



Imię i nazwisko autora rozprawy: Michał Nischk
Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Cienkie warstwy TiO₂: metoda otrzymywania, charakterystyka oraz zastosowania

Tytuł rozprawy w języku angielskim: TiO₂ thin films: preparation method, characterization and applications

Promotor <i>podpis</i>	Drugi promotor <i>podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska	
Promotor pomocniczy <i>podpis</i>	Kopromotor <i>podpis</i>

Podziękowania

Dziękuję mojemu promotorowi, **Pani Profesor dr hab. inż. Adrianie Zaleskiej** za cierpliwość, życzliwość, poświęcony czas, cenne wskazówki i opiekę merytoryczną

Dziękuję **Pani Doktor Hynd Remicie** za życzliwe przyjęcie w swoim laboratorium i umożliwienie wykonania badań

Dziękuję **Pani Doktor inż. Katarzynie Siuzdak** oraz **Pani Doktor inż. Ewie Kowalskiej** za owocną współpracę

Serdecznie dziękuję moim kolegom z pracy i współpracownikom za miłą atmosferę w pracy i owocne dyskusje

Serdecznie dziękuję moim najbliższym za wsparcie i dużo cierpliwości

SPIS TREŚCI

WYKAZ SYMBOLI I SKRÓTÓW	7
1 WPROWADZENIE	8
2 PRZEGLĄD LITERATURY PRZEDMIOTU	11
2.1 Zastosowanie oraz metody wytwarzania cienkich warstw fotokatalitycznych na bazie TiO ₂	11
2.2 Nanorurki TiO ₂ otrzymywane metodą elektrochemicznego utleniania tytanu.....	16
2.3 Czynniki wpływające na morfologię oraz aktywność fotokatalityczną nanorurek TiO ₂	20
2.3.1 Wpływ rodzaju elektrolitu na morfologię nanorurek	20
2.3.2 Wpływ napięcia anodyzacji na geometrię nanorurek.....	22
2.3.3 Wpływ zawartości wody	25
2.3.4 Wpływ czasu anodyzacji na geometrię nanorurek	29
2.3.5 Wpływ zawartości jonów fluorkowych w elektrolicie na geometrię nanorurek	30
2.3.6 Wpływ pozostałych czynników na morfologię nanorurek	32
2.3.7 Wpływ morfologii nanorurek na właściwości fotokatalityczne oraz fotoelektrochemiczne	34
2.4 TiO ₂ modyfikowany powierzchniowo metalami	40
2.5 TiO ₂ domieszkowany niemetalami	48
2.6 Podsumowanie	54
3 CEL I ZAKRES PRACY	56
4 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	58
4.1 Odczynniki chemiczne.....	58
4.2 Preparatyka fotokatalizatorów	59
4.2.1 Otrzymywanie nanorurek TiO ₂ metodą elektrochemicznego utleniania tytanu.....	59
4.2.2 Modyfikacja otrzymanych warstw TiO ₂ poprzez osadzanie nanocząstek metali metodą radiolizy	60
4.2.3 Otrzymywanie nanorurek TiO ₂ domieszkowanych azotem w trakcie syntezy ..	61
4.3 Badanie właściwości fizykochemicznych oraz morfologii otrzymanych fotokatalizatorów	62
4.3.1 Analiza morfologii otrzymanych warstw fotokatalitycznych (SEM, STEM).....	62
4.3.2 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS).....	62
4.3.3 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD).....	63
4.3.4 Spektroskopia rozproszonego odbicia UV-Vis (DRS/UV-Vis).....	64
4.3.5 Właściwości fotoluminescencyjne (PL)	64
4.4 Badanie aktywności otrzymanych fotokatalizatorów w procesie fotodegradacji toluenu w fazie gazowej	64
4.4.1 Układ badawczy	64
4.4.2 Procedura eksperymentalna	66
4.4.3 Procedura analityczna.....	66
4.5 Badanie aktywności otrzymanych fotokatalizatorów w procesie fotodegradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej	67
4.5.1 Układ badawczy	67
4.5.2 Procedura eksperymentalna.....	68
4.5.3 Procedura analityczna.....	69

4.6	Badanie właściwości elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych otrzymanych fotokatalizatorów	70
4.6.1	Układ badawczy	70
4.6.2	Procedura eksperymentalna	71
5	WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	72
5.1	Nanorurki TiO ₂ - wpływ warunków otrzymywania na właściwości i aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie gazowej.....	72
5.1.1	Morfologia próbek – analiza mikroskopowa SEM	72
5.1.2	Analiza struktury krystalicznej techniką XRD	74
5.1.3	Analiza właściwości optycznych (DRS/UV-Vis).....	76
5.1.4	Aktywność fotokatalityczna.....	77
5.1.5	Dyskusja.....	81
5.1.6	Podsumowanie	83
5.2	Nanorurki TiO ₂ modyfikowane powierzchniowo metalami – wpływ rodzaju i ilości metalu na właściwości fotokatalityczne oraz fotoelektrochemiczne	84
5.2.1	Analiza morfologii oraz składu powierzchniowego przy wykorzystaniu technik mikroskopowych SEM oraz STEM w połączeniu ze spektrometrią EDS.....	85
5.2.2	Analiza składu powierzchniowego techniką XPS	87
5.2.3	Analiza struktury krystalicznej techniką XRD	91
5.2.4	Aktywność fotokatalityczna oraz dyskusja mechanizmu	92
5.2.5	Właściwości fotoelektrochemiczne.....	98
5.2.6	Podsumowanie	99
5.3	Nanorurki TiO ₂ domieszkowane azotem – wpływ warunków przygotowania oraz ilości azotu na właściwości fotokatalityczne	99
5.3.1	Morfologia próbek – analiza mikroskopowa SEM	100
5.3.2	Analiza właściwości optycznych oraz luminescencyjnych	102
5.3.3	Analiza struktury krystalicznej techniką XRD	105
5.3.4	Analiza składu powierzchniowego techniką XPS	106
5.3.5	Aktywność fotokatalityczna.....	108
5.3.6	Mechanizm degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego	113
5.3.7	Podsumowanie	115
5.4	Wykorzystanie opracowanych warstw fotokatalitycznych w urządzeniach do oczyszczania powietrza.....	116
6	WNIOSKI	119
	LITERATURA.....	122
	SPIS RYSUNKÓW	134
	SPIS TABEL.....	138
	STRESZCZENIE.....	139
	DOROBEK NAUKOWY	141

WYKAZ SYMBOLI I SKRÓTÓW

Objaśnienia skrótów

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

CB – pasmo przewodzenia (ang. *conduction band*)

DRS/UV-Vis – spektroskopia rozproszonego odbicia promieniowania UV-Vis (ang. *diffuse reflectance spectroscopy*)

DSSC – nanokrystaliczne ogniwo słoneczne sensybilizowane barwnikami (ang. *dye-sensitized solar cell*)

EDS/EDX – spektrometria rentgenowska dyspersji energii (ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

FE-SEM – skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową (ang. *field emission scanning electron microscope*)

GC – chromatograf gazowy (ang. *gas chromatograph*)

LED – dioda elektroluminescencyjna (ang. *light-emitting diode*)

NHE – standardowa elektroda wodorowa

P25 – ditlenek tytanu dostępny komercyjnie, Evonik

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscope*)

STEM – skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *scanning transmission electron microscopy*)

TOC – całkowity węgiel organiczny (ang. *total organic carbon*)

UV – promieniowanie ultrafioletowe (od 100 do 380 nm)

VB – pasmo walencyjne

Vis – promieniowanie widzialne (od 380 do 700 nm)

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

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

Wykaz symboli

c_0 – stężenie początkowe [mol dm^{-3}], [g dm^{-3}]

c – stężenie w danym momencie procesu [mol dm^{-3}], [g dm^{-3}]

E_g – szerokość pasma wzbronionego [eV]

e^- – elektron

h^+ – dziura

k_{app} – pozorna stała szybkości reakcji [min^{-1}]

r_{init} – początkowa szybkość reakcji [$\text{mg dm}^{-3} \text{min}^{-1}$]

λ – długość fali promieniowania elektromagnetycznego [nm]

λ_{max} - długość fali promieniowania, która odpowiada maksimum absorpcji lub maksimum emisji [nm]

θ – kąt dyfrakcji promieni rentgenowskich [$^\circ$]

1 WPROWADZENIE

Zjawisko fotoelektrochemicznego rozkładu wody z wykorzystaniem blachy tytanowej pokrytej cienką warstwą ditlenku tytanu jako fotoanody zostało po raz pierwszy opisane na początku lat siedemdziesiątych dwudziestego wieku [1]. Z czasem coraz więcej grup badawczych zaczęło zajmować się tą tematyką, czego efektem było rozwinięcie się nowej specjalności naukowej – fotokatalizy heterogenicznej. Podejmowane badania dotyczyły zarówno procesów rozkładu wody z wydzielaniem gazowego wodoru i tlenu [2,3] jak i fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z fazy wodnej [4,5] i gazowej [6,7] oraz fotokonwersji ditlenku węgla do lekkich węglowodorów [8]. Oprócz wyżej wymienionych zastosowań zjawisko fotokatalizy badane było m.in. pod kątem wykorzystania w tzw. powłokach samoczyszczących [9,10].

Wśród różnych półprzewodników (np. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS), najszersze zastosowanie w procesach fotokatalitycznych znalazł ditlenek tytanu [11]. Jest to materiał relatywnie tani, chemicznie i biologicznie obojętny oraz charakteryzujący się wysoką odpornością na fotokorozję. Do jego wad należy duża szerokość przerwy energetycznej, odpowiadająca energii promieniowania z zakresu UV (stanowiącego mniej niż 5% spektrum światła słonecznego, będącego potencjalnym, tanim źródłem energii do napędzania procesów fotokatalitycznych) [12]. Stąd, wraz z rozwojem fotokatalizy nastąpił gwałtowny wzrost ilości publikacji, których autorzy opisywali różnego typu modyfikacje ditlenku tytanu, mające na celu zwiększenie jego aktywności w reakcjach fotokatalitycznych. Realizowano to m.in. poprzez domieszkowanie metalami przejściowymi [13] oraz niemetalami [14], sensybilizację barwnikami [15,16] a także powierzchniową modyfikację metalami szlachetnymi [17].

Znaczna część publikowanych prac dotyczy fotokatalizatorów występujących w postaci proszków, które mimo licznych zalet (m.in. rozwinięta powierzchnia właściwa, stosunkowo prosta synteza) wymagają separacji z układu reakcyjnego po zakończonym procesie fotokatalitycznym, co zwiększa koszt jego prowadzenia [18]. W wielu zastosowaniach (m.in. oczyszczanie powietrza, fotoelektrochemiczny rozkład wody) konieczne jest zastosowanie fotokatalizatorów w postaci cienkiej warstwy naniesionej na powierzchnię nośnika. Można to osiągnąć przy wykorzystaniu takich technik jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej [19], fizyczne osadzanie z fazy gazowej [20], metoda zanurzeniowa [21] oraz powlekanie obrotowe [22]. Cienkie warstwy TiO_2 mogą być również wytwarzane z wykorzystaniem procesów elektrochemicznych, takich jak: (i) elektrochemiczne utlenianie Ti w wodnych elektrolitach zawierających jony fluorkowe, (ii) elektrodepozycja katodowa z wykorzystaniem roztworów

zawierających TiO^{2+} i elektrochemicznym formowaniem OH^- , oraz (iii) elektrodepozycja anodowa z wykorzystaniem roztworów zawierających TiCl_3 lub alkoholanów tytanu(VI) [23]. Zaletą procesów elektrochemicznych w stosunku do innych dostępnych technik jest: (i) niska temperatura procesu, (ii) stosunkowo niski koszt odczynników oraz aparatury, (iii) łatwość przeprowadzenia procesu, (iv) łatwość kontroli grubości, jednorodności oraz szybkości wytwarzania warstwy, oraz (v) możliwość wytwarzania warstwy na podłożach o skomplikowanych kształtach [23]. Anodowe utlenianie tytanu daje możliwość zsyntezowania warstwy fotokatalitycznej w postaci matrycy uporządkowanych, ustawionych pionowo nanorurek TiO_2 , wykazujących szereg unikalnych cech w porównaniu z tradycyjnymi cienkimi warstwami ditlenku tytanu [24]. Podobnie jak w przypadku fotokatalizatorów w postaci proszków, uporządkowane matryce nanorurek TiO_2 również poddawane były modyfikacjom (zarówno w trakcie samego procesu ich syntezy jak i poprzez odpowiednią obróbkę zsyntezowanych warstw) mającym na celu zwiększenie ich fotoaktywności. Odbywało się to m.in. poprzez domieszkowanie niemetalami [25–28], metalami przejściowymi [29–32] jak i modyfikację powierzchniową nanocząstkami metali oraz półprzewodnikami posiadającymi mniejszą niż TiO_2 szerokość pasma wzbronionego [33–36]. Mimo iż w literaturze przedmiotu znaleźć można szereg prac dotyczących fotokatalitycznego wykorzystania matryc nanorurek TiO_2 , jedynie nieliczne doniesienia dotyczą ich zastosowania w urządzeniach do oczyszczania powietrza. Szeroka luka pozostaje również w dokładnym wyjaśnieniu mechanizmu działania nanorurek TiO_2 domieszkowanych azotem bezpośrednio w trakcie syntezy. Innym, wciąż otwartym zagadnieniem jest powierzchniowa modyfikacja nanorurek TiO_2 nanocząstkami metali, zarówno szlachetnych jak i nieszlachetnych. W tym odniesieniu, w ramach przeprowadzonych prac badawczych otrzymano serię fotokatalizatorów w postaci matrycy nanorurek TiO_2 oraz zbadano wpływ poszczególnych parametrów syntezy na ich aktywność fotokatalityczną w procesie oczyszczania fazy wodnej i gazowej z zanieczyszczeń organicznych. Po raz pierwszy wykorzystano połączenie energooszczędnego źródła promieniowania (diody UV-LED) oraz nanorurek TiO_2 podczas opracowania urządzeń służących do fotokatalitycznego oczyszczania strumieni powietrza. Wykonano również serię nanorurek domieszkowanych azotem. Zbadano związek pomiędzy procesem rekombinacji ładunków i aktywnością fotokatalityczną a zawartością i charakterem chemicznym domieszki. W ramach pracy wykorzystano technikę radiolizy do powierzchniowej modyfikacji nanorurek monometalicznymi nanocząstkami Ag, Cu, Bi oraz bimetalicznymi CuAg. Po raz pierwszy nanorurki TiO_2 zostały zmodyfikowane

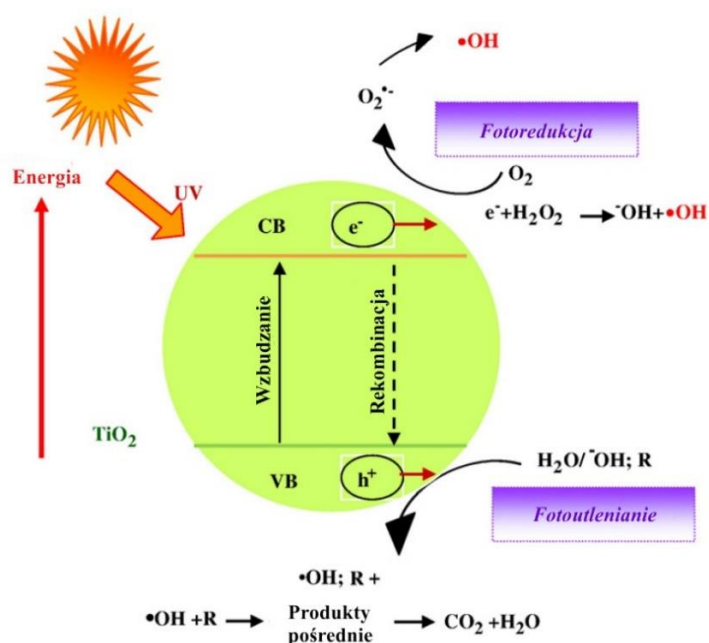
powierzchniowo bimetalicznymi nanocząstkami AgCu a nanorurki modyfikowane bizmutem po raz pierwszy były badane pod kątem zastosowań fotokatalitycznych.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy uzyskano w trakcie badań realizowanych w Politechnice Gdańskiej, na Uniwersytecie Gdańskim, w Université Paris-Sud we Francji oraz we współpracy z Instytutem Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku i Hokkaido University w Japonii w ramach programu badań własnych, zagranicznego stażu naukowego oraz projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, kierowanego przez autora pracy (2011/01/N/ST5/05540).

2 PRZEGLĄD LITERATURY PRZEDMIOTU

2.1 Zastosowanie oraz metody wytwarzania cienkich warstw fotokatalitycznych na bazie TiO_2

Ditlenek tytanu jest substancją znajdującą szerokie zastosowanie m.in. w kosmetyce, farmacji (wypełniacz leków, składnik past do zębów, filtrów do opalania) oraz w przemyśle budowlanym (biały pigment w farbach) [11]. Możliwość wykorzystania ditlenku tytanu w procesie fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń z fazy wodnej została po raz pierwszy przedstawiona w 1977 roku przez Franka i Barda [37], którzy badali proces rozkładu jonów cyjankowych w obecności różnych form krystalicznych TiO_2 . Właściwości fotokatalityczne ditlenku tytanu oraz innych półprzewodników (np. ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS) związane są z ich strukturą elektronową, którą charakteryzuje całkowicie zajęte pasmo walencyjne oraz puste pasmo przewodnictwa [11]. Gdy półprzewodnik zostaje poddany działaniu promieniowania o energii fotonów równej lub przewyższającej szerokość przerwy energetycznej, elektrony mogą zostać wzbudzone do pasma przewodnictwa (CB), podczas gdy w paśmie walencyjnym (VB) pozostają dodatnio naładowane dziury (Rysunek 1). W sytuacji, gdy w otoczeniu półprzewodnika nie znajdują się substancje (donory i akceptory elektronów) mogące reagować z wygenerowanymi nośnikami ładunków, nośniki te ulegają w ciągu kilku nanosekund rekombinacji a zgromadzona energia jest rozpraszana m.in. w postaci ciepła [11,38].



Rysunek 1. Mechanizm wzbudzenia TiO_2 pod wpływem promieniowania UV [39]

Potencjał redoks dziur w paśmie walencyjnym TiO_2 jest równy +2,53 V (względem standardowej elektrody wodorowej przy pH=7), co jest wystarczające do bezpośredniego utlenienia większości związków organicznych obecnych w roztworze jak również do utlenienia wody z wytworzeniem rodników hydroksylowych (HO^\bullet), które pośrednio uczestniczą w degradacji zanieczyszczeń organicznych. Potencjał redoks fotowzbudzonych elektronów w paśmie przewodnictwa jest równy -0,52 V, co wystarcza do redukcji tlenu cząsteczkowego do anionrodników tlenowych lub do nadtlenku wodoru. Zestawienie reakcji przebiegających podczas fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń przy współudziale fotowzbudzonych dziur i elektronów przedstawione zostało równaniami 1-15 [11,39–43]:

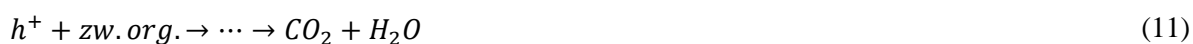
- Wzbudzenie fotokatalizatora



- Reakcje z udziałem wzbudzonych elektronów:



- Reakcje z udziałem dziur:



- Reakcje z udziałem rodników hydroksylowych:



Wśród wielu różnych półprzewodników spełniających wymagania dotyczące szerokości pasma wzbronionego oraz położenia pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa, ditlenek tytanu uważany jest za jeden z najbardziej odpowiednich materiałów fotokatalitycznych, mogących znaleźć szerokie zastosowanie w procesach związanych z poprawą jakości wód i powietrza. Związane jest to między innymi ze stosunkowo niskim kosztem jego produkcji, biologiczną i chemiczną obojętnością oraz odpornością na fotokorozję i korozję chemiczną [11,38,40]. Wielkość przerwy energetycznej TiO_2 w formie krystalicznej anatazu jest równa 3,2 eV, co odpowiada energii promieniowania o długości fali 388 nm. W związku z tym czysty anataz jest aktywny przy naświetlaniu promieniowaniem z zakresu UVA (300-388 nm). TiO_2 w postaci rutylu, posiadający mniejszą przerwę energetyczną (3,0 eV), uważany jest za materiał nieaktywny fotokatalitycznie [11,44]. Jednakże komercyjnie dostępny ditlenek tytanu AEROXIDE® TiO_2 P25 (Evonik), traktowany często jako wzorzec fotokatalityczny [4,39], składa się zarówno z anatazu (75%) jak i z rutylu (25%), a jego wysoka aktywność fotokatalityczna wynika prawdopodobnie z ograniczenia zjawiska rekombinacji ładunków związanego z obecnością tych dwóch faz krystalicznych [39,45].

