fazie gazowej obliczono na podstawie wartości temperatury i wilgotności, panujących w kolbie z wodą. Po 48 godzinach naświetlania oznaczono produkty gazowe za pomocą chromatografu gazowego. Całkowita efektywność generowania CH_4 wynosiła odpowiednio:

~ 200 ppm po 48 godz. naświetlania lampą o mocy 4,8 W;

< 100 ppm po 48 godz. naświetlania lampą o mocy 3 W.

Podsumowując, stwierdzono, iż zastosowanie promieniowania o krótszej długości fali oraz zwiększenie mocy lampy powoduje zwiększenie wydajności procesu. W mieszaninie poreakcyjnej nie wykryto żadnych innych węglowodorów oprócz metanu. Ponadto zastosowanie granulek TiO_2 o porowatej powierzchni mogło mieć wpływ na zwiększenie wydajności procesu, dlatego też fotokatalizator w takiej postaci może stanowić atrakcyjną formę do zastosowania w procesie fotoredukcji CO_2 . Wydajność procesu była jednak dosyć niska. Warto również zauważyć, że otrzymanie powyższych stężeń metanu wymagało bardzo długiego czasu naświetlania [97].

Nguyen i in. [107] zbadali efektywność procesu fotokonwersji CO_2 w obecności fotokatalizatorów typu $\text{Cu-Fe/TiO}_2\text{-SiO}_2$, osadzanych na światłowodach oraz płytkach. Fotokatalizatory przygotowano metodą zol-żel. Jako prekursora SiO_2 użyto ortokrzemianu tetraetylu (TEOS), natomiast źródło TiO_2 stanowił P 25 oraz TIP. Podczas przygotowywania $\text{Cu-Fe/TiO}_2\text{-SiO}_2$ do roztworu dodano acetyloacetonu jako aktywatora (czynnika chelatującego), w celu sprawdzenia jego wpływu na efektywność procesu fotokonwersji. Acetyloaceton, według autorów, obniża szybkość hydrolizy i kondensacji TIP oraz umożliwia szybsze przyłączanie się jonów żelaza do sieci krystalicznej $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Reakcję fotokatalityczną przeprowadzono w sposób ciągły w reaktorze rurowym o pojemności 216 cm^3 , wyposażonym w okienko kwarcowe [107]. Zawiesinę fotokatalizatorów nakładano na powierzchnię włókien lub płytek, które następnie suszono w temperaturze pokojowej i kalcynowano w temp. 450°C przez 30 minut. Tak przygotowane próbki umieszczono poziomo w reaktorze. Do naświetlania zastosowano wysokociśnieniową lampę rtęciową (o mocy 150 W i intensywności

promieniowania $225 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$) lub światło słoneczne. Dytlenek węgla przepuszczono przez płuczkę z wodą destylowaną i wprowadzano do fotoreaktora. Proces prowadzono przez godzinę w temperaturze 75°C . Głównymi produktami procesu były metan i eten, oznaczono także śladowe ilości etanu i metanolu. Najwyższą szybkość produkcji metanu ($1,860 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) obserwowano w przypadku zastosowania fotokatalizatora $\text{Cu}(0,5\%)\text{-Fe}(0,5\%)/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ - z dodatkiem acetyloacetonu, osadzonego na włóknach optycznych, po czterogodzinnym naświetlaniu światłem UVA (320-500 nm). Wykazano również, że eten powstawał tylko w obecności fotokatalizatorów z domieszką metali, a maksymalną szybkość jego produkcji ($0,575 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) zaobserwowano w obecności $\text{Cu}(0,5\%)\text{-Fe}(0,5\%)/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, także osadzonego na włóknach optycznych []. W Tab. 2. przedstawiono wyniki otrzymane podczas zastosowania światła słonecznego do prowadzenia wyżej opisanego procesu fotokonwersji.

Tab. 2. Efektywność produkcji metanu pod wpływem światła słonecznego w obecności różnych fotokatalizatorów [107]

L.p.	Rodzaj fotokatalizatora	Stężenie metanu [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]	Intensywność promieniowania [$\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$]
a	b	c	d
1.	$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ aktywator/włókna	0,177	6,3
2.	$\text{Cu}(0,5\%)\text{-Fe}(0,5\%)/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ aktywator/włókna	0,279	2,05

Intensywność promieniowania w trakcie prowadzenia procesu z fotokatalizatorem domieszkowanym miedzią i żelazem była znacznie niższa, jednakże stężenie metanu otrzymanego w ich obecności było większe. W związku z tym stwierdzono, iż domieszkowanie $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ miedzią i żelazem znacznie poprawia aktywność fotokatalizatorów w obecności światła widzialnego. Nguyen i in. wykazali również, że:

- w obecności fotokatalizatora domieszkowanego metalami, szybkość tworzenia metanu na początku procesu jest bardzo duża, zaś po dwóch godzinach stabilizuje się i utrzymuje na stałym poziomie,
- dodatek acetyloacetonu (jako czynnika chelatującego na etapie syntezy fotokatalizatora) powoduje zwiększenie produkcji metanu w obecności światła słonecznego.

Podsumowując, fotoreaktor ze światłowodami zapewnia skuteczny sposób prowadzenia procesu fotoredukcji CO₂. Włókna optyczne, w porównaniu z tradycyjnymi wypełnieniami, stanowią atrakcyjną formę nośnika fotokatalizatora oraz pozwalają na równomierne rozproszenie światła w całym reaktorze [107].

Zhang i in. [108] zbadali wpływ temperatury kalcynacji (375, 450, 550°C) oraz stężenia domieszki jodu (5, 10, 15% wag.) na efektywność procesu fotokonwersji. Nanocząstki ditlenku tytanu domieszkowanego jodem zsyntezowano metodą hydrotermalną, poprzez hydrolizę tetraizopropanolanu tytanu. Proces fotoredukcji CO₂ przeprowadzono w reaktorze cylindrycznym o objętości 58 cm³. Określoną ilość fotokatalizatora (200 mg) umieszczono na filtrze wykonanym z włókna szklanego i umieszczono w dolnej części reaktora. Jako źródło światła zastosowano lampę ksenonową (450 W). Układ wyposażony był w dwa filtry: pierwszy (>400 nm) zastosowano w celu otrzymania wyłącznie światła widzialnego oraz drugi (>250 nm) dla uzyskania światła z zakresu UV-Vis [108]. Głównym produktem reakcji, zarówno w obecności światła widzialnego jak i UV-Vis, był CO a jego stężenie zwiększało się liniowo wraz z czasem prowadzenia procesu. Najwyższą aktywność w obecności światła UV-Vis wykazywał I-TiO₂ (5%), kalcynowany w temperaturze 375°C (600 ppm po 90 minutach), zaś wzrost temperatury kalcynacji skutkowało obniżeniem wydajności procesu fotoredukcji. Pod wpływem światła widzialnego natomiast, najwyższą aktywność wykazał I-TiO₂ (10%) również kalcynowany w temperaturze 375°C, z zastosowaniem którego otrzymano stężenie CO wynoszące po 210 minutach 670 ppm (2,4 μmol·g⁻¹·h⁻¹). Zhang i inni stwierdzili, że zbyt wysokie stężenie jodu może powodować tworzenie się centrów rekombinacji ładunków i/lub osłonę powierzchni TiO₂ przed promieniowaniem z zakresu widzialnego. Z kolei fotokatalizatory kalcynowane w niższej temperaturze (375°C) wykazywały wyższą aktywność w procesie fotokonwersji.

Podsumowując, w zastosowanym przez Zhanga systemie, w znacznej ilości powstawał tlenek węgla (pod wpływem światła widzialnego), jednak nie zaobserwowano obecności innych węglowodorów, stanowiących bardziej pożądanego produktu reakcji fotoredukcji CO₂ [108].

Cho-Ching i in. [109] zbadali wpływ rodzaju zastosowanego reduktora, temperatury oraz stężenia początkowego CO₂ na efektywność procesu fotokonwersji. Podczas badań zastosowano fotokatalizatory TiO₂/SO₄²⁻ otrzymane metodą zol-żel, poprzez hydrolizę TIP. Fotoreaktor o pojemności 565 cm³ wyposażono w płytkę ze stali nierdzewnej, stanowiącą nośnik fotokatalizatora. Do naświetlania wykorzystano trzy świetlówki o mocy 15 W każda (o maksymalnej długości fali $\lambda=365$ nm i średniej intensywności promieniowania równej 2,0 mW·cm⁻²). Podczas badań zastosowano różne reduktory (gazowy wodór, parę wodną, mieszaninę pary wodnej z wodorem), różne stężenia początkowe CO₂ (pozostałą część stanowił azot) oraz różne temperatury prowadzenia procesu (35, 50, 75, 85°C). Głównymi produktami fotokonwersji były CO i CH₄ (patrz Tab. 3.)

Tab. 3. Stężenia otrzymanych produktów w procesie fotokonwersji CO₂ z zastosowaniem TiO₂/SO₄²⁻ (czas naświetlania 48 godz., masa fotokatalizatora 4,46 mg·cm⁻²) []

L.p.	Reduktor	Stężenie początkowe CO ₂ [%]	Temperatura procesu [°C]	Stężenie [μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹]	
				CO	CH ₄
a	b	c	d	e	f
1.	H ₂	3,5	65	1,38	0,29
2.	H ₂ O	3,5	65	0,85	0,14
3.	H ₂ O+H ₂	3,5	65	0,65	0,1
4.	H ₂	0,5	65	0,21	-
5.	H ₂	5,0	65	2,44	0,5
6.	H ₂	7,5	65	3,15	1,08
7.	H ₂	10,0	65	3,38	1,29
8.	H ₂	3,5	35	0,44	0,12
9.	H ₂	3,5	50	1,17	0,26
10.	H ₂	3,5	75	1,54	0,34
11.	H ₂	3,5	85	1,83	0,40

Na podstawie przedstawionych wyników można wywnioskować, iż otrzymane stężenia tlenku węgla były znacznie wyższe niż metanu. Najbardziej efektywnym reduktorem okazał się wodór. Autorzy wykazali również, że wraz ze zwiększeniem stężenia początkowego CO₂ oraz wzrostem temperatury prowadzenia procesu, efektywność produkcji CO i CH₄ wzrasta. Maksymalne wartości stężenia produktów obserwowano w przypadku procesu prowadzonego w temperaturze 65°C i dla stężenia

początkowego CO₂ równego 10%. Stężenie CO w tych warunkach wynosiło 3,38 μmol·g⁻¹·h⁻¹, natomiast CH₄ 1,29 μmol·g⁻¹·h⁻¹ [109].

Aktywność TiO₂ oraz ZrO₂ w procesie fotokatalitycznej redukcji CO₂ z zastosowaniem różnych reduktorów (H₂O, H₂, H₂O+H₂) została również przebadana przez Loa i in. [110]. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej i pod stałym ciśnieniem. Reaktor fotokatalityczny wykonano z rury kwarcowej o długości 480 mm i średnicy wewnętrznej 22,5 mm. Przed nałożeniem fotokatalizatora granulki ze szkła Pyrex (nośnik) wytrawiano 5 M roztworem NaOH przez 24 godziny w temperaturze 100°C. Kolejno, przepłukano je wodą dejonizowaną, zamoczono w zawieszynie TiO₂ lub ZrO₂ na 10-20 minut i wygrzewano w piecu przez godzinę (105°C). Do naświetlania reaktora zastosowano:

- 4 lampy UV o mocy 15 W każda, UVC λ = 254 nm dla ZrO₂,
- 4 lampy UV o mocy 15 W każda, UVA λ = 365 nm dla TiO₂.

W przypadku fotokatalitycznej redukcji CO₂ z zastosowaniem TiO₂ oraz reduktora w postaci H₂ lub H₂O+H₂, produktami reakcji był CH₄, CO i C₂H₆. Natomiast w przypadku zastosowania pary wodnej jako reduktora nie wykryto obecności C₂H₆. Rodzaje otrzymanych produktów oraz ich stężenia przedstawiono w Tab. 4.

Tab. 4. Rodzaje otrzymanych produktów i ich stężenia w zależności od zastosowanego fotokatalizatora i reduktora [110]

L.p.	Naświetlanie w obecności TiO ₂		
	Zastosowany reduktor	Produkty	Stężenia (kolejno) [μmol·g ⁻¹]
a	b	c	d
1.	H ₂	CH ₄ , CO , C ₂ H ₆	2,91; 0,12; 0,14
2.	H ₂ O	CH ₄ , CO	3,23; 0,21
3.	H ₂ O+H ₂	CH ₄ , CO , C ₂ H ₆	8,21; 0,28; 0,2
L.p.	Naświetlanie w obecności ZrO ₂		
	Zastosowany reduktor	Produkty	Stężenia [μmol·g ⁻¹]
4.	H ₂	CO	1,24
5.	H ₂ O	CO	0,08
6.	H ₂ O+H ₂	CO	1,02

Efektywność procesów, w których zastosowano mieszaninę pary wodnej z wodorem znacznie przewyższała efektywność procesu fotokonwersji, prowadzonego w obecności innych reduktorów. Podczas fotoredukcji z udziałem ZrO₂, jedynym produktem reakcji był CO, bez względu na rodzaj zastosowanego reduktora, zaś najwyższe stężenie tego gazu obserwowano w przypadku zastosowania H₂. Autorzy zbadali również wpływ stężenia początkowego CO₂ (0,2%; 0,5%; 1,0%; 3,0% i 5,0%)

na efektywność procesu. W przypadku zastosowania najwyższego stężenia CO₂ oraz TiO₂ i H₂O+H₂ otrzymano najwyższe wydajności produktów CH₄, C₂H₆, CO (8,21; 0,20 i 0,28 μmol·g⁻¹). Natomiast w przypadku, gdy stężenie początkowe CO₂ było bardzo niskie i wynosiło 0,2% i 0,5% jedynym produktem reakcji był metan (0,59 i 1,31 μmol·g⁻¹).

Podsumowując, Loa i in. wykazali, iż najwyższą efektywność reakcji w procesie z udziałem TiO₂ obserwowano w obecności wodoru z parą wodną jako reduktora, zaś dla ZrO₂ był to sam wodór, TiO₂ natomiast cechował się znacznie wyższą aktywnością niż ZrO₂. W obecności TiO₂ powstały bardziej pożądane produkty reakcji niż w przypadku ZrO₂. Zwiększenie stężenia początkowego CO₂ powodowało zwiększenie efektywność generowania CH₄ oraz innych produktów reakcji [110].

Yui i in. [111] podjęli próbę wyjaśnienia wpływu zaadsorbowanych związków organicznych na powierzchni TiO₂ na fotokatalityczną redukcję ditlenku węgla oraz zaproponowali metody usuwania ich z powierzchni fotokatalizatora. Przeprowadzili także reakcję fotokatalitycznej redukcji ditlenku węgla do metanu, z wykorzystaniem ditlenku tytanu domieszkowanego palladem (Pd-TiO₂). Jako źródło TiO₂ zastosowano Degussa P 25. Na TiO₂ naniesiono pallad metodą fotodepozycji, stosując jako reduktor metanol. Ilość osadzanego Pd kontrolowano ilością prekursora Na₂PdCl₄ dodawanego do roztworu. Poddane obróbce wstępnej próbki fotokatalizatorów (150 mg TiO₂ zawieszony w 1,5 cm³ wody) umieszczano następnie w cylindrycznym naczyniu kwarcowym (Ø=6 cm), uprzednio trzykrotnie odgazowanym. Kolejno, do naczynia wprowadzono ditlenek węgla. Przed naświetlaniem pH roztworu wynosiło 4,1. W ten sposób przygotowaną próbkę naświetlano światłem o długości fali 310 nm (filtr odcinający pasmo <310 nm) przez pięć godzin za pomocą 500 W wysokociśnieniowej lampy rtęciowej. Podczas trwania eksperymentu naczynie chłodzono wodą do temperatury około 5°C, natomiast cyrkulację ditlenku węgla utrzymywano za pomocą pompy. Fazę gazową poddano analizie z wykorzystaniem chromatografii gazowej. Po zakończeniu naświetlania fazę ciekłą zaś poddano analizie z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz chromatografu jonowego (z j. ang. IEC- *Ion-exchange chromatograph*) [111].

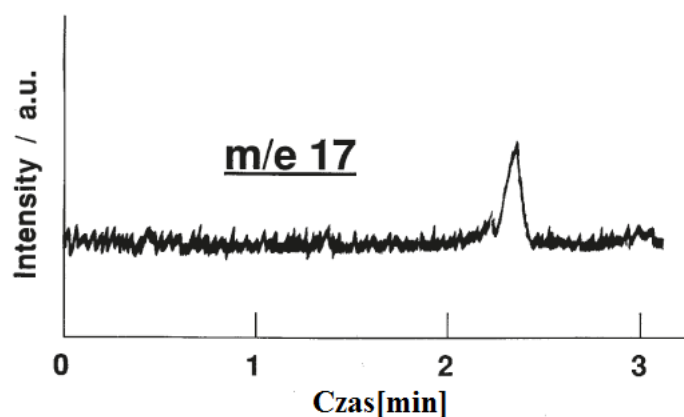
Analiza chromatograficzna potwierdziła obecność znaczących ilości związków organicznych zaadsorbowanych na powierzchni TiO₂, którego przed procesem nie poddano obróbce, polegającej na płukaniu w wodzie dejonizowanej, 10-minutowej

sonifikacji oraz filtracji. W głównej mierze, w wyniku przeprowadzonego procesu, otrzymano $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ oraz niewielkie ilości CH_3OH i HCO_2H . Zanieczyszczenia usunięto z powierzchni, kalcynując TiO_2 w temperaturze 350°C przez 12 godzin. Pomimo termicznej desorpcji zanieczyszczeń nadal wykryto niewielkie ilości $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ w przesączu po płukaniu TiO_2 . Problem ten rozwiązano poprzez kilkukrotne płukanie fotokatalizatora wodą destylowaną. W wyniku reakcji fotokatalitycznej z udziałem ditlenku tytanu nie poddanego kalcynacji i płukaniu, otrzymano najwyższe ilości metanu (11×10^{-8} mol), a ilość ta była zbliżona do ilości $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ zaadsorbowanego na powierzchni TiO_2 . W doświadczeniach z udziałem fotokatalizatora poddanego wyłącznie kalcynacji wykryto znacznie niższe ilości $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, niższa była także ilość oznaczonego CH_4 (3×10^{-8} mol). Ostatecznie, po zastosowaniu zarówno etapu kalcynacji jak i płukania TiO_2 w wodzie dejonizowanej, nie wykryto w przesączu obecności zaadsorbowanych związków organicznych, jednakże otrzymane ilości metanu były najniższe ($0,7 \times 10^{-8}$ mol) spośród otrzymanych podczas badań, nawet po pięciu godzinach naświetlania [111].

Porównując wydajność fotokatalityczną czystego TiO_2 oraz Pd-TiO_2 , dla tego pierwszego głównym produktem reakcji był tlenek węgla, w mniejszym stopniu natomiast wykryto CH_4 oraz C_2H_6 . Natomiast w przypadku Pd-TiO_2 głównym produktem był CH_4 jak również oznaczono obecność znaczącej ilości C_2H_6 . Wykryto również istotną zależność pomiędzy miarą powstałego CO i CH_4 a ilością Pd osadzonego na TiO_2 . Mianowicie, wraz ze wzrostem ilości Pd w katalizatorze malała ilość powstałego CO , zaś ilość otrzymywanego CH_4 wzrastała. Analiza z wykorzystaniem chromatografii jonowej wykazała, iż nawet po dokładnym płukaniu wodą na powierzchni fotokatalizatora Pd-TiO_2 obecne były jony CO_3^{2-} , co sugerowało, iż źródłem powstałego CH_4 są zarówno ditlenek węgla, jak również wspomniane jony węglanowe. W celu potwierdzenia tej tezy przeprowadzono reakcje fotokatalityczne z zastosowaniem $^{13}\text{CO}_2$. W ich wyniku, w badaniu GC-MS potwierdzono zarówno obecność $^{13}\text{CH}_4$ jak również $^{12}\text{CH}_4$, który prawdopodobnie pochodził z CO_3^{2-} zaadsorbowanego na powierzchni fotokatalizatora. Podczas procesu naświetlania osadzony na TiO_2 pallad uległ częściowemu utlenieniu do PdO , co doprowadziło do częściowej dezaktywacji Pd-TiO_2 [111].

Podsumowując, w badaniach Yui i in. podjęto próbę oceny wpływu obecności zanieczyszczeń organicznych na powierzchni fotokatalizatora na wydajność produkcji

CH₄ metodą fotokatalityczną. Stwierdzono również, iż kalcynacja znacząco obniża ilość adsorbatów na powierzchni TiO₂, jednakże, najprawdopodobniej z uwagi na readsorpcję związków organicznych z powietrza podczas obniżania temperatury próbek, jest niewystarczająca. W związku z powyższym autorzy wskazują, że w celu całkowitej eliminacji adsorbatów, dodatkowo niezbędne jest kilkukrotne przepłukanie próbek fotokatalizatora wodą. W publikacji zamieszczono chromatogram próbki, mający potwierdzać generowanie metanu ¹³CH₄ o masie m/z= 17 [111]. Jednakże, zaprezentowany wynik stanowi raczej szum linii bazowej, niż potwierdzenie otrzymania metanu o wyższej masie cząsteczkowej (patrz rysunek poniżej). Tym samym udowodnienie, iż proces powstawania metanu z CO₂ zachodzi w wyniku fotokonwersji, pozostaje sprawą w dalszym ciągu nierozwiązaną.



Rys. 4. Chromatogram (GC-MS) próbki rzekomo zawierającej metan m/z=17 [111]

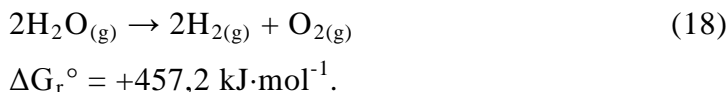
W kolejnym doniesieniu autorstwa Izumiego [112] również poruszono kwestię wątpliwości, związanych z przebiegiem procesu fotokonwersji ditlenku węgla. W przedstawionym przeglądzie literatury, dotyczącym ostatnich doniesień na temat fotokonwersji, opisano przypadki otrzymywania niezwykle niskich wydajności omawianego procesu oraz poddano pod dyskusję czy fotokonwersja CO₂ ma prawo w ogóle zachodzić.

Autor stwierdza, iż ścieżki reakcji redukcji CO₂ w obecności cząsteczek wody powinny być dokładnie analizowane, w celu upewnienia się czy rzeczywiście źródłem węgla w reakcji był ditlenek węgla. Główną przeszkodę dla przemiany CO₂ stanowią bowiem ograniczenia termodynamiczne [112]:



$$\Delta G_r^\circ = +689 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Tak istotny wzrost wartości energii swobodnej jest związany z wysokimi wartościami entalpii CO₂ i H₂O. Dla porównania, entalpia rozkładu cząsteczki wody jest niższa o 34%.



W związku z powyższym, z punktu widzenia zmiany energii swobodnej, konwersja CO₂ jest niezwykle niekorzystna i może być błędnie interpretowana. W rzeczywistości zaś może zachodzić redukcja węgla, pochodzącego z zanieczyszczeń zadsorbowanych na powierzchni [111, 112, 113].

Yang i in. [113] zbadali mechanizm fotokatalitycznej konwersji ditlenku węgla i wody z wykorzystaniem ditlenku tytanu domieszkowanego tlenkiem miedzi(I). Jako metodę oznaczania, zarówno produktów jak i substratów, wykorzystano metodę spektroskopii FTIR z przystawką DRIFT. W celu potwierdzenia zajścia reakcji fotokonwersji zastosowano znakowany izotopowo ¹³CO₂. Fotokatalizator przygotowano metodą zol-żel, źródłem TiO₂ był (TBOT, Ti(OC₄H₉)₄), zaś źródło miedzi stanowił azotan miedzi(II). Reakcje prowadzono w kuwecie gazowej sprzężonej ze spektrometrem FTIR, zaś źródłem promieniowania UV była 100 W lampa rtęciowa. Reaktor nasycany był mieszaniną ¹³CO₂ i pary wodnej, zaś proces prowadzono w temperaturze pokojowej, rejestrując w trybie ciągłym widma FTIR [113].

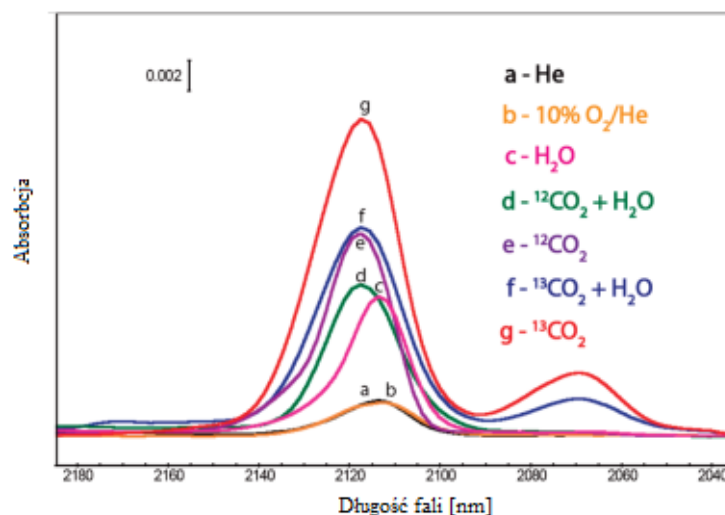
Niespodziewanie okazało się, iż głównym produktem fotokonwersji był ¹²CO, pomimo nieobecności ¹²CO₂ w układzie reakcyjnym. Autorzy wytłumaczyli ten fakt udziałem w reakcji związków węgla, zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora. Przeprowadzono także analizę termogravimetryczną (TGA) otrzymanych fotokatalizatorów w celu oszacowania ilości obecnych nań zanieczyszczeń węglowych, jednak w toku badań nie zaobserwowano ubytku masy. Wspomniane zanieczyszczenia były obecne na powierzchni fotokatalizatora w małej ilości i nie mogły być w prosty sposób usunięte za pomocą kalcynacji [113].

W związku z powyższym Yang i współpracownicy poddali pod wątpliwość fakt, że proces fotokonwersji CO₂ do lekkich węglowodorów rzeczywiście zachodzi. Autorzy sugerują, iż do danych mówiących o wysokiej wydajności procesu, zaprezentowanych w cytowanych przez nich artykułach, należy odnosić się z ostrożnością. Dotyczy

to zwłaszcza przypadków, w których zastosowano alkoksylany (propoksylan, butoksylan) jako prekursorzy TiO_2 [113] lub gdy TiO_2 domieszkowany był węglem. Ponadto stwierdzono, iż również podczas syntezy fotokatalizatorów domieszkowanych azotem, w której stosowano rozpuszczalniki organiczne, można spodziewać się wpływu ich pozostałości na przebieg procesu fotokonwersji. Autorzy twierdzą, iż udział węgla, pochodzącego z zadsorbowanych zanieczyszczeń, ma w reakcji dominujący wpływ na ilość otrzymanych produktów i prowadzi do przeszacowania rzeczywistych wydajności reakcji redukcji CO_2 [113].

Fakt zachodzenia procesu sztucznej fotosyntezy nie może być jednak całkowicie wykluczony. W badaniach Younga ^{13}CO powstał w rezultacie przeprowadzanych eksperymentów, zatem koniecznością stało się odizolowanie efektów odwrotnej reakcji Boudouarda od reakcji fotokonwersji CO_2 . Do tego celu niezbędne jest dokładne oszacowanie produkcji O_2 w procesie. Jednakże, sporządzenie całkowitego bilansu tlenowego jest praktycznie niemożliwe z uwagi na niepowtarzalność wyników, wywołaną wnikaniem tlenu z otoczenia do układu reakcyjnego [113].

Przedstawione przez autorów wyniki, otrzymane za pomocą techniki FTIR, nie są jednak wystarczającym dowodem potwierdzającym istnienie procesu sztucznej fotosyntezy. Duży wpływ na przesunięcia maksimum absorpcji poszczególnych związków ma obecność i stężenie innych substancji, a w szczególności wody. Na Rys. 5 wyraźnie widać, że maksima pików dla mieszanin $^{13}\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (f) oraz $^{12}\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (d) są niemal identyczne. W związku z powyższym wydaje się, że jedynie zastosowanie techniki GC-MS pozwoli na potwierdzenie obecności ^{13}CO i tym samym będzie stanowiło niezaprzeczalny dowód zachodzenia reakcji redukcji CO_2 [113].



Rys. 5. Widma FTIR badanych substratów [113]

Reasumując, w oparciu o doniesienia Yanga i in. [113] oraz Yui i in. [111] zasadniczą kwestią staje się weryfikacja źródła węgla w otrzymanych produktach fotokonwersji [114,115,116,117,118]. Produkty te z dużym prawdopodobieństwem stanowią pochodne grup alkilowych związków, będących prekursorami fotokatalizatora, tudzież rozpuszczalników organicznych stosowanych w procesie.

Zestawienie warunków prowadzenia reakcji oraz efektywności procesu fotokonwersji CO₂ do lekkich węglowodorów przedstawiono w Tab. 5.

Tab. 5. Zestawienie warunków prowadzenia reakcji w fazie gazowej oraz efektywności fotokonwersji CO₂ do lekkich węglowodorów.