P25, jak również większość innych, komercyjnie dostępnych rodzajów ditlenku tytanu, występuje w postaci proszku. Pod kątem badania właściwości fotokatalitycznych, zwłaszcza w procesie usuwania zanieczyszczeń w fazie wodnej, forma proszkowa TiO_2 posiada szereg zalet, między innymi łatwość porównywania aktywności w powtarzalnych warunkach. Istnieje szereg prac poświęconych porównaniu aktywności różnych, komercyjnie dostępnych oraz modyfikowanych i domieszkowanych form TiO_2 [46–49] w procesie degradacji zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodzie. Z punktu widzenia praktycznego wykorzystania, fotokatalizatory w postaci proszków sprawiają jednak szereg problemów, spośród których największe związane są z ich separacją z roztworu po zakończeniu procesu oraz ponownym wykorzystaniem [18,38].

W niektórych zastosowaniach, np. w oczyszczaniu powietrza, jest wręcz niezbędne aby fotokatalizator był unieruchomiony na stałym podłożu i nie był porywany wraz ze strumieniem oczyszczonego gazu. Istnieją wprawdzie doniesienia o wykorzystaniu aerozolu TiO_2 w urządzeniach do oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń organicznych [50], jednak w praktyce jest to rozwiązanie bardzo rzadkie, wyparte przez wykorzystanie unieruchomionych, aktywnych fotokatalitycznie warstw [51–54]. TiO_2 musi być również naniesiony na stałe podłoże (najczęściej na szkło przewodzące) w przypadku, gdy jest wykorzystywany jako materiał aktywny w nanokrystalicznych ogniwach fotowoltaicznych [55]. Oprócz wyżej wymienionych zastosowań, cienkie warstwy ditlenku tytanu

wykorzystywane są między innymi do pokrywania materiałów konstrukcyjnych i wykończeniowych budynków, co nadaje im właściwości samoczyszczące, antybakteryjne oraz wspomaga w oczyszczaniu powietrza wewnątrz i na zewnątrz tych budynków [38,40]. Przykładowe zastosowania cienkich warstw TiO₂ wraz z podaniem metody ich otrzymywania zostały przedstawione w tabeli 1:

Tabela 1. Sposób wytwarzania oraz zastosowanie wybranych cienkich warstw TiO₂

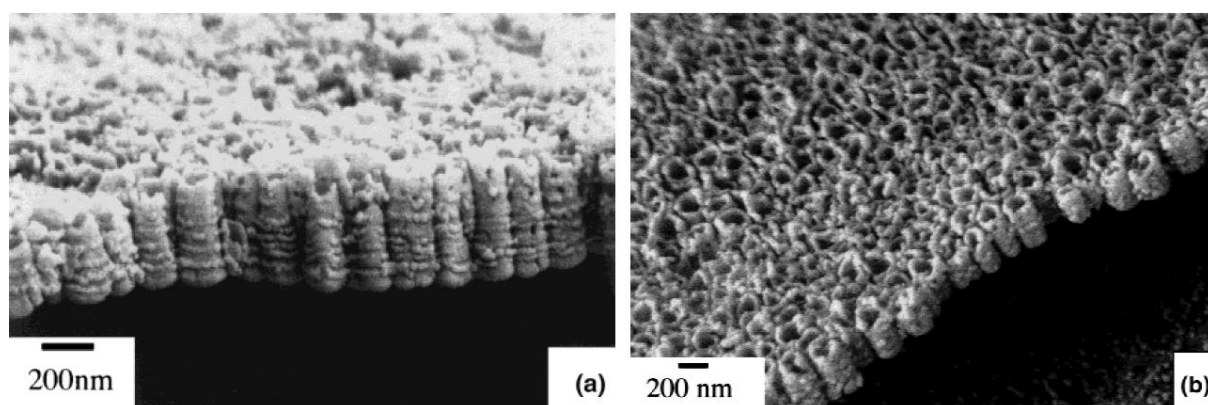
Sposób wytwarzania cienkiej warstwy	Forma podłoża	Rodzaj promieniowania	Zastosowanie	Lit.
Połączenie metody zanurzeniowej z techniką zol-żel	Płytki szklane	UV	Usuwanie formaldehydu z fazy gazowej	[56]
			Usuwanie tlenków azotu z fazy gazowej	[21]
Nanoszenie zawiesiny metodą zanurzeniową i odparowywanie rozpuszczalnika	Wewnętrzna powierzchnia fotoreaktora ze szkła Pyrex	UV	Usuwanie bakterii <i>Escherichia coli</i> z aerozolu	[57]
			Usuwanie toluenu z fazy gazowej	[54]
Powlekanie obrotowe	Szkło przewodzące FTO	UV	Fotoelektrochemiczna degradacja związków pochodzenia biologicznego	[58]
Powlekanie natryskowe	Płytki ze szkła borokrzemianowego	UV	Usuwanie fenolu z fazy wodnej	[59]
Chemiczne osadzanie z fazy gazowej	Płytki szklane	UV; Vis	Degradacja kwasu stearynowego osadzonego na powierzchni fotokatalizatora	[60]
Osadzanie przy wykorzystaniu lasera impulsowego	Monokryształy LaAlO ₃ oraz (LaAlO ₃) _{0,3} –(SrAl _{0,5} Ta _{0,5} O ₃) _{0,7}	UV	Usuwanie błękitu metylenowego z fazy wodnej	[61]
Rozpylanie magnetronowe	Płytki tytanowa	UV; Vis	Fotokatalityczny rozkład wody	[2]
Natryskiwanie plazmowe	Płytki stalowe	UV	Usuwanie mieszaniny tlenków azotu z fazy gazowej	[53]
Nanoszenie zawiesiny techniką druku sitowego	Szkło przewodzące ITO	Vis	Ogniwa fotowoltaiczne sensybilizowane barwnikami (DSSC)	[62]
	Płytki szklane	UV; Vis	Usuwanie oranżu metylenowego z fazy wodnej	[63]
Nanoszenie zawiesiny techniką druku atramentowego i techniką Rotocolor®	Gres porcelanowy	UV	Usuwanie błękitu metylenowego z fazy wodnej i mieszaniny tlenków azotu z fazy gazowej	[64]
	Płytki szklane	-	Badanie właściwości pod kątem zastosowania jako powierzchnia samoczyszcząca	[65]

Metody otrzymywania cienkich warstw takie jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej, rozpylanie magnetronowe, osadzanie przy użyciu technik laserowych i plazmowych są drogie, wymagają użycia specjalistycznego sprzętu i są wykorzystywane głównie podczas

badania właściwości fotokatalizatorów w skali laboratoryjnej. Również technika powlekania obrotowego ogranicza się do nanoszenia TiO_2 na stosunkowo niewielkie elementy. Technika zol-żel umożliwia uzyskanie równomiernych, przezroczystych warstw TiO_2 [56], posiada jednak ograniczenia związane z kosztem substratów, jak również z koniecznością stosowania podłoża odpornego na wysoką temperaturę wykorzystywaną podczas kalcynacji warstwy. Nanoszenie ditlenku tytanu z zawiesiny a następnie odparowanie rozpuszczalnika jest metodą prostą oraz niedrogą, lecz otrzymana powłoka może nie być wystarczająco trwała podczas długotrwałego stosowania. Wzmocnienie adhezji TiO_2 do podłoża można uzyskać w wyniku kalcynacji wstępnie przygotowanej warstwy, co z kolei jest ograniczone wytrzymałością termiczną podłoża. Nanoszenie komercyjnie dostępnego TiO_2 przy wykorzystaniu różnego typu technik druku lub metody natryskowej jest obiecującym sposobem otrzymywania zarówno nanokrystalicznych ogniw słonecznych jak i m.in. powierzchni samoczyszczących oraz materiałów budowlanych wspomagających oczyszczanie powietrza. Jednak również w tym przypadku zachodzi konieczność stosowania dalszej obróbki termicznej w celu częściowego spieczenia cząstek TiO_2 oraz usunięcia substancji organicznych używanych jako spoiwo w trakcie nanoszenia na podłoże [62,63]. Nie jest to problematyczne z punktu widzenia wytrzymałości termicznej podłoża, może jednak powodować (zwłaszcza w przypadku zbyt wysokiej temperatury stosowanej w trakcie obróbki materiałów budowlanych) przejście TiO_2 w nieaktywną fotokatalitycznie formę krystaliczną rutylu [64]. W tym odniesieniu jedną z bardziej obiecujących metod wytwarzania cienkich warstw TiO_2 jest anodowe utlenianie tytanu. Jest to metoda stosunkowo prosta, dość uniwersalna oraz dająca wiele możliwości modyfikacji uzyskiwanych struktur poprzez zmianę parametrów prowadzenia procesu elektrochemicznego. Stosując odpowiednie warunki (napięcie, skład elektrolitu) możliwe jest uzyskanie tą metodą uporządkowanej matrycy ustawionych pionowo nanorurek zbudowanych z amorficznego TiO_2 , które po kalcynacji znajdują szereg potencjalnych zastosowań, takich jak fotokatalityczne oczyszczanie wody i powietrza [66,67] czy fotokatalityczny i fotoelektrochemiczny rozkład wody z wytworzeniem wodoru [24,68]. Szczególna właściwość takich powłok, obok rozbudowanej powierzchni właściwej oraz dużej ilości centrów aktywnych, na których mogą zachodzić reakcje chemiczne [69], związana jest z równoległym ułożeniem szeregu nanorurek, które tworzą rodzaj kanałów ułatwiających transport elektronów w głąb podłoża na którym się opierają, co znacząco ogranicza rekombinację ładunków [70]. Dodatkowo fakt, że nanorurki wyrastają w procesie elektrochemicznym bezpośrednio z podłoża, znacznie wzmacnia ich adhezję do tego podłoża [71] i wpływa na wytrzymałość mechaniczną [72].

2.2 Nanorurki TiO₂ otrzymywane metodą elektrochemicznego utleniania tytanu

Sposób otrzymywania porowatych warstw tlenkowych na podłożu z tytanu oraz jego stopów, przy wykorzystaniu metody elektrochemicznego utleniania, został po raz pierwszy opisany w 1999 roku przez Zwillinga i in. [73]. Do anodowania tytanu wykorzystywany był elektrolit, w którego składzie znajdował się kwas chromowy oraz opcjonalnie kwas fluorowodorowy (stężenie $9,5 \cdot 10^{-2}$ M). Stwierdzono, że w przypadku braku jonów fluorkowych otrzymana warstwa tlenkowa była jednolita i zwarta, natomiast wykorzystanie dwuskładnikowego elektrolitu powodowało powstanie struktury dwuwarstwowej: na dolnej, zwartej warstwie TiO₂ obecna była warstwa porowata, której powstanie związane było z konkurencyjnymi procesami elektrochemicznego wzrostu oraz chemicznego roztwarzania tlenku. Po raz pierwszy sposób otrzymywania, przy użyciu metody elektrochemicznej, cienkich warstw ditlenku tytanu w postaci uporządkowanej matrycy, zbudowanej z ustawionych pionowo nanorurek został opisany przez Gonga i in. [74]. Warstwa odseparowanych od siebie, ułożonych równomiernie nanorurek o długości około 0,25 μm i średnicy 60 nm została otrzymana poprzez anodowanie tytanu przez 20 min w elektrolicie zawierającym 0,5% HF i przy przyłożonym napięciu 20 V (Rysunek 2).



Rysunek 2. Zdjęcia FE-SEM nanorurek TiO₂ otrzymanych przez Gonga i in. [74]

Anodowe utlenianie tytanu w elektrolitach niezawierających jonów fluorkowych (Rysunek 3a), np. w roztworze H₂SO₄ może być opisane następującym równaniem [75,76]:

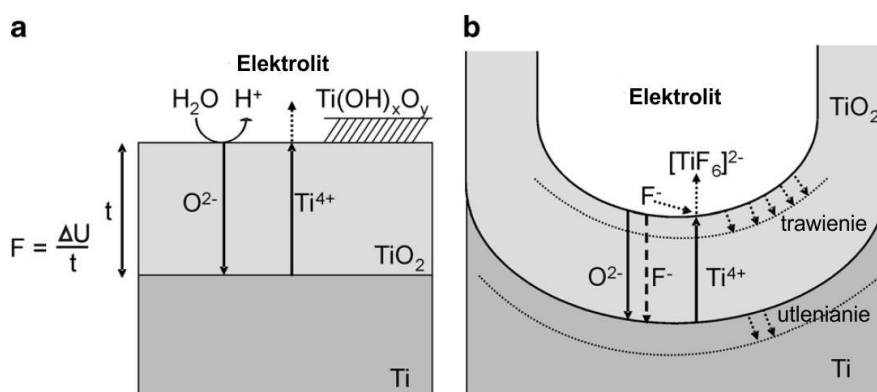


Anodowemu utlenianiu towarzyszy wydzielanie wodoru na katodzie [77]:



Tworzenie cienkiego filmu TiO₂ zapoczątkowane jest przez reakcję utlenionego tytanu z pochodzącymi z wody jonami O²⁻ i HO⁻. Dalszy wzrost warstwy kontrolowany jest przez

kilka procesów, spośród których transport jonów przez tworzoną warstwę tlenkową, wspomagany obecnością pola elektrycznego, odgrywa najistotniejszą rolę. Jony Ti^{4+} migrują w kierunku elektrolitu, natomiast jony O^{2-} w kierunku powierzchni tytanu, gdzie reagują z tym metalem. Innym czynnikiem mającym wpływ na grubość i strukturę otrzymywanej warstwy jest proces roztwarzania tlenku. Roztworzenie może być wywołane obecnością pola elektrycznego (osłabianie wiązań Ti-O) lub mieć charakter czysto chemiczny (wynikający ze składu elektrolitu, np. z obecności kwasu). W przypadku gdy anodyzacja zachodzi przy stałym napięciu, natężenie pola elektrycznego zmniejsza się w miarę zwiększania grubości warstwy TiO_2 , co obserwowane jest jako eksponentyjny spadek natężenia prądu. Proces wzrostu ulega samoistnemu spowolnieniu, w wyniku czego otrzymana warstwa ma skończoną grubość. W przypadku większości elektrolitów, na powierzchni TiO_2 osadza się podczas anodowania tytanu luźna, porowata warstwa, zbudowana z mieszaniny wodorotlenków tytanu, która powstaje, gdy jony Ti^{4+} migrujące w kierunku zewnętrznej powierzchni TiO_2 nie ulegają kompleksowaniu i nie tworzą rozpuszczalnych w elektrolicie związków. Warstwa ta nie wpływa znacząco na natężenie pola elektrycznego w obrębie filmu TiO_2 , może jednak ograniczać proces dyfuzji jonów [75,78].



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie różnicy pomiędzy warstwami TiO_2 otrzymanymi podczas anodowego utleniania tytanu w elektrolitach niezawierających (a) i zawierających (b) jony fluorkowe [75]

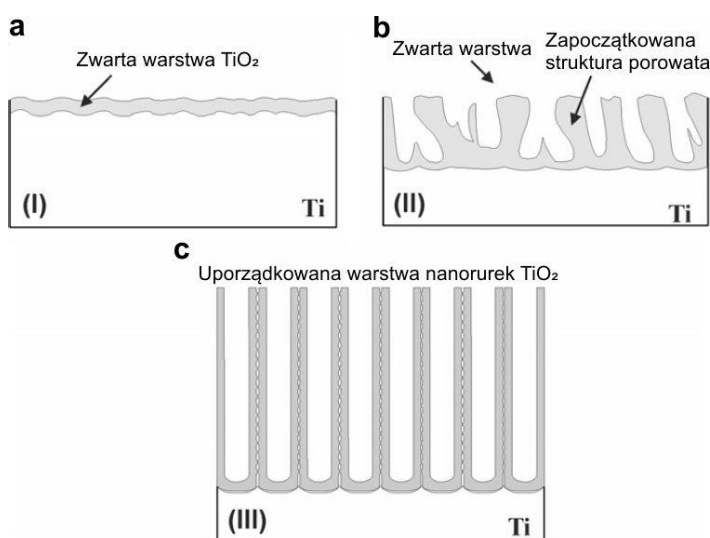
Proces elektrochemicznego wytwarzania matrycy nanorurek TiO_2 związany jest z obecnością w elektrolicie jonów fluorkowych. Jak zostało wspomniane, składniki elektrolitu mają wpływ na morfologię otrzymanej warstwy, m.in. poprzez jej częściowe roztwarzanie. Jony fluorkowe mają zdolność do tworzenia z tytanem rozpuszczalnych kompleksów TiF_6^{2-} , zgodnie z następującą reakcją [24,75,78]:



W obecności pola elektrycznego, jony fluoru mogą migrować w głąb wytwarzanej warstwy TiO_2 (konkurując z jonami O^{2-}) i powodować jej miejscowe roztwarzanie (Rysunek 3b). Jednocześnie jony te hamują osadzanie się wodorotlenków tytanu na warstwie TiO_2 poprzez kompleksowanie migrujących ku jej powierzchni jonów Ti^{4+} [75]:

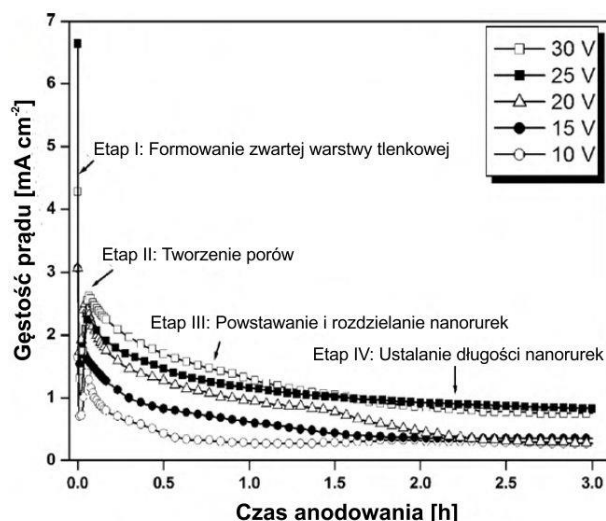


Proces elektrochemicznego wytwarzania matrycy nanorurek TiO_2 na powierzchni tytanu można podzielić na kilka etapów. W pierwszym, najkrótszym etapie wytwarzana jest zwarta, barierowa warstwa TiO_2 (Rysunek 4a). Podobnie jak ma to miejsce w przypadku tradycyjnej anodyzacji (w elektrolicie bez jonów fluorkowych), obserwowany jest szybki, eksponentyjny spadek wartości prądu, związany ze wzrostem grubości wytwarzanej warstwy (Rysunek 5) [79].



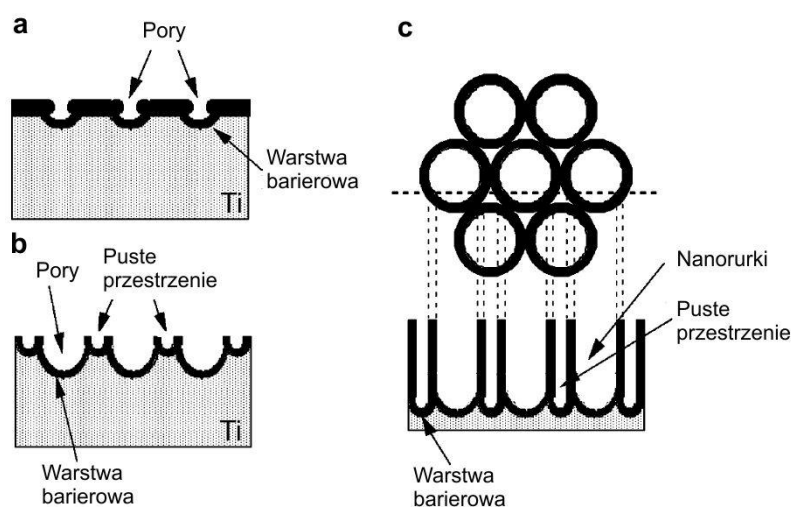
Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie trzech pierwszych etapów procesu anodowego utleniania tytanu w elektrolicie zawierającym jony fluorkowe [75]

Początek drugiego etapu związany jest z aktywowaniem barierowej warstwy tlenkowej przez jony F^- , które, roztwarzając TiO_2 (18), powodują powstawanie losowo rozłożonych porów (Rysunek 4b) [75,78]. Rozpoczęcie tego etapu wiąże się ze wzrostem natężenia prądu, co wywołane jest przez zmniejszenie grubości warstwy barierowej TiO_2 na dnie porów (Rysunek 5). Prowadzi to do dalszego pogłębiania się porów, które, po pewnym czasie, zaczynają się rozgałęziać, nachodzić na siebie i konkurować o dostępny prąd [75,77,78]. W optymalnych warunkach prąd rozdzielany jest równomiernie pomiędzy porami co prowadzi do samoczynnego porządkowania porowatej warstwy, która zaczyna przybierać kształt matrycy nanorurek (Rysunek 4c) [75]. Jest to trzeci etap procesu, charakteryzujący się względnym ustabilizowaniem natężenia prądu (Rysunek 5).



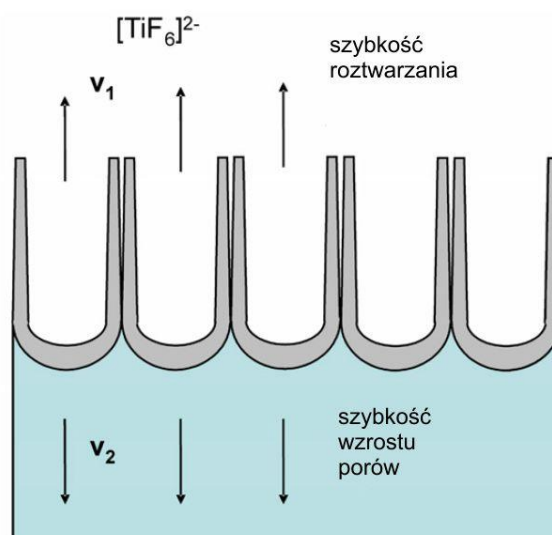
Rysunek 5. Wykres przedstawiający zmiany gęstości prądu podczas anodowego utleniania tytanu, odpowiadające poszczególnym etapom procesu (skład elektrolitu: glikol etylenowy, NH_4F – 0,3% wag., H_2O – 2% wag.) [79]

Grubość barierowej warstwy TiO_2 , tworzącej ściany wstępnie uporządkowanych porów jest względnie niewielka, co związane jest z ograniczoną mobilnością jonów w obrębie tej warstwy i jej stosunkowo szybkim roztwarzaniem w elektrolicie. Stąd, pomiędzy ścianami oddalonych od siebie porów znajdują się przestrzenie zbudowane z metalicznego tytanu (Rysunek 6a). W miarę pogłębiania się porów, natężenie pola elektrycznego w metalicznych przestrzeniach pomiędzy nimi wzrasta, co inicjuje ich przyspieszone utlenianie oraz roztwarzanie powstałego tlenku przez jony fluorkowe (Rysunek 6b). W wyniku tego, wraz z dalszym pogłębianiem się porów następuje równoczesne tworzenie się pustych przestrzeni pomiędzy nimi, czego efektem jest wzrost matrycy oddzielonych od siebie nanorurek (Rysunek 6c) [77,78].



Rysunek 6. Mechanizm formowania przestrzeni pomiędzy nanorurkami [78]

Po osiągnięciu stanu równowagi, grubość barierowej warstwy ditlenku tytanu na dnie nanorurek (jak i w przestrzeni pomiędzy nanorurkami) pozostaje stała, co jest wynikiem zrównania się szybkości utleniania tytanu z szybkością roztwarzania powstałego TiO_2 przez jony fluorkowe (Rysunek 7). Proces ten prowadzi do stopniowego wzrostu długości nanorurek, co może być obrazowo opisane jako przemieszczanie się warstwy barierowej w głąb tytanu, przy stosunkowo niewielkiej zmianie położenia górnej powierzchni nanorurek (związanej z powolnym, chemicznym roztwarzaniem) [75]. Niektórzy autorzy [79] traktują przyrost długości nanorurek jako czwarty etap całego procesu (Rysunek 5), jednak przez większość traktowane jest to jako dalsza część etapu trzeciego [75,77,78]. Szybkość wzrostu nanorurek stopniowo maleje w trakcie prowadzenia procesu. Od momentu zrównania tej szybkości z szybkością chemicznego roztwarzania górnej powierzchni warstwy, dalsze prowadzenie procesu nie powoduje zwiększenia długości wytwarzanych nanorurek [77,78].



Rysunek 7. Wzrost nanorurek w sytuacji zrównania szybkości roztwarzania (v_1) i tworzenia (v_2) warstwy barierowej TiO_2 [75]

2.3 Czynniki wpływające na morfologię oraz aktywność fotokatalityczną nanorurek TiO_2

2.3.1 Wpływ rodzaju elektrolitu na morfologię nanorurek

Jednym z zasadniczych czynników wpływających na morfologię i inne związane z morfologią właściwości nanorurek jest skład elektrolitu, w którym prowadzony jest proces anodowego utleniania tytanu. Ze względu na rodzaj zastosowanego elektrolitu, Grimes i Mor [77] dzielą nanorurki TiO_2 na cztery generacje:

I generacja nanorurek

Nanorurki pierwszej generacji otrzymywane są przy wykorzystaniu wodnych elektrolitów zawierających w swoim składzie kwas fluorowodorowy (lub jego sól) w ilości 0,1-1% wag. oraz, opcjonalnie, inny silny kwas, taki jak HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_3PO_4 o stężeniu nie przekraczającym 1 M. Do I generacji zalicza się też nanorurki otrzymywane w elektrolicie zawierającym kwas octowy z dodatkiem 0,2% wody oraz 0,5% NH_4F . Warstwa uporządkowanych nanorurek otrzymywana jest zazwyczaj przy napięciu anodowania od 10 do 25 V. Przy niższych napięciach obserwowane jest powstawanie struktur porowatych, natomiast przy wyższych – struktur gąbczastych. Przeciętny czas anodyzacji zawiera się w granicach od kilku minut do około 2 h, a długość otrzymanych nanorurek nie przekracza zazwyczaj 0,5 μm (maksymalnie około 1 μm), nawet w przypadku wydłużenia czasu prowadzenia procesu. Związane jest to z dużą szybkością roztwarzania górnej powierzchni wytworzonych nanorurek w roztworze o niskim pH. Wewnętrzna średnica nanorurek nie przekracza zazwyczaj 120 nm przy grubości ścianek 10-30 nm [77].

II generacja nanorurek

Do syntezy nanorurek drugiej generacji wykorzystywane są wodne elektrolity buforowe, z dodatkiem soli fluoru (KF , NaF , NH_4F) w ilości około 0,5% wag. Przykładowe składy roztworów przedstawione zostały poniżej:

- NaHSO_4 , cytrynian sodu, NaOH (ustalanie pH), KF (0,1 M),
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 M), NH_4F (0,5% wag.),
- Na_2SO_4 (1M), NaF (0,5% wag.),
- $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (1M), NH_4F (0,5% wag.).

Anodyzację prowadzi się przy stosunkowo niskiej wartości napięcia, rzędu 10-25 V, a otrzymywane nanorurki mają średnicę w granicach od kilkudziesięciu do około 100 μm . Standardowy czas anodyzacji waha się w granicach od kilku do kilkudziesięciu godzin. Szybkość roztwarzania TiO_2 w elektrolitach buforowych (o $\text{pH} > 1$) jest zdecydowanie mniejsza niż w przypadku elektrolitów kwaśnych, co skutkuje zwiększoną długością nanorurek II generacji (do ok. 7 μm) w porównaniu z nanorurkami I generacji. Optymalna wartość pH elektrolitu powinna się zawierać się w granicach 3-5. Wzrost wartości pH powyżej tego zakresu powoduje zwiększenie szybkości hydrolizy jonów tytanu i powstawanie mieszaniny wodorotlenków tytanu osadzonych na powierzchni nanorurek [77].

III generacja nanorurek

Nanorurki trzeciej generacji wytwarzane są w elektrolitach zawierających w swoim składzie polarne związki organiczne, takie jak formamid, N-metyloformamid, dimetylosulfotlenek, glikol etylenowy, glikol dietylenowy, glicerol, metanol oraz źródło jonów fluoru (HF – zazwyczaj 1-6% wag., NH_4F – do ok. 0,6% wag., czwartorzędowe sole amoniowe fluoru). Oprócz wyżej wymienionych związków, w elektrolicie zawarte jest zazwyczaj od 1 do 5% wody, przy czym w przypadku niektórych elektrolitów (opartych m.in. na glicerolu lub metanolu) optymalna zawartość wody może być większa (25-50%). Nanorurki otrzymuje się w szerokim zakresie napięć – od ok. 10 do ponad 100 V oraz w szerokim zakresie czasów prowadzenia procesu – od kilku do około 100 h. Stosowanie wysokich wartości napięcia sprzyja szybkiej migracji jonów w obrębie warstwy barierowej TiO_2 , a co za tym idzie, przyspiesza jej przesuwanie w głąb tytanowego podłoża. Jednocześnie, niewielka zawartość wody w elektrolicie ogranicza proces chemicznego roztwarzania górnej powierzchni nanorurek. W tym odniesieniu, odpowiednio dobierając skład elektrolitu oraz czas i napięcie anodowania możliwe jest otrzymanie nanorurek w bardzo szerokim zakresie długości (od kilku do nawet 1000 μm), średnic (do kilkuset nm) oraz grubości ścianek (do około 50 nm) [77].

IV generacja nanorurek

Do otrzymywania nanorurek czwartej generacji wykorzystywane są elektrolity niezawierające w swoim składzie jonów fluorkowych. Prowadząc anodyzację tytanu (przy napięciu wyższym niż 11 V) w elektrolitach złożonych z mieszaniny NH_4Cl (0,4 M) oraz 0,5 M kwasu (szczawiowego, mrówkowego, 3-chlorooctowego, glukonowego, HCl lub H_2SO_4) otrzymywano wiązki cienkich nanorurek (15-35 nm średnicy) o długości około 60 μm , które nie wykazywały dobrej adhezji do podłoża. Podobne rezultaty otrzymano przy zastosowaniu elektrolitu zawierającego 0,1 M HClO_4 . Matryce uporządkowanych nanorurek TiO_2 o długości kilkuset nanometrów otrzymano w wyniku elektrochemicznego utleniania tytanu w 0,15 M HCl (10 V) oraz w wodnych elektrolitach złożonych z mieszaniny HCl (0,5 M) i H_2O_2 (0,1-0,4 M) przy napięciu 10-20 V [77].

2.3.2 Wpływ napięcia anodyzacji na geometrię nanorurek

Jak zostało wspomniane, rodzaj zastosowanego elektrolitu ogranicza możliwe do osiągnięcia rozmiary nanorurek. Morfologia wytwarzanych nanostruktur może być jednak modyfikowana w obrębie tych ograniczeń w stosunkowo szerokim zakresie, poprzez zmianę szeregu różnych parametrów, spośród których jednym z najistotniejszych jest napięcie anodyzacji.

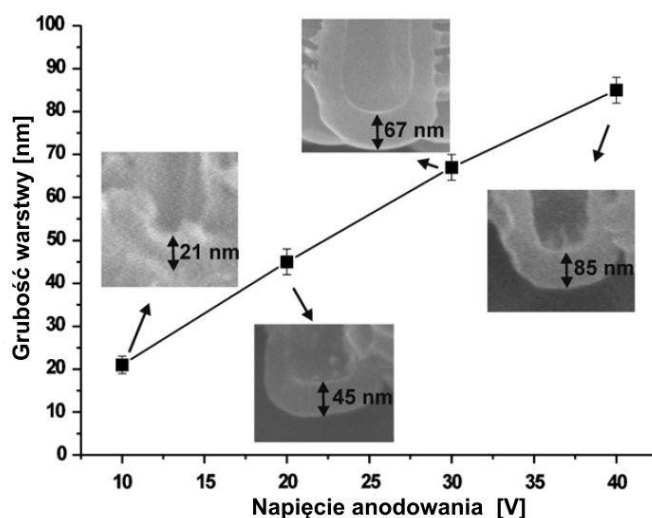
Najogólniej, wzrost napięcia (przy stałym czasie prowadzenia procesu) powoduje wzrost nanorurek o większej średnicy, grubszych ściankach oraz o większej długości. Najważniejsze przykłady dotyczące wpływu wartości napięcia anodyzacji na morfologię nanorurek przedstawiono w tabeli 2:

Tabela 2. Wpływ napięcia anodyzacji na wymiary nanorurek TiO₂

Skład elektrolitu	Czas anodyzacji [h]	Napięcie anodyzacji (zakres) [V]	Długość (zakres) [μm]	Średnica wewnętrzna (zakres) [nm]	Grubość ścianki (zakres) [nm]	Lit.
HF – 0,3% wag. H ₃ PO ₄ – 1 M Woda	1	1-25	0,02-1	15-120	b.d.	[80]
NH ₄ F – 0,27 M Glicerol/woda (50/50% obj.)	3	2-40	≈0,2-1,4 (przy napięciu ≥ 20V)	20-300	b.d.	[81]
NaF – 0,5% wag. Glicerol/woda (98/2% obj.)	4	10-40	≈0,5-1,5 (przy napięciu 30 V; ≈1 przy 40 V)	19,5-75,9	10,7-24,1	[82]
NH ₄ F – 0,5% wag. Glicerol	1	20-50	≈1,1-1,7 (przy napięciu 40 V; ≈1,6 przy 50 V)	59-138	b.d.	[83]
NH ₄ F – 0,6% wag. Glicerol	3	20-100	b.d.	50-240	20-30	[84]
NH ₄ F – 0,5% wag. Glikol etyl./woda (95/5% obj.)	1	20-60	1,3-10,6	40-100	b.d.	[85]

W większości wymienionych wyżej przypadków obserwowano w przybliżeniu liniową zależność pomiędzy napięciem anodyzacji a długością i średnicą otrzymanych nanorurek. Regonini i in. [82] stwierdzili ponadto liniowy wzrost grubości ścianek w funkcji przyłożonego napięcia, a Macak i in. [81] zaobserwowali proporcjonalny do napięcia wzrost grubości warstwy barierowej w dolnej części nanorurek (Rysunek 8).

Średnica nanorurek jest ściśle związana z wielkością porów w warstwie barierowej TiO₂, powstających w początkowym etapie anodyzacji tytanu. Wzrost wartości napięcia anodyzacji powoduje zwiększenie lokalnej gęstości prądu, co skutkuje powstaniem większych, bardziej oddalonych od siebie porów, czego końcowym efektem są nanorurki o większej średnicy. Wraz ze wzrostem napięcia wzrasta jednocześnie szybkość transportu jonów w obrębie warstwy barierowej TiO₂, co przyspiesza proces wzrostu nanorurek, związany z wytwarzaniem i roztwarzaniem warstwy barierowej TiO₂ oraz jej przemieszczaniem w głąb tytanowego podłoża. W efekcie, zwiększenie napięcia anodyzacji (przy stałym czasie prowadzenia procesu) skutkuje otrzymaniem dłuższych nanorurek [83,85].



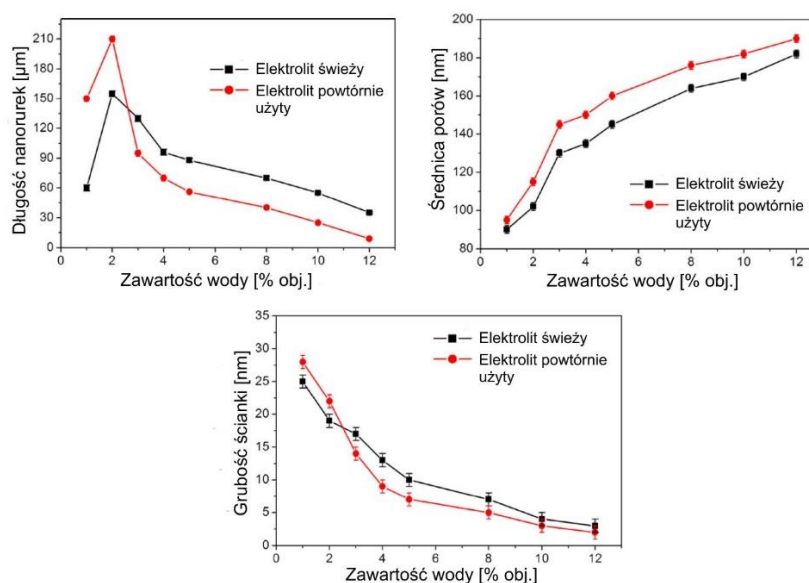
Rysunek 8. Wpływ napięcia anodowania na grubość warstwy barierowej TiO₂ (skład elektrolitu: NH₄F 0,27 M, glicerol, woda 50% obj.) [81]

Zarówno nadmierne jak i zbyt małe (dla danego elektrolitu) napięcie powoduje utracenie oczekiwanej struktury uporządkowanych nanorurek. Bauer i in. [80] anodowali tytan (w elektrolicie złożonym z HF i H₃PO₄, Tabela 2) w zakresie napięć 1-25 V. Przy napięciach rzędu 10-25 V, otrzymano oddzielone od siebie, uporządkowane nanorurki, natomiast w przypadku niższych napięć otrzymano struktury przypominające uporządkowaną sieć. Koh i in. [83] otrzymywali nanorurki (w elektrolicie złożonym z NH₄F i glicerolu, Tabela 2) w zakresie napięć 20-70 V. W przypadku zastosowania najwyższych napięć (60-70 V) proces wzrostu nanorurek był niestabilny (obserwowano duże fluktuacje prądu) co wiązało się z nadmiernym wzrostem szybkości dyfuzji jonów i co skutkowało zniszczeniem struktury nanorurek i otrzymaniem porowatej warstwy TiO₂. Podobne zjawisko obserwowane było przez Perillo i in. [84] podczas anodowania tytanu przy napięciu 100 V w elektrolicie o zbliżonym składzie.

Podwyższenie napięcia ponad optymalną wartość, nawet jeżeli nie powoduje zniszczenia struktury nanorurek, może zahamować proces ich wzrostu. Związane jest to z osłabianiem przez pole elektryczne wiązań Ti-O, skutkujące przyspieszonym roztwarzaniem TiO₂ przez jony fluorkowe. Efekt roztwarzania widoczny jest najbardziej w górnych częściach nanorurek (wyraźnie cieńszych niż część dolna), które najdłużej wystawione są na działanie elektrolitu. Dodatkowo, podwyższone napięcie powoduje wzmożone wydzielanie tlenu na powierzchni anodowanego tytanu, co zaburza migrację jonów w obrębie warstwy barierowej ograniczając dostępność jonów tlenowych, niezbędnych w procesie tworzenia TiO₂ [81–83].

2.3.3 Wpływ zawartości wody

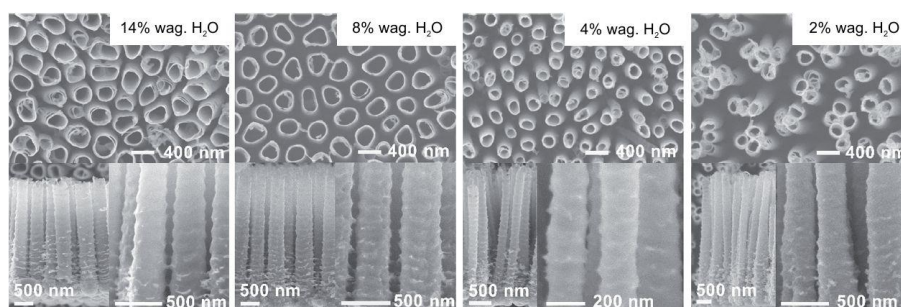
Istotnym czynnikiem wpływającym na morfologię nanorurek trzeciej generacji jest zawartość wody w elektrolicie wykorzystywanym podczas ich syntezy. Zhu i in. [71] anodowali tytan (58 V, 17 h) w elektrolicie złożonym z glikolu etylenowego, 0,3% wag. NH_4F oraz 1-12% obj. wody. Zwiększenie zawartości wody powodowało zwiększenie średnicy, wyraźne zmniejszenie grubości ścianek oraz zmniejszenie długości nanorurek (przy zawartości wody większej niż 2%). Zależność wymiarów nanorurek od zawartości wody w elektrolicie przedstawiono na rysunku 9.



Rysunek 9. Wpływ zawartości wody (1-12%) na wymiary nanorurek otrzymanych w elektrolicie (świeżo przygotowanym oraz użytym powtórnie) złożonym z glikolu etylenowego oraz NH_4F (0,3% wag.). Czas anodyzacji: 17 h, napięcie: 58 V [71]

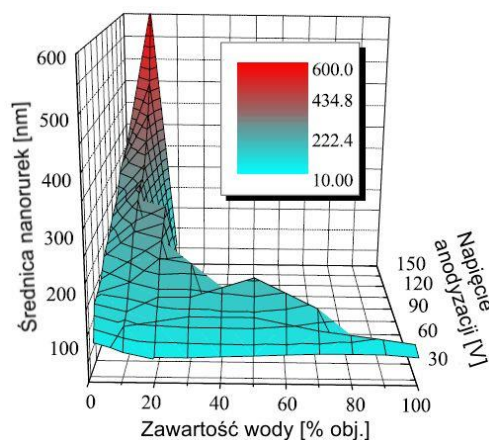
Macak i in. [81] syntezyowali nanorurki (20 V, 3 h) w elektrolicie złożonym z glicerolu oraz NH_4F (0,27 M), zmieniając zawartość wody w zakresie 0-16,7% obj. Wraz ze wzrostem ilości wody obserwowany był proporcjonalny wzrost średnicy nanorurek (w zakresie od 40 do 100 nm) oraz zmniejszenie ich długości (z 1,75 do 0,86 μm). W przypadku braku wody lub jej małej zawartości (0,67%), na powierzchni otrzymanych nanorurek obecne były pozostałości początkowej warstwy barierowej (powstałej w pierwszym etapie anodyzacji). Podobne zjawisko obserwowane było przez Ye i in. [86], którzy anodowali tytan (50 V, 3 h) w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego, zawierającym 0,07 M NH_4F oraz 2-30% obj. wody. Powierzchnia o strukturze porowatej widoczna była przy zawartości wody mniejszej niż 15%. W przypadku nadmiernego wzrostu ilości wody w elektrolicie, otrzymane nanorurki łączyły się ze sobą w swojej górnej części, tworząc oddalone od siebie skupiska. Zwiększenie zawartości wody do 30% powodowało formowanie gąbczastej, nieuporządkowanej struktury.