Fotokatalizator / metoda otrzymywania	Warunki prowadzenia procesu	Źródło promieniowania	Typ fotoreaktora	Główne produkty	Efektywność fotokonwersji CO ₂	Literatura
a	b	c	d	e	f	g
Cu/TiO ₂ -SiO ₂ , metoda zol-żel	CO ₂ przepływa przez płuczkę z wodą (przez 45 min), a następnie do reaktora	Lampa ksenonowa o intensywności promieniowania: 2,4 mW·cm ⁻²	Reaktor z oknem kwarcowym wyposażony w złożę z wełny szklanej nasączonej wodą, Ø 60 mm, dł. 25 mm	CH ₄ CO	CH ₄ =13,2 μmol·(g·h) ⁻¹ CO= 45 μmol·(g·h) ⁻¹	[105]
Pt/TiO ₂ nanorurki i nanocząstki	CO ₂ przepływa przez płuczkę z wodą, a następnie do reaktora T=328 K H ₂ O/CO ₂ = 0,02	Lampa rtęciowa o mocy 300 W (λ=365 nm)	Reaktor wykonany ze szkła kwarcowego Ø 35 mm, dł.400 mm, V= 265 cm ³	CH ₄	Po 35 godz. naświetlania: dla nanorurek CH ₄ =4,8 μmol·g ⁻¹ dla nanocząstek CH ₄ =3,9 μmol·g ⁻¹	[106]
P 25 w postaci cylindrycznych granulek	CO ₂ przepływa przez płuczkę z wodą, a następnie do reaktora	Lampy bakteriobójcze: 4,8 W, UVC, λ= 254nm 3 W, UVA, λ=365nm	Reaktor wykonany ze szkła kwarcowego Ø 74 mm, dł. 300 mm	CH ₄	Całkowita wydajność po 48godz. naświetlania: ~200 ppm dla lampy 4,8 W <100 ppm dla lampy 3 W	[97]
Cu-Fe/ TiO ₂ -SiO ₂ osadzone na włóknach optycznych / zol-żel z dodatkiem aktywatora-acetyloacetonu	CO ₂ przepływa przez płuczkę z wodą przez 1 godz., a następnie do reaktora T=75°C	Wysokociśnieniowa lampa rtęciowa o mocy 150 W i intensywności promieniowania 225 mW·cm ⁻² oraz promieniowanie słoneczne	Reaktor wykonany ze szkła kwarcowego V=216 cm ³	CH ₄ , C ₂ H ₄ oraz śladowe ilości C ₂ H ₆ , CH ₃ OH.	Maksymalne wydajności: <u>UVA (320-500nm):</u> CH ₄ = 1,86 μmol·(g·h) ⁻¹ po 4 godz. <u>Promieniowanie słoneczne:</u> CH ₄ = 0,279 μmol·(g·h) ⁻¹ (intensywność promieniowania 2,05 mW·cm ⁻²)	[107]

Tab. 5 c.d.

a	b	c	d	e	f	g
I/ TiO ₂ (otrzymane metodą hydrotermalną) osadzone na filtrze z włókna szklanego	CO ₂ przepływa przez płuczkę z wodą, a następnie do reaktora. Fotokatalizatory były kalcynowane w różnych temperaturach (375, 450, 550°C)	lampa ksenonowa o mocy 450 W	Reaktor cylindryczny V= 58 cm ³	CO	Maksymalne wartości dla: <u>UV-Vis:</u> (5%) I/ TiO ₂ kalc. w 375°C CO= 600 ppm po 90 min., <u>Światła widzialnego:</u> (10%) I/ TiO ₂ kalc. w 375°C CO= 670 ppm po 210 min (2,4 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	[108]
TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ zol-żel	Stosowano różne reduktory (H ₂ O, H ₂ , H ₂ O+H ₂), różne stężenia początkowe CO ₂ oraz różne temp. prowadzenia procesu (35, 50, 70, 85°C). Wodę wstrzykiwano do reaktora i czekali ok. 30 min. aż odparuje.	Trzy świetlówki o mocy 15 W każda (λ=365 nm, średnia intensywność promieniowania 2,0 mW·cm ⁻²)	Fotoreaktor V=565 cm ³ wyposażony w nierdzewną płytkę, która stanowiła nośnik fotokatalizatora	CO, CH ₄ ,	Maksymalne wartości stężeń otrzymano w temperaturze 65°C i stężeniu początkowym CO ₂ - 10%. CO = 3,38 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ , CH ₄ = 1,29 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ .	[109]
TiO ₂ , ZrO ₂ w postaci granulek	Zastosowano różne reduktory (H ₂ O, H ₂ , H ₂ O+H ₂) oraz różne stężenia pocz. CO ₂ (0,2; 0,5; 1; 3,5%)	Cztery lampy o mocy 15 W każda (UVC, λ= 254 nm UVA, λ=365 nm)	Reaktor kwarcowy w kształcie rury Ø 22,5 mm, dł. 480 mm	Dla TiO ₂ : CO, CH ₄ , C ₂ H ₆ , Dla ZrO ₂ : CO,	Najwyższe wydajności osiągnięto dla TiO ₂ , z reduktorem H ₂ O+H ₂ oraz C(CO ₂)5%: CH ₄ = 8,21 μmol·g ⁻¹ C ₂ H ₆ = 0,2 μmol·g ⁻¹ CO= 0,28 μmol·g ⁻¹ Natomiast dla ZrO ₂ najwyższe stężenia otrzymano z zastosowaniem H ₂ : CO=1,24 μmol·g ⁻¹	[110]

3.1 Podsumowanie

Fotokonwersja ditlenku węgla do lekkich węglowodorów jest w literaturze przedstawiana jako czysty i przyjazny dla środowiska proces, pozwalający na produkcję paliw przy użyciu energii słonecznej. W związku z tym, proces ten od wielu lat cieszy się dużym zainteresowaniem i jest intensywnie badany w wielu ośrodkach naukowych.

Proces fotoredukcji prowadzono już zarówno w wodnych roztworach nasyconych CO₂, zawierających zawieszony TiO₂, jak i w fazie gazowej z użyciem pary wodnej, fotokatalizatora oraz światła. Głównymi produktami reakcji w fazie gazowej, otrzymywanymi podczas badań, był metan i tlenek węgla, natomiast w fazie wodnej metan i metanol. Opisane w części literaturowej metody prowadzenia procesu realizowano w różnych warunkach. W badaniach stosowano między innymi fotokatalizatory:

- niedomieszkowane (TiO₂, ZrO₂),
 - o różnych rozmiarach cząstek,
 - modyfikowane (tlenkami, niemetalami, metalami szlachetnymi lub przejściowymi),
 - w różnej formie (nanorurki, cienkie warstwy, granulki, forma rozproszona),
 - osadzone na różnych nośnikach (włókna optyczne, włókna szklane, płytki),
 - otrzymywane różnymi metodami (zol-żel, mikoemulsyjna, hydrotermalna, strącenia),
 - kalcynowane w różnych temperaturach (200-700°C),
- a ponadto:
- różne reduktory (H₂O, H₂, H₂O+H₂),
 - światło słoneczne oraz promieniowanie z zakresu widzialnego oraz UV, stosując lampy rtęciowe lub ksenonowe (o mocy od 3 do 500 W),
 - różne czasy naświetlania (od 5 do 48 godzin),
 - oraz reaktory o różnej budowie i wymiarach.

Niektóre z zacytowanych doniesień literaturowych nie zawierają szczegółowych informacji na temat warunków prowadzenia procesu (np. natężenia światła) oraz metodyki otrzymywania fotokatalizatorów. W literaturze nie przedstawiono również uniwersalnego układu badawczego, zaś procesy prowadzono w różnoraki sposób. Autorzy podkreślają, że temperatura, rodzaj fotokatalizatora, moc użytej do naświetlania lampy, pH oraz rodzaj reaktora mają decydujący wpływ na wydajność procesu.

Coraz częściej naukowcy dostrzegają szereg problemów związanych z omawianym procesem. Ilość otrzymanej energii w postaci węglowodorów jest znacznie niższa od energii, którą dostarczono do układu w postaci energii elektrycznej, zużywanej przez lampę. Autorzy odpierają te zarzuty możliwością wykorzystania światła słonecznego, jednak pomimo zastosowania coraz to nowszych fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym, wydajność procesu dalej pozostaje bardzo niska, a ilość otrzymywanego w ten sposób metanu ciągle pozostaje na poziomie mililitrów na metr sześcienny. Ponadto domieszkowane fotokatalizatory często tracą swoją aktywność po kilku cyklach użycia. W literaturze pojawiają się także nieliczne sygnały poddające pod wątpliwość istnienie procesu fotokonwersji CO₂, a otrzymywanie metanu przypisują degradacji zanieczyszczeń zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora.

4. CEL I ZAKRES BADAŃ

Głównym celem naukowym pracy było szersze rozumienie mechanizmu konwersji związków organicznych i nieorganicznych w fazie gazowej w obecności modyfikowanego ditlenku tytanu.

W badaniach szczególną uwagę poświęcono otrzymywaniu nowych fotokatalizatorów, wykazujących wyższą aktywność niż dotychczas stosowane [5,60,119] w procesie degradacji modelowych zanieczyszczeń powietrza, a także zbadaniu procesu fotokonwersji ditlenku węgla do lekkich węglowodorów. Obydwa procesy mają istotne znaczenie z punktu widzenia wytwarzania energii, jak również ochrony środowiska.

Oczekuje się, że nanocząstki metali szlachetnych osadzone na powierzchni TiO_2 , drogą różnych mechanizmów, będą wywierać wpływ na jego aktywność fotokatalityczną. Po pierwsze, mogą prowadzić do zwiększenia efektywności procesu separacji par elektron-dziura poprzez utworzenie bariery Schottky'ego. Ponadto, obecność nanocząstek metali szlachetnych na powierzchni TiO_2 powinna rozszerzyć zakres absorpcji promieniowania do zakresu widzialnego ze względu na zjawisko zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury przyjęto następujące tezy pracy:

- Wydajność fotodegradacji związków organicznych można zwiększyć poprzez osadzenie nanocząstek metali na powierzchni fotokatalizatora,
- Wydajność degradacji lotnych zanieczyszczeń w fazie gazowej zależy od rodzaju metalu, wielkości jego nanocząstek oraz stopnia ich dystrybucji na powierzchni TiO_2 ,
- Metan generowany podczas naświetlania mieszaniny pary wodnej i ditlenku węgla w obecności ditlenku tytanu, powstaje z zanieczyszczeń organicznych.

Zakres przeprowadzonych badań obejmował:

- Preparatykę i charakterystykę fotokatalizatorów (TiO_2 modyfikowany Au, Ag, Pt i Pd), stosowanych w procesie degradacji toluenu (analizę składu pierwiastkowego (XRF), badanie absorpcji światła oraz szerokości pasma wzbronionego, badanie wielkości nanocząstek metalu (TEM)),
- Zbadanie możliwości usuwania lotnych związków organicznych w modelowej reakcji degradacji toluenu w fazie gazowej,
- Określenie przebiegu procesu degradacji zanieczyszczeń organicznych w modelowym układzie fotokatalitycznym,
- Badanie trwałości fotokatalizatorów w kolejnych cyklach pomiarowych,
- Badanie efektywności generowania metanu oraz badanie mechanizmu fotokonwersji ditlenku węgla, obejmujące ustalenie źródeł węgla, z których powstaje metan.

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1 Aparatura

- Chromatograf gazowy firmy Perkin-Elmer model Clarius 500 - detektor płomieniowo-jonizacyjny,
- Spektrofotometr UV-Vis firmy Thermo UV-Vis, model Evolution 220,
- Spektrometr WD-XRF firmy Bruker, model S8 Tiger (badania wykonano samodzielnie w IMP PAN),
- Analizator elementarny CHNSO firmy Thermo, model EA 1112 (badania wykonano samodzielnie w IMP PAN),
- Termograwimetr TGA firmy TA Instruments, model Q600 (badania wykonano samodzielnie w IMP PAN),
- Pyranometr CMP3 firmy Kipp&Zenon pomiar nasłonecznienia w zakresie od 310 do 2800 nm,
- Termograwimetr firmy: TA Instruments SDT Q600 (badania wykonano samodzielnie w IMP PAN),
- Spektrometr FTIR firmy Thermo Nicolet Is10 (badania wykonano samodzielnie w IMP PAN),
- Reaktor do reakcji w fazie gazowej.

5.2 Metodyka otrzymywania fotokatalizatorów

5.2.1 Stosowane odczynniki

Odczynniki wykorzystane do przygotowania fotokatalizatorów (zastosowane bez dodatkowego oczyszczania):

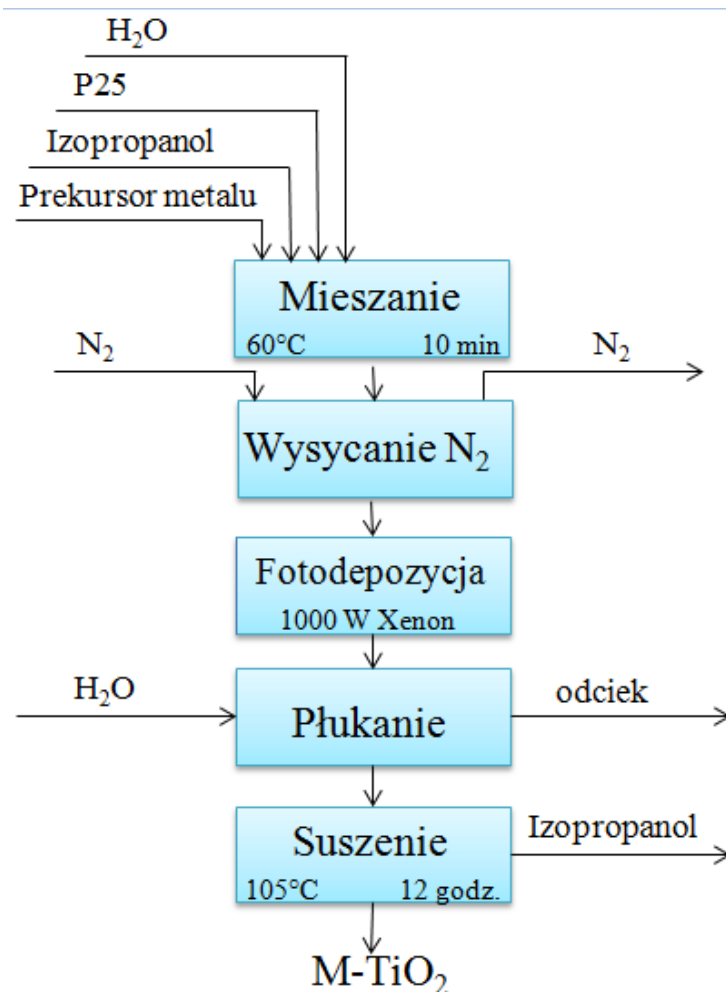
- P 25, Evonik,
- KAuCl_4 , 98% , Sigma-Aldrich,
- H_2PtCl_6 , 99% , Sigma-Aldrich,
- PdCl_2 (bezwodny, 60% zawartość Pd), Sigma-Aldrich,
- 99,9% AgNO_3 , POCh S.A.,
- Toluen (99,5%, p.a.), POCh S.A.,
- HCl (1,5 M), POCh S.A.,

- TiF_4 , Sigma-Aldrich,
- HF (10%), POCh S.A.,
- Izopropanol, cz.d.a., POCh S.A.,
- CO_2 (^{13}C 99%, $<1\%$ ^{18}O), Cambridge Isotope Laboratories Inc.,
- AgClO_4 , Sigma-Aldrich,
- $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Sigma-Aldrich.

5.2.2 Preparatyka TiO_2 metodą fotodepozycji

Metoda fotodepozycji polega na redukcji jonów metali z wykorzystaniem promieniowania UV na powierzchni fotokatalizatora. Pierwszy etap syntezy obejmował przygotowanie wodnego roztworu prekursora metalu w odpowiednich stężeniach (0,1/1% m/m metalu na TiO_2). Następnie, otrzymany roztwór wymieszano z TiO_2 (P 25- TiO_2 3 g·dm⁻³) oraz dodawano izopropanol. Przed naświetlaniem, zawiesinę barbotowano azotem i mieszano, w celu usunięcia powietrza. Proces naświetlania, trwający dwie godziny, przeprowadzono z zastosowaniem lampy ksenonowej o mocy 1000 W. Następnie produkt kilkakrotnie przepłukano wodą, separowano i suszono w temperaturze 105°C. Schematycznie procedurę przygotowania fotokatalizatora przedstawiono na Rys. 6.

W charakterze prekursorów nanocząstek metali stosowano: azotan srebra (AgNO_3) jako źródło srebra, kwas heksachloroplatynowy (H_2PtCl_6) jako źródło platyny, tetrachlorozłocien potasu (KAuCl_4) jako źródło złota oraz chlorek palladu (PdCl_2) jako źródło palladu. Próbkę zawierały 0,1 oraz 1% wag. prekursora metalu w zależności od serii.



Rys. 6. Schemat blokowy procedury przygotowania fotokatalizatorów metodą fotodepozycji

5.2.3 Preparatyka TiO_2 metodą radiolizy

Fotokatalizatory TiO_2 modyfikowane klastrami metali otrzymano metodą radiolizy. Metoda ta polega na redukcji metalu na powierzchni fotokatalizatora z wykorzystaniem promieniowania gamma (γ). Do wodno etanolowego roztworu prekursora metalu wprowadzono proszek TiO_2 , mieszano i barbotowano azotem. Następnie próbkę poddano działaniu promieniowania γ , którego źródłem był ^{60}Co . Cząstki TiO_2 modyfikowanego powierzchniowo metalami, separowano i suszono w temperaturze 60°C (uogólniony schemat metody otrzymywania przedstawiono na Rys. 7.).

Rolę prekursorów domieszek metali odgrywały: nadchloran srebra (AgClO_4) jako źródło srebra, kwas heksachloroplatynowy (H_2PtCl_6) jako źródło platyny, tetrachlorozłocien potasu (KAuCl_4) jako źródło złota oraz $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$

jako źródło palladu. Próbki zawierały 0,1 oraz 1% wag. prekursora nanocząstek metalu, w zależności od serii. Fotokatalizatory modyfikowane klastrami metali przygotowano podczas stażu naukowego w *Universite Paris Sud, Laboratoire de Chimie Physique*, Francja.

Proces radiolizy prowadzono w trzech wariantach:

1) Modyfikacja powierzchniowa pojedynczym metalem

Roztwór etanolu, z zawieszonymi w nim prekursorem jednego metalu oraz TiO_2 (P 25), poddano działaniu ultradźwięków przez 1 minutę, odgazowano za pomocą azotu, a następnie napromieniowano z wykorzystaniem ^{60}Co (w postaci panoramicznego źródła promieniowania gamma). Jony metali zredukowano za pomocą solwatowanych elektronów oraz rodników alkoholowych, indukowanych w procesie radiolizy. Następnie zmodyfikowany TiO_2 oddzielono z roztworu przez wirowanie i wysuszono w temperaturze 60°C .

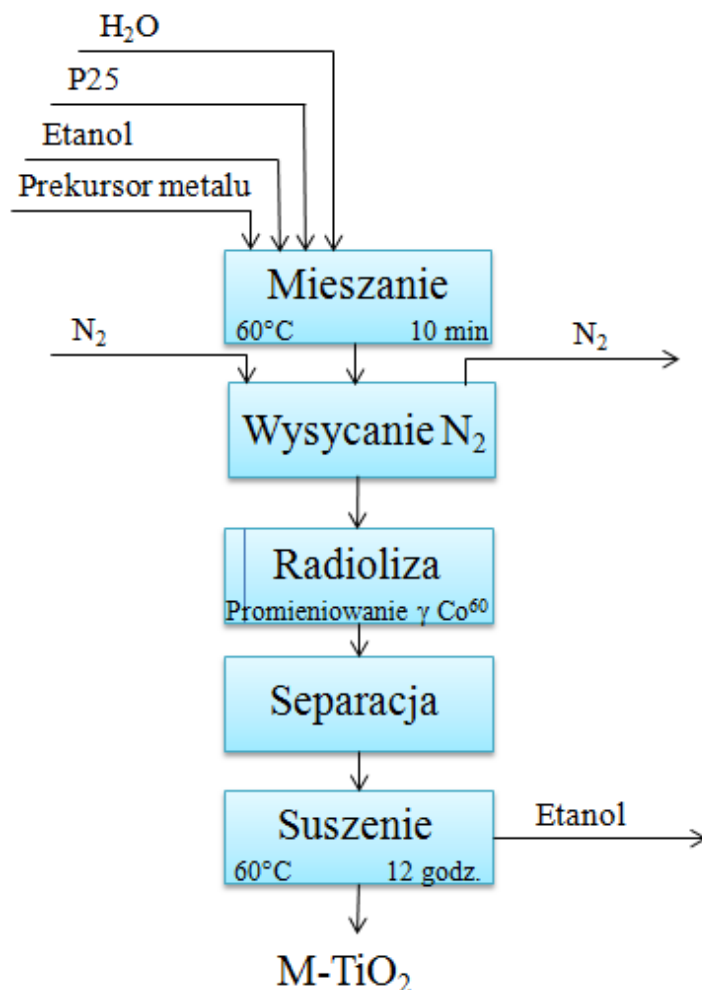
Otrzymano również fotokatalizatory TiO_2 podwójnie modyfikowane. Zastosowano dwie metody osadzania metali.

2) Modyfikacja powierzchniowa dwoma metalami (sekwencyjne wprowadzanie dwóch metali)

Metoda ta polegała na osadzeniu kolejnego metalu, na powierzchni ditlenku tytanu, który był już modyfikowany powierzchniowo jednym metalem. W tym celu do fotokatalizatora TiO_2 z osadzonym metalem I, od razu po procesie radiolizy, dodawano roztwór prekursora metalu II oraz mieszano. Następnie próbkę poddawano sonifikacji, odgazowywano azotem, ponownie poddawano procesowi radiolizy, odwirowywano i suszono w temperaturze 60°C .

3) Modyfikacja powierzchniowa dwoma metalami (symultaniczne wprowadzanie dwóch metali).

Metoda ta polegała na jednoczesnym osadzaniu dwóch metali. W tym celu sporządzano zawiesinę TiO_2 w alkoholowym roztworze dwóch metali. Kolejne etapy syntezy przebiegały analogicznie do modyfikacji jednym metalem.



Rys. 7. Schemat blokowy procedury przygotowania fotokatalizatorów metodą radiolizy

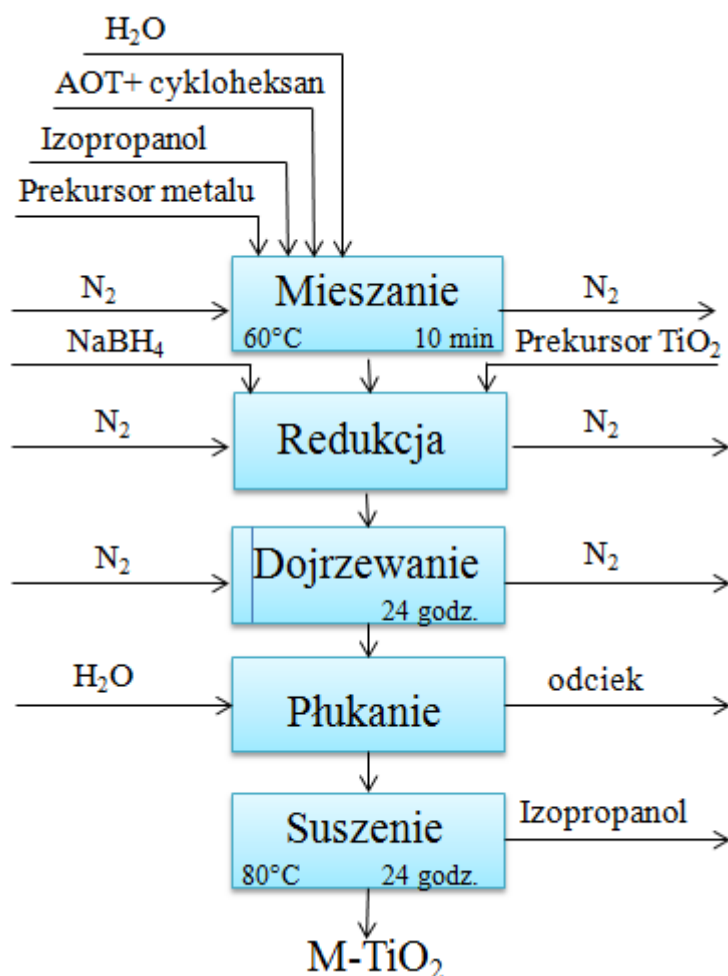
5.2.4 Preparatyka TiO_2 metodą mikroemulsyjną

Nanocząstki ditlenku tytanu modyfikowane złotem, srebrem i palladem, stosowane w procesie fotokonwersji ditlenku węgla, otrzymywano metodą mikroemulsyjną. Fotokatalizatory zostały przygotowane w mikroemulsji typu W/O (woda/AOT/cykloheksan) zgodnie z procedurą opracowaną wcześniej przez dr Annę Zielińską-Jurek [120]. Pierwszy etap obejmował przygotowanie mikroemulsji składającej się z:

- wody - surfaktantu (w proporcji molowej 2:1)
- fazy olejowej - cykloheksanu ($V = 200 \text{ cm}^3$),
- kosurfaktantu - izopropanolu ($V = 2 \text{ cm}^3$),
- prekursora metalu.

Stosunek molowy wody do AOT wynosił dwa. Do mikroemulsji, zawierającej prekursor metalu wkraplano drugą mikroemulsję, zawierającą w fazie

zdyspergowanej odczynnik redukujący pod postacią borowodorku sodu. Podczas wkraplania drugiej mikroemulsji dodawano także prekursory ditlenku tytanu tj. TIP, P 25. Otrzymane nanokompozyty separowano, płukano acetonem i wodą demineralizowaną, w celu usunięcia pozostałości surfaktantu. Następnie suszono w temperaturze 80°C i kalcynowano. Schemat otrzymywania fotokatalizatorów metodą mikroemulsyjną przedstawiono na Rys. 8. Fotokatalizatory otrzymane metodą mikroemulsyjną zostały przygotowane przez mgr inż. Annę Cybulę.



Rys. 8. Schemat blokowy procedury przygotowania fotokatalizatorów metodą mikroemulsyjną

5.2.5 Preparatyka TiO_2 metodą zol-żel

Nanocząsteczki ditlenku tytanu w formie anatazu przygotowano poprzez hydrolizę TIP w wodzie. TIP wymieszano z alkoholem etylowym i wodą dejonizowaną w odpowiednich proporcjach objętościowo ($V_{\text{TIP}} / V_{\text{etanol}} = 1$ i $V_{\text{TIP}} / V_{\text{H}_2\text{O}} = 1,75$). Po dodaniu wody powstał biały gęsty osad. Następnie, mieszaninę mieszano przez 30 min za pomocą mieszadła magnetycznego,

do uzyskania czystego zolu. Kolejno, prekursor metalu (AgNO_3 , K_2PtCl_4) wymieszano z wodą dejonizowaną w temperaturze pokojowej oraz połączono z żelem TiO_2 . Tak powstałą mieszaninę mieszano przez około godzinę w temperaturze pokojowej. Otrzymany żel wysuszono w temperaturze 80°C i kalcynowano przez okres od 2 do 10 godz. w różnych temperaturach [121].

5.3 Badania właściwości optycznych (UV-Vis/DRS)

Widma spektroskopii rozproszonego odbicia UV-Vis/DRS (z j. ang. *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) fotokatalizatorów wykonano przy użyciu spektrofotometru firmy Thermo model Nicolet Evolution 220 z przystawką odbiciową ISA-220. Materiałem odniesienia w badaniach był siarczan(VI) baru.

5.4 Badanie składu pierwiastkowego (XRF, CHNS)

W celu określenia zawartości metali w masie fotokatalizatora, wykorzystano metodę fluorescencji rentgenowskiej XRF (z j. ang. *X-ray fluorescence*). Metoda ta umożliwia analizę pierwiastków od sodu do uranu w zakresie stężeń od poziomu ppm do 100%. Przygotowanie próbki obejmowało utarcie fotokatalizatora w moździerzu, który kolejno umieszczano w polimerowym naczyniu na filmie z tworzywa „Prolen” o grubości $7\ \mu\text{m}$. Analizę wykonano w atmosferze helu. Interpretacji wyników dokonano na podstawie analizy bezwzorcowej, z wykorzystaniem detektorów proporcjonalno-przepływowego oraz scyntylicyjnego.

W celu określenia ilości zanieczyszczeń organicznych na powierzchni fotokatalizatora, konieczne okazało się zbadanie zawartości węgla w próbkach. Analizę elementarną wykonano z wykorzystaniem analizatora EA 1112 firmy Thermo. W urządzeniu tym próbka zostaje utleniona w temperaturze 900°C w strumieniu tlenu, zaś węgiel w postaci CO_2 oznaczany jest z wykorzystaniem detektora TCD.

5.5 Badanie topografii powierzchni (SEM, TEM)

Zdjęcia powierzchni TiO_2 wykonano z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego SEM (z j. ang. *Scanning Electron Microscope*) na Wydziale Chemii

Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu w Pracowni Analiz Instrumentalnych, za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego produkcji LEO Electron Microscopy Ltd, model 1430 VP.

Część próbek TiO_2 była również przebadana (w tej samej pracowni) z wykorzystaniem mikroskopu TEM (z j. ang. *Transmission Electron Microscope*) z przystawką EDX. Wykorzystano urządzenie firmy FEI Europe, model Tecnai F20 X-Twin.

5.6 Badanie zanieczyszczeń z wykorzystaniem termograwimetru (TGA-IR)

W celu określenia ilości oraz rodzaju związków zaadsorbowanych na powierzchni użyto termograwimetru firmy TA Instruments model Q600, sprzężonego ze spektrometrem FTIR firmy Thermo, model IS10. Próbkę badanego fotokatalizatora o wadze 5-15 mg umieszczana była w korundowym naczynku, a następnie ogrzewana do zadanej temperatury (450-600°C) z szybkością 15-20°C·min⁻¹. Przez cały czas trwania eksperymentu przez komorę grzejną przepływał wybrany gaz nośny z prędkością 100 cm³·min⁻¹ (stosowano zarówno gazy inertne jak i powietrze). W celu identyfikacji powstających podczas ogrzewania próbki związków, zastosowano spektrometr FTIR połączony za pomocą grzanego interfejsu TGA-IR firmy Thermo.

5.7 Badanie aktywności fotokatalitycznej

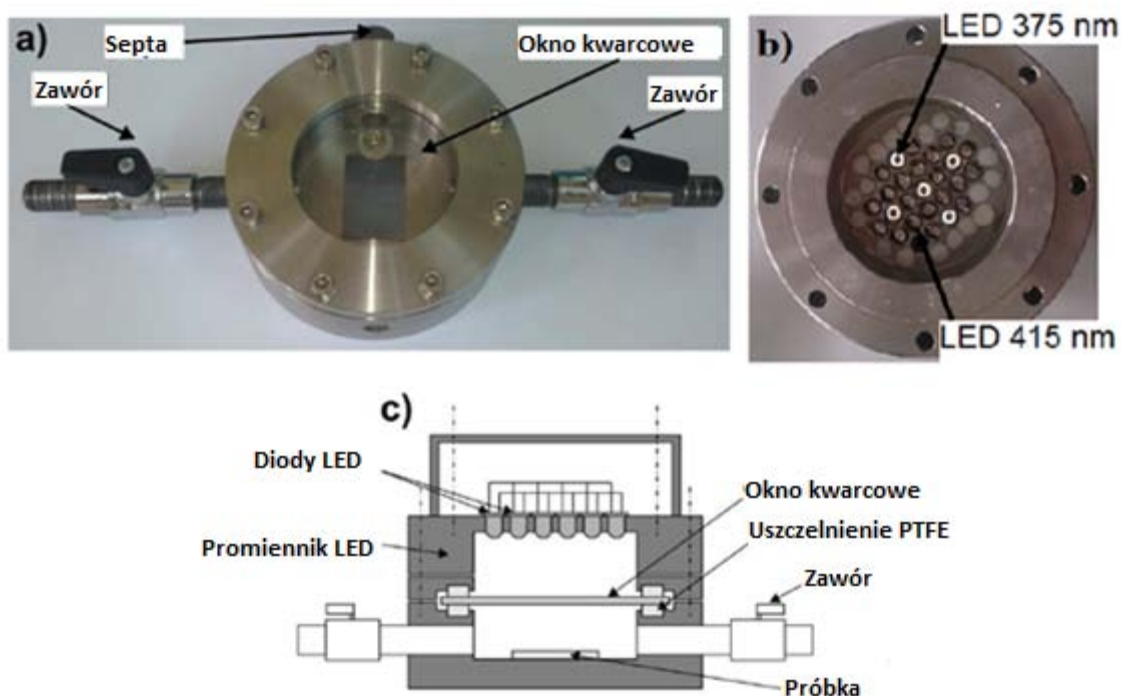
5.7.1 Degradacja toluenu w fazie gazowej

5.7.1.1 Procedura eksperymentalna i układ badawczy

Badany fotokatalizator w postaci zawiesiny (0,2 g w 2 cm³ wody) наносono za pomocą pędzla na szklaną płytkę o wymiarach 25 x 25 mm, stanowiącą nośnik i suszono w temperaturze pokojowej. Ilość naniesionego fotokatalizatora oznaczano poprzez wyznaczenie różnicy masy płytki przed i po procesie immobilizacji. Płytkę z cienką warstwą fotokatalizatora umieszczano na tylnej ściance fotoreaktora wykonanego ze stali kwasoodpornej oraz wyposażonego w kwarcowe okno (Rys. 9). Następnie komorę fotoreaktora napełniano mieszaniną gazową, zawierającą 200 ppm toluenu w powietrzu.

Fotoreaktor przepłukiwano mieszaniną gazową przez 10 min. (z prędkością $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Po tym czasie odcinano przepływ gazu w fotoreaktorze poprzez zamknięcie zaworów, przechowywano go przez 10 min. w warunkach bez dostępu światła celem ustalenia stanu równowagi, a następnie naświetlano. W celu zbadania efektywności degradacji toluenu, próbki gazu pobierano strzykawką gazoszczelną co pięć minut i analizowano z wykorzystaniem chromatografii gazowej. Część próbek fotokatalizatora naświetlano kilkakrotnie. Cykl obejmował ponowne napełnienie reaktora nową porcją mieszaniny (toluen-powietrze).