Kowalski i in. [87] syntezowali nanorurki (60 V, 16 h) w elektrolicie, złożonym z glikolu dietylenowego, 2% wag. HF oraz 2-14% wag. wody. Elektrolyt na bazie glikolu dietylenowego sprzyjał powstawaniu wyraźnie odseparowanych od siebie nanorurek, przy czym szerokość przestrzeni między nanorurkami wzrastała wraz z obniżeniem zawartości wody. Jednocześnie, mniejsza ilość wody sprzyjała powstawaniu nanorurek o mniejszej średnicy, które, na skutek powstawania naprężeń powierzchniowych w czasie suszenia, miały tendencję do aglomeracji (Rysunek 10). Nie zaobserwowano natomiast wyraźnego wpływu zawartości wody na długość nanorurek syntezowanych w tym elektrolicie, która wynosiła 3-4 μm .



Rysunek 10. Wpływ zawartości wody (2-14%) na morfologię nanorurek otrzymanych w elektrolicie złożonym z glikolu dietylenowego oraz HF (2% wag.). Czas anodyzacji 16 h, napięcie 60 V [87]

Yin i in. [88] badali morfologię nanorurek TiO₂ syntezowanych w elektrolicie zawierającym glikol etylenowy, NH₄F (0,9 M) oraz wodę. Anodyzacja przeprowadzana była w szerokim zakresie napięć (10-150 V) oraz w szerokim zakresie zawartości wody w elektrolicie (1-100% obj). We wszystkich przypadkach czas procesu wynosił 1 h. Wpływ wymienionych parametrów na średnicę otrzymanych nanorurek przedstawiony został na rysunku 11.



Rysunek 11. Zależność pomiędzy średnicą nanorurek a zawartością wody w elektrolicie (1-100% oraz napięciem anodyzacji (10-150 V). Elektrolyt na bazie glikolu etylenowego oraz NH₄F (0,09 M), czas anodyzacji 1 h [88]

Zarówno wzrost zawartości wody w elektrolicie (w zakresie 1-50%) jak i zwiększanie napięcia anodyzacji (przy stałej ilości wody) sprzyjały formowaniu nanorurek o większej średnicy. Stąd, poprzez odpowiedni dobór napięcia (150 V) oraz zawartości wody (10%) możliwe było otrzymanie nanorurek o średnicy nawet 600 nm. Jednocześnie, wraz ze wzrostem ilości wody malał zakres napięć, przy których możliwe było otrzymanie uporządkowanych struktur. Stąd, maksymalna średnica nanorurek, przy zawartości wody przekraczającej 20%, była mniejsza niż 300 nm. Z drugiej strony, anodyzacja tytanu w elektrolicie zawierającym mniej niż 1% wody również nie prowadziła do uzyskania nanorurek o średnicy większej niż 300 nm, niezależnie od wartości przyłożonego napięcia [88].

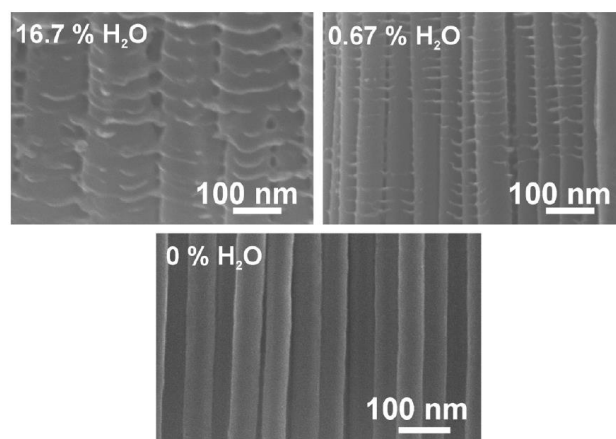
Kluczową rolę w formowaniu matrycy uporządkowanych nanorurek odgrywa opisywane wcześniej zjawisko chemicznego roztwarzania warstwy barierowej TiO_2 (Równanie (18)), które jest kontrolowane przez stężenie jonów H^+ oraz F^- w elektrolicie oraz wspomagane obecnością pola elektrycznego. Siła pola elektrycznego w obrębie warstwy barierowej TiO_2 (wytworzonej w początkowej fazie anodyzacji) zależy bezpośrednio od przewodnictwa elektrolitu. Niska wartość siły pola elektrycznego obserwowana jest w przypadku, gdy elektrolit posiada niewielkie przewodnictwo skutkujące znacznym spadkiem napięcia pomiędzy katodą i anodą. W przypadku elektrolitów bazujących na związkach organicznych, wzrost zawartości wody powoduje zwiększenie przewodnictwa, co jest z kolei przyczyną wzrostu siły pola elektrycznego w obrębie warstwy barierowej i przyspieszenia procesu migracji jonów. Dodatkowo, wraz ze wzrostem zawartości wody maleje lepkość elektrolitu, powodując przyspieszenie dyfuzji jonów H^+ oraz F^- . Oba te czynniki wpływają na zwiększenie średnicy nanorurek przy zachowaniu jednakowej grubości warstwy barierowej [81,87,88]. Sytuacja taka ma miejsce do momentu, w którym przekroczona zostanie krytyczna dla danego rodzaju elektrolitu zawartość wody. Wówczas proces roztwarzania TiO_2 zaczyna dominować nad procesem jego tworzenia (Równanie (16)), a w konsekwencji stan równowagi ustala się przy mniejszej grubości warstwy barierowej. Dalszy wzrost zawartości wody w elektrolicie powoduje formowanie nanorurek o zmniejszonej grubości ścianek i zmniejszonej średnicy [88].

Jak zostało wspomniane wcześniej, ostateczna długość nanorurek zależna jest od dwóch czynników: (i) szybkości ich wzrostu (w głąb tytanowego podłoża) oraz (ii) szybkości chemicznego roztwarzania ich górnej powierzchni. Wraz ze zwiększeniem zawartości wody w elektrolicie rośnie mobilność jonów F^- i H^+ . Wzrasta również znaczenie procesu elektrochemicznego utleniania wody, w którym wydzielany jest zarówno tlen cząsteczkowy, jak i jony wodorowe [71]:



Zwiększenie zawartości i mobilności wyżej wymienionych jonów jest przyczyną zwiększenia szybkości chemicznego roztwarzania górnej powierzchni nanorurek, przy czym proces ten zaczyna dominować nad procesem ich wzrostu. W wyniku tego, wraz ze zwiększeniem zawartości wody w elektrolicie ostateczna długość nanorurek ulega zmniejszeniu [71,88].

Oprócz wpływu na długość oraz średnicę nanorurek, zawartość wody w elektrolicie znacząco przyczynia się do zmiany morfologii ich ścian. W przypadku całkowicie bezwodnych elektrolitów, możliwe jest otrzymanie nanorurek o gładkich ścianach, przy czym nawet niewielki dodatek wody powoduje powstawanie regularnych, powierzchniowych nierówności. Przy znacznej zawartości wody w elektrolicie, struktura nanorurek zaczyna przypominać strukturę zbudowaną z poustawianych jeden na drugim pierścieni. Pierścienie te mogą tworzyć połączenia mostkowe pomiędzy sąsiednimi nanorurkami (Rysunek 12) [81,82].

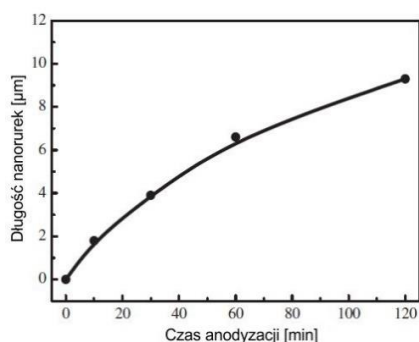


Rysunek 12. Wpływ zawartości wody (0-16,7%) na morfologię powierzchni nanorurek anodowanych w elektrolicie złożonym z glicerolu oraz NH_4F (0,27 M). Czas anodyzacji 3 h, napięcie 20 V [81]

Powstawanie takiej struktury związane jest z przebiegającym równoległe do wzrostu nanorurek (Równanie (16)) procesem wydzielania pęcherzyków tlenu (Równanie (20)), które regularnie zaburzają szybkość tworzenia oraz roztwarzania TiO_2 [81,82]. Zjawisko to występuje zwłaszcza przy wyższych wartościach napięcia anodowania, sprzyjających utlenianiu wody. Anodowanie tytanu przy niższym napięciu (10 V) prowadziło do otrzymania gładkich nanorurek, nawet w przypadku zastosowania elektrolitu zawierającego wodę [82]. Stosując elektrolit i napięcie sprzyjające powstawaniu nierówności oraz wydłużając czas anodyzacji, możliwe jest wytworzenie struktury hybrydowej, w której dolna część nanorurek zbudowana jest z nierównych pierścieni, natomiast górna charakteryzuje się dużym stopniem wygładzenia. Wygładzenie jest efektem chemicznego roztwarzania TiO_2 , przebiegającego najintensywniej w górnych partiach nanorurek [82].

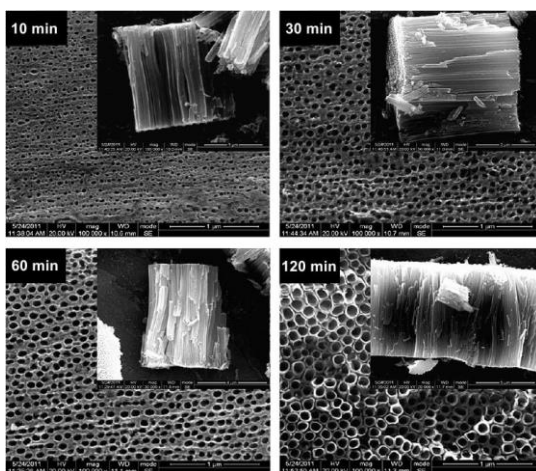
2.3.4 Wpływ czasu anodyzacji na geometrię nanorurek

Jak zostało wspomniane w podrozdziale 2.2, bezpośrednim efektem wydłużenia czasu anodyzacji jest wzrost długości otrzymywanych nanorurek przy zachowaniu względnie stałej średnicy, która warunkowana jest składem elektrolitu oraz wartością przyłożonego napięcia. Sun i in. [68] prowadzili anodyzację tytanu (60 V) w czasie od 10 do 120 minut, w elektrolicie złożonym z glikolu etylenowego, NH_4F (0,25% wag.) oraz wody (2% obj.).



Rysunek 13. Zależność pomiędzy czasem anodyzacji, a długością nanorurek anodowanych w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego zawierającego NH_4F (0,25% wag.) oraz wodę (2% obj.). Napięcie anodyzacji 60 V [68]

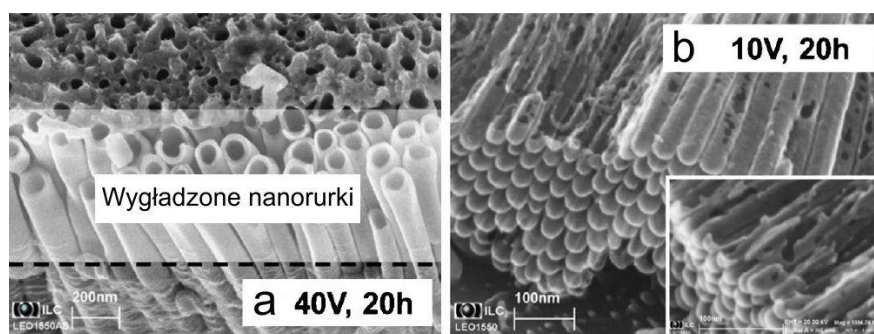
Wraz z wydłużeniem czasu anodyzacji długość nanorurek wzrastała (osiągając 9,3 µm po 120 minutach), przy czym wzrost ten nie miał charakteru liniowego w związku ze zbliżaniem się do punktu równowagi dynamicznej pomiędzy procesem wzrostu nanorurek a procesem ich roztwarzania (Rysunek 13). Wydłużaniu czasu anodyzacji towarzyszył jednocześnie niewielki wzrost średnicy porów w warstwie obecnej na powierzchni nanorurek (pozostałość po początkowej warstwie barierowej), przy czym po 120 minutach warstwa ta całkowicie zniknęła, uwidaczniając właściwą strukturę nanorurek (Rysunek 14) [68].



Rysunek 14. Wpływ czasu anodyzacji na morfologię nanorurek anodowanych w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego zawierającego NH_4F (0,25% wag.) oraz wodę (2% obj.). Napięcie anodyzacji 60 V [68]

Moment osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy procesem wzrostu i roztwarzania nanorurek jest ściśle związany ze składem elektrolitu i wielkością przyłożonego napięcia. Liu i in. [89] wytwarzali nanorurki (stosując napięcie 20 V) w wodnym elektrolicie zawierającym 0,5% wag. HF. Nanorurki otrzymane po 20 minutach anodyzacji miały długość 0,21 μm , przy czym dalsze wydłużanie czasu prowadzenia procesu nie przyczyniało się do dalszego wzrostu ich długości.

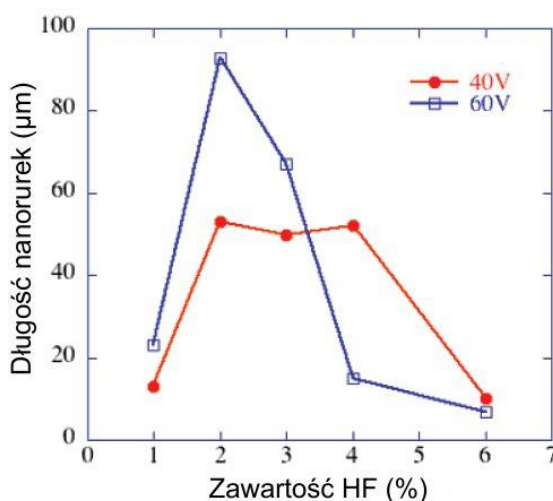
Wydłużenie czasu anodyzacji może mieć zarówno pozytywny jak i negatywny wpływ na morfologię otrzymywanych nanorurek. Regonini i in. [82] zaobserwowali wspomniane już w podrozdziale 2.3.3 zjawisko wygładzania górnej powierzchni ścian nanorurek, otrzymanych przy napięciu równym 40 V, w przypadku wydłużenia czasu anodyzacji z 4 do 20 godzin (Rysunek 15a). Z drugiej strony, odpowiedzialne za wygładzanie ścian zjawisko chemicznego roztwarzania TiO_2 przyczyniało się do zniszczenia struktury i właściwości mechanicznych nanorurek, powodując ich odrywanie od podłoża, przewracanie się, sklejanie się ze sobą oraz utratę fragmentów ścian. Było to obserwowane w przypadku nanorurek o mniejszych wymiarach (otrzymanych przy 10 V) w przypadku wydłużenia czasu anodyzacji z 4 do 20 godzin (Rysunek 15b) [82].



Rysunek 15. Wpływ wydłużenia czasu anodyzacji na morfologię nanorurek otrzymanych w elektrolicie złożonym z glicerolu, wody (2% obj.) oraz NaF (0,5% wag.), przy przyłożonym napięciu 40 V (a) oraz 10 V (b) [82]

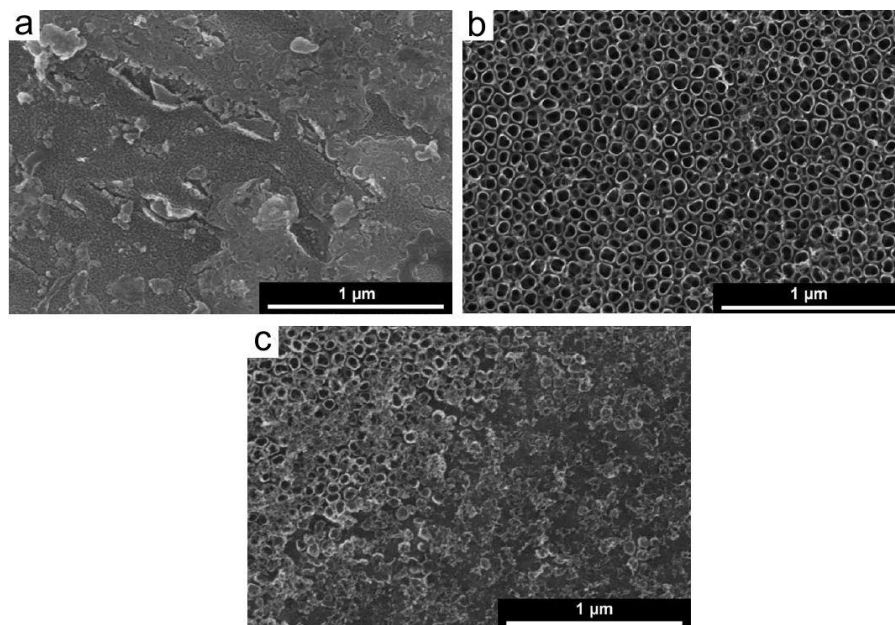
2.3.5 Wpływ zawartości jonów fluorkowych w elektrolicie na geometrię nanorurek

Podobnie jak w przypadku pozostałych parametrów mających wpływ na morfologię nanorurek, również w przypadku stężenia jonów fluorkowych w elektrolicie istnieje jego optymalna wartość, przy której otrzymane struktury uzyskują maksymalne wymiary oraz charakteryzują się wysokim stopniem uporządkowania i jednorodnością. Yoriya i in. [90] badali właściwości nanorurek syntezowanych w elektrolicie złożonym z dimetylosulfotlenku oraz 1-6% HF, przy czasie anodyzacji 70 h i napięciu 40 oraz 60 V (Rysunek 16).



Rysunek 16. Zależność pomiędzy zawartością HF w elektrolicie, a długością nanorurek anodowanych w elektrolicie na bazie dimetylosulfotlenku, zawierającego NH_4F (0,25% wag.) oraz wodę (2% obj.). Czas anodyzacji 70 h, napięcie 40 i 60 V [90]

Przy niezmiennym czasie anodyzacji, maksymalną długość nanorurek (zarówno przy wartości przyłożonego napięcia 40, jak i przy 60 V) uzyskano stosując elektrolit zawierający 2% HF. Wzrost zawartości jonów fluorkowych powodował przyspieszenie procesu roztwarzania TiO_2 , co skutkowało zarówno zmniejszeniem długości jak i grubości ścian otrzymanych nanorurek, przy czym zjawisko to było wyraźniej widoczne w przypadku wyższego napięcia anodyzacji. Niewielka długość nanorurek przy stężeniu jonów F^- mniejszym niż 2% była z kolei skutkiem zahamowania procesu ich wzrostu [90]. Ta sama grupa badawcza [91] prowadziła również anodyzację tytanu (60 V, 17 h) w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego przy różnej zawartości NH_4F (0,1-0,5% wag.) oraz wody (1-3% obj.). Stwierdzono, że niezależnie od ilości wody w elektrolicie (biorąc pod uwagę badany zakres), największą długość nanorurek uzyskiwano przy zawartości NH_4F równej 0,3%, przy czym najdłuższe nanorurki (165 μm) uzyskano w przypadku elektrolitu zawierającego 2% wody. Nieco większą zawartość NH_4F (0,1-0,15 M tj. ok. 0,37-0,56% wag.) uznano za optymalną w przypadku anodyzacji tytanu (20 V, 6 h) w wodnym elektrolicie zawierającym 0,1 M H_3PO_4 [92]. Dalsze podwyższanie zawartości fluorku amonu ($>0,2$ M) powodowało zniszczenie struktury uporządkowanych nanorurek. Bauer i in. [80] również wytwarzali nanorurki w wodnym roztworze H_3PO_4 (1 M), przy czym jako źródło jonów fluorkowych wykorzystywany był HF (0-1% wag., tj. ok. 0-0,5 M). Anodyzację prowadzono przez 2 h, przy napięciu 10 V. Matrycę uporządkowanych nanorurek o średnicy około 50 nm uzyskiwano przy zawartości HF w granicach 0,1-0,4%. Zbyt mała zawartość jonów fluorkowych prowadziła do otrzymania zwartej warstwy TiO_2 , natomiast zbyt duża do nadmiernego trawienia powierzchni i niszczenia uporządkowanej struktury (Rysunek 17).