Schemat oraz zdjęcia fotoreaktora wykorzystywanego do badania efektywności degradacji toluenu w fazie gazowej przedstawiono na Rys. 9. Źródło promieniowania stanowił zestaw diod LED emitujących promieniowanie z zakresu UV oraz Vis (5 diod emitujących promieniowanie o maksymalnej długości fali 375 nm oraz 20 diod emitujących promieniowanie o długości fali 415 nm). Reaktor wyposażony był w dwa króćce: wlotowy i wylotowy, oraz membranę do pobierania próbek. Objętość naświetlanej fazy gazowej wynosiła 35 cm^3 .



Rys. 9. Schemat i zdjęcia metalowego reaktora do procesu fotodegradacji. a) reaktor, b) promiennik wyposażony w diody LED, c) schemat reaktora z zamontowanym promiennikiem

5.7.1.2 Warunki analizy chromatograficznej

Stężenie toluenu w fazie gazowej analizowano z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem FID. Objętość dozowanej próbki wynosiła 200 μl . Chromatograf wyposażony był w kolumnę kapilarną Elite-5 (5% difenyl/95% polidimetylosiloksan) o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm . W otrzymanych produktach oznaczano jedynie toluen i na podstawie spadku jego stężenia określano efektywność procesu. Granica oznaczalności toluenu dla przedstawionej metodyki wynosiła 2 ppm. Szczegółowe warunki prowadzenia analizy chromatograficznej przedstawiono w Tab. 6.

Tab. 6. Warunki prowadzenia analizy chromatograficznej.

L.p.	Parametr	Specyfikacja
a	b	c
1.	Detektor	FID temp. 220°C
2.	Dozownik	Temp. 150°C, pracujący w trybie z podziałem strumienia 1:10
3.	Gaz nośny	azot, przepływ: 1 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
4.	Kolumna	temperatura: izoterma 115°C

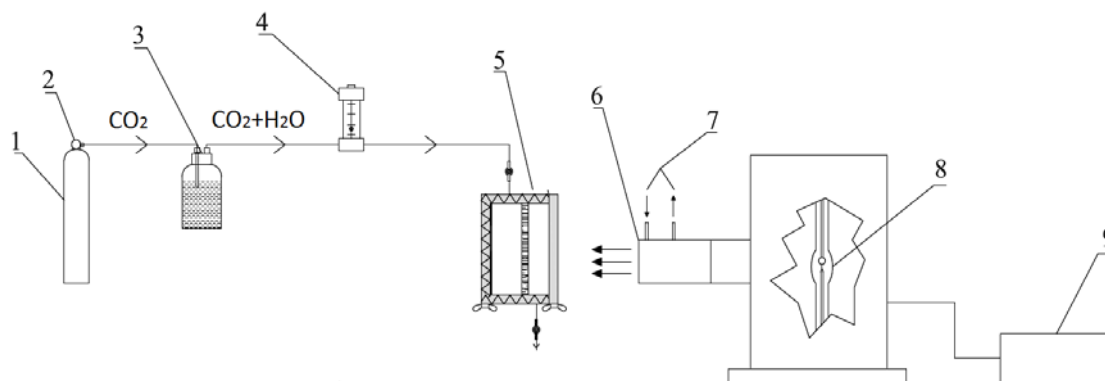
5.7.2 Fotokonwersja CO₂ w fazie gazowej

5.7.2.1 Procedura eksperymentalna i układ badawczy

Badany fotokatalizator w postaci zawiesiny (0,2 g w 2 cm^3 wody) nanoszono za pomocą pędzla na szklaną płytkę o wymiarach 25 x 25 mm, stanowiącą nośnik i suszono w temperaturze 105°C przez 12 godz. Ilość naniesionego fotokatalizatora oznaczano poprzez wyznaczenie różnicy masy płytki przed i po procesie immobilizacji. Płytkę z cienką warstwą fotokatalizatora umieszczano na tylnej ścianie fotoreaktora wykonanego ze stali kwasoodpornej oraz wyposażonego w kwarcowe okno (Rys. 9).

Schemat oraz zdjęcia fotoreaktora wykorzystywanego do badania efektywności fotokonwersji CO₂ przedstawiono na Rys. 9. Zastosowany układ badawczy był analogiczny do tego w procesie degradacji toluenu. Wykorzystano

natomiast inne źródło promieniowania, które stanowiła lampa ksenonowa firmy Oriol o mocy 1000 W.



Rys. 10. Schemat układu badawczego stosowanego do procesu fotokonwersji CO₂: 1- butla CO₂, 2-zawór butli z gazem, 3-płuczka z wodą demineralizowaną, 4-rotametr, 5-fotoreaktor, 6-filtr wodny, 7-wlot i wylot wody chłodzącej, 8-lampa ksenonowa, 9-zasilacz lampy

Reakcję fotokonwersji prowadzono w atmosferze ditlenku węgla w obecności pary wodnej. Układ reakcyjny (Rys. 10) przygotowywano poprzez 30 minutowe przepuszczanie ditlenku węgla (z butli) przez termostatowaną w temperaturze 28°C płuczkę, zawierającą wodę dejonizowaną. Po ustaleniu stanu równowagi w komorze fotoreaktora, króćce reaktora zamykano i rozpoczynano proces naświetlania. Wiązka promieniowania przechodziła przez filtr wodny (o grubości 10 cm), w celu odcięcia promieniowania z zakresu IR. Proces naświetlania prowadzono w świątłuszczelnej obudowie, która eliminowała wpływ światła słonecznego oraz sztucznego oświetlenia laboratorium. Próbki gazu z wnętrza reaktora pobierano strzykawką gazoszczelną w odstępach półgodzinnych i analizowano z wykorzystaniem chromatografii gazowej.

Celem zbadania mechanizmu formowania metanu oraz potwierdzenia otrzymywania metanu z ditlenku węgla (nie zaś z zanieczyszczeń zawartych na powierzchni fotokatalizatora) zastosowano znaczone izotopowo ¹³CO₂. W eksperymentach wykorzystano chromatografię gazową z detektorem masowym. Cała procedura eksperymentalna pozostała identyczna z opisaną wcześniej z tą różnicą, że wykorzystano ditlenek węgla znaczone izotopowo oraz próbkę do analizy pobierano jedynie po zakończeniu 30 minutowego procesu.

5.7.2.2 Warunki analizy chromatograficznej

Metodyka oznaczania produktów fotokonwersji realizowana była z zastosowaniem kilku procedur i urządzeń. Podstawową analizą była ta ukierunkowana na identyfikację i ilościowe oznaczenie metanu. Objętość dozowanej próbki wynosiła 200 μl . Chromatograf wyposażony był w kolumnę pakowaną z wypełnieniem Porapak Q oraz w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Czas retencji dla metanu, etenu i etanu wynosił odpowiednio 0,75; 1,35 oraz 1,65 minuty. Natomiast granica oznaczalności metanu w przedstawionej metodyce to 1 ppm. Warunki prowadzenia analizy przedstawiono w Tab. 7.

Tab. 7. Warunki prowadzenia analizy chromatograficznej.

L.p.	Parametr	Specyfikacja
a	b	c
1.	Detektor	FID temperatura: 220°C
2.	Dozownik	Temperatura: 150°C, pracujący w trybie bez podziału strumienia
3.	Gaz nośny	azot, przepływ: 15 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
4.	Kolumna	Porapak Q temperatura pieca: 105°C (izoterma)

W identycznych warunkach rozdzielania, po podłączeniu i skalibrowaniu metanizera, oznaczano ilościowo ditlenek węgla. Czas retencji CO_2 w podanych warunkach wynosił 1,81 minuty. Jego granica oznaczalności wynosiła 1 ppm.

W doświadczeniach z $^{13}\text{CO}_2$ użyto chromatografu firmy Shimadzu model GC-2010 z detektorem QP-2010Plus. Do rozdzielania metanu od ditlenku węgla, powietrza oraz wody zastosowano kolumnę typu plot (Carboxen 1010 dł. 30 m, Ø 0,53 mm), wyposażoną w metrową zakolumnę. Dodatkowa kolumna pełniła funkcję ochronną detektora przed zanieczyszczeniem fazą stacjonarną. Temperatura dozownika wynosiła 150°C, w piecu utrzymywana była stała temperatura 40°C. Hel używany był jako gaz nośny, jego przepływ wynosił 4,70 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Chromatograf pracował w trybie z podziałem strumienia (1:10). Temperatura linii transferowej wynosiła 220°C, a źródła jonów 200°C. Detektor MS pracował w trybie SIM: 16, 17 amu.

6. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

6.1 Modelowa reakcja degradacji toluenu w fazie gazowej

6.1.1. Charakterystyka i aktywność fotokatalizatorów otrzymanych metodą fotodepozycji

W Tab. 8. przedstawiono charakterystykę fotokatalizatorów otrzymanych poprzez osadzenie nanocząstek metali szlachetnych na powierzchni P 25 metodą fotodepozycji. Ilość prekursora metalu podano jako zawartość jonów metalu w roztworze stosowanym podczas fotodepozycji w stosunku do masy TiO_2 . Barwa otrzymanych próbek zmieniała się od białej- dla czystego TiO_2 , poprzez szarawą do jasnoróżowej i fioletowej, w zależności od rodzaju oraz stężenia jonów metali stosowanych do modyfikacji metodą fotodepozycji. Rzeczywista zawartość metali szlachetnych w próbkach została wyznaczona za pomocą techniki XRF. W przypadku próbek TiO_2 naświetlanych w roztworach zawierających 0,1% m/m prekursora metalu analiza XRF wykazała, że cała zawartość metalu uległa fotoredukcji i osadzeniu na powierzchni cząstek P 25. Natomiast w przypadku naświetlania zawiesiny TiO_2 w roztworach zawierających wyższe stężenie prekursora metalu (1% m/m), zawartość metalu na powierzchni TiO_2 wahała się od 0,65 do 0,9% m/m [122].

Tab. 8. Charakterystyka fotokatalizatorów otrzymanych poprzez fotodepozycję nanocząstek metali szlachetnych na ich powierzchni.

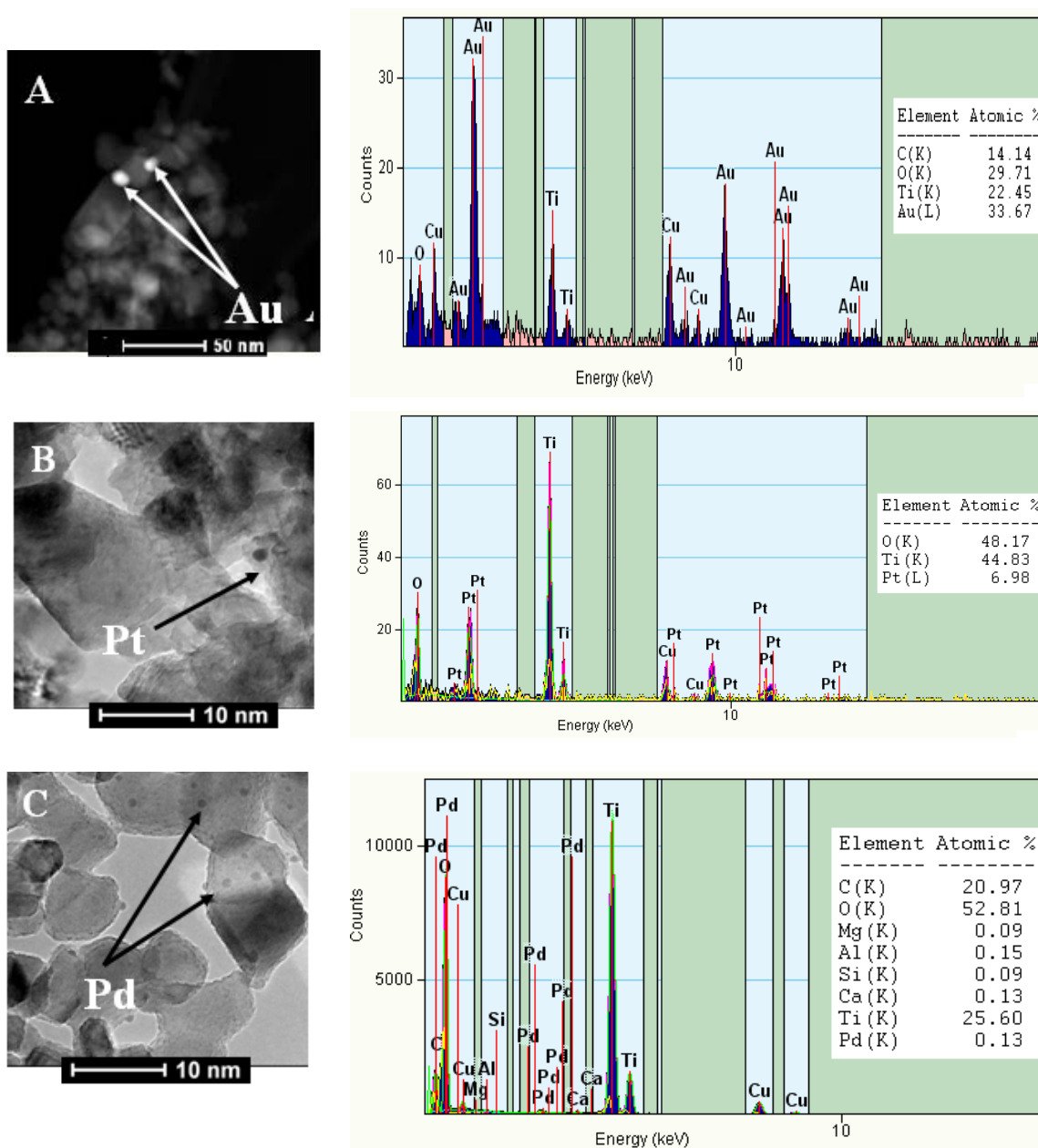
L.p.	Oznaczenie próbki	Prekursor metalu	Stężenie prekursora metalu zastosowane podczas fotodepozycji [% m/m]	Zawartość metalu* [% m/m]	Barwa próbki
a	b	c	d	e	f
1.	P 25_Au(0,1)	KAuCl ₄	0,1	0,10	fioletowy
2.	P 25_Au(1)		1,0	0,80	
3.	P 25_Ag(0,1)	AgNO ₃	0,1	0,10	jasnoróżowy
4.	P 25_Ag(1)		1,0	0,71	
5.	P 25_Pt(0,1)	H ₂ PtCl ₆	0,1	0,10	jasnoszary
6.	P 25_Pt(1)		1,0	0,90	
7.	P 25_Pd(0,1)	PdCl ₂	0,1	0,10	szary
8.	P 25_Pd(1)		1,0	0,65	
9.	P 25	-	-	-	biały

*zawartość metalu oznaczono na podstawie analizy XRF

Wielkość, kształt oraz sposób dystrybucji nanocząstek metali szlachetnych na powierzchni TiO_2 badano z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu transmisyjnego, wyposażonego w przystawkę EDS (z j. ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Obrazy TEM i sposób dystrybucji nanocząstek złota, platyny i palladu osadzonych na powierzchni TiO_2 (P 25) za pomocą EDS zaprezentowano na Rys. 11. Analiza TEM wykazała, że nanocząstki osadzone na powierzchni TiO_2 metodą fotodepozycji mają jednakową wielkość. W przypadku próbek P 25 modyfikowanych złotem, platyną i palladem otrzymano nanocząstki o średniej wielkości równej odpowiednio 20 nm, 4 nm oraz 1,5 nm. Jak można zauważyć na rysunku B i C, cząstki Pt i Pd osadzone metodą fotodepozycji w każdym przypadku charakteryzują się kształtem kulistym. Ponadto zauważalnym jest również fakt, iż osadzone cząsteczki złota i platyny wykazują niejednorodne rozproszenie metalu na powierzchni TiO_2 , gdzie występują zarówno obszary o wysokiej gęstości cząstek Au lub Pt, jak i takie będące stosunkowo puste.

Otrzymane wyniki odpowiadają danym dostępnym w literaturze przedmiotu. Zielińska i in. otrzymali nanocząstki Au- TiO_2 z zastosowaniem układu mikroemulsji woda w oleju, z wykorzystaniem układów woda/AOT/cykloheksan oraz woda/Triton X-100/cykloheksan. Uzyskali oni nanocząstki złota na powierzchni TiO_2 w rozmiarze od 10 do 69 nm [120]. Silva i in. również otrzymali nanocząstki Pt metodą fotochemicznego osadzania, ale na matrycy Ce-Ti-O. Podczas ich badań na powierzchni fotokatalizatora zidentyfikowano cząstki Pt o rozmiarze od 2,5 do 4 nm [123]. W tych samych warunkach doświadczalnych Maicu i in. przeprowadzili analizę porównawczą fotodepozycji Pt, Pd i Au na powierzchni czystego TiO_2 oraz domieszkowanego siarką. Zauważyli oni, że w przypadku czystego TiO_2 większość osadzonych na powierzchni cząstek Pt ma średnicę od 3 do 6 nm, zaś nanocząstki platyny osadzone na próbkach TiO_2 domieszkowanego siarką charakteryzują się mniejszą średnią wielkością cząstek, a ponadto więcej niż 50% z nich posiada średnią średnicę w zakresie od 2 do 4 nm. Nanocząstki Au osadzone tą samą metodą na powierzchni fotokatalizatora charakteryzowały się nieregularną wielkością, o długości średnicy znajdującej się w przedziale od około 10 do ponad 100 nm. Natomiast wielkość nanocząstek Pd, w zależności od typu matrycy

fotokatalizatora, zmieniała się od około 3 do 7 nm oraz od 4 do 10 nm, odpowiednio dla czystego TiO_2 oraz domieszkowanego siarką [124].



Rys. 11. Zdjęcia TEM oraz analiza EDS próbek P 25- TiO_2 modyfikowanego powierzchniowo nanocząstkami: (A) złota - P 25_Au(1), (B) platyny- P 25_Pt(1), oraz (C) palladu- P 25_Pd(0,1)

Właściwości optyczne próbek przebadano szczegółowo z wykorzystaniem spektroskopii rozproszonego odbicia. Na Rys. 12 przedstawiono widma absorpcyjne fotokatalizatorów P 25- TiO_2 oraz TiO_2 modyfikowanego metalami. Dla przebadanych próbek absorpcja w zakresie światła widzialnego we wszystkich przypadkach była wyższa dla fotokatalizatorów modyfikowanych niż

dla czystego TiO_2 . Należy podkreślić, iż widma DRS wykonane dla próbek modyfikowanych wykazały przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku większych długości fali dla wszystkich rodzajów fotokatalizatorów.

Widma DRS tlenku tytanu(IV) modyfikowanego złotem przedstawiono na Rys. 12 A. Dla próbek Au-TiO_2 zaobserwowano obecność charakterystycznego dla nanocząstek Au-TiO_2 wyraźnego pasma plazmonowego, którego położenie zależy od wielkości nanocząstek złota.

W literaturze przedmiotu opisano przesunięcie plazmonu w kierunku dłuższych fal zależne od wielkości i kształtu nanocząstek złota. Zielińska-Jurek i in. donieśli o maksymalnym przesunięciu pasma plazmonowego z 550 do 600 nm, zaobserwowanym wraz ze wzrostem wielkości nanocząstek złota z 78 do 105 nm [120]. Natomiast Kowalska i in. dla nanocząstek złota w kształcie pałeczek, na skutek obecności zlokalizowanego rezonansu plazmonowego (LSPR z j. ang. *Localized Surface Plasmon Resonance*), zaobserwowali absorpcję promieniowania przy ok. 600 nm (wzdłuż pałeczek) oraz ok. 520 nm (w poprzek pałeczek). Zaś dla nanocząstek złota o kształcie sferycznym absorpcję odnotowano dla znacznie krótszych długości fali tj. 440 nm [125,126].

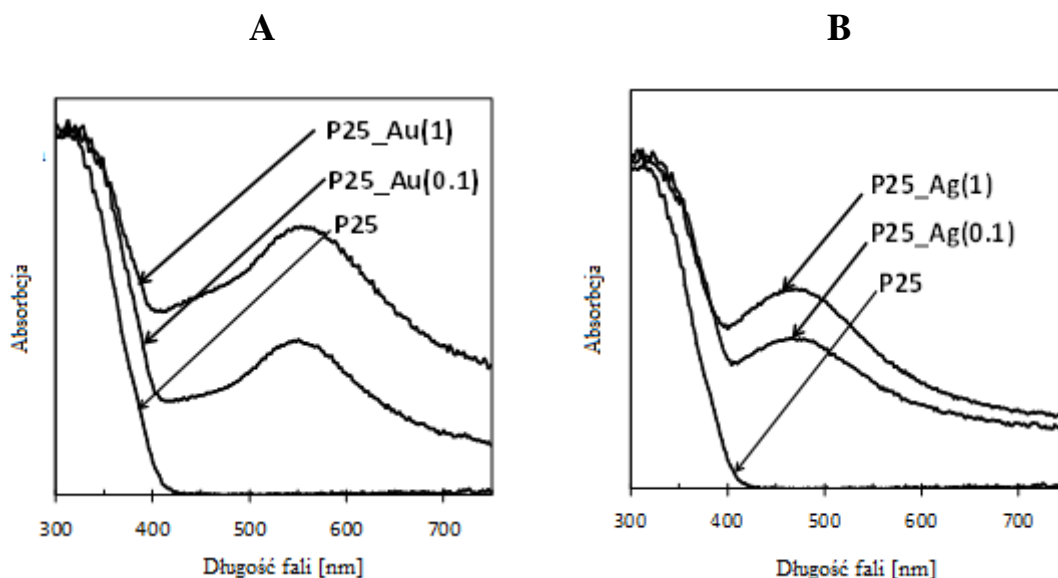
W wyniku przeprowadzonych badań dla nanocząstek P 25_ Au-TiO_2 wykazano istnienie plazmonu przy około 560 nm. Modyfikacja powierzchniowa złotem okazała się mieć znaczący wpływ na właściwości absorpcyjne TiO_2 , jak również sprawiła, iż absorpcja światła przez TiO_2 w obszarze widzialnym wzrastała wraz ze wzrostem stężenia metalu na powierzchni.

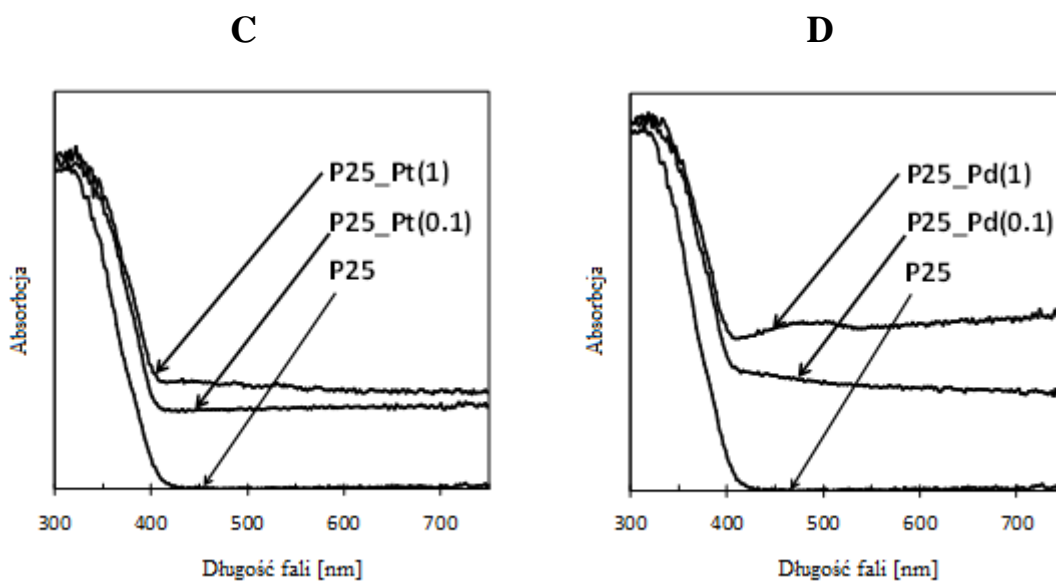
W przypadku próbek modyfikowanych srebrem (Rys. 12 B), maksimum absorpcji zaobserwowano dla 450 nm. Nanocząstki srebra zwykle posiadają pasmo plazmonowe z maksimum przy około 400 nm. Wspomniane pasmo może zostać przesunięte w zależności od zastosowanego prekursora, który ma wpływ na kształt i wielkość otrzymywanych nanocząstek.

Powyższe znajduje swoje odzwierciedlenie w literaturze przedmiotu, w której opisano istnienie maksimum absorpcji dla nanocząstek srebra dla krótszych długości fali niż dla złota tj. na przykład dla sferycznych nanocząstek srebra o średnicy 50 nm wynosi ono 430 nm [126]. W literaturze odnotowano również przesunięcie

powierzchniowego rezonansu plazmonowego metali (SPR- z j. ang. *Surface Plasmon Resonance*) w kierunku dłuższych fal, z 400 do 500-600 nm. Wpływ na położenie pasma SPR ma między innymi zmiana kształtu nanocząstek, i tak przykładowo, zmiana kształtu ze sferycznego poprzez pięciokątny do trójkątnego powoduje przesunięcie z 400 do 600 nm. Również zmiana wielkości nanocząstek srebra powoduje przesunięcie absorpcji w kierunku 560 nm, przy zwiększeniu wielkości nanocząstek z 10 do 20-36 nm [127,128].

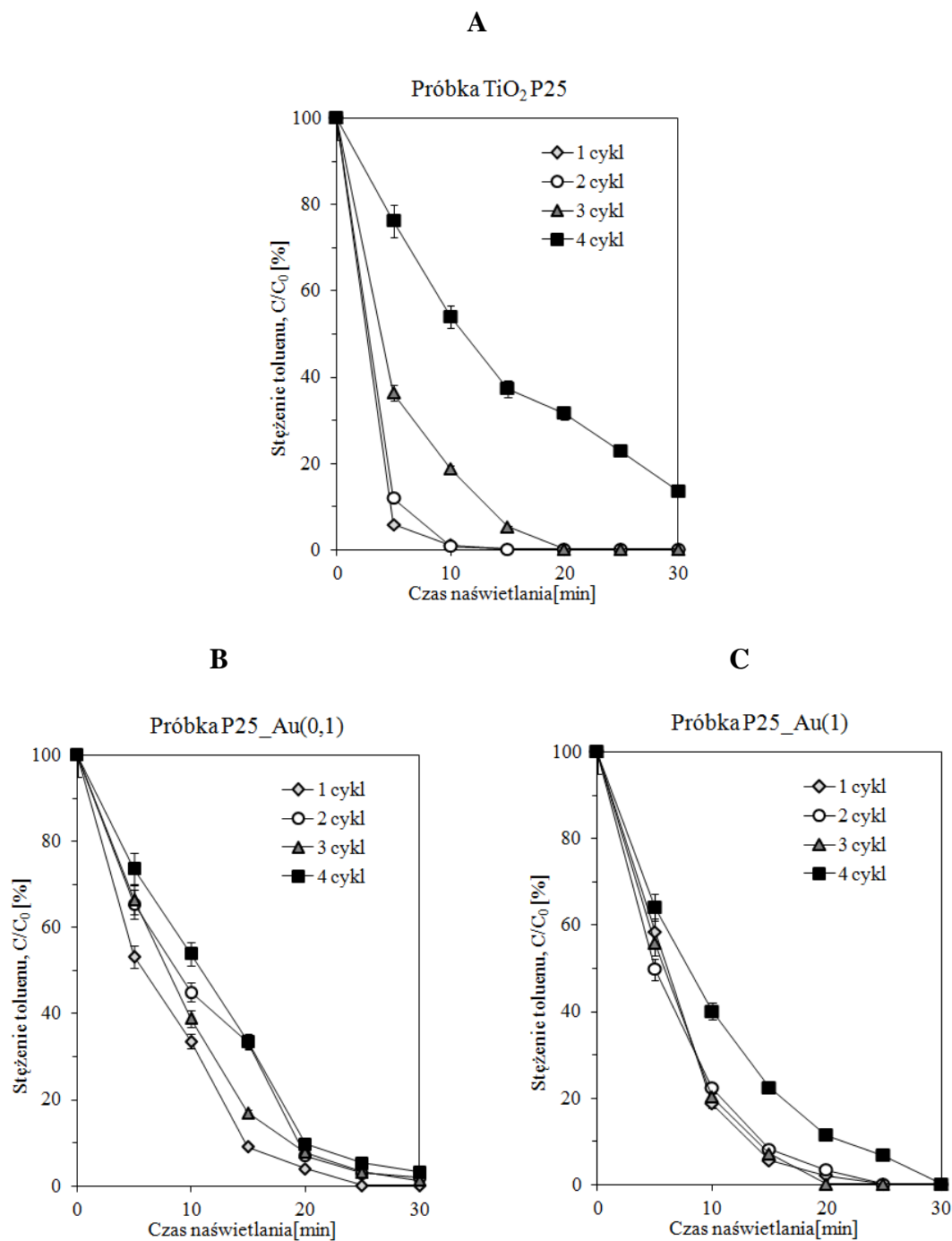
Widma próbek modyfikowanych platyną i palladem wykazują nieznaczne przesunięcie krawędzi pasma w kierunku większej długości fali (Rys. 12 C i D). Występowanie przesunięcia pasma wzbronionego ku podczerwieni, widoczne na widmach w DRS, można wyjaśnić wprowadzeniem poziomów energetycznych jonów metalu do pasma wzbronionego TiO_2 . Absorpcja w zakresie widzialnym dla TiO_2 modyfikowanego metalami szlachetnymi pokazuje, że w przypadku tych układów możliwe są przejścia niskoenergetyczne. Sakthivel i in. tłumaczą to zjawisko powstawaniem zlokalizowanych poziomów energetycznych w paśmie wzbronionym TiO_2 , do których wzbudzane są elektrony z pasma walencyjnego TiO_2 przy naświetlaniu promieniowaniem o długościach fali większych od 400 nm [129].