Rysunek 17. Morfologia powierzchni próbek otrzymanych przy wykorzystaniu wodnego elektrolitu, zawierającego H_3PO_4 (1 M) oraz HF w ilości 0,025 (a), 0,3 (b) oraz 0,5% wag. (c). Czas anodyzacji 2 h, napięcie 10 V [80]

2.3.6 Wpływ pozostałych czynników na morfologię nanorurek

Podczas modelowania geometrii matrycy uporządkowanych nanorurek TiO_2 , obok wymienionych wyżej podstawowych parametrów, należy wziąć pod uwagę również inne czynniki, do których należą m.in. pH elektrolitu, intensywność jego mieszania, temperatura prowadzenia procesu, oraz materiał, z którego zbudowana jest katoda. Na ostateczny kształt otrzymanej matrycy nanorurek ma również wpływ sposób obróbki końcowej próbek po procesie anodyzacji, m.in. czyszczenie przy pomocy ultradźwięków.

a) **pH elektrolitu** – Koh i in. [83] anodowali tytan (1 h) w elektrolicie złożonym z glicerolu i NH_4F (0,5% wag.), którego naturalne pH miało wartość 6,2. Badali wpływ zakwaszenia (pH=4) i alkalizacji (pH=10) na morfologię nanorurek otrzymanych przy różnych napięciach (20-60 V). Wraz ze wzrostem pH obserwowane było zmniejszenie długości (a w przypadku napięć >20 V również średnicy) otrzymanych nanorurek, co związane było z ograniczonym dostępem jonów H^+ , uczestniczących bezpośrednio w procesie wzrostu nanorurek w głąb tytanowego podłoża (Równanie (18)). Podwyższenie pH ograniczało jednocześnie zakres napięć, przy których możliwe było otrzymanie uporządkowanych struktur (przy 60 V matrycę nanorurek otrzymano jedynie w najbardziej kwaśnym elektrolicie) oraz zwiększenie ilości powierzchniowego osadu, złożonego z mieszaniny wodorotlenków tytanu [83].

- b) **Mieszanie elektrolitu** – Zhu i in. [71] wytwarzali nanorurki w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego, zawierającym wodę (3% obj.) i NH_4F (0,3% wag.), przy czasie anodyzacji 17 h i napięciu 58 V. Zaobserwowali, że nanorurki otrzymane przy zastosowaniu intensywnego mieszania elektrolitu są bardziej asymetryczne, słabiej przylegają do podłoża, posiadają grubsze ściany, mniejszą średnicę porów (90-120 nm) oraz większą długość (ok. 110 μm), w porównaniu z nanorurkami otrzymanymi w warunkach statycznych (średnica ok. 143 nm, długość ok. 95 μm). Stwierdzono, że mieszanie elektrolitu wpływa na zmianę lokalnego gradientu pH elektrolitu w pobliżu powierzchni nanorurek, a co za tym idzie ogranicza zjawisko lokalnego, chemicznego roztwarzania TiO_2 przy współdziałaniu jonów H^+ , co powoduje otrzymywanie nanorurek o grubszych ścianach i większej długości [71].
- c) **Temperatura elektrolitu** – Freitas i in. [93] badali właściwości nanorurek otrzymanych w elektrolicie złożonym z glikolu etylenowego, wody (10% obj.) oraz tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego (5% obj.) jako źródła jonów fluoru. Anodyzację prowadzono przez 4 h przy napięciu 80 V, w temperaturze 10 lub 20 °C. Podwyższenie temperatury było przyczyną formowania nanorurek o większej średnicy (wzrost z ok. 51 do ok. 71 nm) i bardziej równomiernym ułożeniu (nanorurki otrzymane przy 10 °C były ułożone luźniej i miały tendencję do aglomeracji). Wzrost temperatury powoduje zmniejszenie lepkości elektrolitu, a co za tym idzie zwiększenie współczynników dyfuzji substancji biorących udział w reakcjach w obrębie warstwy barierowej TiO_2 . Przyspieszenie transportu jonów fluorkowych w kierunku dna nanorurek oraz przyspieszenie usuwania produktów reakcji tam zachodzących przyczynia się do wytworzenia nanorurek o większej średnicy [93].
- d) **Materiał katody** – Allam i in. [94] anodowali tytan (10 h, 20 V) w dwóch rodzajach elektrolitów: w wodnym elektrolicie zawierającym H_3PO_4 (0,1 M) i NH_4F (0,2 M) oraz w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego zawierającym również H_3PO_4 (0,1 M) i NH_4F (0,2 M) oraz wodę (2%). Jednocześnie zbadano wpływ rodzaju materiału katody (Ni, Pd, Pt, Fe, Co, Cu, Ta, W, C, Al, Sn) na długość i średnicę otrzymanych nanorurek. W przypadku elektrolitu wodnego, najdłuższe nanorurki uzyskano przy zastosowaniu katody zbudowanej z żelaza, natomiast największą średnicę miały nanorurki otrzymane przy wykorzystaniu katody cynowej. W przypadku elektrolitu organicznego, nanorurki o największej długości (i zarazem najmniejszej średnicy) obserwowane były w obecności katody zbudowanej z palladu, a nanorurki o największej średnicy w obecności katody kobaltowej. W przypadku obu elektrolitów, część materiałów katodowych wpływała na

powstawanie osadu na powierzchni nanorurek. Czynnikiem warunkującym zmianę morfologii uzyskiwanych nanostruktur jest nadpotencjał katody, wpływający bezpośrednio na kinetykę procesu anodowego utleniania tytanu, przy czym nadpotencjał tego samego materiału może się różnić, w zależności od składu zastosowanego elektrolitu [94].

- e) **Czyszczenie ultradźwiękami po procesie anodyzacji** – Jak zostało wcześniej wspomniane, wytwarzaniu matrycy uporządkowanych nanorurek towarzyszy często powstawanie powierzchniowego osadu złożonego z mieszaniny wodorotlenków tytanu, który nie zawsze ulega pełnemu usunięciu w trakcie prowadzenia anodyzacji [75]. Xu i in. [95] opisali prostą metodę usuwania tych zanieczyszczeń (związanych fizycznie z powierzchnią nanorurek) i odsłaniania oczekiwanej, uporządkowanej struktury. W celu usunięcia osadu, świeżo otrzymane próbki płukane były wodą destylowaną, a następnie poddawane działaniu ultradźwięków, przy czym 9 minut wystarczało do całkowitego odsłonięcia powierzchni nanorurek [95]. Podobna metoda, różniąca się jedynie składem cieczy wykorzystywanej do przemywania (rozcieńczony roztwór HF) opisywana była przez Ruan i in.[96].

2.3.7 Wpływ morfologii nanorurek na właściwości fotokatalityczne oraz fotoelektrochemiczne

W tabeli 3 zostały przedstawione przykładowe zastosowania nanorurek I-III generacji wraz z podaniem ich wymiarów, składów elektrolitów wykorzystanych do syntezy oraz podstawowych parametrów procesu anodyzacji. We wszystkich przypadkach nanorurki syntezowane były na podłożach z folii lub blachy tytanowej o czystości w granicach 99-99,99% oraz o grubościach w zakresie 0,4-2 mm. Wszystkie próbki wykorzystywane w procesach fotokatalitycznych oraz fotoelektrochemicznych poddawane były procesowi kalcynacji, która miała na celu przekształcenie TiO_2 tworzącego ściany nanorurek z formy amorficznej (wynikającej z metody wytwarzania) w fotokatalitycznie aktywną formę krystaliczną anatazu. Temperatura kalcynacji zawierała się w granicach 400-600°C [24,66–68,84,89,97–104]. W początkowych przykładach przedstawiony został wpływ morfologii nanorurek (długość, średnica, grubość ścianki) na ich aktywność fotokatalityczną, jak i fotoelektrochemiczną, przy czym w niektórych przypadkach porównywane były ze sobą nanorurki należące do różnych generacji (najczęściej I i III) [66,67,89,98–101]. Jeżeli nie zostało podane inaczej, nanorurki syntezowane były w układzie dwuelektrodowym.

Tabela 3. Nanorurki TiO₂ I-III generacji: warunki preparatyki, charakterystyka oraz zastosowania (w tym w procesie fotokatalizy heterogenicznej)

Warunki przygotowania nanorurek			Długość [μm]/ średn. zewn. [nm]/ grub. ścianki [nm]	Warunki prowadzenia procesu fotokatalitycznego			Wybrane właściwości	Lit.
Gene- racja	Substrat; skład elektrolitu	Napięcie; czas; kalcynacja		Zastosowanie	Rodzaj oświetlenia	Czas [min]		
a	b	c	d	e	f	g	h	i
I	NH ₄ F – 0,1 M H ₂ SO ₄ – (pH=5) Woda	10-25 V; 0,3- 10 h; 500°C (1h)	0,20-2,38/b.d./28- 50	Degradacja 2,3- dichlorofenolu (20 mg dm ⁻³) w fazie wodnej	Średniociśnieniowa lampa Hg o mocy 8 W λ _{max} =365 nm	300	Najaktywniejsze były nanorurki posiadające niewielką długość (0,31 μm) i cienkie ściany (28 nm). Około 93% degradacji po zakończeniu procesu. Stała szybkości reakcji 0,008 min ⁻¹	[66]
I/III	1) HF – 0,5% wag. Woda 2) NaF – 0,5% wag. Na ₂ SO ₄ – 0,2 M Woda – 33% obj. Glicerol	1) 20 V; 20 min 2) 10-25 V; 1-9 h; 5°C min ⁻¹ , 450°C (2h)	1) 0,4/100/b.d. 2) 1,5-3,5/55- 125/b.d.	Degradacja oranżu metylowego (20 mg dm ⁻³) w fazie wodnej	Wysokoprężna lampa Hg o mocy 200 W λ _{max} =365 nm; Lampa halogenowa o mocy 500 W	40/80	Najwyższą aktywność pod wpływem UV wykazywały nanorurki o długości 2,5 μm i średnicy 100 nm. Stała szybkości reakcji 0,171 min ⁻¹	[101]
I/III	1) HF – 0,5% wag. Woda 2) NH ₄ F – 0,27 M Woda – 3% obj. Formamid	1) 20 V; 20 min; 2) 20 V; 1-12 h; 10°C min ⁻¹ , 500°C (3h)	1) 0,21/80-100/14 2) 8,4-27/90/10	Degradacja aldehydu octowego (130 ppm) w fazie gazowej	Fluorescencyjna lampa UV λ=290-420 nm (1,2 mW cm ⁻²)	110	Nanorurki o długości 17 μm wykazywały najwyższą aktywność. Całkowita degradacja po 90 minutach procesu. Stała szybkości reakcji 0,018 min ⁻¹	[100]
III	NH ₄ F – 0,5% wag. Glikol etyl.	120 V; 2-4 h; układ trójelektrodowy; 450°C (1h)	0,8-12/35-100/10	Degradacja toluenu i benzenu (<200 ppb) w fazie gazowej	Fluorescencyjne lampy UV o mocy 15 W (10 szt.) λ _{max} =350 nm (4,73 mW cm ⁻²)	90	Najaktywniejsze były nanorurki o największej długości. Prawie 100% degradacji po 60 minutach naświetlania. Stała szybkości reakcji 0,041 min ⁻¹ . Początkowa szybkość degradacji 4,9 μg m ⁻² min ⁻¹	[67]

Tabela 3. Ciąg dalszy

a	b	c	d	e	f	g	h	i
III	NH ₄ F – 0,5% wag. Glikol etyl.	120 V; 1-4 h; układ trójelektrodowy; 450°C (1h)	7-24,8/110-140/20- 25	Degradacja tlenu azotu (II) (200- 1000 ppb) w fazie gazowej	Fluorescencyjne lampy UV o mocy 15 W (10 szt.) $\lambda_{\max}=350$ nm (0,14 mW cm ⁻²)	Tryb ciągły	Najwyższą aktywnością wykazywały się nanorurki o długości ≈ 14 μ m. 22% degradacji w przypadku przepływu 1-1,5 dm ³ min ⁻¹ i stężeniu ok. 200 ppb	[99]
I/III	1) HF – 0,5% wag. Woda 2) NH ₄ F – 0,27 M Woda – 3% obj. Formamid	1) 20 V; 20 min; 2) 20 V; 1-6 h; 500°C (3h)	1) 0,21/80-100/14 2) 4-17/100/8	Fotokatalityczna i fotoelektrochemiczna degradacja fenolu (20 mg dm ⁻³) w fazie wodnej. Potencjał +0,6 V.	Lampa Hg-Xe $\lambda=250-450$ nm (3,1 mW cm ⁻²)	≈ 400	Najkrótsze nanorurki wykazywały najwyższą aktywność w procesie fotoelektrochemicznym (w odróżnieniu od procesu fotokatalitycznego). Stała szybkości reakcji 0,298 h ⁻¹ .	[89]
III	NH ₄ F – 0,38% wag. Woda – 1,79% wag. Glikol etyl.	20-40 V; 3 h; zmienny dystans pomiędzy elektrodami; 10°C min ⁻¹ , 550°C (3h)	2,3-11,6/54,5- 121,6/5,4-14,6	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna pod kątem rozkładu wody	Lampa UV $\lambda=315-400$ nm (100 mW cm ⁻²)	-	Najwyższa wydajność fotokonwersji ($\approx 29\%$) obserwowana była w przypadku nanorurek o długości 2,3 μ m, średnicy 49,7 nm i grubości ścianek 5,4 nm	[98]
I	HF – 1% wag. Woda	100 mV s ⁻¹ , 20 V; 45 min; 500°C (3h)	1/90/b.d.	Badanie pod kątem zastosowania w detektorach wodoru	-	-	Czułość względem wodoru zależna była od temperatury pomiaru. Podniesienie temperatury z 25 do 150 °C spowodowało blisko dziesięciokrotny wzrost czułości.	[102]
I	HF – 0,5% wag. Woda	5-20 V; 30 min; brak kalcynacji	b.d./22-86/b.d.	Badana była stabilność elektrochemiczna pod kątem zastosowania jako materiał do wytwarzania implantów	-	-	Zmniejszona gęstość prądu korozyjnego (w elektrolicie o składzie zbliżonym do śliny) w porównaniu z mechanicznie polerowanym tytanem. Stabilność zależy od średnicy nanorurek i grubości warstwy barierowej.	[103]

Tabela 3. Ciąg dalszy

a	b	c	d	e	f	g	h	i
II	NaF – 0,25 M NH ₄ NO ₃ – 0,4 M Woda	Przyrost potencjału 100 mV s ⁻¹ , 20 V; 3 h; 400 lub 600°C (1h)	1/95/10	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna	Lampa Xe o mocy 300 W, filtr 365 nm (1,3 mW cm ⁻²)	-	-	[97]
III	NH ₄ F – 0,6% wag. Glikol etyl.	Przyrost potencjału przez 30 min.; 20-100 V; 3 h; 550°C (2h)	b.d./50-240/30	Badanie pod kątem zastosowania w detektorach gazów (amoniak, etanol)	-	-	Czułość nie ulegała znaczącej zmianie wraz ze zmianą wymiarów nanorurek. Sugerowano, że związana jest głównie z grubością ścianek, która była zbliżona we wszystkich badanych próbkach.	[84]
III	NH ₄ F – 0,25% wag. Woda – 2% obj. Glikol etyl.	60 V; 1 h; 450°C (1h)	≈6/b.d./b.d.	Fotoelektrochem. wydzielanie wodoru bez przyłożonego zewnętrznego potencjału	Lampa Xe o mocy 350 W (110 mW cm ⁻²)	Tryb ciągły	Wydajność fotokonwersji 4,3%, Szybkość produkcji wodoru 97 μmol h ⁻¹ cm ⁻²	[68]
III	NH ₄ F – 0,3% wag. Woda – 2% obj. Glikol etyl.	Dwustopniowa anodyzacja: a) 50 V; 1 h; b) 50 V; 30 min; 2°C min ⁻¹ , 450°C (1h)	6/b.d./b.d.	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna	Symulator światła słonecznego: lampa SOLAX oraz filtr AM 1.5 (100 mW cm ⁻²)	-	Wydajność fotokonwersji 0,49%	[24]
III	NH ₄ F – 0,27 M Woda – 45% obj. Glicerol	30 V; 3 h; układ trójelektrodowy; brak kalcynacji	b.d./ ≈200/b.d.	Nanorurki wykorzystywane jako matryca do wytworzenia nanoporowatej warstwy polipirolu	-	-	Elektropolimeryzacja pirolu była skuteczna, po roztworzeniu nanorurek TiO ₂ (przy pomocy HF) otrzymano nanoporowatą warstwę polimeru	[104]

Liang i in. [66] przygotowali serię nanorurek, różniących się długością oraz grubością ścianek. Badana była ich aktywność w procesie fotokatalitycznej degradacji 2,3-dichlorofenolu w fazie wodnej, pod wpływem promieniowania z zakresu UV. W pierwszej kolejności badana była seria nanorurek posiadających zbliżoną grubość ścian (ok. 30 nm) lecz różniących się długością (0,31-2,38 μm). Zaobserwowano, że aktywność fotokatalityczna dłuższych nanorurek (2,38 μm) była obniżona o około 10% w stosunku do nanorurek o długości 0,31 μm (ok. 90% degradacji modelowego zanieczyszczenia po 6 h). Zwiększenie długości nanorurek powyżej optymalnej wartości powoduje obniżenie ich aktywności fotokatalitycznej w związku z dwoma czynnikami: ograniczeniem dyfuzji reagentów wewnątrz porów oraz ograniczeniem dostępności padającego promieniowania do głębiej położonych części nanorurek. W drugiej części badań, porównując serię nanorurek o zbliżonej długości (0,31 μm) stwierdzono, że ich aktywność fotokatalityczna maleje wraz ze wzrostem grubości ścian. Stopień ubytku 2,3-dichlorofenolu w obecności nanorurek posiadających ściany o grubości 50 nm wynosił 78,5%, co było wartością o ok. 15% niższą, niż w przypadku nanorurek o grubości ścian równej 28 nm. Zwiększona aktywność nanorurek o cieńszych ścianach związana jest z przyspieszeniem procesu migracji fotowzбудzonych elektronów z wnętrza na powierzchnię TiO_2 , a co za tym idzie z ograniczeniem procesu rekombinacji ładunków [66].

Wpływ wymiarów nanorurek na ich aktywność w procesie fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej opisywany był również przez Zhuang i in. [101]. W ramach badań przygotowana została seria nanorurek o średnicy około 100 nm i długościach w zakresie 0,4-3,5 μm . Efektywność degradacji oranżu metylowego pod wpływem promieniowania UV rosła stopniowo wraz ze wzrostem długości nanorurek, osiągając maksimum w przypadku nanorurek o długości 2,5 μm . Dalsze wydłużanie nanorurek skutkowało obniżeniem ich fotoaktywności. Przy zastosowaniu lampy halogenowej jako źródła promieniowania, efektywność degradacji modelowego zanieczyszczenia była blisko o rząd wielkości niższa niż w przypadku promieniowania UV, jednak i w tym przypadku fotoaktywność nie wzrastała wraz ze zwiększeniem długości nanorurek powyżej 2,5 μm . W ramach drugiej serii badań przygotowana została seria nanorurek o długości ok. 2,5 μm i średnicach w zakresie 55-125 nm. Najwyższą stałą szybkości degradacji (pod wpływem UV) obserwowano w przypadku nanorurek o średnicy 100 nm, przy czym różnica aktywności w stosunku do nanorurek o mniejszej i większej średnicy była nieznaczna. Wraz ze wzrostem średnicy nanorurek, powierzchnia właściwa całej ich matrycy maleje, co może skutkować obniżeniem aktywności fotokatalitycznej. Z

drugiej strony, zwiększenie średnicy porów ułatwia dostęp światła do głębszych części nanorurek, powodując przyspieszenie fotodegradacji modelowego zanieczyszczenia. Stąd, ostateczny wpływ średnicy nanorurek na ich aktywność fotokatalityczną pozostawał niewielki [101].

W odróżnieniu od procesów zachodzących w fazie wodnej, gdzie najwyższą fotoaktywność wykazywały stosunkowo krótkie nanorurki, proces fotokatalitycznego oczyszczania powietrza zachodzi najefektywniej w obecności nanorurek o długości rzędu kilkunastu mikrometrów. Liu i in. [100] badali proces degradacji acetaldehydu w fazie gazowej (pod wpływem promieniowania UV), wykorzystując matrycę nanorurek o długości w zakresie 0,2-27 μm , średnicy około 90 nm i grubości ścianek około 10 nm. W obecności najkrótszych nanorurek obserwowane było około 25 % ubytku zanieczyszczenia przy założonym czasie prowadzenia procesu (110 min). Dla porównania, 100% degradacji acetaldehydu uzyskano przy wykorzystaniu nanorurek o długości 8,4 μm . Efektem wzrostu grubości warstwy do 17 μm było skrócenie czasu całkowitej degradacji do 90 minut, przy czym dalsze wydłużanie nanorurek nie skutkowało już przyspieszeniem procesu. Było to tłumaczone (podobnie jak miało to miejsce w przypadku procesów zachodzących w fazie wodnej) jako efekt osiągnięcia maksymalnej możliwej głębokości dyfuzji substancji biorących udział w procesie fotokatalitycznym oraz osiągnięcia maksymalnej głębokości penetracji światła [100].

Kontos i in. [67] prowadzili proces fotokatalitycznej degradacji toluenu w obecności nanorurek różniących się zarówno długością (0,8, 2,5 oraz 12 μm) jak i średnicą (odpowiednio 16, 27, 80 nm). Najwyższą fotoaktywność (pod wpływem promieniowania UV) wykazywały nanorurki o największych wymiarach, przy czym jedynie nieznacznie niższa aktywność obserwowana była w przypadku nanorurek o długości 2,5 μm [67].