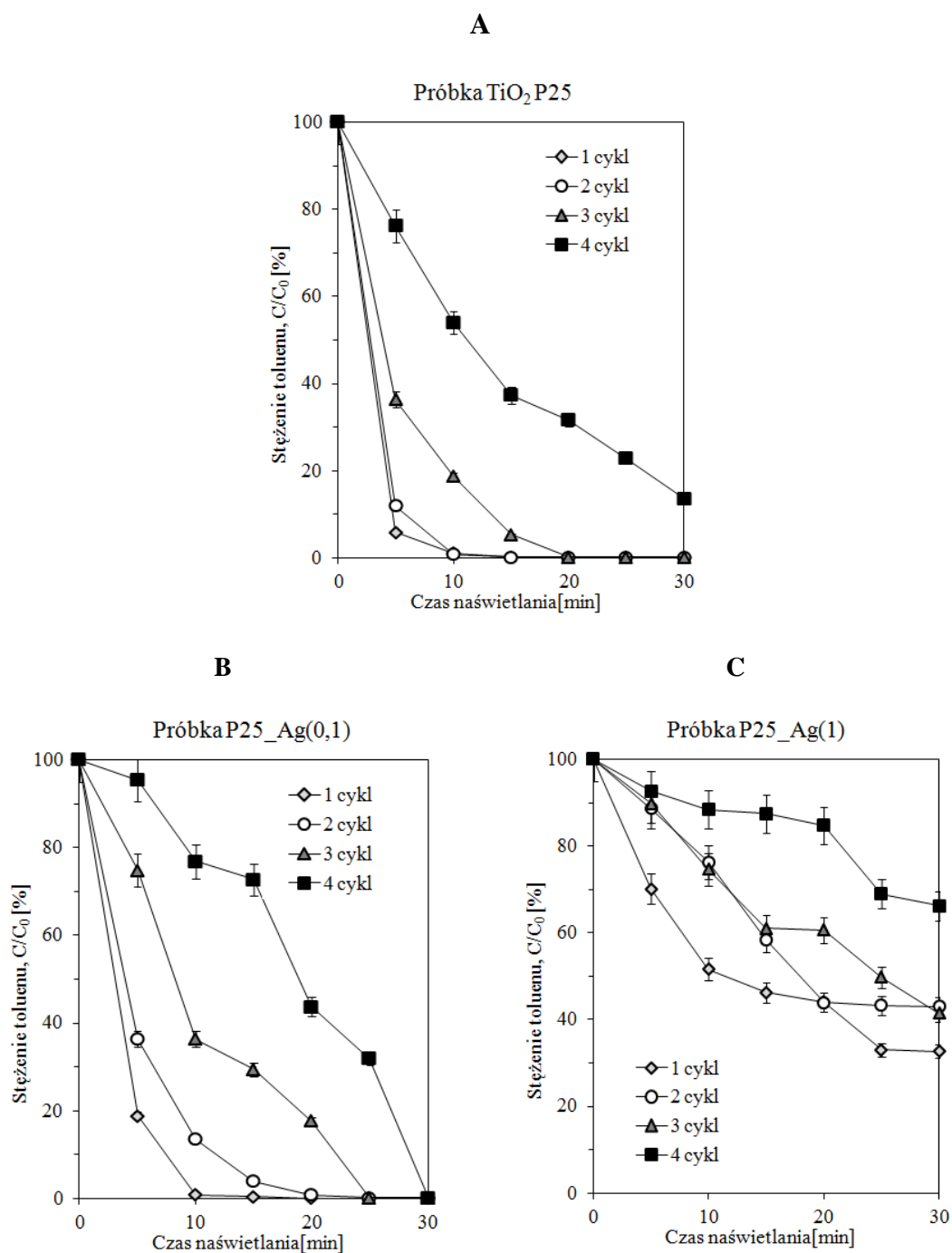


Rys. 12. Widma absorpcji UV-Vis czystego P 25-TiO₂ oraz P 25 TiO₂ modyfikowanego nanocząstkami: (A) złota (B) srebra (C) platyny oraz (D) palladu (zawartość metali: 0,1 oraz 1% m/m)

Wpływ rodzaju i ilości zastosowanego prekursora metalu na aktywność fotokatalityczną zmodyfikowanego TiO₂ oraz stabilność otrzymanych próbek fotokatalizatorów, podczas czterech cykli pomiarowych z zastosowaniem diod LED emitujących światło UV-Vis, zaprezentowano na Rys. 13-16.

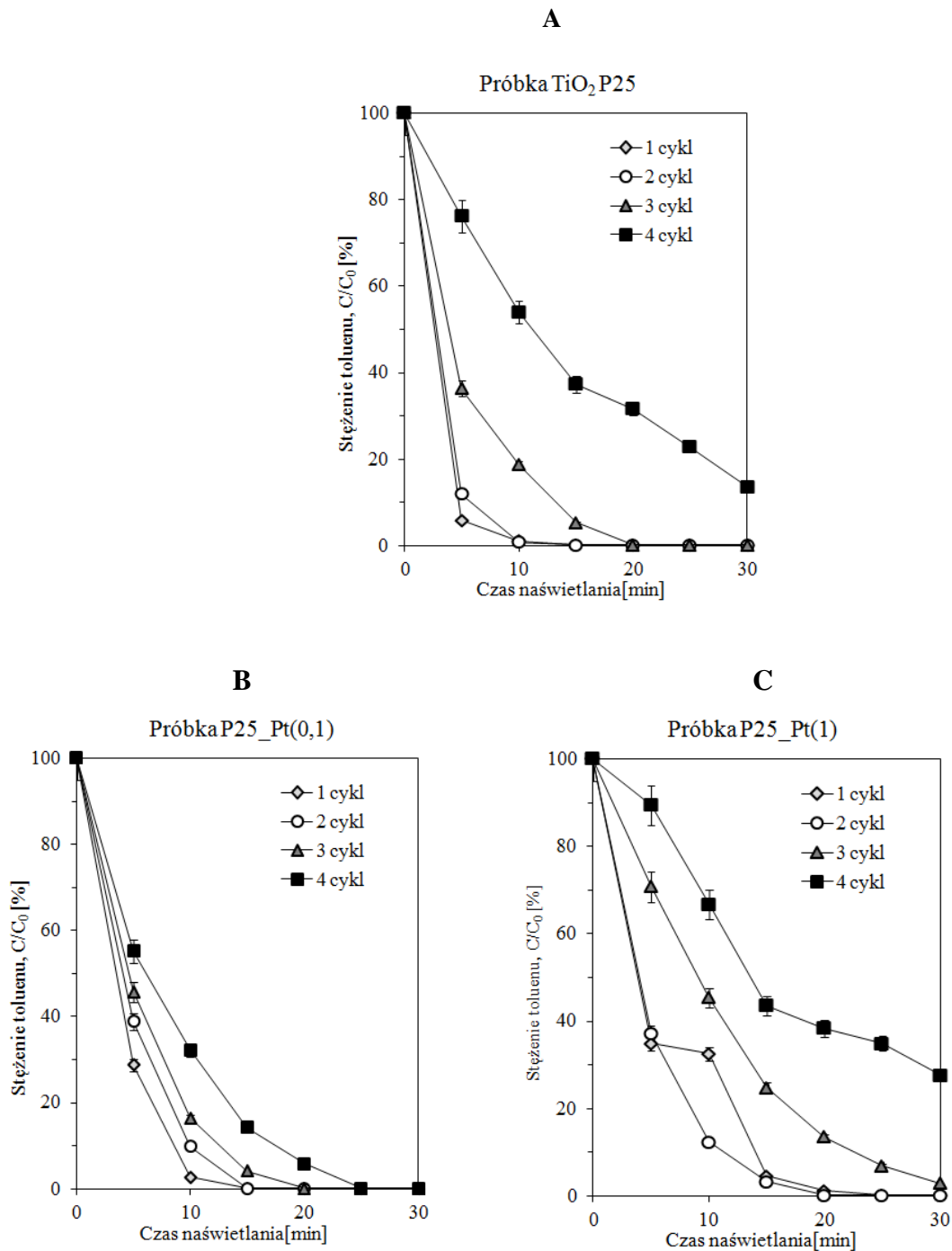


Rys. 13. Zależność wydajności fotodegradacji toluenu w fazie gazowej od czasu naświetlania w czterech kolejnych cyklach pomiarowych dla: (A) czystego TiO_2 P 25; (B) P 25 modyfikowanego 0,1% (m/m) Au; oraz (C) P 25 modyfikowanego 1% (m/m) Au. Warunki prowadzenia procesu: źródło promieniowania: 5 diod LED 375 nm oraz 20 diod LED 415 nm, stężenie początkowe toluenu: 200 ppm

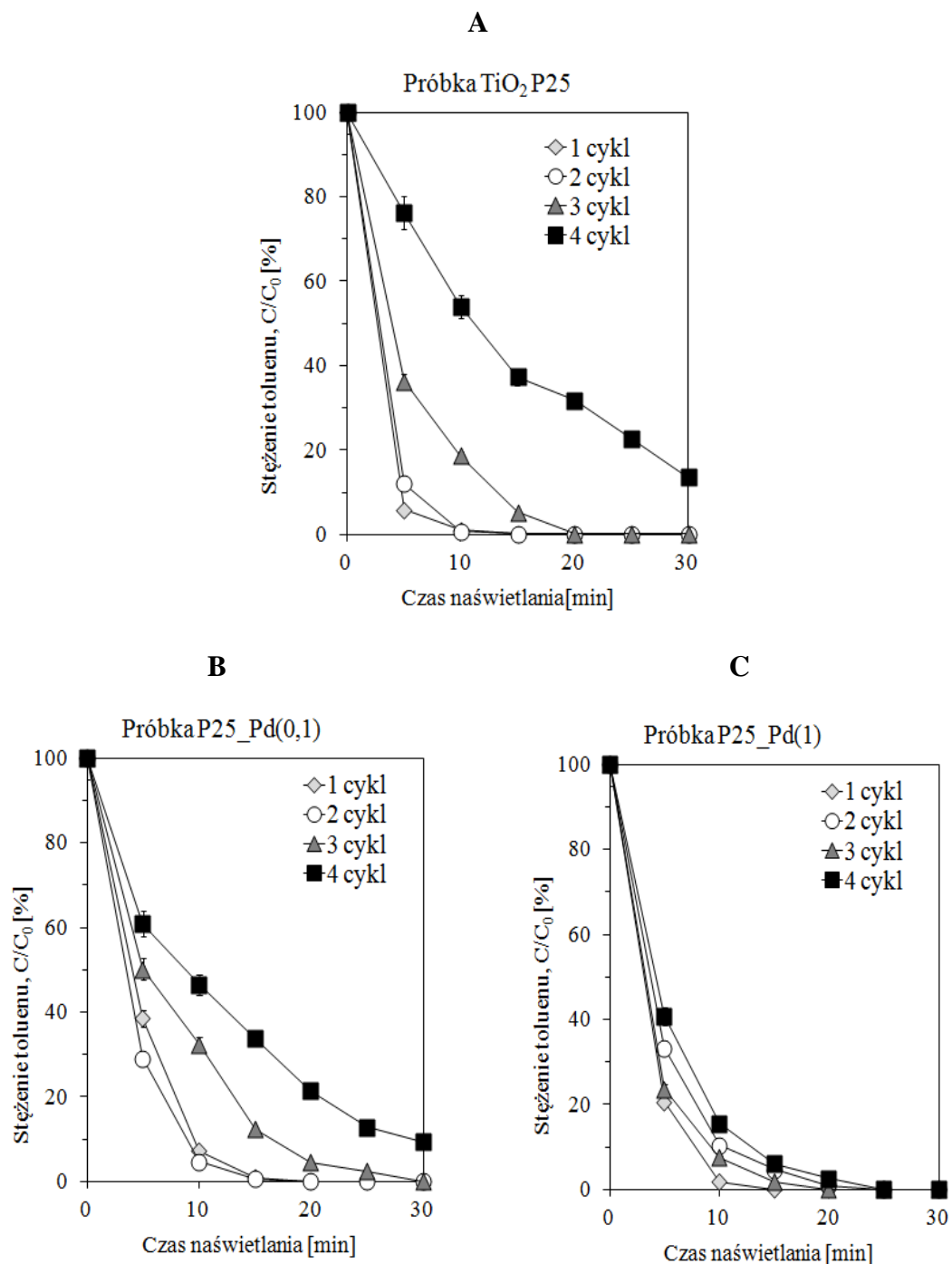


Rys. 14. Zależność wydajności fotodegradacji toluenu w fazie gazowej od czasu naświetlania w czterech kolejnych cyklach pomiarowych dla: (A) czystego TiO_2 P 25; (B) P 25 modyfikowanego 0,1% (m/m) Ag; oraz (C) P 25 modyfikowanego 1% (m/m) Ag. Warunki prowadzenia procesu: źródło promieniowania:

5 diod LED 375 nm oraz 20 diod LED 415 nm, stężenie początkowe toluenu: 200 ppm



Rys. 15. Zależność wydajności fotodegradacji toluenu w fazie gazowej od czasu naświetlania w czterech kolejnych cyklach pomiarowych dla: (A) czystego $\text{TiO}_2\text{P}25$; (B) $\text{P}25$ modyfikowanego 0,1% (m/m) Pt; oraz (C) $\text{P}25$ modyfikowanego 1% (m/m) Pt. Warunki prowadzenia procesu: źródło promieniowania: 5 diod LED 375 nm oraz 20 diod LED 415 nm, stężenie początkowe toluenu: 200 ppm



Rys. 16. Zależność wydajności fotodegradacji toluenu w fazie gazowej od czasu naświetlania w czterech kolejnych cyklach pomiarowych dla: (A) czystego TiO_2 P 25; (B) P 25 modyfikowanego 0,1% (m/m) Pd; oraz (C) P 25 modyfikowanego 1% (m/m) Pd. Warunki prowadzenia procesu: źródło promieniowania: 5 diod LED 375 nm oraz 20 diod LED 415 nm, stężenie początkowe toluenu: 200 ppm

Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku czystego P 25-TiO₂ toluen był całkowicie usuwany z fazy gazowej już po 20 minutach naświetlania, w trzech kolejnych cyklach reakcji. Tylko w ostatnim (czwartym) cyklu wydajność degradacji toluenu była niższa i wynosiła 86% po 30 minutach prowadzenia procesu. Najwyższą aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji toluenu w fazie gazowej obserwowano dla próbek P 25_Pd(1) oraz P 25_Pt(0,1). W obydwu przypadkach po 20 minutach naświetlania, w trzech kolejnych cyklach, z fazy gazowej całkowicie usunięto toluen (jego końcowe stężenie było niższe od granicy wykrywalności stosowanej metody). W przypadku wszystkich badanych próbek wydajność fotokatalityczna malała w kolejnych cyklach pomiarowych, co sugeruje, iż powierzchnia TiO₂ mogła zostać zablokowana przez produkty rozkładu toluenu. Najniższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano dla próbek modyfikowanych srebrem. Już w pierwszym cyklu degradacji toluenu w obecności próbki P 25_Ag(1) efektywność degradacji toluenu wyniosła tylko 67% po 30 minutach prowadzenia procesu, aby w ostatnim cyklu osiągnąć jedynie 34%.

Przeprowadzono również eksperyment, w którym podjęto próbę regeneracji fotokatalizatora po czwartym cyklu naświetlania (dla próbki P 25_Ag(0,1)). Regeneracja polegała na wygrzewaniu próbki w suszarce w temperaturze 105°C przez 12 godzin. Po tym procesie fotokatalizator odzyskał aktywność odpowiadającą aktywności w pierwszym cyklu po syntezie.

Odnosząc otrzymane wyniki do literatury, Nischk i in. przebadali aktywność fotokatalityczną nanorurek w podobnym układzie fotokatalitycznym, również w reakcji degradacji toluenu, z tą tylko różnicą, że źródłem światła było 25 diod LED o długości fali 375 nm [130]. Autorzy badali nanorurki otrzymane przez elektrochemiczne utlenienie folii tytanowej w trzech elektrolitach: na bazie glikolu etylenowego, gliceryny oraz wody. Dodatkowo przebadano wpływ czasu kalcynacji, napięcia utleniania oraz zastosowania ultradźwięków. Ustalono, że aktywność fotokatalityczna nanorurek zależy od ich budowy (miedzy innymi długości, gładkości ścian). Najwyższą aktywność zanotowano dla nanorurek o długości 4,3 i 5,9 μm (otrzymanych z zastosowaniem elektrolitu na bazie glikolu), dla których degradacja toluenu wynosiła niemal 100% po 30 minutach naświetlania. Zastosowanie fotokatalizatorów, otrzymanych poprzez powierzchniową modyfikację P 25 nanocząstkami metali

szlachetnych, pozwoliło na znaczne zwiększenie efektywności reakcji. W przypadku zastosowania próbek własnych toluen ulegał degradacji w stopniu powyżej 99% już po 5-10 minutach.

Podobnie jak w przypadku fotokatalizatorów otrzymanych metodą fotodepozycji autorzy zauważyli spadek aktywności fotokatalizatora w kolejnych cyklach naświetlania, przypisano to adsorpcji produktów degradacji na jego powierzchni.

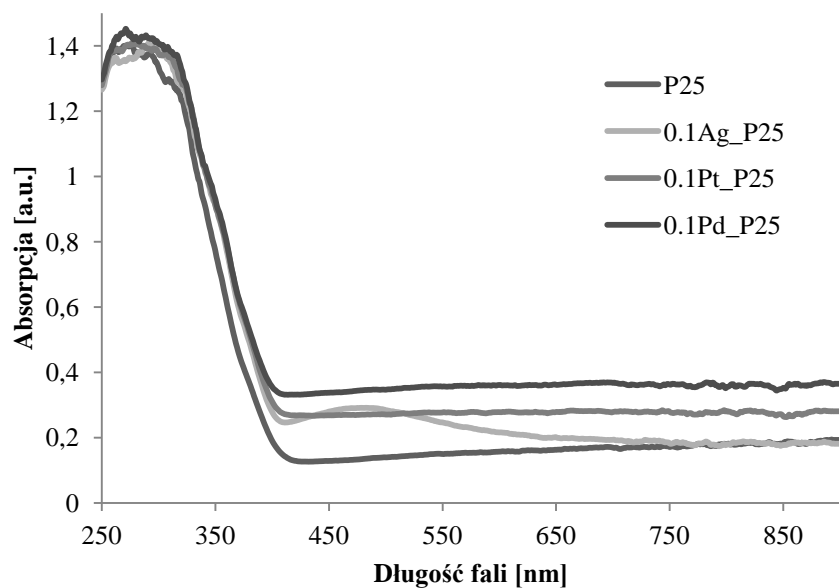
6.1.2. Charakterystyka i aktywność fotokatalizatorów otrzymanych metodą radiolizy

Oznaczenia oraz warunki procesu radiolizy, prowadzonej celem osadzenia klastrów metali szlachetnych na powierzchni TiO_2 , przedstawiono w Tab. 9. W przypadku próbek modyfikowanych dwoma metalami, zawieszinę TiO_2 poddawano promieniowaniu γ w obecności jonów dwóch metali (metoda symultaniczna) lub najpierw redukowano na powierzchni TiO_2 jeden metal, a następnie drugi (metoda sekwencyjna).

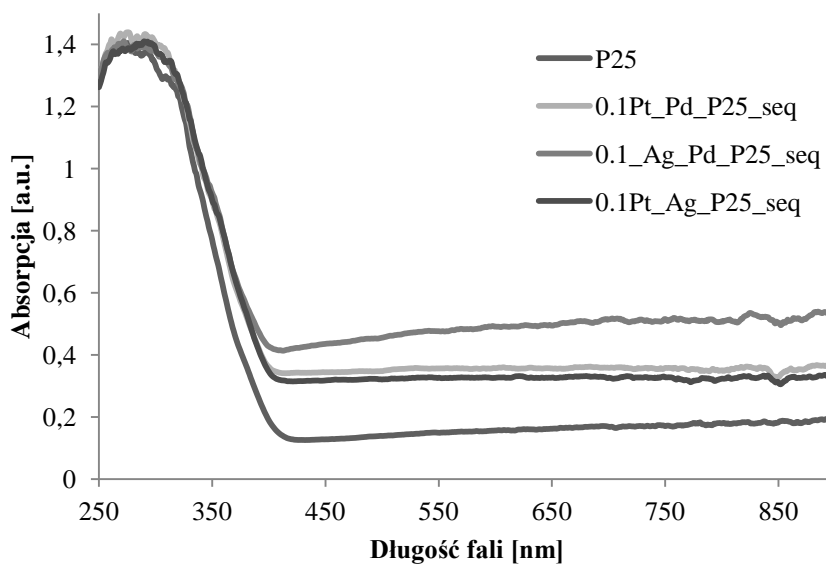
Tab. 9. Oznaczenia próbek oraz warunki preparatyki próbek TiO_2 modyfikowanych powierzchniowo klastrami metali szlachetnych metodą radiolizy.

L.p.	Nazwa fotokatalizatora	Prekursor metalu	Stężenie prekursora metalu (%mol.)	Czas radiolizy[godz.]
a	b	c	d	e
1.	0,1% Ag_P 25	$\text{AgOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,1	1,5
2.	0,1% Au_P 25	KAuCl_4	0,1	1,5
3.	0,1% Pt_P 25	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,1	1,5
4.	0,1% Pd_P 25	$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	0,1	1,5
5.	1% Pd_P 25	$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	1,0	10,0
Metoda wprowadzania metalu:		SEKWENCYJNA		
6.	0,1% Ag_0,1% Pd_P 25(seq)	$\text{AgOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	0,1 Ag; 0,1 Pd	0,66/2,5
7.	0,1% Pt_0,1% Ag_P 25(seq)	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{AgOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,1 Pt; 0,1 Ag	2,0/2,5
8.	0,1% Pt_0,1% Pd_P 25(seq)	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	0,1 Pt; 0,1 Pd	2,0/2,5
Metoda wprowadzania metalu:		SYMULTANICZNA		
9.	0,1% Ag_0,1% Pd_P 25(both)	$\text{AgOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	0,1 Ag; 0,1 Pd	5,0
10.	0,1% Pt_0,1% Ag_P 25(both)	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{AgOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,1 Pt; 0,1 Ag	5,0
11.	0,1% Pt_0,1% Pd_P 25(both)	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	0,1 Pt; 0,1 Pd	5,0

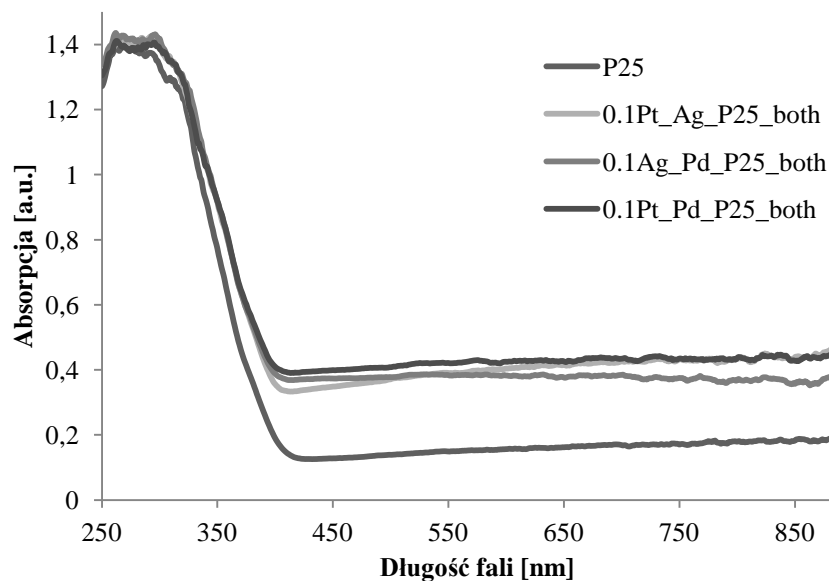
Na Rys. 17-19 przedstawiono widma absorpcji UV-Vis fotokatalizatorów otrzymanych metodą radiolizy. Wszystkie przebadane próbki charakteryzowały się wyższą absorpcją promieniowania od próbki referencyjnej (P 25- TiO_2). Najwyższą absorpcję z zakresu promieniowania widzialnego, spośród fotokatalizatorów modyfikowanych pojedynczym metalem, wykazywała próbka 0,1%Pd_P 25. Próbkę tą otrzymano poprzez ekspozycję zawiesiny TiO_2 , w roztworze zawierającym jony palladu, na promieniowanie γ . Próbkę modyfikowaną srebrem wykazywała wyższą absorpcję od P 25 jedynie w zakresie od 400 do 500 nm. Dodatek dwóch metali, niezależnie od metody syntezy, dla większości próbek nie spowodował znaczącego wzrostu absorpcji (w porównaniu do TiO_2 modyfikowanego jednym metalem). Wszystkie próbki za wyjątkiem 0,1% Ag_0,1% Pd_P 25(seq) wykazywały zbliżoną absorpcję do fotokatalizatora modyfikowanego 0,1% palladem.



Rys. 17. Widma wykonane metodą spektroskopii rozproszonego odbicia dla czystego TiO₂ oraz modyfikowanego pojedynczymi metalami z wykorzystaniem radiolizy

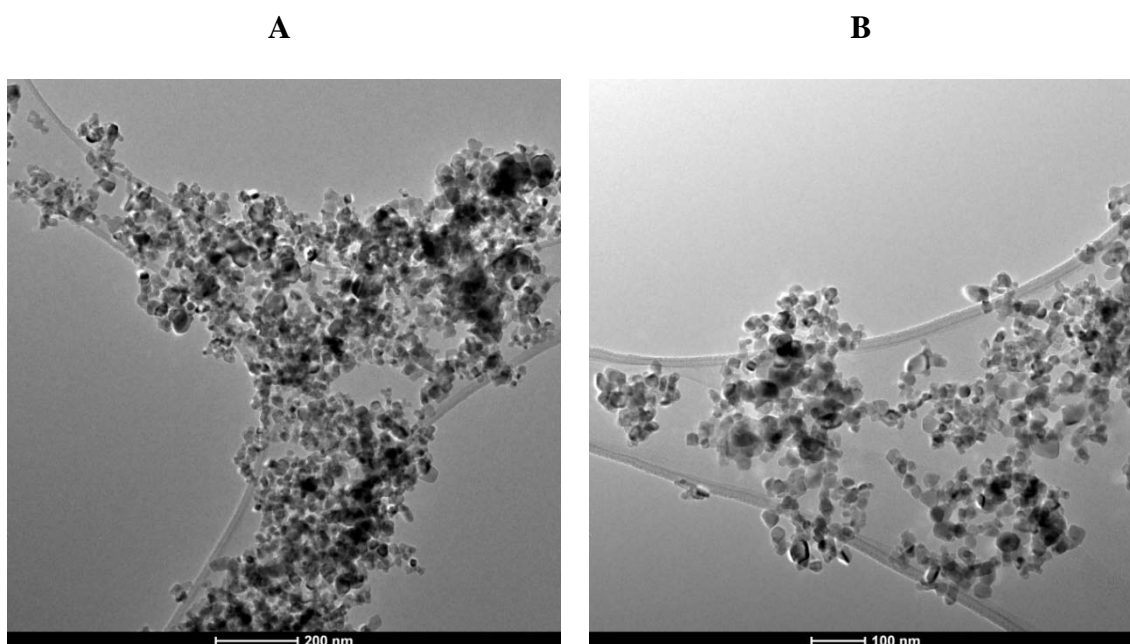


Rys. 18. Widma wykonane metodą spektroskopii rozproszonego odbicia dla czystego TiO₂ oraz modyfikowanego dwoma metalami w procesie radiolizy sekwencyjnej

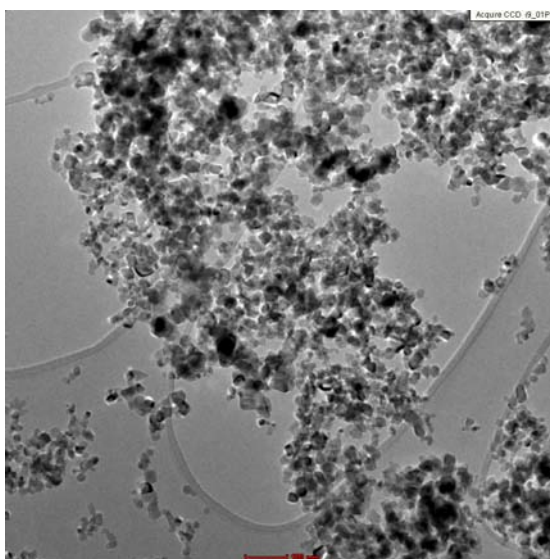


Rys. 19. Widma wykonane metodą spektroskopii rozproszonego odbicia dla czystego TiO_2 oraz modyfikowanego dwoma metalami w procesie radiolizy symultanicznej

Mikrostruktury wybranych próbek i ich morfologię badano z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM, wyposażonego w przystawkę EDS. Na Rys. 21 przedstawiono widok ogólny próbek w trybie jasnego pola BF STEM (z j ang. *Bright Field mode Scanning Transmission Electron Microscopy*), zawierających pojedyncze metale osadzone na powierzchni TiO_2 .



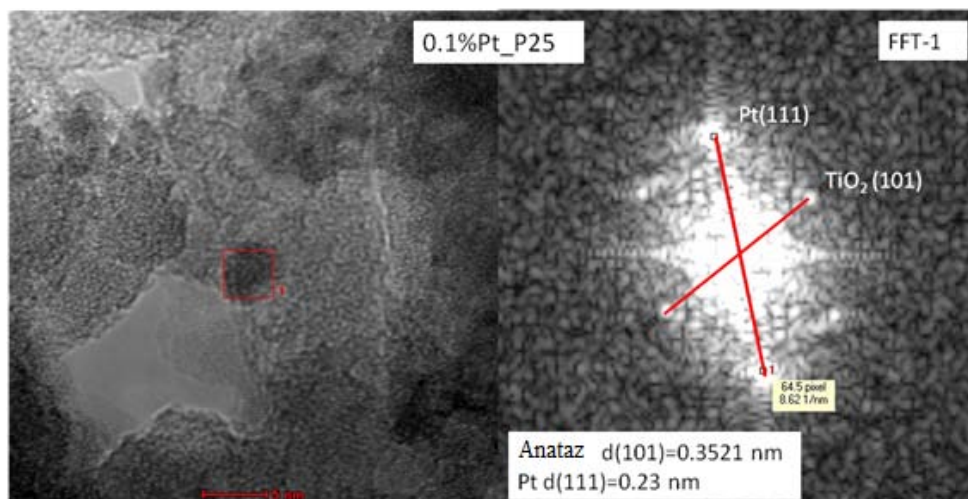
C



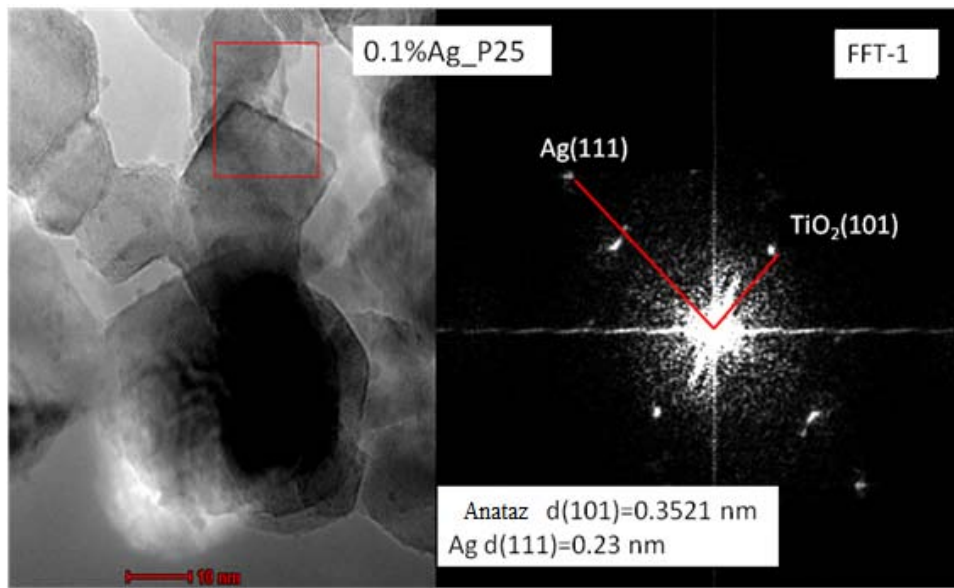
Rys. 20. Obrazy TEM nanocząstek w trybie BF STEM A- próbki 0,1Pt_P 25; B- 0,1Ag_P 25 oraz C- 0,1Pd_P 25

Zaobserwowano jednorodne pod względem wielkości cząstki, równomiernie rozmieszczone na powierzchni komercyjnego TiO_2 (P 25). Obserwacje prowadzone przy nieco większym powiększeniu (Rys. 21) pozwoliły na określenie średnicy otrzymanych nanocząstek. Dla próbek P 25 modyfikowanych srebrem, platyną i palladem otrzymano nanocząstki metalu o średniej wielkości równej 3,5 nm.

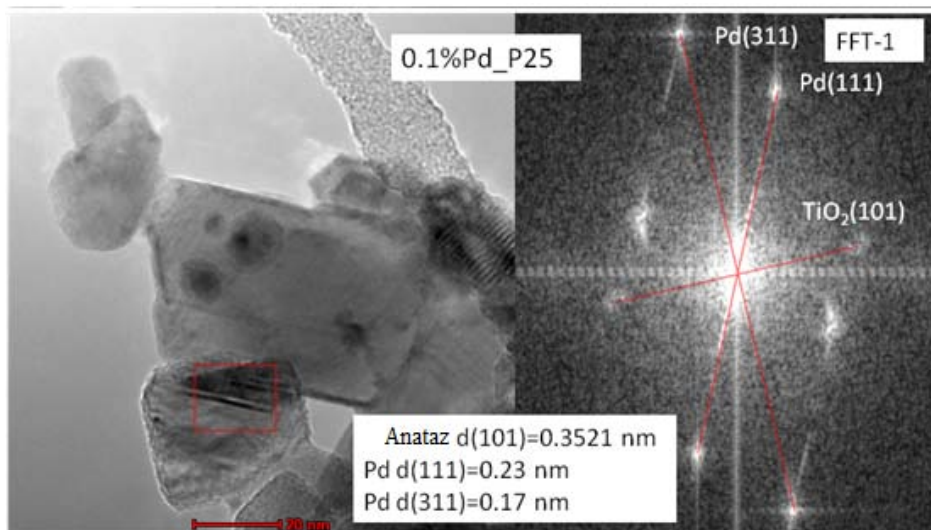
A



B



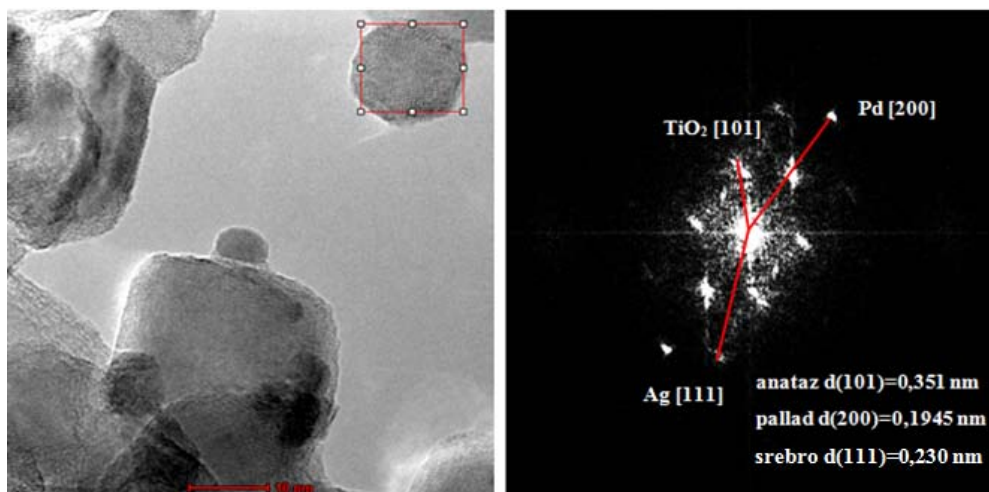
C



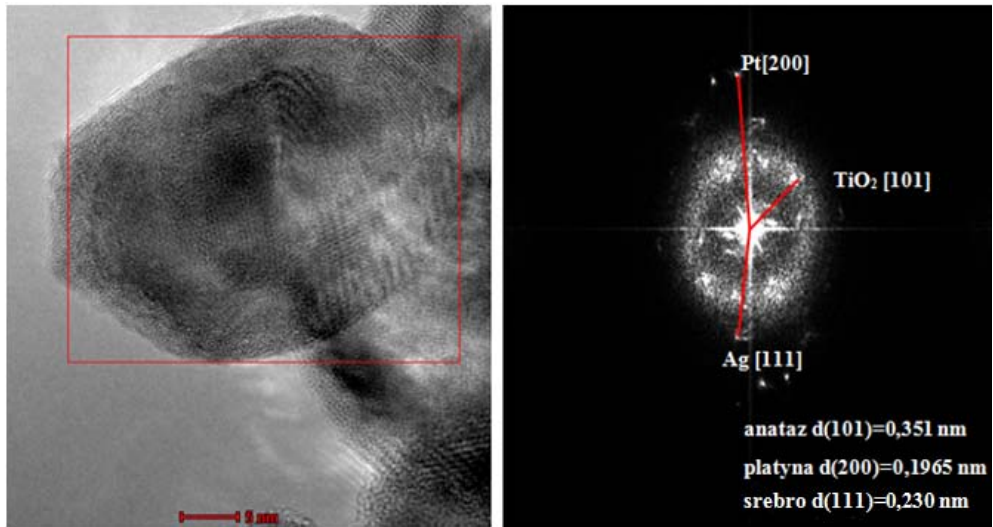
Rys. 21. Zdjęcia TEM dla TiO₂ modyfikowanego: A- platyną: 0,1Pt_P 25; B- srebrem: 0,1Ag_P 25 oraz C- palladem: 0,1Pd_P 25

Na Rys. 22 oraz Rys. 23 przedstawiono strukturę powierzchniową próbek nanokompozytów bimetalicznych. Na podstawie szybkiej transformacji Fouriera wyznaczono odległości międzypłaszczyznowe. Zidentyfikowano poszczególne płaszczyzny krystalograficzne dla TiO_2 , platyny i srebra oraz palladu. Na Rys. 22 A-C przedstawiono obrazy TEM dla kombinacji bimetalicznych, w których metale były wprowadzane do układu symultanicznie. Próbkę charakteryzowały się takim samym stężeniem metali, jedyną lecz dość istotną różnicę stanowił rodzaj użytego metalu w układzie bimetalicznym. Zaobserwowano, że nanocząstki typu Ag/Pt, Ag/Pd oraz Pt/Pd wykazywały strukturę stopową. Metale były dobrze wymieszane w swoim składzie. Wielkość nanocząstek bimetalicznych wynosiła 15, 25 oraz 30 nm, odpowiednio dla próbek 0,1%Ag-0,1Pd_P 25(both); 0,1%Pt_0,1%Pd_P 25(both) oraz 0,1%Pt_0,1%Ag_P 25(both). Zaobserwowano, że rodzaj użytych kombinacji bimetalicznych miał istotny wpływ na rozmiar otrzymanych cząstek oraz aktywność fotokatalityczną próbek. Na Rys. 23A-D przedstawiono obrazy TEM dla próbek bimetalicznych, w których metal wprowadzano do układu sekwencyjnie. Na Rys. 23 A i B można wyraźnie zauważyć metaliczną warstwę srebra otaczającą rdzeń zawierający pallad, co jest charakterystyczne dla tzw. struktury typu rdzeń-otoczka. Również w tym przypadku zaobserwowano, iż dla zmniejszającej się średniej wielkości cząstek aktywność fotokatalityczna wzrastała. Wielkość nanocząstek bimetalicznych, w których metale były wprowadzane w procesie dwustopniowej radiolizy wynosiła 20, 11 oraz 4 nm, odpowiednio dla próbek 0,1%Ag-0,1Pd_P 25(seq); 0,1%Pt_0,1%Ag_P 25(seq) oraz 0,1%Pt_0,1%Pd_P 25(seq).

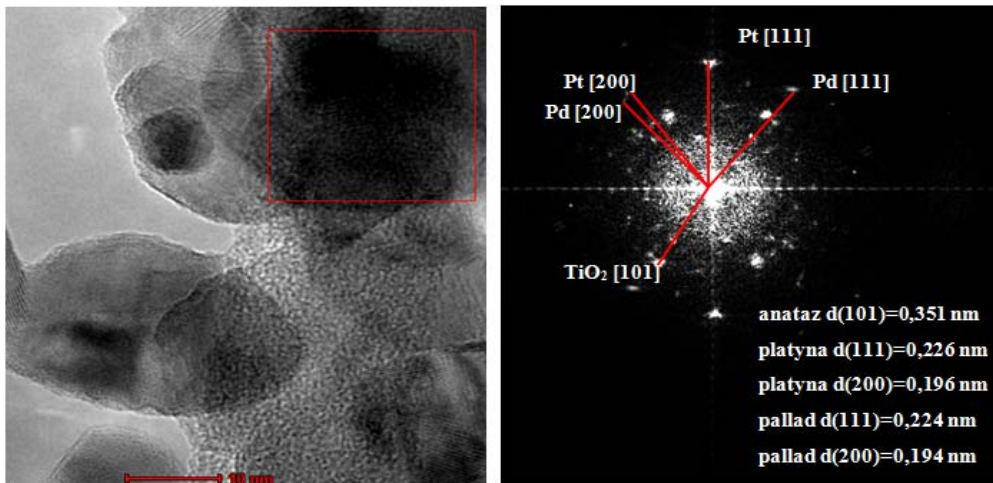
A



B

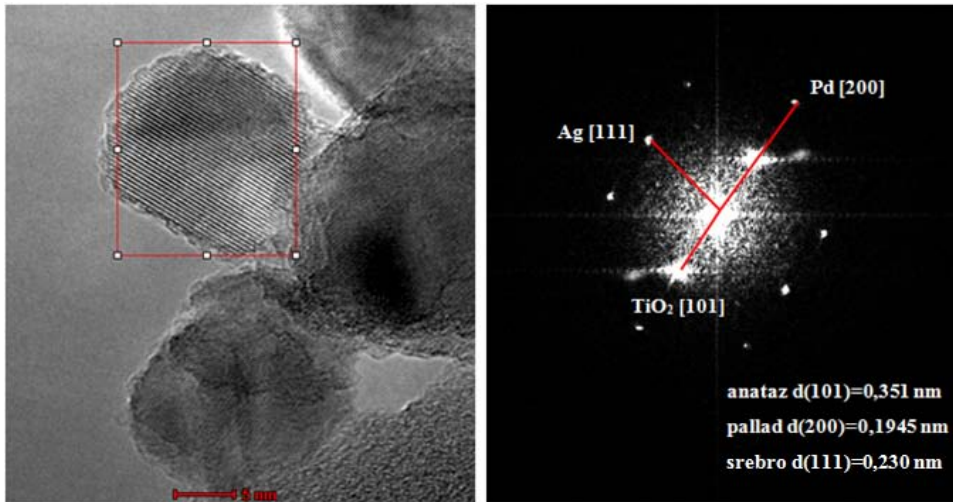


C

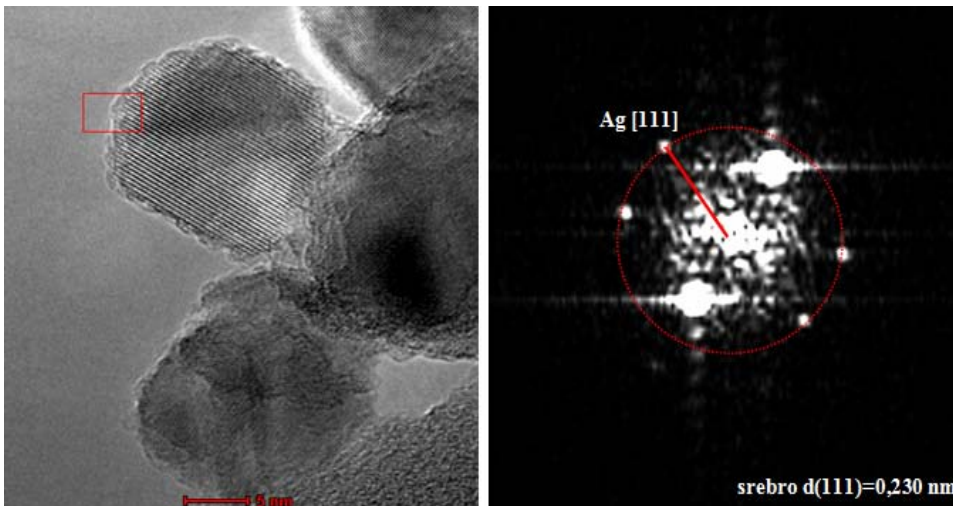


Rys. 22. Obrazy TEM i analiza FFT dla próbek A- 0,1%Ag_0,1%Pd_P 25(both); B- 0,1%Pt_0,1%Ag_P 25(both) oraz C- 0,1%Pt_0,1%Pd_P 25(both)

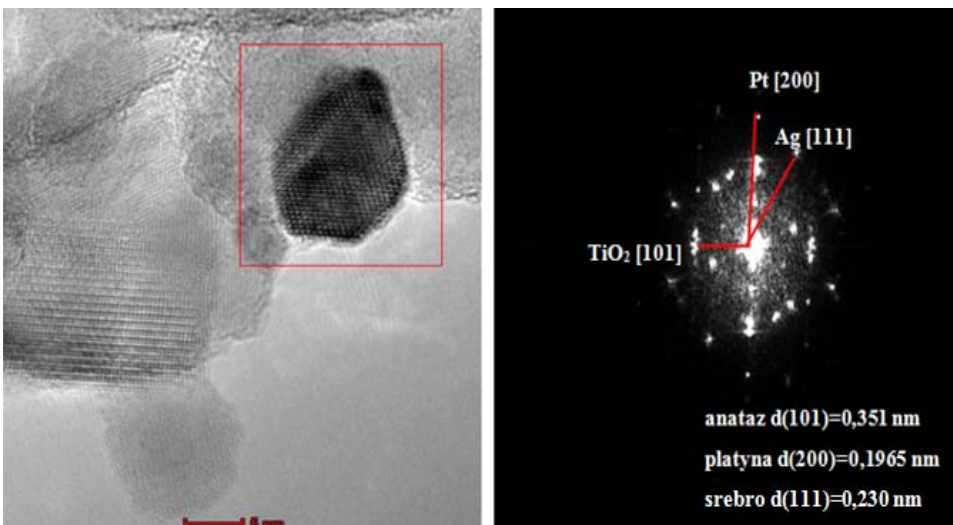
A



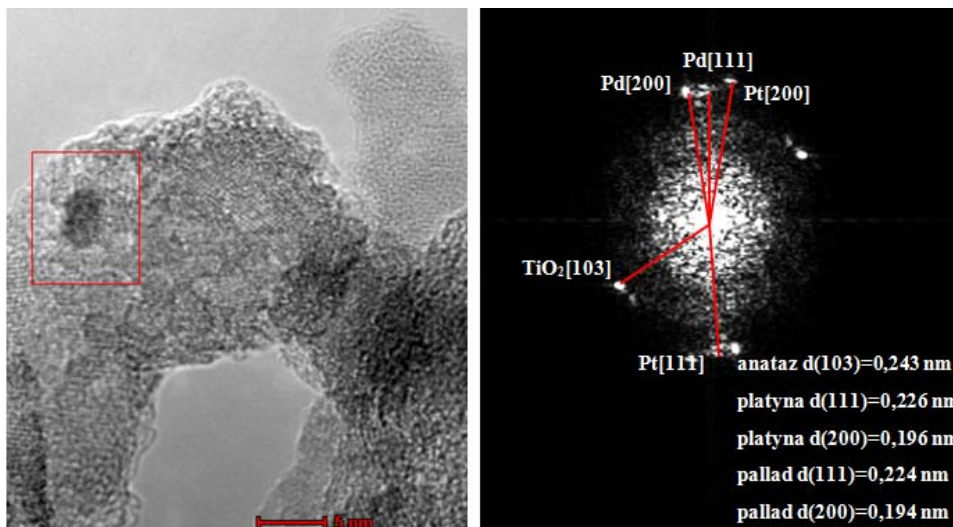
B



C

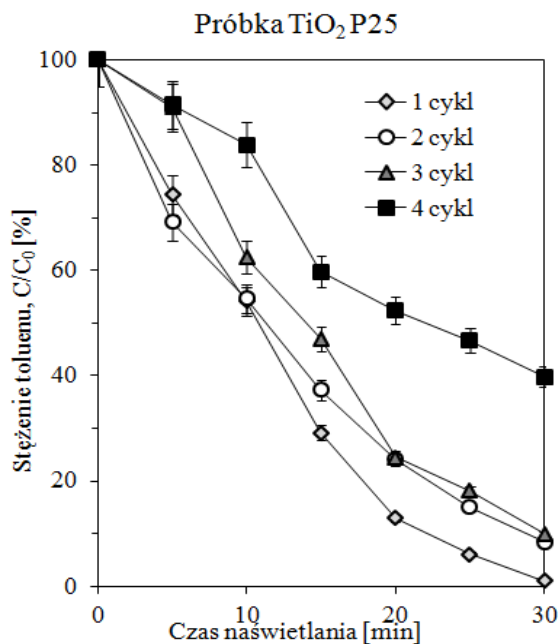


D



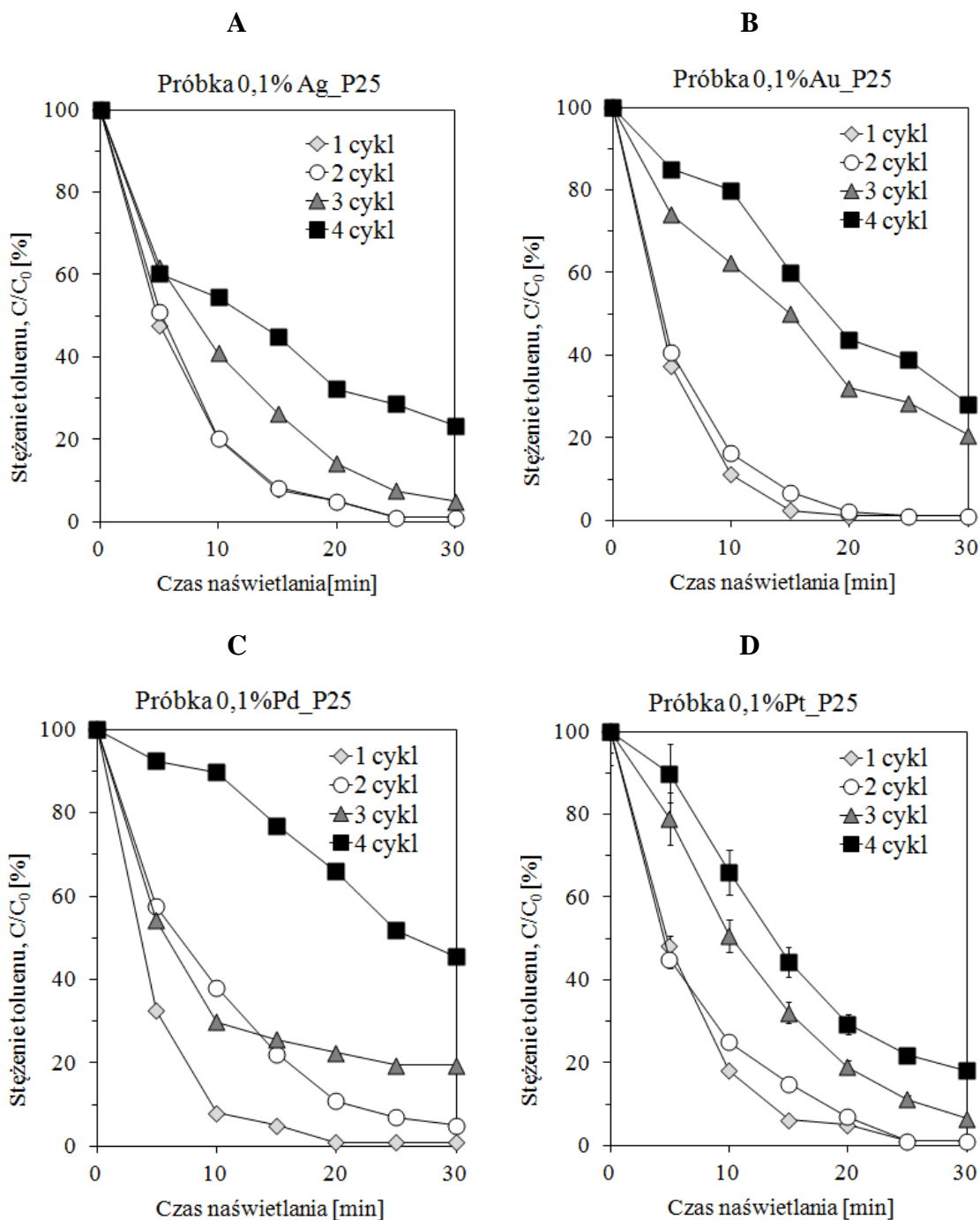
Rys. 23. Obrazy TEM i analiza FFT dla próbek A i B- 0,1%Ag_0,1%Pd_P 25(seq); C- 0,1%Pt_0,1%Ag_P 25(seq) oraz D- 0,1%Pt_0,1%Pd_P 25(seq)

Poniżej na wykresach przedstawiono zależność wydajności fotodegradacji toluenu od czasu naświetlania dla otrzymanych próbek fotokatalizatorów przygotowanych metodą radiolizy. Zbadano wpływ rodzaju i ilości prekursora metalu na początkową aktywność fotokatalityczną nanocząstek TiO₂ oraz ich stabilność w czterech kolejnych cyklach pomiarowych w warunkach naświetlania światłem UV-Vis, pochodzącym z diod LED. Fotokatalizatorem stosowanym jako materiał odniesienia był P 25 (Rys. 24)



Rys. 24. Zależność wydajności fotodegradacji toluenu od czasu naświetlania dla P 25. Źródło światła: diody LED 375 nm- 5 szt. oraz 415 nm- 20 szt., stężenie początkowe toluenu 200 ppm

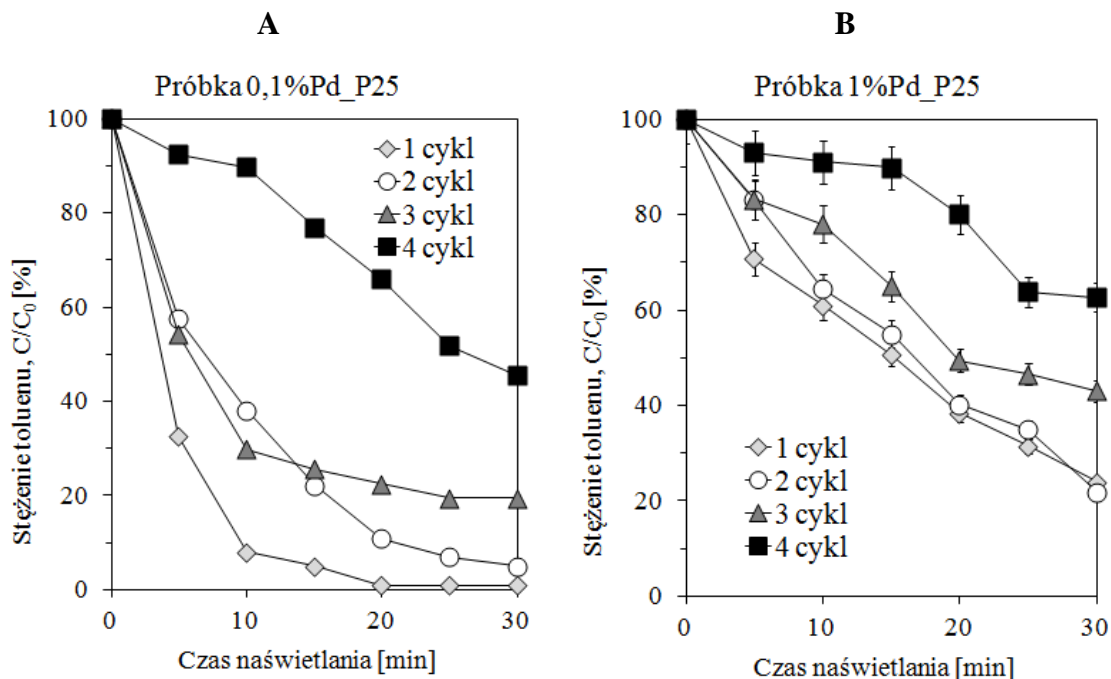
Wyniki aktywności w reakcji degradacji toluenu fotokatalizatorów modyfikowanych jednym metalem przedstawiono na Rys. 25. Zawartość metalu we wszystkich próbkach wynosiło 0,1% (m/m). Spośród czterech metali najwyższą aktywność w pierwszym cyklu wykazywały pallad i złoto, dla których odnotowano 90% spadek stężenia toluenu już po 10 minutach prowadzenia procesu. W przypadku próbek modyfikowanych nanocząstkami złota i platyny, mniej aktywnych w pierwszym cyklu, zaobserwowano wyższą stabilność w kolejnych cyklach. Odnosząc przedstawione poniżej wyniki do wydajności reakcji z zastosowaniem P 25 wszystkie fotokatalizatory modyfikowane metalami wykazywały wyższą aktywność w pierwszych dwóch cyklach reakcji.



Rys. 25. Zależność wydajności fotodegradacji toluenu od czasu naświetlania dla: A- P 25 z 0,1% Ag, B- P 25 z 0,1% Au, C- P 25 z 0,1% Pd oraz D- P 25 z 0,1% Pt. Źródło światła: diody LED 375 nm- 5 szt. oraz 415 nm- 20 szt., stężenie początkowe toluenu 200 ppm

W celu określania wpływu ilości nanocząstek metali, osadzonych metodą radiolizy, na aktywność fotokatalityczną w 4 cyklach reakcji degradacji toluenu w fazie gazowej, proces przeprowadzono z wykorzystaniem TiO_2 modyfikowanego palladem w ilości 0,1% i 1% (Rys. 26). Podczas przeprowadzonych doświadczeń zaobserwowano

wyraźny spadek aktywności fotokatalizatora wraz ze wzrostem ilości metalu na powierzchni TiO_2 .



Rys. 26. Zależność wydajności fotodegradacji toluenu od czasu naświetlania dla: A- P 25 z 0,1% Pd oraz B- P 25 z 1% Pd

Kolejny etap badań obejmował sprawdzenie aktywności fotokatalizatorów, w których do modyfikacji P 25 użyto dwóch metali. W przypadku przedstawionym na Rys. 27 proces radiolizy prowadzono dwuetapowo, osadzając na powierzchni najpierw metal I a następnie metal II. Na Rys. 28 przedstawiono wyniki eksperymentów, w których oba metale dodawane były do roztworu jednocześnie i proces redukcji jonów obydwu metali promieniowaniem γ prowadzony był symultanicznie. W obu przypadkach stosowane były te same metale oraz takie samo stężenie ich prekursorów podczas depozycji metodą radiolizy.

Mimo wielu podobieństw wyniki wskazują, że sposób i kolejność dodawania metalu ma istotny wpływ na aktywność fotokatalizatora w modelowej reakcji degradacji VOCs. W przypadku metali osadzanych dwuetapowo najwyższą aktywnością charakteryzował się fotokatalizator, zawierający platynę i pallad (Rys. 27). Wykazywał on wysoką aktywność w pierwszym cyklu (po 10 minutach ponad 90% degradacja toluenu), a każde kolejne doświadczenie zaledwie nieznacznie obniżało jego zdolności do rozkładu toluenu.

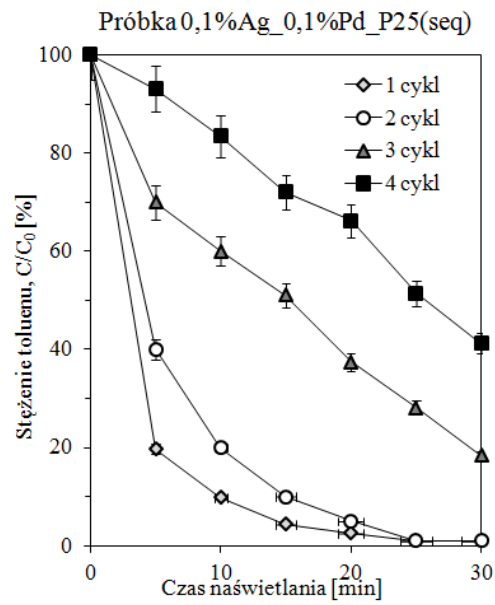
Spośród fotokatalizatorów bimetalicznych syntezowanych jednoetapowo, najwyższą aktywność wykazywał ten modyfikowany nanocząstkami srebra i palladu (Rys. 28). W tym przypadku szybkość usuwania toluenu w pierwszym doświadczeniu nie była zbyt wysoka i wynosiła po 10 minutach naświetlania około 40% (po 30 minutach 99%). Natomiast w każdym kolejnym doświadczeniu aktywność omawianego fotokatalizatora pozostawała na tym samym poziomie, by po 30 minutach prowadzenia procesu doprowadzić do całkowitego usunięcia toluenu.

Odnosząc otrzymane wyniki do aktywności zarejestrowanych dla czystego P 25 nie wszystkie wytworzone fotokatalizatory wykazywały lepsze właściwości od komercyjnie dostępnego fotokatalizatora. Niższą aktywność odnotowano między innymi dla fotokatalizatorów: 1%Pd, 0,1%Pt_0,1Ag(both) oraz 0,1%Ag_0,1% Pd(seq). W przypadku próbek bimetalicznych wprowadzanych do układu sekwencyjnie zaobserwowano, że na efektywność degradacji toluenu wpływała średnia wielkość otrzymanych cząstek. Mianowicie, wraz ze wzrostem średniej wielkości cząstek zaobserwowano spadek efektywności degradacji toluenu. I tak, najwyższą aktywnością fotokatalityczną charakteryzowała się próbka 0,1%Pt_0,1%Pd_P 25(seq) o średniej wielkości 4 nm. Podobną zależność zaobserwowali Zielińska i in. [121]. Autorzy wykazali, że najwyższą aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym wykazywała próbka TiO₂ modyfikowana cząstkami bimetalicznymi typu Pt/Pd o średniej wielkości 5-9 nm. Natomiast w przypadku próbek zawierających cząstki o wielkości od 8 do 15 nm stwierdzono spadek efektywności degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego [120]. W przypadku próbek TiO₂ modyfikowanego dwoma metalami, które wprowadzano sekwencyjnie, zaobserwowano również wyraźną zależność pomiędzy strukturą nanocząstek bimetalicznych, a aktywnością fotokatalityczną. Przeprowadzone badania wykazały, że cząstki bimetaliczne o strukturze rdzeń(Pd)-otoczka(Ag) wykazywały relatywnie mniejszy stopień degradacji toluenu, w czterech cyklach pomiarowych, w porównaniu do struktur stopowych dla układów typu: Pt/Ag oraz Pt/Pd [121].

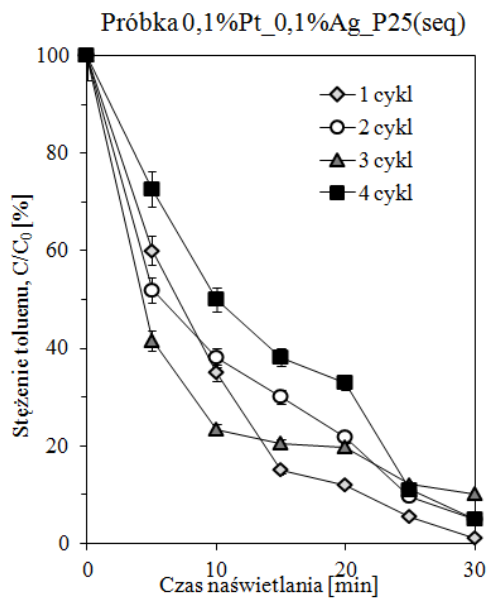
Na podstawie przeglądu literatury oraz wstępnych badań własnych przewiduje się, że nanocząstki metaliczne o strukturze typu stopy oraz rdzeń-otoczka będą powodować odmienne właściwości fotokatalityczne próbek, między innymi z uwagi na odmienny mechanizm transportu elektronów. Zielińska i in. [120] podjęli próbę wyjaśnienia mechanizmu degradacji fenolu w świetle widzialnym dla nanocząstek

o strukturze stopowej. Przedstawiono hipotezę, że na skutek istnienia powierzchniowego plazmonu (LSPR) elektrony są przenoszone bezpośrednio ze wzbudzonej cząstki metalu do pasma przewodnictwa TiO_2 , a następnie do cząsteczki tlenu zaadsorbowanego na powierzchni TiO_2 . Natomiast dla nanocząstek o strukturze rdzeń-otoczka mechanizm degradacji związków organicznych pod wpływem światła widzialnego został wyjaśniony przez Kowalską i in. [126]. Według autorów w pierwszym etapie fotony ($h\nu$) są absorbowane przez otoczkę, a następnie elektrony są przenoszone do rdzenia cząstki. Transfer elektronów do pasma przewodnictwa TiO_2 jest wstrzymany, ponieważ elektrony przechodząc z jednego metalu „toną” w drugim i odwrotnie. Z analizy przedstawionych powyżej mechanizmów wynika, iż nanocząstki o strukturze stopowej wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym, w porównaniu do cząstek o strukturze rdzeń-otoczka.