Ta sama grupa badawcza [99] badała proces fotokatalitycznej degradacji tlenku azotu (II) w reaktorze przepływowym, stosując promieniowanie z zakresu UV. Jako materiał fotokatalityczny wykorzystywane były matryce nanorurek o długości 7, 13,8 oraz 24,8 μm oraz o odpowiadających im średnicach 60, 90 i 100 nm. Nanorurki o najmniejszych wymiarach charakteryzowały się zdecydowanie niższą fotoaktywnością niż pozostałe próbki, zarówno w odniesieniu do początkowej szybkości reakcji jak i do stałej szybkości degradacji. Nanorurki o długościach 13,8 oraz 24,8 μm wykazywały niewielkie różnice we właściwościach fotokatalitycznych [99].

Liu i in. [89] porównywali proces fotokatalitycznej i fotoelektrochemicznej degradacji fenolu przy wykorzystaniu materiału fotokatalitycznego w postaci nanorurek o długościach 0,21, 12 i 17 μm , średnicy 80-100 nm i grubości ścianek 8-14 nm. W procesie fotokatalitycznym

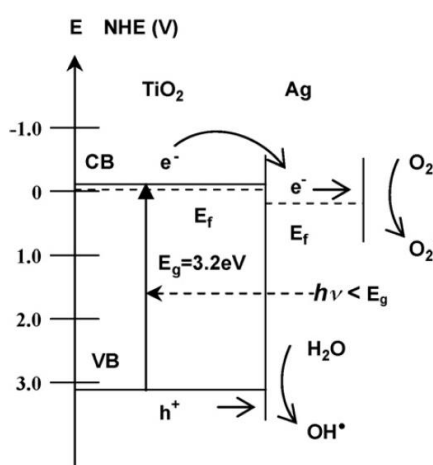
podwyższoną aktywność wykazywały próbki dłuższe, przy czym zwiększenie długości powyżej 12 μm skutkowało lekkim spadkiem stałej szybkości degradacji. Proces fotoelektrochemiczny charakteryzował się ponad dwukrotnie wyższą efektywnością degradacji fenolu, w porównaniu z procesem zachodzącym bez przyłożonego potencjału, przy czym najwyższa aktywność obserwowana była dla nanorurek najkrótszych. Efektywność procesu fotoelektrochemicznego zależy zarówno od możliwości pochłaniania światła przez materiał fotokatalityczny (oraz związane z tym wytwarzanie nośników ładunków), jak i od możliwości wykorzystania przyłożonego, zewnętrznego potencjału, przy czym ten ostatni czynnik jest dominujący. Wraz ze wzrostem długości nanorurek wzrasta całkowity opór warstwy fotokatalitycznej, powodując zmniejszenie natężenia pola elektrycznego w jej obrębie. Niski gradient potencjału zmniejsza separację fotowzbudzonych ładunków i przyczynia się do zwiększenia procesu ich rekombinacji. Wraz ze wzrostem długości nanorurek wydłuża się również droga, którą fotowzbudzone elektrony muszą pokonać w kierunku zewnętrznego obwodu elektrycznego, co dodatkowo sprzyja procesowi rekombinacji. Stąd, zmierzona gęstość fotoprądu ulegała zmniejszeniu wraz ze wzrostem długości nanorurek [89].

Isimjan i in. [98] badali właściwości fotoelektrochemiczne nanorurek TiO_2 pod kątem ich zastosowania w procesie rozkładu wody. Nanorurki miały długość 2,3-11,6 μm , średnicę w zakresie 41,5-92,4 nm oraz grubość ścianek w zakresie 5,4-14,6 nm. Najwyższą fotoaktywnością, wyrażaną jako wydajność konwersji energii światła na energię elektryczną, charakteryzowały się nanorurki o najmniejszej długości, posiadające jednocześnie najniższy współczynnik proporcji pomiędzy długością a średnicą. W ich obecności osiągnięto 28,9% fotokonwersji energii. Najdłuższe nanorurki, posiadające jednocześnie najwyższy współczynnik proporcji długości do średnicy były jednymi z najmniej aktywnych (22,8% fotokonwersji) [98].

2.4 TiO_2 modyfikowany powierzchniowo metalami

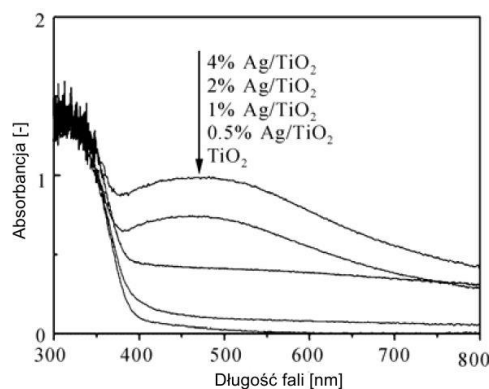
Jedną z metod zwiększania aktywności fotokatalitycznej ditlenku tytanu jest modyfikacja jego powierzchni poprzez osadzanie nanocząstek metali, w tym metali szlachetnych. Naświetlanie fotokatalizatora promieniowaniem o energii przekraczającej szerokość pasma wzbronionego powoduje wzbudzenie elektronów i ich przeniesienie do pasma przewodnictwa (Równanie (1)). Wzbudzone elektrony biorą udział w procesie redukcji tlenu zaadsorbowanego na powierzchni fotokatalizatora (Równanie (3)), co jest jednym z czynników ograniczających zjawisko rekombinacji. Jest to jednak jeden z najwolniejszych etapów w całej sekwencji

reakcji prowadzących do degradacji zanieczyszczeń. Nanocząstki metali, których poziom energii Fermiego różni się od poziomu energii Fermiego TiO_2 , mają zdolność do wylapywania fotowzbudzonych elektronów, pełniąc jednocześnie rolę mediatora pomiędzy półprzewodnikiem, a akceptorem elektronów. Prowadzi to do zmniejszenia prawdopodobieństwa rekombinacji i w konsekwencji do zwiększenia ilości dziur w paśmie walencyjnym, które biorą bezpośredni udział w degradacji zanieczyszczeń. Stąd, aktywność fotokatalityczna modyfikowanych fotokatalizatorów ulega zwiększeniu [105]. Mechanizm wzbudzenia TiO_2 modyfikowanego nanocząstkami metali szlachetnych przedstawiono na rysunku 18.



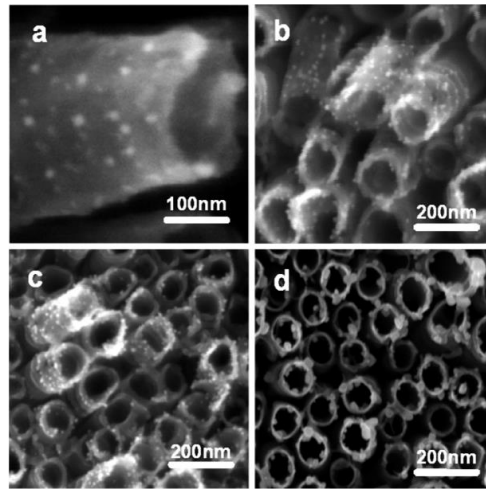
Rysunek 18. Mechanizm przeniesienia fotowzbudzonych elektronów z pasma przewodnictwa półprzewodnika do nanocząstki metalu, na przykładzie TiO_2 modyfikowanego srebrem [72]

Nanocząstki niektórych metali, m.in. złota i srebra [106] wykazują zdolność do absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego, na skutek istnienia zjawiska powierzchniowego rezonansu plazmonowego. Pole elektromagnetyczne o określonej energii jest w stanie wywołać oscylacje elektronów z pasma przewodnictwa metalu, prowadząc do zwiększenia gęstości energii na powierzchni nanocząstek, co w konsekwencji może spowodować wzbudzenie półprzewodnika, na którym te nanocząstki są osadzone poprzez przeniesienie elektronu do jego pasma przewodnictwa. Stąd, nanocząstki metali wykazujących rezonans plazmonowy mogą być wykorzystywane do rozszerzania spektrum promieniowania, w którym TiO_2 (lub inny półprzewodnik posiadający wysoką wartość przerwy energetycznej) będzie aktywny (Rysunek 19). Należy przy tym zaznaczyć, że wartość energii promieniowania wywołująca zjawisko rezonansu plazmonowego zależy nie tylko od rodzaju zastosowanego metalu ale również od kształtu i wielkości nanocząstek [105,107].



Rysunek 19. Widmo DR/UV-Vis ditlenku tytanu modyfikowanego powierzchniowo srebrem. Przy wyższej zawartości srebra widoczna absorpcja plazmonowa w zakresie światła widzialnego [108]

Wśród wielu doniesień literaturowych dotyczących powierzchniowej modyfikacji ditlenku tytanu występującego w postaci proszku, najliczniejsze dotyczą nanoszenia nanocząstek złota [46,109–113], srebra [17,46,47,109,111,114,115] oraz miedzi [109,112–115]. Fotokatalizatory te były wykorzystywane w procesie degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej (w większości omawianych przykładów), w procesie oczyszczania powietrza [116], podczas redukcji CO₂ [111] oraz jako składnik ogniw słonecznych [114]. W większości przypadków, próbki modyfikowane nanocząstkami metali wykazywały podwyższoną aktywność fotokatalityczną w stosunku do czystego TiO₂, zarówno pod wpływem promieniowania z zakresu UV jak i światła widzialnego. Oprócz wyżej wymienionych metali, TiO₂ modyfikowany był również m.in. platyną [17,116], palladem [116,117] oraz bizmutem [118]. Dość dużą uwagę przywiązywano do modyfikacji TiO₂ nanocząstkami bimetalicznymi, ze względu na dużą różnorodność możliwych do uzyskania kombinacji (rodzaj i ilość metalu), umożliwiających projektowanie materiałów o pożądanym właściwościach. W większości przypadków, fotokatalizatory modyfikowane nanocząstkami bimetalicznymi takimi jak PdPt [116], AgPt, AuAg [109], AuCu [109,112], AgCu [119] NiAu [120] wykazywały właściwości synergiczne w porównaniu z właściwościami ich monometalicznych odpowiedników. Szereg grup naukowych opisywało wpływ modyfikacji powierzchniowej nanocząstkami metali na aktywność fotokatalityczną i fotoelektrochemiczną matrycy nanorurek TiO₂, przy czym w większości były to opracowania dotyczące modyfikacji nanocząstkami monometalicznymi, a jedynie nieliczne bimetalicznymi. Wyniki wybranych prac przedstawione zostały w tabeli 4 oraz na rysunku 20.



Rysunek 20. Zdjęcia SEM nanorurek TiO_2 modyfikowanych nanocząstkami miedzi (a), srebra (b), platyny (c) i złota (d) [121]

Tabela 4. Nanorurki TiO₂ modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami metali: sposób modyfikacji i zastosowania

Warunki przygotowania fotokatalizatorów modyfikowanych powierzchniowo metalami			Warunki prowadzenia procesu fotokatalitycznego			Wybrane właściwości	Lit.
Rodzaj i ilość modyfikatora	Sposób modyfikacji	Wielkość nanocząstek [nm]	Zastosowanie	Rodzaj oświetlenia	Czas [min]		
a	b	c	d	e	f	g	h
Pd: 0,71-2,38 [% wag.] (EDX)	Impregnacja i redukcja termiczna w atmosferze wodoru	Pd: 10	Degradacja oranżu metyloвого i czerwieni metylowej (2,4·10 ⁻⁵ M) w fazie wodnej	Symulator światła słon. o mocy 300 W oraz filtr AM 1.5 (100 mW cm ⁻²)	300	Modyfikacja Pd spowodowała wzrost fotoaktywności nanorurek w procesie degradacji barwników azowych. Stwierdzono, że najwyższą efektywność fotodegradacji uzyskuje się przy zawartości 1,25% wag. Pd	[122]
Pt: b.d. Stężenie roztworu prekursora: 1-4 mM	Impregnacja i fotoredukcja	Pt: 5-10	Degradacja oranżu metyloвого (10 mg dm ⁻³) w fazie wodnej	Lampa metalohalogenkowa o mocy 250 W (λ>420 nm)	120	Czyste nanorurki nie były aktywne w świetle widzialnym. Próbkki modyfikowane w roztworze prekursora o stężeniu 3 mM wykazywały najwyższą efektywność w degradacji oranżu metylowego	[33]
Pt: 0,9 [mg cm ⁻²] (AAS)	Metoda mikroemulsyjna	Pt: ≈10	Elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne utlenianie galaktozy (0,01 M) w fazie wodnej	Lampa Hg o mocy 300 W	-	Czyste nanorurki wykazują niewielką zdolność do elektrotleniania galaktozy. Na cyklicznym voltamogramie nanorurek modyfikowanych Pt widoczny jest pik odpowiadający elektrotlenianiu galaktozy, znacząco wzrastający w obecności UV	[123]
Pt: b.d. Stężenie roztworu prekursora: 0,016 mM	Fotoredukcja (w jednym etapie z impregnacją) oraz obróbka elektrochem.	Pt: 2-7,6	Elektrochemiczne utlenianie metanolu [0,1 M] w fazie wodnej	-	-	Nanorurki modyfikowane Pt posiadają wysoką aktywność w procesie elektrotleniania metanolu. Mają zdolność do samoodświeżania swojej powierzchni	[124]
Cu: 4,5 Ag: 5,5 Pt: 4,6 Au: 6 [% wag.] (EDX)	Fotoredukcja w obecności kwasu fosforowolframowego	Cu: 3-5 Ag: 10-20 Pt: 10-20 Au: 20-30	Degradacja czerwieni Kongo (5·10 ⁻⁵ M) w fazie wodnej	Lampa Xe o mocy 150 W (symulacja promieniowania słonecznego)	30	Wszystkie próbki modyfikowane metalami wykazywały wyższą fotoaktywność niż czyste nanorurki. Ponad dwukrotny wzrost aktywności w procesie degradacji barwnika pod wpływem symulowanego promieniowania słonecznego obserwowany był w przypadku modyfikacji Au	[121]

Tabela 4. Ciąg dalszy

a	b	c	d	e	f	g	h
Au/Pd: b.d. Stężenie prekursorów w roztworze: 1 mM	Fotoredukcja (w jednym etapie z impregnacją)	Au/Pd: b.d.	Degradacja malationu (10 mg dm^{-3}) w fazie wodnej	Wysokoprężna lampa Hg o mocy 450 W $\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$ ($0,4 \text{ mW cm}^{-2}$)	240	Efektywność degradacji malationu w obecności nanorurek modyfikowanych Au/Pd była wyższa o 25% w stosunku do czystych nanorurek. Zaobserwowano także wyższy o 20% ubytek całkowitego węgla organicznego.	[18]
Bi: 0,4 [% mol] (EDX)	Impregnacja i fotoredukcja (powtarzane trzykrotnie)	Bi: <10	Fotoelektrochemiczne detektory związków organicznych, np. glukozy	Diody UV-LED $\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$ (0-1200 mW cm^{-2})	-	Nanocząstki Bi wpływają na zwiększenie czułości fotoelektrochemicznej detekcji związków organicznych poprzez zwiększenie odpowiedzi prądowej przy zmniejszeniu fotoprądu tła.	[125]
Cu: 8,76 [% mol] (EDX)	SILAR: trzystopniowa impregnacja i redukcja chemiczna	Cu: b.d.	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna	Lampa Xe o mocy 500 W ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	-	W obecności próbek modyfikowanych Cu wartość fotoprądu (rejestrowanego przy świetle Vis) była ponad dziesięciokrotnie wyższa niż w przypadku czystych nanorurek.	[126]
Cu: b.d. Stężenie roztworu prekursora: 0,4 M	Impulsowa depozycja elektrochemiczna (10, 20, 30 cykli)	Cu: 10 (dla 20 cykli depozycji Cu)	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; fotokatalityczny rozkład wody (w obecności glikolu etylenowego, 5%)	Lampa Xe o mocy 300 W ($\lambda > 400 \text{ nm}$) (150 mW cm^{-2})	300	Gęstość fotoprądu dla próbki modyfikowanej Cu (20 cykli depozycji) była jedenastokrotnie wyższa niż dla czystych nanorurek. Również w przypadku tej próbki obserwowano blisko jedenastokrotny wzrost wydajności generowania wodoru pod wpływem światła widzialnego.	[127]
Cu: 1,82 [% mol] (EDX; dla próbki o największej zawartości Cu)	SILAR: kilkustopniowa impregnacja i redukcja chemiczna (5, 10 i 20 cykli)	Cu: ≈ 25 (dla próbki o największej zawartości Cu)	Fotokatalityczna, elektrochemiczna i fotoelektrochemiczna degradacja leku diklofenak (5 mg dm^{-3}) w fazie wodnej	Lampa Xe o mocy 300 W (100 mW cm^{-2})	360	Osadzona miedź występuje głównie w postaci utlenionej. Wzrost zawartości Cu powodował zwiększenie wydajności konwersji energii oraz przyspieszenie fotoelektrochemicznej degradacji modelowego zanieczyszczenia. Dalszy wzrost ilości miedzi (powyżej 20 cykli nanoszenia) powodował spadek fotoaktywności.	[128]

Tabela 4. Ciąg dalszy

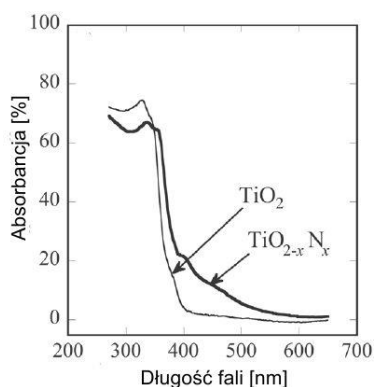
a	b	c	d	e	f	g	h
Ag: b.d. Stężenie roztworów prekursora: 1, 2 oraz 3 mM	Impregnacja i redukcja chemiczna wspomagana działaniem mikrofal	Ag: 15-28	Degradacja błękitu metylenowego (2 mg dm^{-3}) w fazie wodnej; fotokatalityczny rozkład wody (10% etanol)	Lampa Xe ($\lambda > 400 \text{ nm}$) (35 mW cm^{-2}); Lampa Hg ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$)	120/ 360	Próbka modyfikowana pośrednią ilością Ag wykazywała ponad 6 razy większą aktywność w procesie degradacji błękitu metylenowego pod wpływem światła widzialnego niż czyste nanorurki. Próbka ta wykazywała również najwyższą efektywność generowania wodoru pod wpływem promieniowania z obu źródeł.	[129]
Ag: 0,75 [% mol] (EDX; dla stężenia prekursora 0,5 M)	Impregnacja i fotoredukcja	Ag: 4-10	Degradacja oranżu metylowego (20 mg dm^{-3}) i herbicydu glifosat (100 mg dm^{-3}) w fazie wodnej	Lampy UV (2 szt.) ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) (500 mW cm^{-2})	180	Stała szybkości degradacji oranżu metylowego oraz glifosatu w obecności próbek modyfikowanych Ag (przy stężeniu prekursora 0,5 M) była podwyższona w porównaniu z czystymi nanorurkami. Zbyt duża ilość srebra nie wpływa na podwyższenie aktywności.	[130]
Ag: 3,19 [% mol] (EDX; dla stężenia prekursora 10 mM)	Aktywacja w SnCl_2 , impregnacja, suszenie w atmosferze azotu.	Ag: 10-15	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna	Symulator światła słonecznego o mocy 1000 W oraz filtr AM 1.5 (100 mW cm^{-2})	-	Wartość fotoprądu w przypadku próbki modyfikowanej Ag (przy stężeniu prekursora 10 mM) była 1,7 razy wyższa niż w przypadku czystych nanorurek.	[131]
Ag: 0,58 (EDX; dla gęstości ładunku 900 mC cm^{-2})	Impulsowa depozycja elektrochemiczna (gęstość ładunku 400, 900 oraz 1800 mC cm^{-2})	Ag: 5-80	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; fotokatalityczna i fotoelektrochemiczna degradacja oranżu metylowego (10 mg dm^{-3}) w fazie wodnej	Lampa Xe o mocy 150 W; wysokoprężna lampa Hg o mocy 200 W ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) (180 mW cm^{-2}); lampa halogenowa o mocy 500 W	40	Nanorurki modyfikowane Ag, otrzymane przy gęstości prądu 900 mC cm^{-2} wykazywały najwyższą wartość fotoprądu spośród wszystkich badanych próbek. Wykazywały również najwyższą aktywność w procesie fotokatalitycznej i fotoelektrochemicznej degradacji oranżu metylowego pod wpływem UV. Próbka z najwyższą zawartością Ag była najaktywniejsza w świetle widzialnym.	[132]