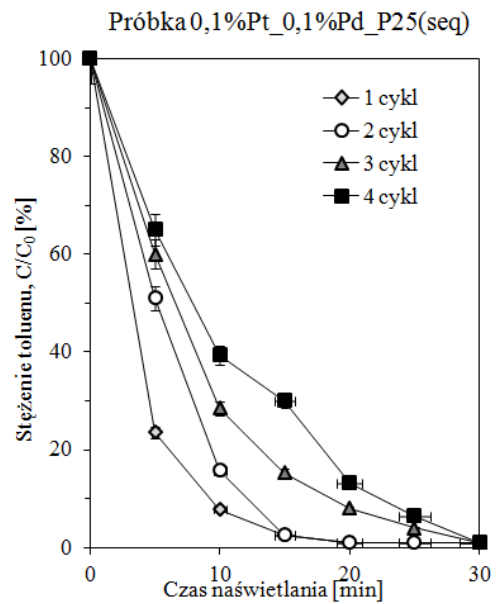
A



B

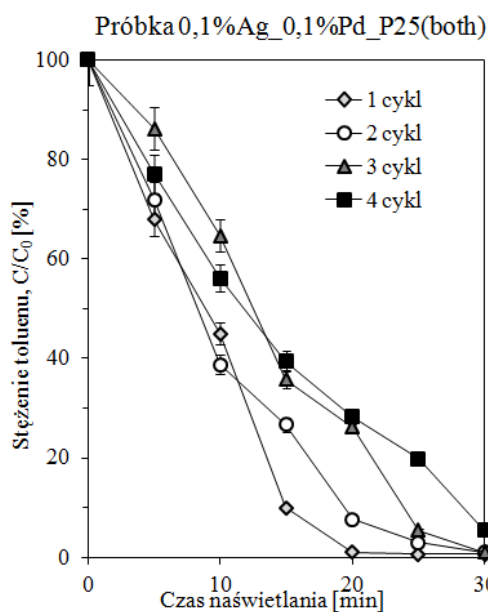


C

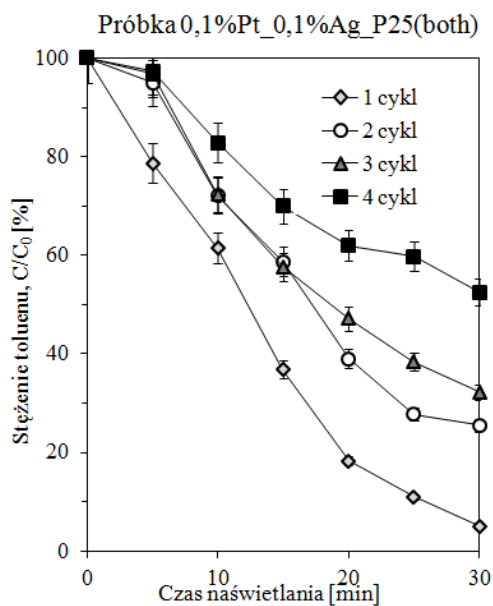


Rys. 27. Zależność wydajności fotodegradacji toluenu od czasu naświetlania dla: A- P 25 z 0,1% Ag i 0,1% Pd; B- P 25 z 0,1% Pt i 0,1% Ag; C- P 25 z 0,1% Pt i 0,1% Pd

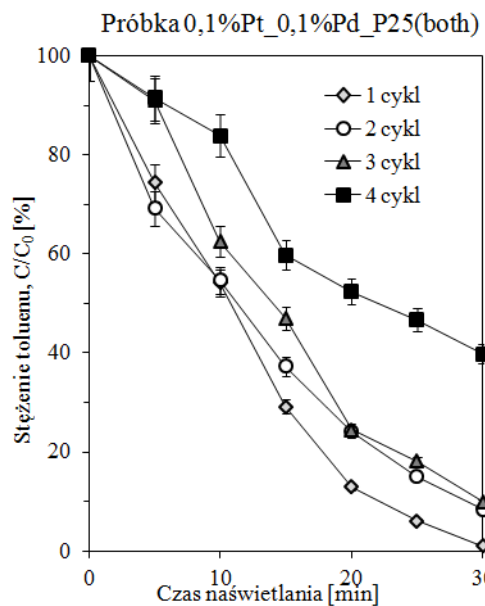
A



B



C



Rys. 28. Zależność wydajności fotodegradacji toluenu od czasu naświetlania dla: A- P 25 z 0,1% Ag i 0,1% Pd, B- P 25 z 0,1% Pt i 0,1 Ag, C- P 25 z 0,1% Pt i 0,1% Pd

6.1.3. Podsumowanie

Modelowy proces degradacji toluenu został zastosowany do zbadania aktywności fotokatalitycznej nanostruktur otrzymanych metodami fotodepozycji oraz radiolizy. Jako materiał odniesienia zastosowano fotokatalizator P 25 firmy Evonik. Proces prowadzono w czterech kolejnych cyklach, każdy trwający 30 minut. Początkowe stężenie toluenu wynosiło 200 ppm.

Dla wszystkich zsyntezowanych próbek oraz P 25 wydajność fotokatalityczna malała w kolejnych cyklach pomiarowych, co sugeruje, iż centra aktywne TiO_2 mogły zostać zablokowane przez produkty rozkładu toluenu.

Stwierdzono, że aktywność fotokatalizatorów ściśle zależy od stężenia prekursora, jak i jego rodzaju. Często większa ilość użytego podczas syntezy prekursora metalu skutkowało niższą aktywnością otrzymanych fotokatalizatorów. I tak właśnie w przypadku próbek TiO_2 modyfikowanego nanocząstkami srebra, platyny i złota, otrzymanych metodą fotodepozycji, oraz palladu, otrzymanych metodą radiolizy, zastosowanie 1% metalu zamiast 0,1% powodowało spadek ich aktywności.

Zaobserwowano, że właściwości fotokatalityczne zależą również od wielkości nanocząstek metalu szlachetnego osadzonego na powierzchni TiO_2 . Najwyższą aktywność fotokatalityczną otrzymano dla próbki TiO_2 , modyfikowanego nanocząstkami Pt/Pd o rozmiarze ok. 4 nm. Natomiast TiO_2 modyfikowany nanocząstkami Pt/Pd o rozmiarze ponad 5 razy większym (25 nm), wykazywał znacznie niższą aktywność fotokatalityczną. Wykazano, że szybkość degradacji toluenu jest znacznie większa dla układów bimetalicznych, w których metal wprowadzono sekwencyjnie. Ponadto zaobserwowano wyraźny związek pomiędzy aktywnością fotokatalityczną, a strukturą otrzymanych nanocząstek bimetalicznych. Próbką zawierająca cząstki o strukturze rdzeń(Ag)-otoczka(Pd) wykazywała względnie niższy stopień degradacji toluenu w czterech cyklach pomiarowych. Natomiast fotokatalizatory zawierające cząstki bimetaliczne o strukturze stopowej Pt/Pd oraz Ag/Pt charakteryzowały się wyższą aktywnością fotokatalityczną.

Niezmiernie istotna dla aktywności fotokatalizatorów okazała się metoda ich syntezy. Inna metoda redukcji metali przekładała się na zmianę aktywności próbek z tą samą ilością domieszki metalu. Ogólnie rzecz biorąc, fotokatalizatory otrzymane metodą fotodepozycji wykazywały wyższą aktywność w omawianym

procesie. I tak spośród fotokatalizatorów modyfikowanych pojedynczym metalem oraz otrzymanych metodą fotodepozycji, najwyższą aktywność wykazywały 0,1% i 1% Au; 0,1% Pt oraz 1% Pd; a spośród modyfikowanych metodą radiolizy 0,1% Pd.

Badania wykazały, iż spośród fotokatalizatorów bimetalicznych jedynie fotokatalizator otrzymany w procesie dwustopniowej radiolizy, zawierający pallad i platynę o stężeniach 0,1%, charakteryzował się zarówno wysoką szybkością degradacji toluenu jak i dużą stabilnością w kolejnych cyklach.

W odniesieniu do P 25 większość z otrzymanych nanostruktur wykazywała wyższą aktywność.

6.2. Proces fotokonwersji CO₂

Reakcję konwersji CO₂ prowadzono w fazie gazowej w obecności światła z zakresu UV-Vis, pochodzącego z lampy ksenonowej o mocy 1000 W. Początkowy etap badań obejmował ustalenie wpływu:

- rodzaju fotokatalizatora (czysty TiO₂ oraz modyfikowany metalami szlachetnymi),
- ilości metalu,
- metody przygotowania fotokatalizatora,
- temperatury kalcynacji,
- oraz czasu prowadzenia procesu

na wydajność fotokonwersji CO₂ do węglowodorów w atmosferze CO₂ + H₂O (dane zawarte w Tab. 10).

Wszystkie przygotowane próbki TiO₂ domieszkowane nanocząstkami metali szlachetnych, wykazywały wyższą fotoaktywność, niż komercyjnie dostępny TiO₂ (P 25), który wykorzystano w badaniach jako fotokatalizator odniesienia powszechnie stosowany w fotokatalizie heterogenicznej. Głównym produktem fotokonwersji CO₂ był metan. Ponadto w wyniku prowadzonego procesu otrzymano również niewielką ilość etylenu, etanu i metanolu.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, iż do tworzenia metanu dochodzi również w atmosferze gazu inertnego. Fotokatalizatory badane w tej sekcji otrzymane zostały metodą mikroemulsyjną oraz zol-żel. W przypadku próbki 0,25% Pd-TiO₂ ilość metanu utworzonego w atmosferze CO₂+H₂O była niższa, niż ta otrzymana dla mieszaniny N₂+H₂O i wynosiła odpowiednio 356 oraz 466 ppm·g⁻¹. Najniższe ilości metanu otrzymano w obecności komercyjnego P 25, zarówno w atmosferze CO₂+H₂O jak i N₂+H₂O, które wynosiły odpowiednio 57 oraz 37 ppm·g⁻¹. Najwyższe zaś ilości metanu powstały podczas procesu prowadzonego w atmosferze CO₂+H₂O i N₂+H₂O w obecności próbki 0,5% Ag-TiO₂, otrzymanej metodą zol-żel oraz kalcynowanej przez dwie godziny, które wyniosły odpowiednio 1580 oraz 879 ppm·g⁻¹. W konsekwencji, to właśnie tę próbkę wybrano do zbadania wpływu czasu i temperatury prowadzenia kalcynacji na proces fotokonwersji. Próbkę fotokatalizatora 0,5% Ag-TiO₂ kalcynowano przez różne okresy czasu i w różnej temperaturze w celu usunięcia zanieczyszczeń z jej powierzchni, z których mogłyby powstać metan [131].

Tab. 10. Wydajność fotokonwersji w obecności różnych fotokatalizatorów po 1-godzinnym naświetlaniu światłem UV-Vis w atmosferze CO₂+H₂O oraz N₂+H₂O.

L.p.	Atmosfera procesu	Rodzaj fotokatalizatora	Temperatura i czas kalcynacji	Metoda przygotowania próbki	Stężenie metanu po 1-godz. naświetlaniu światłem UV-Vis	
					[ppm]	[ppm·g ⁻¹]
a	b	c	d	e	f	g
1.	CO ₂ + H ₂ O	P 25	-	-	2,6	57
2.	N ₂ + H ₂ O				1,3	37
3.	CO ₂ + H ₂ O	0,25% Au-TiO ₂	400°C 3 godz.	mikroemulsyjna	13	230
4.	N ₂ + H ₂ O				19	163
5.	CO ₂ + H ₂ O	0,25% Pd-TiO ₂	400°C 3 godz.	mikroemulsyjna	36	356
6.	N ₂ + H ₂ O				48	466
7.	CO ₂ + H ₂ O	0,25% Au_0,25% Pd-TiO ₂	400°C 3 godz.	mikroemulsyjna	65	486
8.	N ₂ + H ₂ O				18	140
9.	CO ₂ + H ₂ O	0,5% Ag-TiO ₂	400°C 2 godz.	zol-żel	57	1580
10.	N ₂ + H ₂ O				34	879

Jak oczekiwano, najwyższą wydajność fotoredukcyjną odnotowano dla procesu prowadzonego w obecności fotokatalizatora niepoddanego kalcynacji w atmosferze CO₂ + H₂O, dla którego po 1-godzinnym naświetlaniu otrzymano metan w ilości 13328 ppm·g⁻¹ (szczegółowe dane zamieszczono w Tab. 11.).

Tab. 11. Wydajność fotokonwersji w obecności 0,5% Ag-TiO₂ kalcynowanego przez zmienny okres czasu oraz w różnych temperaturach po 1-godzinnym naświetlaniu światłem UV-Vis w atmosferze CO₂+H₂O and N₂+H₂O.

L.p.	Atmosfera procesu	Rodzaj fotokatalizatora	Temperatura i czas kalcynacji	Metoda przygotowania próbki	Stężenie metanu po 1-godz. naświetlaniu światłem UV-Vis	
					[ppm]	[ppm·g ⁻¹]
a	b	c	d	e	f	g
1.	CO ₂ + H ₂ O	0,5% Ag-TiO ₂	Bez kalcynacji	zol-żel	591	13328
2.	N ₂ + H ₂ O				30	790
3.	CO ₂ + H ₂ O		400°C 2 godz.		57	1580
4.	N ₂ + H ₂ O				34	879
5.	CO ₂ + H ₂ O		400°C 10 godz.		16	420
6.	N ₂ + H ₂ O				37	1155
7.	CO ₂ + H ₂ O		500°C 10 godz.		14	159
8.	N ₂ + H ₂ O				10	241

9.	CO ₂ + H ₂ O		700°C 10 godz.		15	184
10.	N ₂ + H ₂ O				7	56

Wraz ze wrastającą temperaturą oraz wydłużającym się czasem kalcynacji zaobserwowano spadek wydajności procesu fotokonwersji w atmosferze CO₂+H₂O, z ilością powstałego metanu równą 1580 oraz 184 ppm·g⁻¹ odpowiednio dla próbek 400°C_2godz oraz 700°C_10godz. Najniższą ilość metanu (56 ppm·g⁻¹) odnotowano dla próbki kalcynowanej w 700°C w atmosferze N₂+H₂O.

W przypadku próbki kalcynowanej w 500°C ilość metanu powstała w atmosferze CO₂+H₂O była niższa, niż ta odnotowana dla procesu prowadzonego w atmosferze N₂+H₂O i wynosiła odpowiednio 420 oraz 1155 ppm·g⁻¹. Dla próbki 0,5% Ag-TiO₂ kalcynowanej w 400°C przez 10 godzin zaobserwowano, iż ilość powstałego w atmosferze CO₂+H₂O metanu była niższa, niż ta otrzymana dla atmosfery N₂+H₂O i wynosiła odpowiednio 420 oraz 1155 ppm·g⁻¹. Wyniki te wskazują, iż przedłużony proces kalcynacji w wysokiej temperaturze nie jest wystarczający, aby usunąć wszystkie związki węgla z powierzchni TiO₂.

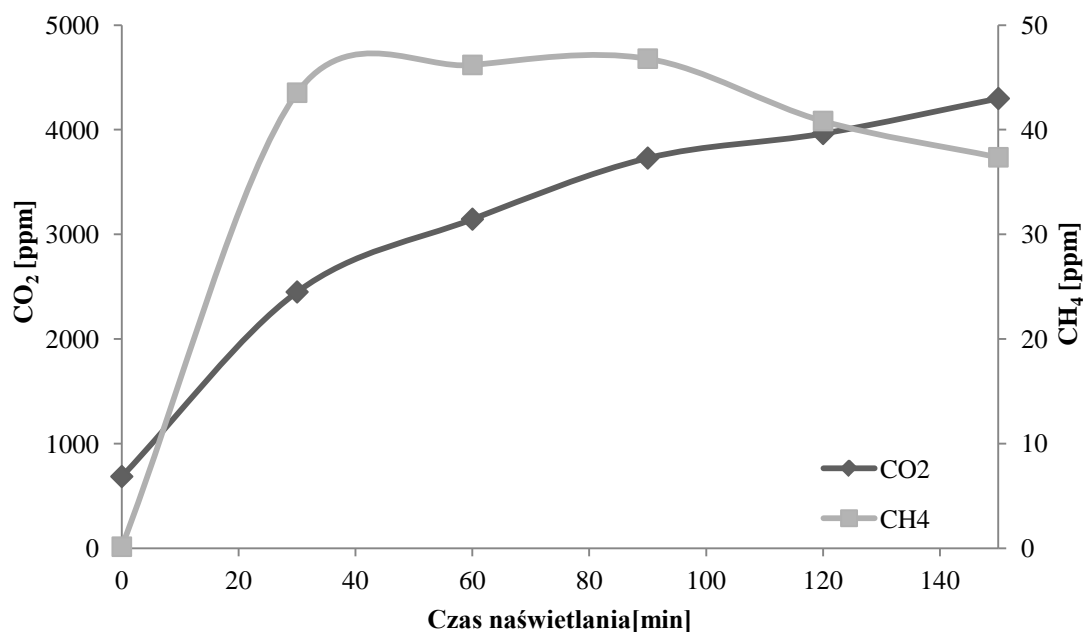
6.2.1. Badania mechanizmu powstawania metanu w obecności próbki 0,5% Ag-TiO₂

W celu potwierdzenia powstawania metanu z zanieczyszczeń zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora, przeprowadzono proces fotokonwersji w obecności próbki 0,5% Ag-TiO₂ oraz CO₂ znakowanego izotopem węgla ¹³C. W wyniku analizy próbki gazu, powstałego w reakcji fotokatalitycznej prowadzonej w atmosferze ¹³CO₂, spodziewano się uzyskać pik m/e=17, świadczący o obecności ¹³CH₄. Jednakże, w toku badań nie zanotowano sygnału m/e = 17, zaobserwowano jedynie pik m/e = 16, odpowiadający metanowi ¹²CH₄ (Rys. 29). Oznacza to, iż otrzymany metan nie powstał w wyniku konwersji ¹³CO₂ lecz ze związków zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora. Współczynnik sygnału do szumów dla masy 16 amu wynosił 61,47.



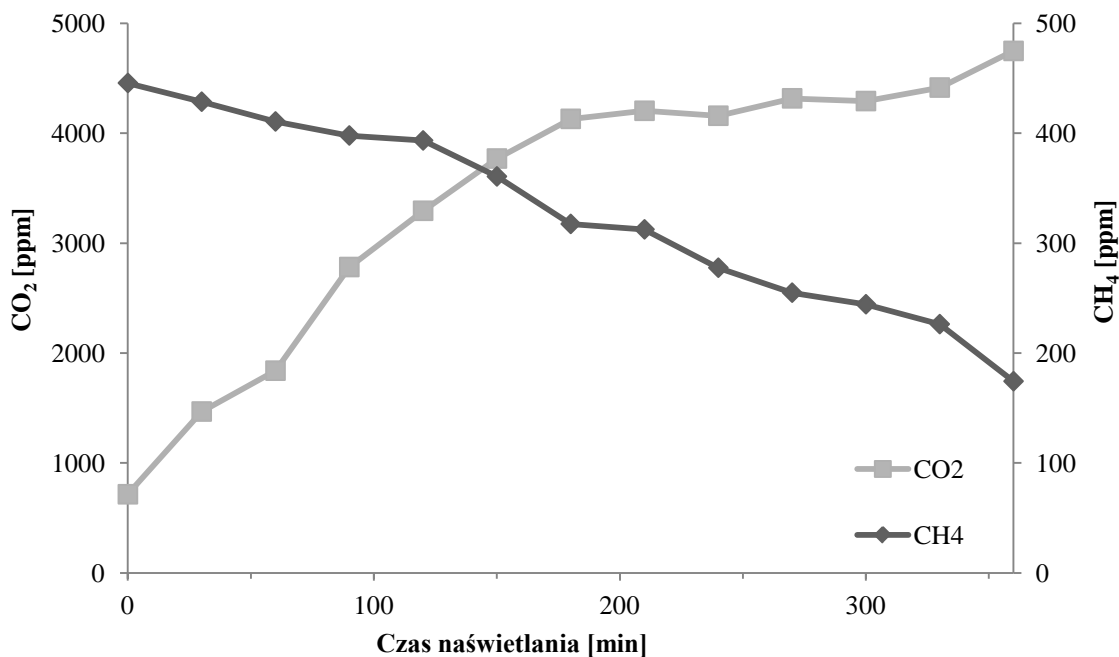
Rys. 29. Chromatogram próbki gazowej po procesie fotokonwersji (w trybie SIM dla 16 i 17 amu)

W dalszych badaniach mechanizmu procesu fotokonwersji przeprowadzono eksperyment, w którym monitorowano zawartość nie tylko metanu, ale również CO_2 . W związku z tym, że pomiar chromatograficzny obarczony jest niepewnością około 5%, stężenie CO_2 w fazie gazowej powinno być zdecydowanie niższe niż 99%, z drugiej jednak strony, korzystne było zastosowanie stężenia wyższego od atmosferycznego. Przygotowano zatem mieszaninę wzorcową o stężeniu CO_2 600 ppm. Eksperyment przeprowadzono z zastosowaniem fotokatalizatora o najwyższej aktywności tj. 0,5% Ag-TiO₂ (Rys. 30). Spadek stężenia CO_2 podczas powstawania CH_4 powinien świadczyć o tym, iż metan powstaje z ditlenku węgla.



Rys. 30. Stężenie CO_2 i CH_4 po naświetlaniu lampą ksenonową w obecności 0,5% Ag-TiO₂ w atmosferze 600 ppm CO_2

W toku badań wykazano jednak, iż podczas procesu powstał zarówno ditlenek węgla jak i metan. Stężenie CO_2 wzrastało szybko podczas naświetlania, aby po 150 minutach osiągnąć poziom około 3612 ppm. Może to świadczyć o utlenianiu związków węgla zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora. Stężenie CH_4 wzrosło gwałtownie na początku procesu, a po 30 minutach naświetlania wyniosło 43,5 ppm. Po 100 minutach naświetlania w obecności 0,5% Ag-TiO_2 stężenie metanu zaczęło nieznacznie spadać, aby ostatecznie po 150 min prowadzenia procesu osiągnąć wartość 37,4 ppm. Na Rys. 31 przedstawiono zmianę stężenia metanu i ditlenku węgla w obecności 0,5% Ag-TiO_2 po wprowadzeniu do reaktora mieszaniny gazowej, zawierającej 445 ppm CH_4 i 715 ppm CO_2 . Doświadczenie miało na celu określenie, w którą stronę przesunięta jest równowaga reakcji czy syntezy metanu czy jego rozkład.



Rys. 31. Stężenie CO_2 i CH_4 po naświetlaniu lampą ksenonową w obecności 0,5% Ag-TiO_2 w mieszaninie gazowej 600 ppm CO_2 i 445 metanu w azocie

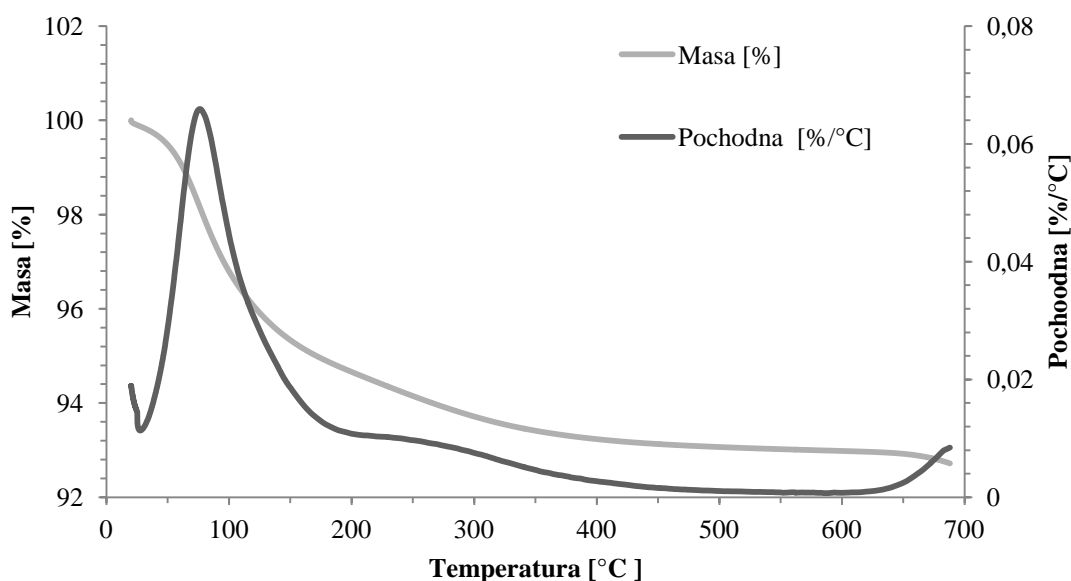
W wyniku badań stwierdzono, iż stężenie CO_2 szybko wrastało podczas naświetlania, aby po 360 minutach wzrosnąć z 715 do 4034 ppm, co oznacza, iż zachodził zarówno proces utleniania metanu jak i zanieczyszczeń węglowych na powierzchni fotokatalizatora. Zaobserwowano również, iż stężenie CH_4

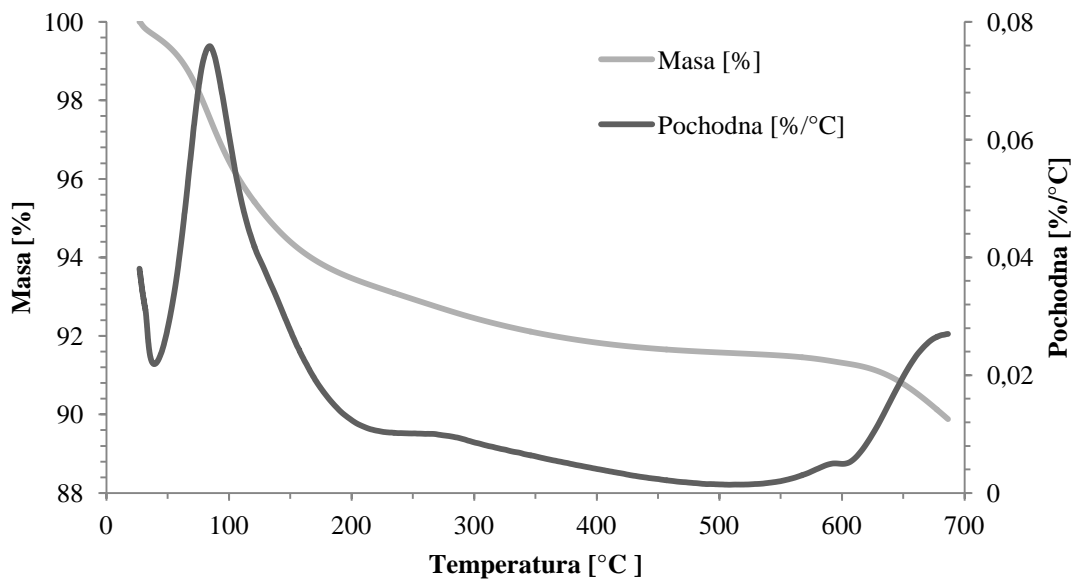
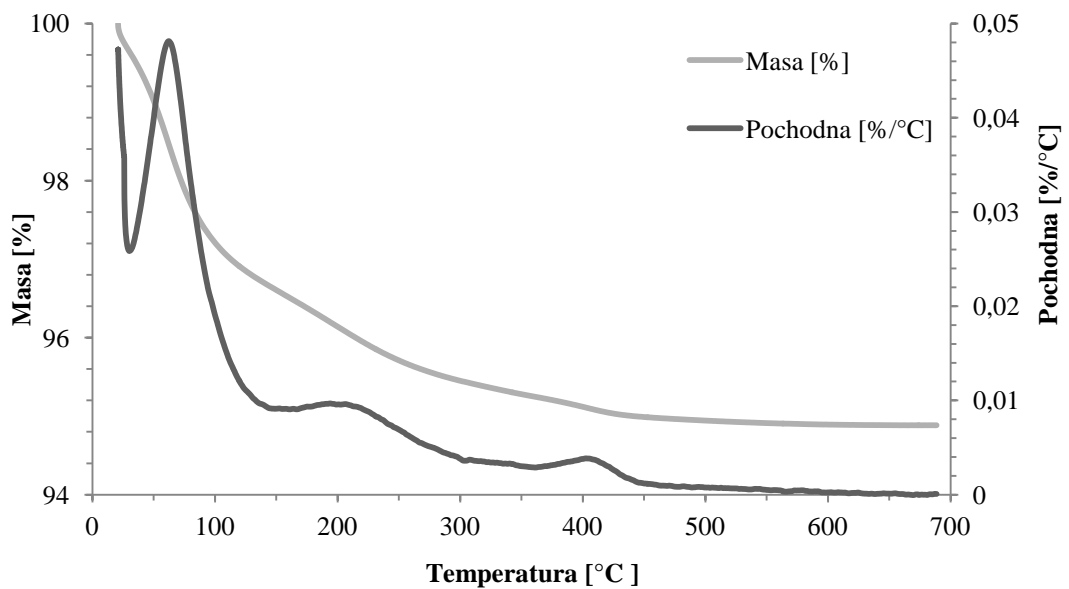
podczas naświetlania stopniowo spadało, a po 360 minutach zanotowano spadek jego wartości z 445 do 174 ppm.

6.2.2. Charakterystyka fotokatalizatorów

Otrzymane próbki scharakteryzowano również z wykorzystaniem analizy elementarnej oraz analizy termograwimetrycznej (TGA z j. ang. *Thermogravimetric Analysis*). Analizę TGA zastosowano w celu określenia zawartości wody oraz zanieczyszczeń organicznych na powierzchni TiO_2 . Wybrane próbki były podgrzewane do temperatury 700°C . Wykresy zamieszczone na Rys. 32. wskazują, że całkowity ubytek masy dla wszystkich próbek nie przekroczył 10%. Najwyższy ubytek masy zaobserwowano do temperatury 200°C , kiedy to z próbki uwalniana była głównie woda.

A



B**C**

Rys. 32. Krzywe termiczne TGA dla próbek (A) 0,25% Au-TiO₂, (B) 0,25% Pd-TiO₂, (C) 0,5% Ag-TiO₂ kalcynowanych w temperaturze 400°C

Zawartość węgla w wybranych próbkach fotokatalizatorów potwierdzono drogą analizy elementarnej (Tab. 12.). Zawartość ta różniła się w zależności od metody przygotowania próbek, rodzaju fotokatalizatora oraz temperatury kalcynacji. Węgiel zaadsorbowany na powierzchni fotokatalizatorów pochodził najprawdopodobniej z odczynników zastosowanych podczas syntezy (środek powierzchniowoczynny, prekursor TiO₂ i metali, reduktor czy też faza olejowa). Zgodnie z oczekiwaniami, najwyższa ilość metanu powstała w obecności próbki 0,5% AgTiO₂, która zawierała najwyższą ilość węgla (0,2051% m/m C). Próbki fotokatalizatorów 0,25% Au/TiO₂ oraz 0,25% Pd/TiO₂ zawierały odpowiednio 0,0624 i 0,0383% m/m węgla. Natomiast najmniejszą zawartość węgla zawierały próbki P 25 (0,0138% m/m C), które wykazały również najniższą aktywność w procesie fotokonwersji.

Tab. 12. Wydajność fotokonwersji w obecności różnych fotokatalizatorów po 1-godzinnym naświetlaniu światłem UV-Vis w atmosferze CO₂+H₂O i N₂+H₂O. Zawartość węgla w próbkach oraz teoretyczne obliczenia ilości CH₄, która może powstać z węgla organicznego.

L.p.	Atmosfera procesu	Rodzaj fotokatalizatora	Stężenie metanu po 1-godz. naświetlaniu światłem UV-Vis		Zawartość węgla [% m/m]	Teoretyczna ilość CH ₄ [ppm*]
			[ppm]	[ppm·g ⁻¹]		
a	b	c	d	e	f	g
1.	CO ₂ + H ₂ O	P 25	2,6	57	0,0138	371
2.	N ₂ + H ₂ O		1,3	37		286
3.	CO ₂ + H ₂ O	0,25% Au/TiO ₂	13	230	0,0624	2077
4.	N ₂ + H ₂ O		19	163		4283
5.	CO ₂ +H ₂ O	0,25%Pd/TiO ₂	36	356	0,0383	2281
6.	N ₂ + H ₂ O		48	466		2323
7.	CO ₂ +H ₂ O	0,25% Au 0,25%Pd/TiO ₂	65	486	0,0521	4103
8.	N ₂ + H ₂ O		18	140		3944
9.	CO ₂ +H ₂ O	0,5% Ag/TiO ₂	57	1580	0,2051	4357
10.	N ₂ + H ₂ O		34	879		4672

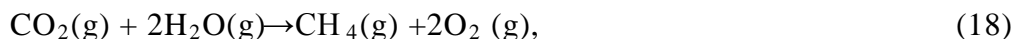
*stężenie CH₄ w reaktorze (V=30 cm³)

W Tab. 12. przedstawiono obliczenia teoretyczne dotyczące ilości CH₄, która może powstać w fotoreaktorze o pojemności 30 cm³ z węgla zaadsorbowanego lub wbudowanego w powierzchniowe warstwy fotokatalizatorów. Stężenie metanu obliczano poprzez przeliczenie moli węgla

na ilość moli metanu i podzielenie wyniku przez objętość reaktora użytego w doświadczeniach. W ten sposób otrzymano stężenie wyrażone w ppm_v.

6.2.3. Obliczenia termodynamiczne

Ścieżki reakcji redukcji CO₂ z udziałem wody przeanalizowano również z punktu widzenia termodynamicznego. Główną przeszkodę w reakcji redukcji CO₂ stanowi bowiem ograniczenie energetyczne:



$$\Delta G_r^\circ = +800,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Tak wysoka entalpia reakcji wynika z większych entalpii tworzenia CO₂ i H₂O niż metanu. Entalpia swobodna reakcji rozpadu cząsteczki wody jest mniejsza o 34%.



$$(19)$$

$$\Delta G_r^\circ = +457,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

W związku z powyższym, z punktu widzenia energii reakcji, konwersja CO₂ jest niekorzystna, zaś redukcja zanieczyszczeń węglowych może zostać błędnie zinterpretowana jako reakcja z udziałem CO₂ [3].

Podsumowując, na obserwowaną aktywność badanych próbek TiO₂ w procesie fotokonwersji CO₂ do metanu największy wpływ najprawdopodobniej ma sposób przygotowania próbek, zaś w szczególności powiązana z nim obecność w nich węgla (oraz rodzaj tworzonych przez niego związków). Można również przypuszczać, iż jednym z istotnych parametrów, mających wpływ na wydajność produkcji metanu, jest powierzchnia fotokatalizatorów opartych na bazie TiO₂. Powierzchnia właściwa określa bowiem ilość dostępnych centrów aktywnych na powierzchni fotokatalizatora, niezbędnych do zajścia reakcji. Ponadto warunkuje ilość zaadsorbowanej na powierzchni TiO₂ materii organicznej, jak również dostępność i reaktywność tychże zanieczyszczeń. Podążając tym tokiem rozumowania, można by się spodziewać, iż próbki o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej i zawierające większą ilość zanieczyszczeń węglowych

w warstwie powierzchniowej, mogły wykazać się większą aktywnością w tworzeniu metanu w świetle UV-Vis.

Według tej teorii, dla próbki 0,25%Pd-TiO₂, charakteryzującej się dużą powierzchnią właściwą (182 m²·g⁻¹) i zawierającej około 0,04% wag. węgla, można by oczekiwać uzyskania dość dużej ilości metanu (356 i 466 ppm·g⁻¹ odpowiednio dla atmosfery CO₂ i N₂). Niemniej jednak, w toku badań okazało się, iż próbka 0,5%Ag-TiO₂, otrzymana metodą zol-żel i kalcynowana w temperaturze 400°C przez 2 godziny, która też charakteryzowała się najniższą powierzchnią BET, wykazała się najwyższą efektywnością wytwarzania metanu. W tym przypadku, zaobserwowana wysoka wydajność produkcji metanu jest wynikiem raczej dużej zawartości węgla w próbce, z uwagi na fakt, iż nawet krótki czas

i niska temperatura etapu kalcynacji okazały się być nie wystarczającymi, aby usunąć z jej powierzchni zaadsorbowaną materię organiczną i/lub zanieczyszczenia. W rzeczywistości, próbka ta zawierała najwyższą, ze wszystkich badanych próbek, ilość węgla (0,2% wag.). Na podstawie otrzymanych wyników badań można również zauważyć, że wzrost temperatury i wydłużenie czasu kalcynacji prowadzi do zmniejszenia wydajności tworzenia metanu.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż w obecności próbek 0,25%Pd-TiO₂, przygotowanej metodą mikroemulsji, oraz 0,5%Ag-TiO₂, uzyskanej metodą zol-żel i kalcynowanej w temperaturze 400°C przez 10 godzin, ilość metanu powstała w atmosferze CO₂ była niższa niż ta uzyskana w atmosferze N₂. Zjawisko to można wyjaśnić rywalizacją pomiędzy dwoma procesami: powstawaniem metanu oraz jego utlenianiem podczas naświetlania w obecności modyfikowanych próbek TiO₂. Na szybkość obu reakcji najprawdopodobniej wpływ ma rodzaj fotokatalizatora. W związku z powyższym, zaobserwowane niższe stężenie metanu, powstałego w obecności 0,25%Pd-TiO₂ oraz 0,5%Ag-TiO₂ w atmosferze CO₂ w porównaniu z atmosferą N₂, może być wynikiem większej szybkości utleniania metanu na powierzchni tych właśnie fotokatalizatorów,

w porównaniu z innymi typami badanych fotokatalizatorów. Na tym etapie badań nie do końca jasnym jest w jaki sposób obecność metali szlachetnych wpłynęła na reakcje powstawania metanu i jego utlenianie [132].

6.2.4. Podsumowanie

Podsumowując, można stwierdzić, iż w wyniku przeprowadzonych badań nad procesem fotokonwersji ditlenku węgla jego istnienie zostało zakwestionowane. Badania polegały na naświetlaniu fotokatalizatorów w atmosferze gazów: CO₂, 600 ppm CO₂ w N₂, N₂, CH₄ oraz ¹³CO₂, w celu wyjaśnienia mechanizmu powstawania węglowodorów w procesie fotokatalitycznej redukcji CO₂. Zaobserwowano, iż w atmosferze N₂+H₂O powstał metan w dużym stężeniu. Najwyższe zaś jego stężenie otrzymano w obecności próbki 0,5% Ag-TiO₂, która zawierała również największą ilość węgla (0,21% m/m). W celu usunięcia z powierzchni fotokatalizatorów zaadsorbowanych nań związków organicznych zastosowano przedłużony proces kalcynacji. Zaobserwowano, iż wraz ze wrastającym czasem i temperaturą kalcynacji wydajność fotoredukcji w atmosferze CO₂+H₂O oraz N₂+H₂O zmalała. Stwierdzono, iż kalcynacja próbek może skutecznie obniżyć ilość związków organicznych zaadsorbowanych na powierzchni TiO₂, jednakże, procedura ta jest niewystarczająca do przygotowania próbek fotokatalizatorów nie zawierających zanieczyszczeń organicznych. Przyczynę tego najprawdopodobniej stanowi zjawisko ponownej adsorpcji związków organicznych z powietrza podczas studzenia próbek do temperatury pokojowej. W celu potwierdzenia powstawania CH₄ z zanieczyszczeń węglowych przeprowadzono proces fotokonwersji w obecności 0,5% Ag-TiO₂ oraz CO₂ znakowanego izotopem węgla ¹³C. W wyniku przeprowadzonego doświadczenia potwierdzono, iż otrzymany metan powstał z zanieczyszczeń węglowych obecnych na powierzchni TiO₂, nie zaś ze znakowanego ¹³CO₂. Wykazano również, iż podczas naświetlania zarówno stężenie CO₂ jak i CH₄ wzrosło - w atmosferze 600 ppm CO₂.

Wyniki doświadczeń jasno wskazują, iż usuwanie zanieczyszczeń węglowych podczas wydłużonego procesu kalcynacji jest niewystarczające. Ponadto wskazują również, że proces sztucznej fotosyntezy, szeroko opisywany w literaturze, może być tak naprawdę wynikiem rozkładu zanieczyszczeń na powierzchni fotokatalizatora, nie zaś redukcji ditlenku węgla.

7. WNIOSKI

Otrzymane wyniki potwierdzają doniesienia literaturowe wskazujące, że fotokatalizatory na bazie TiO_2 wykazują wysoką przydatność w procesie usuwania lotnych związków organicznych z fazy gazowej. Aktywność fotokatalityczna ditlenku tytanu, modyfikowanego metalami otrzymanymi metodą fotodepozycji i radiolizy w fazie gazowej, zależy od: rodzaju metalu, wielkości NPS, ich dystrybucji na powierzchni TiO_2 oraz stężenia prekursora użytego podczas syntezy. Niezależnie od metody syntezy modyfikacja metalami powoduje wzrost absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego i fotoaktywności w świetle widzialnym. Dane eksperymentalne wyraźnie wskazują, że próbki modyfikowane metalami silniej absorbują światło z zakresu widzialnego niż czysty TiO_2 . Większość z otrzymanych nanostruktur wykazywała również wyższą aktywność od P 25.

Zwrócono uwagę na problem spadku aktywności fotokatalizatora w kolejnych cyklach. Ustalono, że w warunkach laboratoryjnych możliwa jest regeneracja fotokatalizatora poprzez naświetlanie lampą ksenonową dużej mocy lub powtórna kalcynację.

Spośród fotokatalizatorów otrzymanych metodami fotodepozycji i radiolizy, te otrzymane metodą fotodepozycji wykazywały wyższą aktywność w procesie degradacji toluenu. Spośród fotokatalizatorów modyfikowanych pojedynczym metalem oraz otrzymanych metodą fotodepozycji najwyższą aktywność wykazywały 0,1% Au; 1% Au; 0,1% Pt i 1% Pd; a spośród modyfikowanych metodą radiolizy 0,1% Pd. Fotokatalizatory te charakteryzowały się również najwyższą stabilnością w kolejnych cyklach pomiarowych. Dla wymienionych nanomateriałów już 30-minutowe naświetlanie 25 diodami UV okazało się być wystarczającym do całkowitego usunięcia toluenu ($C_0 = 200$ ppm) z fazy gazowej podczas czterech kolejnych cykli.

Badania wykazały, iż spośród fotokatalizatorów bimetalicznych jedynie fotokatalizator otrzymany w procesie dwustopniowej radiolizy, zawierający pallad i platynę o stężeniach 0,1%; charakteryzował się zarówno wysoką szybkością degradacji toluenu, jak i dużą stabilnością w kolejnych cyklach pomiarowych. Ponadto w wyniku badań stwierdzono, iż kluczowy wpływ na aktywność fotokatalizatorów mają zarówno wielkość jak i struktura nanocząstek. Zaobserwowano, iż dla nanocząstek o

strukturze rdzeń(Ag)-otoczka(Pd) stopień degradacji toluenu w czterech cyklach pomiarowych był stosunkowo niższy. Natomiast fotokatalizatory, zawierające cząstki bimetaliczne o strukturze stopowej Pt/Pd oraz Ag/Pt, charakteryzowały się wyższą aktywnością fotokatalityczną. Stwierdzono również, iż wraz ze wzrostem średniej wielkości cząstek aktywność fotokatalityczna katalizatorów malała.

Wykazano, że 25 diod UV-LED (o mocy 63 mW każda) może być skutecznie wykorzystywane do usuwania lotnych związków organicznych z fazy gazowej. Całkowita moc diod użytych w eksperymentach wynosiła jedynie 1,58 W, a okazała się być wystarczająca do całkowitego usunięcia toluenu, w przypadku niektórych fotokatalizatorów nawet już po 10 minutach prowadzenia procesu (np. próbka Ag 0,1% otrzymana metodą fotodepozycji).

Podsumowując, otrzymane wyniki dają możliwość komercyjnego zastosowania fotokatalizatorów w procesie usuwania organicznych zanieczyszczeń powietrza.

Rezultaty otrzymane w wyniku przeprowadzonych prac badawczych nad procesem fotokonwersji ditlenku węgla potwierdziły nieliczne doniesienia literaturowe wskazujące, że proces ten zachodzi jedynie w wyniku utleniania zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora. Zauważono silną korelację między czasem i temperaturą kalcynacji a ilością otrzymywanego metanu, im ten czas jest krótszy, a temperatura niższa, otrzymywane są wyższe stężenia CH₄. Dane eksperymentalne wyraźnie wskazują, że próbki fotokatalizatorów, w których na etapie syntezy używano związków organicznych, wykazują wysoką wydajność w modelowej reakcji syntezy metanu. Potwierdziły to między innymi badania, w których oznaczano metan znakowany izotopem węgla ¹³CH₄ z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem masowym. Najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazywała próbka 0,5%Ag-TiO₂, dla której otrzymano ponad 1500 ppm metanu po 1-godzinnym naświetlaniu. Taka ilość metanu (pomijając już źródło jego powstawania) daleka jest jednak od osiągnięcia dolnej granicy palności metanu w powietrzu, wynoszącej kilka procent. W związku z powyższym, uznanie procesu fotokonwersji za ekologiczną metodę produkcji paliw wydaje się, w świetle przedstawionych wyników, nierealne.

SPIS RYSUNKÓW

RYS. 1. MECHANIZM WZBUDZENIA PÓLPRZEWODNIKA POD WPLYWEM PROMIENIOWANIA ULTRAFIOLETOWEGO, PP – PASMO PRZEWODZENIA, PW – PASMO WALENCYJNE [3]	7
RYS. 2. MECHANIZM FOTOREDUKCJI CO ₂ WEDŁUG LO I IN.[98]	40
RYS. 3. SCHEMAT UKŁADU BADAWCZEGO DO FOTOREDUKCJI CO ₂ Z H ₂ O ZASTOSOWANEGO W BADANIACH LI I IN. [105]	43
RYS. 4. CHROMATOGRAM (GC-MS) PRÓBKII RZEKOMO ZAWIERAJĄCEJ METAN M/Z=17 [111]	52
RYS. 5. WIDMA FTIR BADANYCH SUBSTRATÓW [113]	55
RYS. 6. SCHEMAT BLOKOWY PROCEDURY PRZYGOTOWANIA FOTOKATALIZATORÓW METODĄ FOTODEPOZYCJI	64
RYS. 7. SCHEMAT BLOKOWY PROCEDURY PRZYGOTOWANIA FOTOKATALIZATORÓW METODĄ RADIOLIZY	66
RYS. 8. SCHEMAT BLOKOWY PROCEDURY PRZYGOTOWANIA FOTOKATALIZATORÓW METODĄ MIKROEMULSYJNĄ	67
RYS. 9. SCHEMAT I ZDJĘCIA METALOWEGO REAKTORA DO PROCESU FOTODEGRADACJI. A) REAKTOR, B) PROMIENNIK WYPOSAŻONY W DIODY LED, C) SCHEMAT REAKTORA Z ZAMONTOWANYM PROMIENNIKIEM	70
RYS. 10. SCHEMAT UKŁADU BADAWCZEGO STOSOWANEGO DO PROCESU FOTOKONWERSJI CO ₂ : 1- BUTLA CO ₂ , 2-ZAWÓR BUTLI Z GAZEM, 3-PŁUCZKA Z WODĄ DEMINERALIZOWANĄ, 4-ROTAMETR, 5-FOTOREAKTOR, 6-FILTR WODNY, 7-WŁOT I WYLOT WODY CHŁODZĄCEJ, 8-LAMPA KSENONOWA, 9-ZASILACZ LAMPY	72
RYS. 11. ZDJĘCIA TEM ORAZ ANALIZA EDS PRÓBEK P 25-TIO ₂ MODYFIKOWANEGO POWIERZCHNIOWO NANOCZĄSTKAMI: (A) ZŁOTA - P 25_AU(1), (B) PLATYNY-P 25_PT(1), ORAZ (C) PALLADU- P 25_PD(0,1)	76
RYS. 12. WIDMA ABSORPCJI UV-VIS CZYSTEGO P 25-TIO ₂ ORAZ P 25 TIO ₂ MODYFIKOWANEGO NANOCZĄSTKAMI: (A) ZŁOTA (B) SREBRA (C) PLATYNY ORAZ (D) PALLADU (ZAWARTOŚĆ METALI: 0,1 ORAZ 1% M/M)	79
RYS. 13. ZALEŻNOŚĆ WYDAJNOŚCI FOTODEGRADACJI TOLUENU W FAZIE GAZOWEJ OD CZASU NAŚWIETLANIA W CZTERECH KOLEJNYCH CYKLACH POMIAROWYCH DLA: (A) CZYSTEGO TIO ₂ P 25; (B) P 25 MODYFIKOWANEGO 0,1% (M/M) AU; ORAZ (C) P 25 MODYFIKOWANEGO 1% (M/M) AU. WARUNKI PROWADZENIA PROCESU: ŹRÓDŁO PROMIENIOWANIA: 5 DIOD LED 375 NM ORAZ 20 DIOD LED 415 NM, STĘŻENIE POCZĄTKOWE TOLUENU: 200 PPM	80
RYS. 14. ZALEŻNOŚĆ WYDAJNOŚCI FOTODEGRADACJI TOLUENU W FAZIE GAZOWEJ OD CZASU NAŚWIETLANIA W CZTERECH KOLEJNYCH CYKLACH POMIAROWYCH	

- DLA: (A) CZYSTEGO TiO_2 P 25; (B) P 25 MODYFIKOWANEGO 0,1% (M/M) AG; ORAZ (C) P 25 MODYFIKOWANEGO 1% (M/M) AG. WARUNKI PROWADZENIA PROCESU: ŹRÓDŁO PROMIENIOWANIA: 5 DIOD LED 375 NM ORAZ 20 DIOD LED 415 NM, STĘŻENIE POCZĄTKOWE TOLUENU: 200 PPM 81
- RYS. 15. ZALEŻNOŚĆ WYDAJNOŚCI FOTODEGRADACJI TOLUENU W FAZIE GAZOWEJ OD CZASU NAŚWIETLANIA W CZTERECH KOLEJNYCH CYKLACH POMIAROWYCH DLA: (A) CZYSTEGO TiO_2 P 25; (B) P 25 MODYFIKOWANEGO 0,1% (M/M) PT; ORAZ (C) P 25 MODYFIKOWANEGO 1% (M/M) PT. WARUNKI PROWADZENIA PROCESU: ŹRÓDŁO PROMIENIOWANIA: 5 DIOD LED 375 NM ORAZ 20 DIOD LED 415 NM, STĘŻENIE POCZĄTKOWE TOLUENU: 200 PPM 82
- RYS. 16. ZALEŻNOŚĆ WYDAJNOŚCI FOTODEGRADACJI TOLUENU W FAZIE GAZOWEJ OD CZASU NAŚWIETLANIA W CZTERECH KOLEJNYCH CYKLACH POMIAROWYCH DLA: (A) CZYSTEGO TiO_2 P 25; (B) P 25 MODYFIKOWANEGO 0,1% (M/M) PD; ORAZ (C) P 25 MODYFIKOWANEGO 1% (M/M) PD. WARUNKI PROWADZENIA PROCESU: ŹRÓDŁO PROMIENIOWANIA: 5 DIOD LED 375 NM ORAZ 20 DIOD LED 415 NM, STĘŻENIE POCZĄTKOWE TOLUENU: 200 PPM 83
- RYS. 17. WIDMA WYKONANE METODĄ SPEKTROSKOPII ROZPROSZONEGO ODBICIA DLA CZYSTEGO TiO_2 ORAZ MODYFIKOWANEGO POJEDYNCZYMI METALAMI Z WYKORZYSTANIEM RADIOLIZY 87
- RYS. 18. WIDMA WYKONANE METODĄ SPEKTROSKOPII ROZPROSZONEGO ODBICIA DLA CZYSTEGO TiO_2 ORAZ MODYFIKOWANEGO DWOMA METALAMI W PROCESIE RADIOLIZY SEKWENCYJNEJ 87
- RYS. 19. WIDMA WYKONANE METODĄ SPEKTROSKOPII ROZPROSZONEGO ODBICIA DLA CZYSTEGO TiO_2 ORAZ MODYFIKOWANEGO DWOMA METALAMI W PROCESIE RADIOLIZY SYMULTANICZNEJ 88
- RYS. 20. OBRAZY TEM NANOCZĄSTEK W TRYBIE BF STEM A- PRÓBKI 0,1PT_P 25; B- 0,1AG_P 25 ORAZ C- 0,1PD_P 25 89
- RYS. 21. ZDJĘCIA TEM DLA TiO_2 MODYFIKOWANEGO: A- PLATYNĄ: 0,1PT_P 25; B- SREBREM: 0,1AG_P 25 ORAZ C- PALLADEM: 0,1PD_P 25 90
- RYS. 22. OBRAZY TEM I ANALIZA FFT DLA PRÓBEK A- 0,1%AG_0,1%PD_P 25(BOTH); B- 0,1%PT_0,1%AG_P 25(BOTH) ORAZ C- 0,1%PT_0,1%PD_P 25(BOTH) 92
- RYS. 23. OBRAZY TEM I ANALIZA FFT DLA PRÓBEK A I B- 0,1%AG_0,1%PD_P 25(SEQ); C- 0,1%PT_0,1%AG_P 25(SEQ) ORAZ D- 0,1%PT_0,1%PD_P 25(SEQ) 94
- RYS. 24. ZALEŻNOŚĆ WYDAJNOŚCI FOTODEGRADACJI TOLUENU OD CZASU NAŚWIETLANIA DLA P 25. ŹRÓDŁO ŚWIATŁA: DIODY LED 375 NM- 5 SZT. ORAZ 415 NM- 20 SZT., STĘŻENIE POCZĄTKOWE TOLUENU 200 PPM 95
- RYS. 25. ZALEŻNOŚĆ WYDAJNOŚCI FOTODEGRADACJI TOLUENU OD CZASU NAŚWIETLANIA DLA: A- P 25 Z 0,1% AG, B- P 25 Z 0,1% AU, C- P 25 Z 0,1% PD ORAZ D- P 25 Z 0,1% PT. ŹRÓDŁO ŚWIATŁA: DIODY LED 375 NM- 5 SZT. ORAZ 415 NM- 20 SZT., STĘŻENIE POCZĄTKOWE TOLUENU 200 PPM 96

RYS. 26. ZALEŻNOŚĆ WYDAJNOŚCI FOTODEGRADACJI TOLUENU OD CZASU NAŚWIETLANIA DLA: A- P 25 Z 0,1% PD ORAZ B- P 25 Z 1% PD	97
RYS. 27. ZALEŻNOŚĆ WYDAJNOŚCI FOTODEGRADACJI TOLUENU OD CZASU NAŚWIETLANIA DLA: A- P 25 Z 0,1% AG I 0,1% PD; B- P 25 Z 0,1% PT I 0,1 AG; C- P 25 Z 0,1% PT I 0,1% PD	100
RYS. 28. ZALEŻNOŚĆ WYDAJNOŚCI FOTODEGRADACJI TOLUENU OD CZASU NAŚWIETLANIA DLA: A- P 25 Z 0,1% AG I 0,1% PD, B- P 25 Z 0,1% PT I 0,1 AG, C- P 25 Z 0,1% PT I 0,1% PD	101
RYS. 29. CHROMATOGRAM PRÓBKII GAZOWEJ PO PROCESIE FOTOKONWERSJI (W TRYBIE SIM DLA 16 I 17 AMU)	107
RYS. 30. STĘŻENIE CO ₂ I CH ₄ PO NAŚWIETLANIU LAMPĄ KSENONOWĄ W OBECNOŚCI 0,5%AG-TIO ₂ W ATMOSFERZE 600 PPM CO ₂	107
RYS. 31. STĘŻENIE CO ₂ I CH ₄ PO NAŚWIETLANIU LAMPĄ KSENONOWĄ W OBECNOŚCI 0,5%AG-TIO ₂ W MIESZANINIE GAZOWEJ 600 PPM CO ₂ I 445 METANU W AZOCIE	108
RYS. 32. KRZYWE TERMICZNE TGA DLA PRÓBEK (A) 0,25%AU-TIO ₂ , (B) 0,25PD-TIO ₂ , (C) 0,5AG-TIO ₂ KALCYNOWANYCH W TEMPERATURZE 400°C	110

SPIS TABEL

TAB. 1. ZESTAWIENIE WARUNKÓW FOTODEGRADACJI VOCS W FAZIE GAZOWEJ.	31
TAB. 2. EFEKTYWNOŚĆ PRODUKCJI METANU POD WPLYWEM ŚWIATŁA SŁONECZNEGO W OBECNOŚCI RÓŻNYCH FOTOKATALIZATORÓW [107]	46
TAB. 3. STĘŻENIA OTRZYMANYCH PRODUKTÓW W PROCESIE FOTOKONWERSJI CO ₂ Z ZASTOSOWANIEM TIO ₂ /SO ₄ ²⁻ (CZAS NAŚWIETLANIA 48 GODZ., MASA FOTOKATALIZATORA 4,46 MG·CM ⁻²) [109]	48
TAB. 4. RODZAJE OTRZYMANYCH PRODUKTÓW I ICH STĘŻENIA W ZALEŻNOŚCI OD ZASTOSOWANEGO FOTOKATALIZATORA I REDUKTORA [110]	49
TAB. 5. ZESTAWIENIE WARUNKÓW PROWADZENIA REAKCJI W FAZIE GAZOWEJ ORAZ EFEKTYWNOŚCI FOTOKONWERSJI CO ₂ DO LEKKICH WĘGLOWODORÓW.	56
TAB. 6. WARUNKI PROWADZENIA ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ.	71
TAB. 7. WARUNKI PROWADZENIA ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ.	73
TAB. 8. CHARAKTERYSTYKA FOTOKATALIZATORÓW OTRZYMANYCH POPRZEZ FOTODEPOZYCJĘ NANOCZĄSTEK METALI SZLACHETNYCH NA ICH POWIERZCHNI.	74

TAB. 9. OZNACZENIA PRÓBEK ORAZ WARUNKI PREPARATYKI PRÓBEK TiO_2 MODYFIKOWANYCH POWIERZCHNIOWO KLASTRAMI METALI SZLACHETNYCH METODĄ RADIOLIZY.	86
TAB. 10. WYDAJNOŚĆ FOTOKONWERSJI W OBECNOŚCI RÓŻNYCH FOTOKATALIZATORÓW PO 1-GODZINNYM NAŚWIETLANIU ŚWIATŁEM UV-VIS W ATMOSFERZE $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ ORAZ $\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$.	105
TAB. 11. WYDAJNOŚĆ FOTOKONWERSJI W OBECNOŚCI 0,5% AG- TiO_2 KALCYNOWANEGO PRZEZ ZMIENNY OKRES CZASU ORAZ W RÓŻNYCH TEMPERATURACH PO 1-GODZINNYM NAŚWIETLANIU ŚWIATŁEM UV-VIS W ATMOSFERZE $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ AND $\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$.	105
TAB. 12. WYDAJNOŚĆ FOTOKONWERSJI W OBECNOŚCI RÓŻNYCH FOTOKATALIZATORÓW PO 1-GODZINNYM NAŚWIETLANIU ŚWIATŁEM UV-VIS W ATMOSFERZE $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ I $\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$. ZAWARTOŚĆ WĘGLA W PRÓBKACH ORAZ TEORETYCZNE OBLICZENIA ILOŚCI CH_4 , KTÓRA MOŻE POWSTAĆ Z WĘGLA ORGANICZNEGO.	111

STRESZCZENIE

Już od kilku dekad znany jest proces, w którym materiały półprzewodnikowe mogą absorbować promieniowanie z zakresu UV-Vis, a następnie konwertować zgromadzoną energię na energię potrzebną do zajścia reakcji chemicznej. Przykładem tego typu procesu jest produkcja metanu z ditlenku węgla, stanowiąca potencjalnie alternatywną technologię pozyskiwania energii lub nośników energii z wykorzystaniem energii odnawialnej (promieniowania słonecznego).

Istotną kwestią związaną z produkcją energii z paliw kopalnych oraz rosnącą industrializacją jest towarzyszące im zanieczyszczenie powietrza. Emisja lotnych związków organicznych (z j. ang. VOCs- *Volatile Organic Compounds*) do powietrza, stała się bardzo poważnym problemem, powodując w różnym stopniu zagrożenie dla ludzkiego zdrowia. Jedną z nowoczesnych technik usuwania VOCs jest metoda fotochemicznego utleniania zanieczyszczeń w fazie gazowej w obecności półprzewodników. Celem tej metody jest mineralizacja VOCs do ditlenku węgla i wody.

Głównym celem naukowym pracy było lepsze zrozumienie mechanizmu konwersji związków organicznych i nieorganicznych w fazie gazowej w obecności modyfikowanego ditlenku tytanu. W badaniach szczególną uwagę poświęcono otrzymywaniu nowych fotokatalizatorów, wykazujących wyższą aktywność niż dotychczas stosowane w procesie degradacji modelowych zanieczyszczeń powietrza, a także zbadaniu procesu fotokonwersji ditlenku węgla do lekkich węglowodorów. Oba procesy mają istotne znaczenie z punktu widzenia wytwarzania energii jak również ochrony środowiska. Zakres przeprowadzonych badań obejmował:

- Preparatykę i charakterystykę fotokatalizatorów (TiO_2 modyfikowany Au, Ag, Pt i Pd)
- Zbadanie możliwości usuwania lotnych związków organicznych w modelowej reakcji degradacji toluenu w fazie gazowej,
- Określenie przebiegu procesu degradacji zanieczyszczeń organicznych w modelowym układzie fotokatalitycznym,
- Badanie trwałości fotokatalizatorów w kolejnych cyklach pomiarowych,

- Badanie efektywności generowania metanu oraz badanie mechanizmu fotokonwersji ditlenku węgla, obejmujące ustalenie źródeł węgla, z których powstaje metan.

Otrzymane wyniki badań nad procesem fotokonwersji CO₂ potwierdziły nieliczne doniesienia literaturowe wskazujące, że proces ten zachodzi jedynie w wyniku utleniania zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora. Zauważono zależność pomiędzy czasem i temperaturą kalcynacji a ilością otrzymywanego metanu, im ten czas jest krótszy, a temperatura niższa, otrzymywane są wyższe stężenia CH₄. Zaobserwowano, iż próbki fotokatalizatorów, w których na etapie syntezy używano związków organicznych, wykazują wysoką wydajność w modelowej reakcji syntezy metanu (ponad 1500 ppm metanu po 1-godzinnym naświetlaniu). Taka ilość metanu daleka jest jednak od osiągnięcia dolnej granicy jego palności w powietrzu (kilka procent). W związku z powyższym, uznanie procesu fotokonwersji za ekologiczną metodę produkcji paliw wydaje się, w świetle przedstawionych wyników, nierealne.