Tabela 4. Ciąg dalszy

a	b	c	d	e	f	g	h
Ag: b.d. Stężenie roztworów prekursora: 2-14 mM	Impregnacja wspomagana ultradźwiękami, fotoredukcja	Ag: 10-15 (dla stężenia roztworu prekursora 6 mM)	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; degradacja błękitu metylenowego (8 mg dm^{-3}) w fazie wodnej	Lampa Xe o mocy 150 W; wysokoprężna lampa Hg o mocy 200 W ($\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$)	100	Ponad dwukrotny wzrost wartości fotoprądu (w porównaniu z czystymi nanorurkami) obserwowany był w przypadku próbek modyfikowanych Ag (przy stężeniu prekursora 6 mM). Próbka ta wykazywała również najwyższą aktywność fotokatalityczną.	[72]
Ag: 1,57 [% mol] (XPS; dla czasu depozycji 5s)	Depozycja elektrochemiczna (1-20 s)	Ag: ≈ 10	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; degradacja oranżu beta-naftolowego (10 mg dm^{-3}) w fazie wodnej	Lampa Xe o mocy 300 W ($\lambda > 420 \text{ nm}$) (150 mW cm^{-2}); lampa Xe o mocy 1000 W ($\lambda > 400 \text{ nm}$) (180 mW cm^{-2})	120	Najwyższą aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym wykazywały nanorurki domieszkowane azotem i modyfikowane Ag (przy czasie depozycji 5 s). Aktywność wzrosła trzykrotnie w stosunku do niemodyfikowanych srebrem próbek. W obecności tej próbki obserwowany był także trzykrotny wzrost fotoprądu.	[133]
Ag: b.d. Stężenie roztworu prekursora: 10 mM	Impulsowa depozycja elektrochemiczna (100 cykli, długość impulsów 0,1-2 s)	Ag: 10-40	Degradacja błękitu metylenowego (12 mg dm^{-3}) w fazie wodnej	Lampa UV ($\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$) ($4,8 \text{ mW cm}^{-2}$)	180	Nanorurki modyfikowane nanocząstkami Ag (przy długości impulsów 0,5 s) wykazywały kilkunastoprocentowy wzrost aktywności w UV w porównaniu z czystymi nanorurkami. Wydłużenie impulsów podczas depozycji spowodowało tworzenie aglomeratów Ag. Obserwowany był spadek aktywności fotokatalitycznej.	[134]
Ag: b.d. Au: b.d. Stężenie roztworu prekursora Ag: 1 M	Fotoredukcja (w jednym etapie z impregnacją) (Ag); rozpylanie próżniowe i obróbka termiczna (Au)	Ag: 10 Au: 28	Degradacja oranżu beta-naftolowego (20 mg dm^{-3}) w fazie wodnej	Lampa He-Cd $\lambda_{\text{max}}=325 \text{ nm}$ (60 mW cm^{-2})	60	Najwyższa stała szybkości reakcji (ponad 2 razy wyższa niż w przypadku czystych nanorurek) obserwowana była w przypadku próbki modyfikowanej srebrem. Modyfikacja złotem również wpłynęła na wzrost efektywności procesu fotokatalitycznego.	[135]

2.5 TiO₂ domieszkowany niemetalami

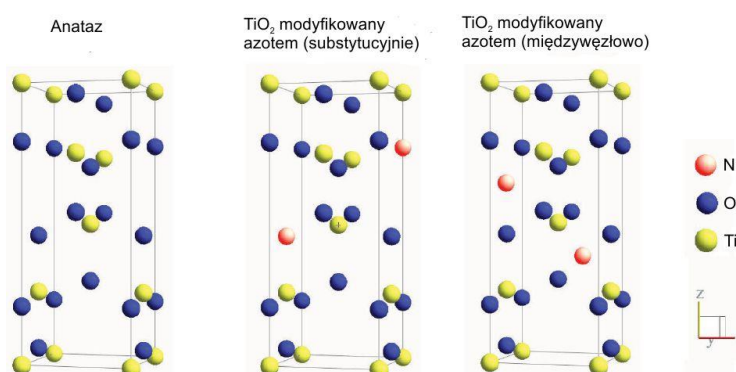
Oprócz powierzchniowej modyfikacji metalami, jedną z metod zwiększania aktywności ditlenku tytanu w zakresie światła widzialnego jest domieszkowanie niemetalami. Metodę tę, jako jedni z pierwszych, opisali w 2001 roku Asahi i in. [136]. Sugerowali, że przy odpowiednio dobranej domieszce, w obręb przerwy energetycznej TiO₂ mogą zostać wprowadzone dodatkowe poziomy energetyczne umożliwiające absorpcję promieniowania widzialnego, przy czym położenie pasma przewodnictwa pozostaje niezmienione w stosunku do niedomieszkowanego TiO₂. Jednocześnie, dodatkowe poziomy energetyczne, indukowane wprowadzoną domieszką, powinny nakładać się na poziomy energetyczne TiO₂ w sposób umożliwiający efektywny transfer fotoindukowanych nośników ładunków. Spośród różnych branych pod uwagę domieszek (C, N, F, P, S), mogących zastąpić atomy tlenu w TiO₂, za najodpowiedniejsze uznano atomy azotu, ze względu na skuteczne mieszanie ich elektronów 2p z elektronami 2p tlenu, prowadzące do obniżenia wielkości przerwy energetycznej. Jak wynikało z obliczeń, podobne zwężenie przerwy energetycznej może nastąpić w przypadku domieszkowania siarką, przy czym, ze względu na duże różnice promienia atomowego, uzyskanie stabilnej struktury jest utrudnione. Widmo absorpcji ditlenku tytanu domieszkowanego azotem (TiO_{2-x}N_x) wykazywało przesunięcie w kierunku promieniowania o niższej energii, w porównaniu z czystym TiO₂ (Rysunek 21). TiO_{2-x}N_x wykazywał jednocześnie podwyższoną w stosunku do czystego TiO₂ aktywność fotokatalityczną pod wpływem światła widzialnego, zarówno w procesie degradacji błękitu metylenowego w fazie wodnej jak i acetaldehydu w fazie gazowej, przy czym nie zauważono znaczących różnic w fotoaktywności pod wpływem promieniowania UV [136].



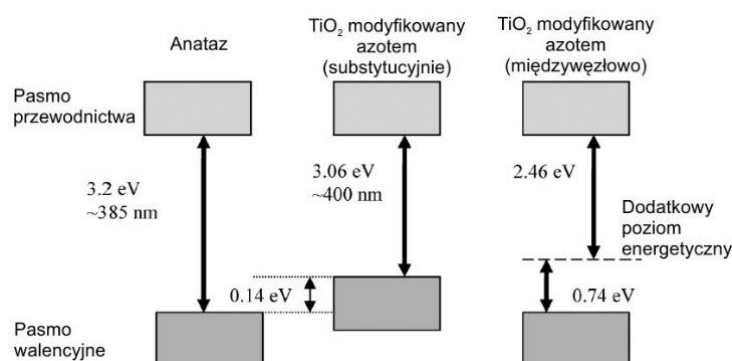
Rysunek 21. Porównanie widm DR/UV-Vis czystego TiO₂ oraz TiO₂ domieszkowanego azotem [136]

Domieszkowanie azotem może mieć charakter zarówno substytucyjny, w którym atomy azotu zastępują atomy tlenu (TiO_{2-x}N_x), jak również międzywęzłowy (TiO₂N_x), co przedstawione

zostało schematycznie na rysunku 22. W przypadku domieszkowania substytucyjnego, orbitale 2p azotu i tlenu nakładają się na siebie, skutkując obniżeniem o około 0,14 eV szerokości przerwy energetycznej. Domieszkowanie międzywęzłowe prowadzi do powstania dodatkowych poziomów energetycznych, zlokalizowanych około 0,74 eV ponad pasmem walencyjnym TiO_2 (Rysunek 23). W rzeczywistości, domieszkowanie ma najczęściej charakter mieszany ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$; $x < y$) [137].



Rysunek 22. Schematyczne przedstawienie różnicy pomiędzy substytucyjnym a międzywęzłowym domieszkowaniem TiO_2 przy pomocy azotu [137]



Rysunek 23. Położenie poziomów energetycznych TiO_2 w przypadku substytucyjnego i międzywęzłowego domieszkowania azotem [137]

Domieszkowany niemetalami (w tym azotem) ditlenek tytanu w postaci proszku, wykorzystywany był przede wszystkim w procesach degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej [138–142] oraz gazowej [143,144], w procesie fotokatalitycznego wydzielania wodoru [145] oraz, po osadzeniu na stałym podłożu, jako powierzchnia samoczyszcząca [146]. W większości przypadków, domieszkowanie niemetalami powodowało podwyższenie aktywności fotokatalitycznej pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Metoda ta była również z powodzeniem stosowana do podwyższania aktywności matryc nanorurek TiO_2 . Przykłady, wraz z podaniem metody domieszkowania, zawartości domieszki i jej wpływu na fotoaktywność, przedstawione zostały w tabeli 5.

Tabela 5. Nanorurki TiO₂ domieszkowane niemetalami: metody otrzymywania oraz charakterystyka

Warunki przygotowania fotokatalizatorów domieszkowanych niemetalami		Warunki prowadzenia procesu fotokatalitycznego			Wybrane właściwości	Lit.
Rodzaj i ilość domieszki	Sposób domieszkowania	Zastosowanie	Rodzaj oświetlenia	Czas [min]		
a	b	c	d	e	f	g
B: 2,27 [% mol] (XPS)	Domieszkowanie w jednym etapie z syntezą (elektrolit zawierający prekursor boru BF₃ C₄H₁₀O , 0,1 M)	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; degradacja błękitu metylenowego (1·10 ⁻⁵ M) w fazie wodnej	Lampa Xe o mocy 150 W oraz filtr AM 1.5 (100 mW cm ⁻²)	150	Ponad trzykrotny wzrost wartości fotoprądu (w porównaniu z czystymi nanorurkami) obserwowany był w przypadku próbek domieszkowanych borem. Próbki te wykazywały również sześciokrotnie wyższą aktywność fotokatalityczną.	[147]
B: 0,4 [% mol] (XPS; dla ilości prekursora 280 mg dm ⁻³)	Domieszkowanie w jednym etapie z syntezą (elektrolit zawierający prekursor boru NaBF₄ , 70-560 mg dm ⁻³)	Fotoelektrochemiczna degradacja żółci naftolowej (100 ppm) w fazie wodnej	Wysokoprężna lampa Hg o mocy 125 W	120	Próbka domieszkowana borem (w elektrolicie zawierającym 280 mg dm ⁻³ prekursora) wykazywała o 15% wyższą aktywność (wyrażaną jako stopień ubytku węgla organicznego) w porównaniu z czystymi nanorurkami.	[25]
B: 1,5-3,8 [% mol] (XPS)	Domieszkowanie w jednym etapie z syntezą (elektrolit zawierający prekursor boru NaBF₄ , 0,625-2,5 mM)	Fotoelektrochemiczna degradacja herbicydu atrazyna (10 mg dm ⁻³) w fazie wodnej	Wysokoprężna lampa Xe o mocy 500 W (80 mW cm ⁻²)	60	Próbka domieszkowana pośrednią ilością boru (3,1%, stężenie prekursora w elektrolicie 1,25 mM) wykazywała najwyższą aktywność. Obserwowano synergiczny efekt procesu elektro- i fotokatalitycznego.	[148]
S: 0,5-1,32 [% mol] (EDX)	Domieszkowanie w jednym etapie z syntezą (elektrolit zawierający prekursor siarki K₂S₂O₅ , 0,045-0,135 M)	Degradacja rodamin-B (2 mg dm ⁻³) w fazie wodnej; fotoelektrochemiczne wydzielanie wodoru (1M NaOH)	Lampa Xe o mocy 200 W, UV-Vis, Vis (λ>420 nm)	90	Próbka domieszkowana największą ilością siarki wykazywała wyższą aktywność (90%) niż czyste nanorurki (10%). Próbka była stabilna w kolejnych powtórzeniach. Wykazywała najwyższą efektywność w procesie wydzielania wodoru.	[149]
I: b.d. (I ⁷⁺ oraz I ⁵⁺ dla domieszkowania katodowego, I ⁻ dla anodowego; XPS)	Domieszkowanie elektrochemiczne; nanorurki TiO ₂ jako: katoda (HIO₄ , 11,5 g dm ⁻³) lub anoda (KI , 10 g dm ⁻³)	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; degradacja oranżu metylowego (10 mg dm ⁻³) w fazie wodnej	Lampa Hg o mocy 500 W; Lampa Xe o mocy 500 W (filtr UV-NaNO ₂) (λ>400 nm)	80/ 120	Próbka domieszkowana jodem w postaci I ⁷⁺ - I ⁵⁺ wykazywała zwiększoną aktywność fotokatalityczną oraz fotoprąd (w porównaniu z czystymi nanorurkami) pod wpływem UV. Efekt zwiększenia aktywności był bardziej widoczny pod wpływem Vis.	[150]

Tabela 5. Ciąg dalszy

a	b	c	d	e	f	g
N/C: 0,84/34,38 [% mol] (XPS)	Impregnacja nanorurek w roztworze prekursora (mocznika , 20 g dm ⁻³) a następnie kalcynacja	Fotoelektrochemiczna degradacja oranżu metylowego (5 mg dm ⁻³) w fazie wodnej; fotoelektrochemiczne wydzielanie wodoru (0,1 M NaOH)	Lampa Hg o mocy 100 W (3,12 mW cm ⁻²)	60/ 180	Nanorurki domieszkowane węglem i azotem wykazywały aktywność i stabilność w procesie fotoelektrochemicznej degradacji zanieczyszczeń. Efektywność generowania wodoru w przypadku tych próbek była trzykrotnie wyższa niż dla czystych nanorurek.	[151]
N/S: b.d. (obecność domieszki potwierdzona w badaniu XPS)	Impregnacja nanorurek w prekursorze (tiomocznik) oraz kalcynacja w próżni.	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; fotokatalityczna degradacja błękitu metylenowego (10 mg dm ⁻³) w fazie wodnej	Lampa Xe o mocy 300 W, ($\lambda > 420$ nm)	180	Domieszkowanie siarką i azotem spowodowało 15% wzrost aktywności fotokatalitycznej nanorurek w Vis. Obserwowany był także czterokrotny wzrost fotoprądu.	[152]
N/B: 1,61/0,72 [% mol] (XPS)	Domieszkowanie w jednym etapie z syntezą (elektrolit zawierający prekursor boru BF₃ , 0,15% wag.); kalcynacja w przepływie NH₃	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; fotokatalityczna degradacja oranżu beta-naftolowego (10 mg dm ⁻³) w fazie wodnej	Lampa Xe o mocy 300 W, UV-Vis, Vis ($\lambda > 400$ nm) (150 mW cm ⁻²)	60/ 120	Wartość fotoprądu dla nanorurek domieszkowanych borem i azotem była sześciokrotnie wyższa niż w przypadku czystych nanorurek i dwukrotnie wyższa niż dla pojedynczych domieszek. Próbka ta wykazywała również najwyższą aktywność fotokatalityczną w UV-Vis i Vis.	[28]
N: 8/25 [mol N/mol Ti] (EDX)	Impregnacja nanorurek w prekursorze (hydrazyna , 6 h) a następnie kalcynacja	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; fotokatalityczna degradacja barwnika X-3B (20 mg dm ⁻³) w fazie wodnej	Lampa halogenowa o mocy 250 W (symulacja promieniowania słonecznego)	105	Gęstość fotoprądu dla nanorurek domieszkowanych azotem była dwukrotnie wyższa niż w przypadku czystych nanorurek. Obserwowano również znaczny wzrost aktywności fotokatalitycznej (czterokrotnie wyższa stała szybkości reakcji).	[27]

Tabela 5. Ciąg dalszy

a	b	c	d	e	f	g
<p>N: b.d. (obecność domieszki potwierdzona w badaniu XPS)</p>	<p>Impregnacja nanorurek w prekursorze ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1M, 10h) a następnie kalcynacja (300-600 °C)</p>	<p>Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; fotokatalityczna degradacja oranżu metylowego (5 mg dm^{-3}) w fazie wodnej</p>	<p>Lampa Xe o mocy 300 W; wysokoprężna lampa Hg o mocy 200 W ($\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$); Lampa halogenowa o mocy 500 W</p>	<p>25/ 60</p>	<p>Najwyższą wartość fotoprądu obserwowano w przypadku próbki domieszkowanej azotem, kalcynowanej w 450 °C. Próbka ta wykazywała również najwyższą stałą szybkości fotodegradacji, zarówno pod wpływem UV jak i Vis. Azot występował w postaci substytucyjnej.</p>	<p>[153]</p>
<p>N: b.d. (obecność domieszki potwierdzona w badaniu XPS)</p>	<p>Impregnacja nanorurek w prekursorze ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1M, 10h) a następnie kalcynacja (300-700 °C)</p>	<p>Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; fotokatalityczna degradacja oranżu metylowego (20 mg dm^{-3}) w fazie wodnej</p>	<p>Wysokoprężna lampa Hg o mocy 300 W ($\lambda_{\text{max}}=390 \text{ nm}$)</p>	<p>40</p>	<p>Najwyższą wartość fotoprądu oraz najwyższą aktywność fotokatalityczną obserwowano w przypadku próbki domieszkowanej azotem, kalcynowanej w 500 °C. Wzrost temperatury kalcynacji spowodował jedynie niewielki spadek aktywności fotokatalitycznej. Azot występował w postaci substytucyjnej jak i międzywęzłowej</p>	<p>[154]</p>
<p>N: 0,25 [% mol] (XPS)</p>	<p>Domieszkowanie kalcynowanych nanorurek metodą hydrotermalną (w roztworze zawierającym trietyloaminę)</p>	<p>Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; fotokatalityczna i fotoelektrochemiczna degradacja rodaminy-B (5 mg dm^{-3}) w fazie wodnej</p>	<p>Lampa Xe o mocy 300 W, ($\lambda > 420 \text{ nm}$) (100 mW cm^{-2}); Lampa halogenowa o mocy 250 W (130 mW cm^{-2})</p>	<p>120</p>	<p>Próbki domieszkowane azotem wykazywały prawie dwukrotnie większą gęstość fotoprądu i aktywność w procesie fotoelektrochemicznej degradacji zanieczyszczenia oraz ponad dwukrotny wzrost aktywności w procesie fotokatalitycznym w porównaniu z czystymi nanorurkami.</p>	<p>[26]</p>
<p>N: b.d. (obecność domieszki potwierdzona w badaniu XPS)</p>	<p>Synteza nanorurek na folii tytanowej implantowanej jonami azotu ($1 \cdot 10^{16}$-$5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)</p>	<p>Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna</p>	<p>Niskoprężna lampa Hg o mocy 15 W, UV; Lampa Xe o mocy 300 W, ($\lambda > 400 \text{ nm}$)</p>	<p>-</p>	<p>Najwyższa gęstość fotoprądu (w UV-Vis i Vis) obserwowana była dla nanorurek wytworzonych na folii tytanowej implantowanej jonami azotu w ilości $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.</p>	<p>[155]</p>

Tabela 5. Ciąg dalszy

a	b	c	d	e	f	g
N: 0,6; 2; 2,9 [% mol] (XPS; dla różnych czasów domieszkowania)	Domieszkowanie nanorurek azotem w reaktorze plazmowym (10, 30, 60 min) a następnie kalcynacja w atmosferze argonu.	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna; fotokatalityczna degradacja błękitu metylenowego (10 mg dm^{-3}) w fazie wodnej	Lampa Xe o mocy 350 W (filtr CuSO_4)	90	Gęstość fotoprądu dla nanorurek domieszkowanych azotem była prawie dwukrotnie wyższa niż w przypadku czystych nanorurek. Obserwowano także ponad dwukrotny wzrost stałej szybkości fotodegradacji barwnika. Azot występował w postaci międzywęzłowej.	[156]
N: 3,88-4,74 [% mol] (XPS; dla różnych stężeń prekursora)	Domieszkowanie w jednym etapie z syntezą (elektrolit zawierający prekursor azotu mocznik , 0,1-0,3% wag.)	Badane były właściwości strukturalne i optyczne	-	-	Wzrost ilości azotu powodował przesunięcie przerwy energetycznej w kierunku światła widzialnego. Azot występował w postaci substytucyjnej (w przewodze) jak i międzywęzłowej.	[157]
N: b.d. (obecność domieszki potwierdzona w badaniu XPS)	Domieszkowanie kalcynowanych nanorurek poprzez implantowanie jonów azotu ($1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) a następnie ponowna kalcynacja	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna	Lampa Xe o mocy 150 W	-	Obserwowany był wzrost wartości fotoprądu w wyniku domieszkowania nanorurek jonami azotu.	[158]
N: 0,32-18 [% mol] (XPS)	Domieszkowanie kalcynowanych nanorurek poprzez wygrzewanie (450-600 °C) w przepływie NH_3	Badana była charakterystyka fotoelektrochemiczna	Lampa Xe o mocy 300 W, ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	-	Najwyższą gęstość fotoprądu obserwowano w przypadku próbki domieszkowanej azotem w 500 °C (100% azotu międzywęzłowego). Wraz ze wzrostem temperatury rosła ilość azotu substytucyjnego.	[159]

2.6 Podsumowanie

Od momentu, w którym po raz pierwszy opisano metodę elektrochemicznego otrzymywania cienkich warstw TiO_2 w postaci matrycy uporządkowanych nanorurek, liczne prace badawcze zostały poświęcone dokładnemu wyjaśnieniu mechanizmu powstawania tych nanostruktur oraz określeniu wpływu różnych parametrów procesu anodyzacji (m.in. skład elektrolitu, napięcie i czas prowadzenia procesu) na ich morfologię. Zarówno długość, średnica jak i grubość ścianek nanorurek mogą być modyfikowane w szerokim zakresie, co umożliwia zaprojektowanie materiałów o ściśle określonych właściwościach i szerokim zakresie potencjalnych zastosowań. Poza wykorzystaniem w procesach fotokatalitycznych i fotoelektrochemicznych, nanorurki stosowane były m.in. jako detektory gazów, jako biokompatybilne materiały wykorzystywane w implantach oraz jako matryce do wytwarzania innych, np. polimerowych nanostruktur.