DOROBEK NAUKOWY**Zgłoszenia patentowe:**

1. Zaleska A., Klein M., Hupka J., Sposób i urządzenie do fotokatalitycznej redukcji CO₂ Zgł. Pat. P.393110. 2010
2. Kamiński M., Klein M., Heda Ł., Sposób i układ analizatora zapewniającego ciągle wzbogacanie oraz pomiar śladowych zawartości lotnych związków chlorowco-organicznych w wodzie Zgł. Pat. P.393420. 2010
3. Dytrych W., Zaleska A., Zielińska-Jurek A. , Cybula A., Gołąbiewska A., Grabowska E., Reszczyńska J., Klein M., Nischk M., Sposób otrzymania nanokompozytów ditlenku tytanu modyfikowanych metalami, zwłaszcza szlachetnymi i sposób wytwarzania powłoki zawierającej nanokompozyty ditlenku tytanu modyfikowane metalami, zwłaszcza szlachetnymi, P401568, 2012
4. Dytrych W., Zaleska A., Zielińska-Jurek A. , Cybula A., Gołąbiewska A., Grabowska E., Reszczyńska J., Klein M., Nischk M., Sposób wytwarzania materiału o właściwościach fotokatalitycznych i biobójczych zawierającego zorientowane przestrzennie nanorurki ditlenku tytanu modyfikowanego metalami zwłaszcza szlachetnymi, P401627, 2012
5. Dytrych W., Zaleska A., Nischk M., Zielińska-Jurek A., Cybula A., Gołąbiewska A., Reszczyńska J., Klein M., Grabowska E., Urządzenie do fotokatalitycznego usuwania lotnych zanieczyszczeń organicznych, nieorganicznych oraz mikroorganizmów zwłaszcza z układu klimatyzacji pojazdów mechanicznych, P404173, 2013
6. Dytrych W., Zaleska A., Zielińska-Jurek A. , Cybula A., Gołąbiewska A., Grabowska E., Reszczyńska J., Klein M., Nischk M., Method of production of a material with photocatalytic and biocidal properties containing spatially oriented titanium dioxide nanotubes modified with metals, particularly precious metals, PCT/PL2013/050029
7. Dytrych W., Zaleska A., Nischk M., Zielińska-Jurek A., Cybula A., Gołąbiewska A., Reszczyńska J., Klein M., Grabowska E., Device for photocatalytic removal of volatile organic and inorganic contamination as well as microorganisms especially from automobile air conditioning systems, PCT/PL2014/050008

Wybrane publikacje:

1. Cybula A., Klein M. Zaleska A. Methane formation over TiO₂-based photocatalysts: Reaction pathways, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 164, March 2015, Pages 433-442
2. Cybula A., Klein M., Zielińska-Jurek A., Janczarek M., Zaleska A., Carbon dioxide photoconversion. The effect of titanium dioxide immobilization conditions and photocatalyst type. Physicochemical Problems of Mineral Processing 48 (2012) 159-168
3. Klein M., Grabowska E., Zaleska A., Noble metal modified TiO₂ for photocatalytic air purification, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 51(1), 2015 , 49– 57
4. Januszewicz K., Klein M., Klugmann-Radziemska E., Gaseous products from scrap tires pyrolysis, Ecological Chemistry and Engineering S = Chemia i

- Inżynieria Ekologiczna S. - Vol. 19, No. 3, 2012, s. 451-460 : - ISSN 1898-6196
5. Januszewicz K., Melaniuk M., Klein M., Ciunel K., Klugmann- Radziemska E., Spalanie w cementowniach jako forma odzysku energetycznego opon, *Ekonomia i Środowisko*. - R. 2, nr 38 (2010), s. 112-122 - ISSN 0867-8898
 6. Klein M., Kazimierski P., Kluska J., Kardaś D., Przebieg i analiza produktów wolnej i szybkiej pirolizy biomasy// W : *Ekoenergetyka - biogaz*. - Wyniki badań, technologie, prawo i ekonomika w rejonie Morza Bałtyckiego / red. nauk. A. Cenian, J. Gołaszewski, T. Noch. - Gdańsk : GSW, 2012. - S. 96-104. - ISBN 978-83-89762-41-2
 7. Klein M., Klein M., Kluska J., Kardaś D. , Analiza porównawcza olejów z pirolizy opon oraz pirolizy biomasy, pod względem użyteczności jako paliwa // W : *Ekoenergetyka - biogaz*. - Wyniki badań, technologie, prawo i ekonomika w rejonie Morza Bałtyckiego / red. nauk. A. Cenian, J. Gołaszewski, T. Noch. - Gdańsk : GSW, 2012. - S. 104-111. - ISBN 978-83-89762-41-2
 8. Klein M., Kluska J., Misiuk S., Kardaś D., Przebieg i produkty procesu pirolizy wybranych tworzyw sztucznych w reaktorze ciśnieniowym / *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*. - 2011, nr 5, s. 54-55 : 6 rys., 2 tab. - Bibliogr. 4 poz. - ISSN 0368-0827
 9. Łuczak J., Nischk M., Klein M., Hupka J., Analiza odpadów z aglomeracji trójmiejskiej pod kątem termicznego wykorzystania frakcji energetycznej // *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*. - 2011, nr 5, s. 66-67 : 2 tab. - Bibliogr. 7 poz. - ISSN 0368-0827.

Rozdział w książce/monografii:

1. Kardaś D., Kluska J., Klein M., Kazimierski P., Heda Ł., Teoretyczne i eksperymentalne aspekty pirolizy drewna i odpadów, Wydawnictwo UWM w Olsztynie, 2014, ISBN 978-83-7299-875-0

Wybrane komunikaty na konferencjach:

1. Klein M., Januszewicz K., Dębski B., Henke J., Kopczyńska I., Heda Ł., Klugmann-Radziemska E., Zaleska A., Pyrolysis as an alternative for combustion of wastes, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineering. Gdańsk 5-7 maja 2011
2. Klein M., Cybula A., Zaleska A., Photoconversion of carbon dioxide// W : *Interfacial Phenomena in Theory and Practice : "VII Summer School for Graduate Students"*, Sandomie, 24-30 June 2012 / Gdańsk University of Technology, 2012. - S. 43
3. Klein M., Cybula A., Reszczyńska J., Zielińska-Jurek A., Zaleska A., Fotokonwersja ditlenku węgla i wody do lekkich węglowodorów. Materiały konferencyjne Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu, 9-10 maja 2011, Szczecin, s. 14.
4. Klein M., Kluska J., Misiuk S., Kardaś D., Przebieg i produkty procesu pirolizy wybranych tworzyw sztucznych w reaktorze ciśnieniowym, VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Inżynieria Procesowa W Ochronie Środowiska, Sabrinowo, 14-17.09.2011

5. Klein M., Misiuk S., Kluska J., Kardaś D., IX Workshop „Modelling of Multiphase Flows in Thermo-Chemical Systems, 12-14.06.2011 Wieżyca k/Gdańska - Experimental investigation of pyrolysis of selected plastics in pressure reactor
6. Klein M., Cybula A., Zielińska-Jurek A., Zaleska A., Photoconversion of carbon dioxide to methane and light hydrocarbons, "VI Summer School for Graduate Students" Sudomie, 26th of June-2th of July 2011
7. Klein M., Cybula A., Wojtyła A., Zaleska A., CO₂ photoconversion Challenges and Limitations, The 16th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications. San Diego, California USA, listopad 7-10, 2011
8. Klein M., Cybula A., Reszczyńska J., Zaleska A., Carbon dioxide photoconversion, Summer School "Electronic Materials and Testing" Gdańsk-Sobieszewo 24-25.09.2011, s. 58
9. Reszczyńska J., Grabowska E., Klein M., Zaleska A., Fotokatalizatory o wysokiej przydatności technologicznej, „Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu” 9-10 maja 2011 r. Szczecin, s. 19
10. Heda Ł., Biernacka P., Januszewicz K., Klein M., Łuczak J. „Separacja lotnych związków organicznych z fazy gazowej z wykorzystaniem cieczy jonowych III Pomorska Konferencja z cyklu Jakości Powietrza, Gdańsk 7-8 IV 2011, s. 44
11. Januszewicz K., Melaniuk M., Heda Ł., Klein M., Klugmann-Radziemska E., „Wpływ wybranych produktów pirolizy opon na zanieczyszczenie powietrza” III Pomorska Konferencja z cyklu Jakości Powietrza, Gdańsk 7-8 IV 2011, s. 47
12. Klein M., Kopczyńska I., Heda Ł., Henke J., Łuczak J., Zaleska A., Proces fermentacji metanowej jako metoda zagospodarowania biomasy. VII Ogólnopolskie Studenckie Seminarium naukowo- Technologiczne BIOMEDITECH Badania i Innowacje. Gdańsk 9-13 maja 2011
13. Heda Ł., Kwiatkowski A., Klein M., Kloskowski A., Kamiński M., Eliminacja wpływu azotu przy oznaczania siarki w produktach naftowych techniką mineralizacji zapłonowej z detekcją fluorescencyjną w UV. Kraków, 4-9 lipca 2010 VIII Konferencja Analityczna
14. Klein M., Nischk M., Kopczyńska I., Heda Ł., Dębski B., Januszewicz K., Melaniuk M., Łuczak Ł., Zaleska A., Zagospodarowanie biomasy metodą fermentacji metanowej, VIII Konferencja „Dla miasta i środowiska- Problemy unieszkodliwiania odpadów” -29.11.2010 P-27,s 206

Staże naukowe:

1. Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Université de Paris-Sud, Francja (14-23.10.2013) w ramach projektu Polonium.

Wyróżnienia:

Stypendium „InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów” IV edycja 2012, w ramach projektu „Regionalne strategie innowacji” przyznawane przez Zarząd Województwa Pomorskiego

-
- [1] Braslavsky S.E., Braun A.M., Cassano A.E., Emeline A.V., Litter M.I., Palmisano L., Parmon V.N., Serpone N., Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011), str. 931-1014.
- [2] Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces- Principles, mechanisms, and selected result, *Chem. Rev.* 95 (1995), str. 735-758.
- [3] Ho W., Yu J.C., Lee S., Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 179 (2006), str. 1171-1176.
- [4] Fujishima A., Zhang X.T., Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *C. R. Chim.* 9 (2006), str. 750-760.
- [5] Herrmann J.M, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and application to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today* 53 (1999), str. 115-129.
- [6] Zaleska A., Doped-TiO₂: A review, *Recent Pat. Eng.* 2 (2008), str. 157-164.
- [7] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Detlef W.B., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995), str. 69-96.
- [8] Grätzel M., Photoelectrochemical cells, *Nature* 414 (2001), str. 338-344.
- [9] Yamazaki-Nishida S., Nagano K.J., Phillips L.A., Cervera-March S., Anderson M.A., Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 70 (1993), str. 95-99.
- [10] Alberici R.M., Jardim W.E., Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Appl. Catal. B-Environ.* 14 (1997), str. 55-68.
- [11] Noguchi T., Fujishima A., Sawunyama P., Hashimoto K., Photocatalytic Degradation of Gaseous Formaldehyde Using TiO₂ Film, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), str. 3831-3833.
- [12] D'Hennezel O., Pichat P., Ollis D.F., Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms, *J. Photochem. Photobiol.* 118 (1998), str. 197-204.
- [13] Chen F., Pehkonen S.O., Ray M.B., Kinetics and mechanisms of UV-photodegradation of chlorinated organics in the gas phase, *Water Res.* 36 (2002), str. 4203-4214.
- [14] Kim S.B., Hong S.C., Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Appl Catal B: Environ.* 35 (2002), str. 305-315.
- [15] Zhao J., Yang X., Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Build. Environ.* 38 (2003), str. 645-654.
- [16] Zhao W., Ma W., Chen C., Zhao J., Shuai Z., Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under Visible Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), str. 4782-4783.
- [17] Boulamanti A.K., Korologos C.A., Philippopoulos C.J., The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase, *Atmos. Environ.* 42 (2008), str.7844-7850.
- [18] Zhang Y., Tang Z.-R., Fu X., Xu Y.-J., TiO₂-Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO₂-Graphene Truly Different from Other TiO₂-Carbon Composite Materials?, *ACS Nano.* 4 (2010), str. 7303-7314.
- [19] Liang W., Li J., Jin Y., Photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂/UV, Ag/TiO₂/UV and Ce/TiO₂/UV, *Build. Environ.* 51 (2012), str. 345-350.

- [20] Ohko Y., Ando I., Niwa C., Tatsuma T., Yamamura T., Nakashima T., Kubota Y., Fujishima A., Degradation of Bisphenol A in Water by TiO₂ Photocatalyst, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), str. 2365-2368.
- [21] Pirkanniemi K., Sillanpää M., Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere* 48 (2002), str. 1047-1060.
- [22] Kabra K., Chaudhary R., Sawhney R. L., Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004), str. 7683-7696.
- [23] Kansal S.K., Singh M., Sud D., Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007), str. 581-590.
- [24] Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A., Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review, *Water Air Soil Poll.* 215 (2011), str. 3-29.
- [25] Grabowska E., Reszczyńska J., Zaleska A., Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review, *Water Res.* 46 (2012), str. 5453-5471.
- [26] Djouder R., Laoufi A.N., Bentahar F, Photodegradation of salicylic acid in aqueous phase by TiO₂/UV System, *Revue des Energies Renouvelables* 15 (2012), str. 179-185.
- [27] Cybula A., Nowaczyk G., Jarek M., Zaleska A., Preparation and Characterization of Au/Pd Modified-TiO₂ Photocatalysts for Phenol and Toluene Degradation under Visible Light—The Effect of Calcination Temperature, *J. Nanomater.* 2014 (2014), str. 1-9.
- [28] Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A., Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), str. 726-728.
- [29] Linkous C. A., Carter G. J., Locuson D. B., Ouellette A. J., Slattery D.K., Smitha L. A., Photocatalytic Inhibition of Algae Growth Using TiO₂, WO₃ and Cocatalyst Modifications, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), str. 4754-4758.
- [30] Sökmen M., Candan F., Sümer Z., Disinfection of *E. coli* by the Ag-TiO₂/UV system: lipidperoxidation, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 143 (2001), str. 241-244.
- [31] Dunlop P.S.M., Byrne J.A., Manga N., Eggins B.R., The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 148 (2002), str. 355-363.
- [32] Yu J.C., Tang H.Y., Yu J., Chan H.C, Zhang L., Xie Y, Wang H., Wong S.P., Bactericidal and photocatalytic activities of TiO₂ thin films prepared by sol-gel and reverse micelle methods, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 153 (2002), str. 211-219.
- [33] Rincón A.-G., Pulgarin C., Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004), str. 99-112.
- [34] Aminedi R., Wadhwa G., Das N., Pal B., Shape-dependent bactericidal activity of TiO₂ for the killing of Gram-negative bacteria *Agrobacterium tumefaciens* under UV torch irradiation, *Environ. Sci. Pollut. R.* 20 (2013), str. 6521-6530.
- [35] Žvab U., Štangar U.L., Marušič M.B., Methodologies for the analysis of antimicrobial effects of immobilized photocatalytic materials, *Appl. Microbiol. Biot.* 98 (2004), str. 1925-1936.
- [36] Montazer M., Seifollahzadeh S., Enhanced Self-cleaning, Antibacterial and UV Protection Properties of Nano TiO₂ Treated Textile through Enzymatic Pretreatment, *J. Photochem. Photobiol.* 87 (2011), str. 877-883.

- [37] Montazer M., Pakdel E., Self-cleaning and color reduction in wool fabric by nano titanium dioxide, *J. Text. Inst.* 102 (2011), str. 343-352.
- [38] Tung W. S., Daoud W. A., 2013. Self-Cleaning Fibers and Fabrics, in *Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.
- [39] Nazari A., Montazer M., Durable multifunctional properties on acrylic fabric using nano TiO₂ and polysiloxane, *Fiber. Polym.* 15 (2014), str. 698-706.
- [40] Karimi L., Yazdanshenas M.E., Khajavi R., Rashidi A., Mirjalili M., Using graphene/TiO₂ nanocomposite as a new route for preparation of electroconductive, self-cleaning, antibacterial and antifungal cotton fabric without toxicity, *Cellulose* 21 (2014), str. 3813-3827.
- [41] Ohnishi T., Nakato Y., Tsubomura H., The Quantum Yield of Photolysis of Water on TiO₂ Electrodes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79 (1975), str. 523-525.
- [42] Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11 (2007), str. 401-425.
- [43] Wang G., Wang H., Ling Y., Tang Y., Yang X., Fitzmorris R.C., Wang C., Zhang J.Z., Li Y., Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting, *Nano. Lett.* 11 (2011), str. 3026-3033.
- [44] An W.-J., Wang W.-N., Ramalingam B., Mukherjee S., Daubayev B., Gangopadhyay S., Biswas S., Enhanced Water Photolysis with Pt Metal Nanoparticles on Single Crystal TiO₂ Surfaces, *Langmuir* 28 (2012), str. 7528-7534.
- [45] Chadha T.S., Park J., An W.J., Biswas P., Gold nanocage coupled single crystal TiO₂ nanostructures for near-infrared water photolysis, *J. Nanopart. Res.* 16 (2014), str. 2695-2703.
- [46] Butler M.A., Ginley D.S., Principles of photoelectrochemical, solar energy conversion, *J. Mater. Sci.* 15 (1980), str. 1-19 .
- [47] Augugliaro V., D'Alba F., Rizzuti L., Schiavello M., Sclafani A., Conversion of solar energy to chemical energy by photoassisted processes—II. Influence of the iron content on the activity of doped titanium dioxide catalysts for ammonia photoproduction, *Int. J. Hydrogen Energ.* 7 (1982), str. 851-855.
- [48] Liu G., Yin L.-C., Wang J., Niu P., Zhen C., Xiea Y., Cheng H.M., A red anatase TiO₂ photocatalyst for solar energy conversion, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012), str. 9603-9610.
- [49] Rybchinski, B., Wasielewski, M. R., 2012. Artificial Photosynthesis for Solar Energy Conversion in *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*, Cambridge University Press, UK, str. 349-364.
- [50] Sivula K., Solar-to-Chemical Energy Conversion with Photoelectrochemical Tandem Cells, *Chimia* 67 (2013), str. 155-161.
- [51] Kaiser B., Jaegermann W., Flechter S., Lewerenz H.-J., Direct Photoelectrochemical Conversion of Sun Light Into Hydrogen for Chemical Energy Storage, *Bunsen-Magazin* 13 (2011), str. 104-111.
- [52] Gates, B. C., Knozinger, H., Jentoft, F., Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy in Catalysis: Theory, Experiment, Analysis, and Application Under Reaction Conditions, *Adv. Catal.* 52 (2009), str. 129-211.
- [53] Delannay, F., 1984. Characterization of heterogeneous catalysts, Marcel Dekker Inc., New York.
- [54] Park H., Park Y., Kim W., Choi W. J., Surface modification of TiO₂ photocatalyst for

- environmental applications, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 15 (2013), str. 1-20.
- [55] Roy S.C., Varghese O.K., Paulose M., Grimes C.A., Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons, *ACS Nano* 4 (2010), str.1259-1278.
- [56] Nowotny M.K., Sheppard L.R., Bak T., Nowotny J., Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts., *J. Phys Chem C* 112 (2008), str. 5275-5300.
- [57] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. Y., Bahnemann D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis., *Chem. Rev.* 95 (1995), str. 69-96.
- [58] Kasap S. O., 2006. Principles of electronic materials and devices, 3rd ed.; McGraw-Hill, Boston.
- [59] Thomas, J. M.; Thomas, W. J., 1997. Principles and practice of heterogeneous catalysis, VCH, Weinheim and New York.
- [60] Ohtani B. J., Photocatalysis A to Z- What we know and what we do not know in a scientific sense, *Photochem. Photobiol. C* 11 (2010) , str. 157-178.
- [61] Dahl S., Chorkendorff I., Solar-fuel generation. Towards practical implementation, *Nat. Mater.* 11(2012), str. 100-101.
- [62] Kruger P., Electric power requirement for large-scale production of hydrogen fuel for the world vehicle fleet, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2006), str. 1137-1147.
- [63] Berenjian A., Chan N., Malmiri H.J., Volatile Organic Compounds Removal Methods: A Review, *Am. J. Biochem. Biotechnol.* 8 (2012), str. 220-229 .
- [64] Mori K., Yamashita H., Anpo M., Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide photocatalysts, *RSC Adv.* 2 (2012), str. 3165-3172.
- [65] Han X., Kuang Q., Jin M., Xie Z., Zheng L., Synthesis of Titania Nanosheets with a High Percentage of Exposed (001) Facets and Related Photocatalytic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009), str. 3152-3153.
- [66] Xiaoding X., Moulijn, J. A., Mitigation of CO₂ by chemical conversion: plausible chemical reactions and promising products, *Energy Fuels* 10 (1996), str. 305-325.
- [67] Gray H.B., Powering the planet with solar fuel, *Nat. Chem.* 1 (2009), str. 7.
- [68] Ray M. Photodegradation of the Volatile Organic Compounds in the Gas Phase: A Review, *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.*, 8 (2000) str. 405-439.
- [69] Dyrektywa Rady 96/61/WE z dnia 24 września 1996 r. dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli.
- [70] Hand D.W., Crittenden J.C., Gehin J.L., Lykins Jr. B.W, Design and Evaluation of an Air-Stripping Tower for Removing VOCs From Groundwater, *J. AWWA* (1986), str. 87-97.
- [71] Driessen M.D., Miller T.M., Grassian V.H., Photocatalytic oxidation of trichloroethylene on zinc oxide: characterization of surface-bound and gas-phase products and intermediates with FT- IR spectroscopy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 131 (1998), str. 149-156.
- [72] Kosusko M., Catalytic oxidation of groundwater stripping emissions, *Environ. Prog.* 7 (1988), str. 136-142.
- [73] Agarwal S.K., Spivey J.J., Economic effects of catalyst deactivation during VOC oxidation, *Environ. Prog.* 12 (1993), str. 182-185.
- [74] Wenzel A., Gahr A., Niessner. R., TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor, *Wat. Res.* 33 (1999), str. 937-946.

- [75] Ollis D.F., Peliuetti E., Serpone N., Destruction of Water Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991.), str. 523- 1529.
- [76] Lichtin N.N., Sadeghi M., Oxidative photocatalytic degradation of benzene vapor over TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 113 (1998), str. 81-88.
- [77] Karimi A.A., Redman J.A., Glaze W.H., Stolarik. G.F., Evaluating an AOP for TCE and PCE removal, *J. AWWA* 89 (1997), str. 41-53.
- [78] Benoit-Marquié F., Wilkenhöner U., Simon V., Braun A.M., Oliveros E., Maurette M.-T., VOC photodegradation at the gas-solid interphase of a TiO₂ photocatalyst Part I: 1-butanol and 1-butylamine, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 132 (2000), str.225-232.
- [79] Kim S.B., Hong S.C., Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* 35(2002), str. 305-315.
- [80] Ao C.H., Lee S.C., Mak C.L., Chan L.Y., Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003), str. 119-129.
- [81] Bouzaza A., Vallet C., Laplanche A., Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 177 (2006), str.212-217.
- [82] Tomasic V., Jovic F., Gomzi Z., Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: Modeling an annular photocatalytic reactor, *Catal. Today* 137 (2008), str. 350-356.
- [83] Li X., Wang L., Lu X., Preparation of silver-modified TiO₂ via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for toluene degradation, *J. Hazard. Mat.*177 (2010), str. 639-647.
- [84] Rengaraj S., Li X.Z., Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 243 (2006), str. 60-67.
- [85] Chan S.C., Barteau M.A., Preparation of highly uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ supported nanoparticle catalysts by photodeposition, *Langmuir* 21 (2005), str. 5588-5595.
- [86] Colon G., Maicu M., Hidalgo M. C., Navio J. A., Kubacka A., Fernandez-Garcia M., Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO₂, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 320 (2010), str. 14-18.
- [87] Li X., Zhu Z., Zhao Q., Liu S., FT-IR study of the photocatalytic degradation of gaseous toluene over UV-irradiated TiO₂ microballs: enhanced performance by hydrothermal treatment in alkaline solution, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011), str. 4709-4714.
- [88] Li X., Zou X., Qu Z., Zhao Q., Wang L., Photocatalytic degradation of gaseous toluene over Ag-doping TiO₂ nanotube powder prepared by anodization coupled with impregnation method, *Chemosphere* 83 (2011), str. 674-679.
- [89] Wang T., Jiang X., Wu Y.X., Influence of crystallization of nano TiO₂ prepared by adsorption phase synthesis on photodegradation of gaseous toluene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009), str. 6224-6228.
- [90] Kim M.-S., Liu G., Nam W.K., Kim B.-W., Preparation of porous carbon-doped TiO₂ film by sol-gel method and its application for the removal of gaseous toluene in the optical fiber reactor, *J. Ind. Eng. Chem.* 12 (2011), str.223-228.

- [91] Sun S., Ding J., Bao J., Gao C., Qi Z., Yang X., He B., Li C., Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: A study on the structure, activity and deactivation mechanism, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012), str. 5031- 5037.
- [92] Kim C.-S., Shin J.-W., An S.-H., Jang H.-D., Kim T.-O., Photodegradation of volatile organic compounds using zirconium-doped TiO₂/SiO₂ visible light photocatalysts, *Chem. Eng. J.* 204-206 (2012), str. 40-47.
- [93] Takeuchi M., Hidaka M., Anpo M., Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO₂/Y-zeolite hybrid photocatalyst, *J. Hazard. Mat.* 237-238 (2012), str. 133-139.
- [94] Zou T., Xie Ch., Liu Y., Zhang S., Zou Z., Zhang S., Full mineralization of toluene by photocatalytic degradation with porous TiO₂/SiC nanocomposite film, *J. Alloys Compd.* 552 (2013), str. 504-510.
- [95] Bianchi C.I., Gatto S., Pirola C., Naldoni A., Di Michele A., Cerrato G., Crocella V., Capucci V., Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂, *Appl. Catal. B: Environ.* 146 (2014), str. 123-130.
- [96] Zhan S., Yang Y., Gao X. Yu H., Yang S. Zhu D., Li Y., Rapid degradation of toxic toluene using novel mesoporous SiO₂ doped TiO₂ nanofibers, *Catal. Today* 225 (2014), str. 10-17.
- [97] Sing Tan S., Zou L., Hu E., Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets, *Catal. Today* 115 (2006), str. 270-273.
- [98] Lo Ch.-Ch., Hung Ch.-H., Yuan Ch.-S., Wu J.-F., Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007), str. 1765-1774.
- [99] Halmann M., Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells, *Nature* 275 (1978), str. 115-116.
- [100] Hamann C.H., Schmöde P. Electric current from the direct conversion of low molecular weight C,H,O-compounds, *J. Power Sources* 1 (1976-1977), str. 141-157.
- [101] Inoue T., Fujishima A., Konishi S., Honda K., Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature* 277 (1979), str. 637-638.
- [102] Thampi K.R., Kiwi J., Grätzel M., Methanation and photo-methanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure, *Nature* 327 (1987), str. 506-508.
- [103] Anpo M., Chiba K., Photocatalytic reduction of CO₂ on anchored titanium oxide catalysts, *J. Mol. Catal.* 74 (1992), str. 207-212.
- [104] Saladin F., Forss L. Kamber I., Photosynthesis of CH₄ at a TiO₂ surface from gaseous H₂O and CO₂, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 5 (1995), str. 533-534.
- [105] Li Y., Wang W.-N., Zhan Z., Woo M.-H., Wu Ch.Y., Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu-TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 100 (2010), str. 386-392.
- [106] Zhang Q.-H., Han W.-D., Hong Y.-J., Yu J.-G., Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst, *Catal. Today* 148 (2009), str. 335-340.
- [107] Nguyen T.V., Wu J.C.S., Photoreduction of CO₂ to fuels under sunlight using optical-fiber reactor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008), str. 864-872.

- [108] Zhang Q., Li Y., Ackerman E.A., Gajdardziska-Josifovska M., Li H., Visible light responsive iodine-doped TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ to fuels, *Appl. Catal. A: General* 400 (2011), str. 195-202.
- [109] Cho-Ching L., Chung-Hsuang H., Chung-Shin Y., Yu-Li H., Parameter Effects and Reaction Pathways of Photoreduction of CO₂ over TiO₂SO₄²⁻ Photocatalyst, *Chin. J. Catal.* 28 (2007), str. 528-534.
- [110] Lo C., Hung C., Yuan Ch., Wu J., Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007), str. 1765-1774.
- [111] Yui T., Kan A., Saitoh Ch., Koike K., Ibusuki T., Ishitani O., Photochemical Reduction of CO₂ Using TiO₂: Effects of Organic Adsorbates on TiO₂ and Deposition of Pd onto TiO₂, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011), str. 2594-2600.
- [112] Izumi Y., Recent advances in photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013), str. 171-186.
- [113] Yang C.C., Yu Y.H., van der Linden B., Wu J.C.S., Mul G., Artificial Photosynthesis over Crystalline TiO₂-Based Catalysts Fact or Fiction?, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), str. 8398-8406.
- [114] Zhao Z., Fan J., Xie M., Wang Z., Photo-catalytic reduction of carbon dioxide with in-situ synthesized CoPc/TiO₂ under visible light irradiation, *J. Cleaner Prod.* 17 (2009), str. 1025-1029.
- [115] Zhao Z., Fan J., Wang Z., Photo-catalytic CO₂ reduction using sol-gel derived titania-supported zinc-phthalocyanine, *Cleaner Prod.* 15 (2007), str. 1894-1897.
- [116] Tseng I., Chang W.C., Wu J., Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts, *Appl. Catal. B* 37 (2002), str. 37-38.
- [117] Tseng I., Wu J., Chou H., Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction, *J. Catal.* 221 (2004), str. 432-440.
- [118] Xia X., Jia Z., Yu Y., Liang Y., Wang Z., Ma L., Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O, *Carbon* 45 (2007), str. 717-721.
- [119] Mills A., Hunte S.L., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 108 (1999), str. 1-35.
- [120] 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 (2011), str. 504-514.
- [121] Zielińska-Jurek A., Zaleska A., Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation, *Catal. Today* 230 (2013), str. 181-187.
- [122] Klein M., Grabowska E., Zaleska A., Noble Metal Modified TiO₂ for Photocatalytic Air Purification, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 51(2015), str. 49-57.
- [123] Silva A.M., Machado B.F., Gomes H.T., Figueiredo J.L., Drazic G., Faria J.L., Pt nanoparticles supported over Ce-Ti-O: the solvothermal and photochemical approaches for the preparation of catalytic materials, *J. Nanopart. Res.* 12 (2010), str. 121-133.
- [124] Maicu M., Hidalgo M.C., Colon G., Navio J.A., Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol, *J. Photochem. Photobiol. A* 217 (2011), str. 275-283.

- [125] Kowalska E., Mahaney O.O.P., Abe R., Ohtani B., Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), str.2344-2355.
- [126] Kowalska E., Janczarek M., Rosa L., Juodkazis S., Ohtani B., Mono- and bi-metallic plasmonic photocatalysts for degradation of organic compounds under UV and visible light irradiation, *Catal. Today* 230 (2014), str. 131-137.
- [127] Zielińska, Kowalska E., Sobczak J.W., Łacka I., Gazda M., Ohtani B., Hupka J., Zaleska A., Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity, *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010), str. 309-318.
- [128] Westphalen M., Kreibig U., Rostalski J., Lüth D., Metal cluster enhanced organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000), str. 97-105.
- [129] Sakthivel S., Shankar M.V, Palanichamy M., Arabindoo B., Bahnemann D.W., Murugesan V., Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst, *Water Res.* (2004), str. 3001-3008.
- [130] Nischk M., Mazierski P., Gazda M., Zaleska A., Ordered TiO₂ nanotubes: The effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process, *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014), str. 674-685.
- [131] Cubula A, Klein M., Zaleska A., Methane formation over TiO₂-based photocatalysts: Reaction pathways, *Appl. Catal. B: Environ* 164 (2015), str. 433–442.
- [132] Sobana N., Selvam K., Swaminathan M., Optimization of photocatalytic degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO₂, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008), str. 648–653.