Aktywność fotokatalityczna nanorurek jest ściśle związana z ich morfologią, przy czym, w przypadku degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej, najwyższą efektywność procesu obserwowano dla nanorurek stosunkowo krótkich, posiadających cienkie ściany. Związane jest to zarówno z ograniczeniem szybkości dyfuzji substratów i produktów procesu fotokatalitycznego do powierzchni nanorurek jak i z ograniczeniem dostępu światła do głębiej położonych części nanorurek w przypadku ich zbyt dużej długości. W przypadku oczyszczania powietrza, proces dyfuzji odgrywa mniejszą rolę niż w przypadku fazy wodnej, czego efektem jest wyższa aktywność nanorurek dłuższych (o większej powierzchni aktywnej). Jednakże, w dalszym ciągu aktywność nanorurek o dużej długości może być ograniczona ze względu na słabą penetrację promieniowania w dolnej części nanorurek. Ilość publikacji dotyczących wykorzystania nanorurek TiO_2 w procesie fotokatalitycznego oczyszczania powietrza jest niewielka, w porównaniu z liczbą prac dotyczących degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej oraz fotokatalitycznego i fotoelektrochemicznego wytwarzania wodoru. Jedynie nieliczne doniesienia dotyczą praktycznego wykorzystania nanorurek TiO_2 w urządzeniach do oczyszczania powietrza, zwłaszcza przy wykorzystaniu energooszczędnych źródeł promieniowania, takich jak diody LED.

Aktywność fotokatalityczna nanorurek TiO_2 może być zwiększona poprzez osadzenie na ich powierzchni nanocząstek metali, które działając jako pułapka dla fotowzbudzonych elektronów, hamują proces rekombinacji ładunków. Powierzchnia nanorurek modyfikowana była nanocząstkami monometalicznymi, takimi jak Pd, Pt, Cu, Ag, Au oraz bimetalicznymi, m.in. AuPd. Stwierdzono, że skuteczność modyfikacji zależy zarówno od ilości jak i od wielkości nanocząstek. Mimo iż w literaturze można znaleźć liczne przykłady

modyfikacji nanorurek monometalicznymi nanocząstkami miedzi i srebra, nie istnieją doniesienia na temat wykorzystania do tego celu bimetalicznych nanocząstek AgCu, które z powodzeniem wykorzystywane były do zwiększania aktywności TiO_2 występującego w postaci proszku [115,119] i cienkiej warstwy otrzymanej metodą powlekania obrotowego [114]. Jednym z metali nienależących do grupy metali szlachetnych, który również wykorzystywany był do zwiększenia aktywności fotokatalitycznej komercyjnie dostępnego TiO_2 P25 jest bizmut [118]. Chociaż istnieją doniesienia dotyczące zastosowania nanocząstek bizmutu do modyfikacji matrycy nanorurek TiO_2 , to jednak nie została zbadana aktywność fotokatalityczna takich układów.

Wśród wielu metod nanoszenia nanocząstek metali na powierzchnię nanorurek, jedną z najpopularniejszych jest stosunkowo prosta technika fotodepozycji. Innymi wykorzystywanymi technikami były m.in. redukcja chemiczna, nanoszenie elektrochemiczne, elektroforeza, nanoszenie w próżni. Do syntezy nanocząstek o bardzo małych rozmiarach, równomiernie rozłożonych na matrycy TiO_2 (w postaci proszku) wykorzystywana była również technika radiolizy [113,117,119,160,161], używana także podczas modyfikacji nanorurek węglowych [162–165]. Brak jest natomiast doniesień na temat wykorzystania tej metody do powierzchniowej modyfikacji nanorurek TiO_2 .

Poza powierzchniową modyfikacją metalami, aktywność fotokatalityczna nanorurek TiO_2 może być zwiększona poprzez domieszkowanie niemetalami, takimi jak B, S, I, N, C, które, ingerując w położenie pasma walencyjnego TiO_2 oraz wprowadzając dodatkowe poziomy energetyczne w obrębie przerwy energetycznej przyczyniają się do przesunięcia maksimum absorpcji promieniowania w kierunku promieniowania z zakresu widzialnego. Za najskuteczniejszą domieszkę uznawany jest azot, który może być wprowadzony w strukturę nanorurek TiO_2 zarówno w trakcie samego procesu ich syntezy (proces jednoetapowy), jak i poprzez odpowiednią obróbkę już wytworzonych, amorficznych nanorurek, np. poprzez impregnację w roztworze amoniaku lub hydrazyny (proces dwuetapowy). Przy wprowadzaniu domieszki w procesie jednoetapowym, do anodyzacji tytanu wykorzystuje się elektrolit zawierający niewielką ilość prekursorów azotu ($\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$, mocznik) lub jako substrat wykorzystuje się tytan implantowany jonami azotu. Choć istnieje szereg doniesień dotyczących wykorzystania nanorurek TiO_2 modyfikowanych azotem w procesie fotokatalitycznego oczyszczania fazy wodnej, w większości z nich, jako modelowe zanieczyszczenia wykorzystywane były barwniki, które, ze względu na zdolność do sensybilizacji TiO_2 oraz ze względu na skomplikowaną ścieżkę rozkładu [166], nie dają pełnego obrazu procesu fotokatalitycznego.

3 CEL I ZAKRES PRACY

Głównym celem naukowym badań było lepsze poznanie mechanizmu tworzenia cienkich warstw fotokatalitycznych w postaci nanorurek TiO_2 oraz zrozumienie wpływu ich morfologii oraz struktury na aktywność oraz stabilność w procesie fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych zarówno w fazie wodnej jak i gazowej.

Szczególną uwagę poświęcono syntezie nowych typów fotokatalizatorów w oparciu o matryce nanorurek TiO_2 , wykazujących podwyższoną aktywność w procesie fotodegradacji modelowych zanieczyszczeń wody, zarówno pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis jak i światła widzialnego, co jest istotne z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania energii światła słonecznego jako siły napędowej procesów fotokatalitycznych.

Oczekuje się, że nanocząstki mono- i bimetaliczne osadzone na powierzchni nanorurek TiO_2 przy wykorzystaniu techniki radiolizy będą wpływały na podwyższenie ich aktywności pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis poprzez ograniczenie procesu rekombinacji fotowzbudzonych par elektron-dziura. Jednocześnie oczekiwane jest, że domieszkowanie nanorurek azotem przy wykorzystaniu prostej, jednoetapowej metody może wpłynąć na podwyższenie ich aktywności zarówno pod wpływem promieniowania UV-Vis jak i światła widzialnego, ze względu na zmniejszanie szerokości pasma wzbronionego.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury zostały przyjęte następujące tezy pracy:

- Efektywność degradacji lotnych związków organicznych w obecności matrycy nanorurek TiO_2 naświetlanych promieniowaniem z zakresu UV-Vis można zwiększyć poprzez odpowiedni dobór parametrów preparatyki tych warstw,
- Źródła promieniowania o małej mocy (diody LED) mogą skutecznie zastąpić energochłonne lampy UV w procesie fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych oraz, w połączeniu z matrycami nanorurek TiO_2 , mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w urządzeniach do oczyszczania powietrza,
- Aktywność fotokatalityczna oraz fotoelektrochemiczna matrycy nanorurek TiO_2 może zostać zwiększona poprzez powierzchniową modyfikację nanocząstkami metali,
- Aktywność fotokatalityczna nanorurek TiO_2 domieszkowanych azotem jest zależna od charakteru chemicznego oraz ilości azotu wbudowanego w strukturę nanorurek podczas ich syntezy.

Przeprowadzone prace badawcze obejmowały:

- Opracowanie metody otrzymywania warstw fotokatalitycznych w postaci matrycy nanorurek TiO_2 o zdefiniowanej morfologii;
- Zbadanie wpływu morfologii otrzymanych nanorurek na ich aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji modelowego zanieczyszczenia (toluen) w fazie gazowej, pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis emitowanego przez lampę ksenonową jak i pod wpływem promieniowania UV emitowanego przez diody LED;
- Ocenę wpływu czasu kalcynacji na strukturę krystaliczną oraz aktywność fotokatalityczną i stabilność otrzymanych nanorurek;
- Opracowanie prototypów urządzeń do oczyszczania powietrza w oparciu o wytworzone warstwy fotokatalityczne oraz sprawdzenie skuteczności ich działania;
- Określenie wpływu morfologii nanorurek na ich aktywność w procesie degradacji modelowego zanieczyszczenia (fenol) w fazie wodnej pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis oraz Vis;
- Modyfikację powierzchniową nanorurek poprzez osadzenie nanocząstek metali (Ag, Cu, AgCu, Bi) techniką radiolizy oraz zbadanie wpływu rodzaju i ilości osadzonego metalu na aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji modelowego zanieczyszczenia (fenol) w fazie wodnej pod wpływem promieniowania UV-Vis;
- Zbadanie wpływu ilości oraz rodzaju osadzonego metalu na właściwości fotoelektrochemiczne modyfikowanych nanorurek;
- Domieszkowanie nanorurek azotem, realizowane w jednym etapie z syntezą;
- Korelację pomiędzy zawartością azotu a właściwościami fotokatalitycznymi domieszkowanych nanorurek pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz Vis;
- Charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów.

4 CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1 Odczynniki chemiczne

1) Odczynniki wykorzystane podczas preparatyki fotokatalizatorów:

- folia tytanowa o grubości 0,127 mm (99,7 %), Ti, Sigma-Aldrich,
- 2-propanol (99,7%), (CH₃)₂CHOH, POCh S.A.,
- 2-propanol (cz.d.a.), (CH₃)₂CHOH, Sigma-Aldrich,
- aceton (cz.d.a.), CH₃COCH₃, PPH STANLAB S.J.,
- metanol (cz.d.a.), CH₃OH, PPH STANLAB S.J.,
- etanol (cz.d.a.), CH₃CH₂OH, Sigma-Aldrich
- glikol etylenowy (99%), HOCH₂CH₂OH, POCh S.A.,
- fluorek amonu (cz.d.a.), NH₄F, POCh S.A.,
- pięciowodny siarczan miedzi (cz.d.a.), CuSO₄·5H₂O, FLUKA,
- siarczan srebra (cz.d.a.), Ag₂SO₄, FLUKA,
- tlenek bizmutu (cz.d.a.), Bi₂O₃, FLUKA,
- mocznik (cz.d.a.), NH₂CONH₂, Sigma-Aldrich.

2) Odczynniki wykorzystane podczas badania aktywności fotokatalitycznej:

- toluen (99,5%), C₆H₅CH₃, POCh S.A.,
- fenol (≥ 99%), C₆H₅OH, Sigma-Aldrich.,
- fenol (99%), C₆H₅OH, POCh S.A.,
- kwas tereftalowy (98%), C₆H₄-1,4-(CO₂H)₂, Sigma-Aldrich.

3) Odczynniki wykorzystane podczas oznaczeń analitycznych:

- hydrochinon (≥ 99%), C₆H₄(OH)₂, Sigma-Aldrich.,
- *p*-benzochinon (≥ 99%), C₆H₄O₂, Sigma-Aldrich.,
- azotan(III) sodu (98%), NaNO₃, POCh S.A.,
- *p*-nitroanilina (98%), O₂NC₆H₄NH₂, POCh S.A.,
- węglan sodu (99,8%), Na₂CO₃, POCh S.A.

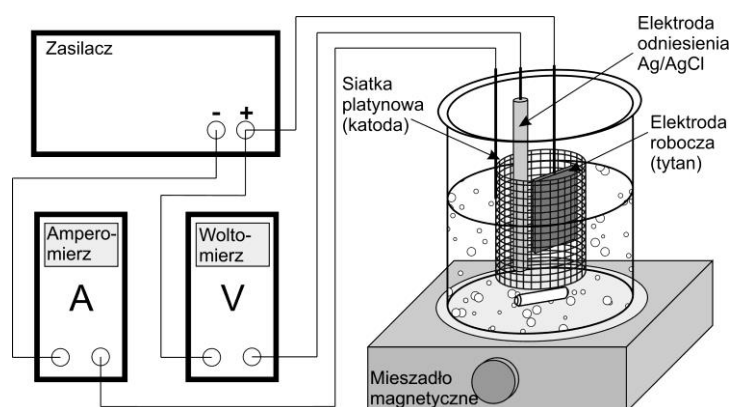
4) Odczynniki wykorzystane podczas badania właściwości elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych:

- Siarczan sodu (99,5%), Na₂SO₄, POCh S.A.

4.2 Preparatyka fotokatalizatorów

4.2.1 Otrzymywanie nanorurek TiO₂ metodą elektrochemicznego utleniania tytanu

Jako substrat do otrzymywania cienkich warstw fotokatalitycznych w postaci matrycy nanorurek TiO₂ zastosowana była folia tytanowa o grubości 0,127 nm. Przed przeprowadzeniem anodyzacji, płytki tytanowe o wymiarach 2×3 cm były czyszczone przy wykorzystaniu łaźni ultradźwiękowej, kolejno w acetonie (10 min), izopropanolu (10 min) oraz metanolu (10 min), a następnie płukane wodą dejonizowaną oraz suszone na powietrzu. Anodyzację prowadzono w układzie dwuelektrodowym, przy wykorzystaniu cylindrycznej siatki platynowej jako katody. Płytki tytanowe umieszczane były wewnątrz platynowej siatki katody, przy czym zanurzone były w elektrolicie do 2/3 wysokości (Rysunek 24). Średnia odległość między elektrodami wynosiła 2 cm. Elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl) wykorzystywana była jako odniesienie do pomiaru aktualnego potencjału elektrody pracującej. Wszystkie próbki przygotowywane były w temperaturze pokojowej.



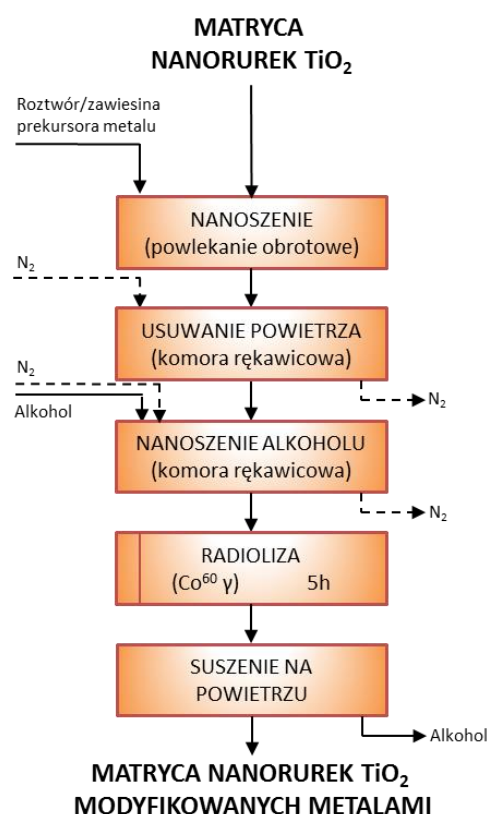
Rysunek 24. Schemat układu elektrochemicznego do otrzymywania nanorurek TiO₂

Elektrochemiczne utlenianie tytanu prowadzone było w zakresie napięć od 10 do 50 V w elektrolicie składającym się z glikolu etylenowego, wody (2% obj.) oraz fluorku amonu (0,09 M). Czas anodyzacji wynosił od 0,5 do 2 h. Jako źródło zasilania wykorzystywany był programowalny zasilacz prądu stałego (MANSON SDP 2603). Potencjał elektrody pracującej oraz wartości prądu anodyzacji były mierzone i rejestrowane w trybie ciągłym przy użyciu cyfrowych multimetrów (BRYMEN BM857a) podłączonych do komputera.

Po zakończeniu anodyzacji, wstępnie przygotowane próbki były przemywane wodą dejonizowaną, suszone w 80°C przez 24 h a następnie kalcynowane w 450°C przez 1-6 h (przyrost temperatury wynosił 2°C/min). Opcjonalnie, wybrane próbki przed suszeniem były zanurzone w wodzie demineralizowanej i poddawane działaniu ultradźwięków (przez 5 min) w celu usunięcia powierzchniowej warstwy zanieczyszczeń.

4.2.2 Modyfikacja otrzymanych warstw TiO₂ poprzez osadzanie nanocząstek metali metodą radiolizy

Nanorurki TiO₂ modyfikowano powierzchniowo nanocząstkami mono- i bimetalicznymi (Cu, Ag, AgCu, Bi) metodą radiolizy, polegającą na redukcji metalu bezpośrednio na powierzchni ditlenku tytanu, przy wykorzystaniu promieniowania gamma. Poszczególne etapy procesu przedstawiono schematycznie na rysunku 25.



Rysunek 25. Schemat blokowy procesu modyfikacji nanorurek TiO₂ nanocząstkami metali

Matryce czystych nanorurek TiO₂ otrzymano zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 4.2.1. Wszystkie próbki wytworzono poprzez anodowe utlenianie tytanu przez 1 h przy napięciu 30 V. Dalsza obróbka próbek obejmowała czyszczenie w łaźni ultradźwiękowej (5 min), suszenie (80°C, 24 h) a następnie kalcynację w 450°C przez 1 h (przyrost temperatury wynosił 2°C/min). Tak przygotowane próbki poddane zostały modyfikacji powierzchniowej poprzez osadzenie nanocząstek metali. Jako prekursorzy metali wykorzystywane były odpowiednio:

- roztwór CuSO₄·5H₂O w etanolu (stężenie jonów Cu²⁺ równe 10⁻³ M) – prekursor nanocząstek Cu,

- roztwór Ag_2SO_4 w etanolu (stężenie jonów Ag^+ równe 10^{-3} M) – prekursor nanocząstek Ag,
- roztwór $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz Ag_2SO_4 w etanolu (stężenie jonów Ag^+ równe $0,33 \cdot 10^{-3}$ M, stężenie jonów Cu^{2+} równe 10^{-3} M; Ag:Cu=1:3) – prekursor nanocząstek Ag/Cu,
- zawiesina Bi_2O_3 w izopropanolu (zawartość Bi równa 10^{-3} M) – prekursor nanocząstek Bi.

W celu otrzymania fotokatalizatorów o różnej zawartości nanocząstek metali, na powierzchnię nanorurek наносono odpowiednio 3, 7, 14 lub 21 kropli roztworu lub zawiesiny prekursora przy wykorzystaniu techniki powlekania obrotowego. Wszystkie próbki modyfikowane były jednostronnie.

Po naniesieniu prekursora, próbki umieszczane były w komorze rękawicowej, gdzie dalsze czynności prowadzone były w atmosferze azotu. Na modyfikowaną powierzchnię наносono $0,1 \text{ cm}^3$ odpowiedniego alkoholu (etanol lub izopropanol) działającego jako wychwytywacz rodników hydroksylowych ($\cdot\text{OH}$) indukowanych w procesie radiolizy. Następnie próbki umieszczano w szalkach Petriego, które były dodatkowo uszczelniane parafilmem w celu zablokowania dostępu powietrza atmosferycznego do ich wnętrza. Tak przygotowane próbki poddane zostały działaniu promieniowania gamma (3 kGy h^{-1}), którego źródłem był ^{60}Co . W przypadku wszystkich próbek radiolizę prowadzono przez 5 godzin, co odpowiadało dawce pochłoniętego promieniowania równej 15 kGy . Ostatnią fazą przygotowania nanorurek TiO_2 modyfikowanych nanocząstkami metali było suszenie na powietrzu. Próbki zostały otrzymane w trakcie stażu naukowego odbywanego w Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud we Francji.

4.2.3 Otrzymywanie nanorurek TiO_2 domieszkowanych azotem w trakcie syntezy

Matryce nanorurek TiO_2 domieszkowanych azotem otrzymywane były zgodnie z metodyką wytwarzania próbek niedomieszkowanych (podrozdział 4.2.1) z tą różnicą, że elektrolit wykorzystywany podczas anodyzacji tytanu, oprócz glikolu etylenowego, wody i fluorku amonu zawierał mocznik będący prekursorem azotu (0,1-0,5% wag.). Nanorurki domieszkowane azotem wytwarzane były w zakresie napięć od 20 do 50 V. Czas anodyzacji wynosił od 0,5 do 2 h. Po zakończeniu procesu elektrochemicznego próbki umieszczane były w wodzie i poddawane działaniu ultradźwięków (5 min), suszeniu (80°C , 24 h) a następnie kalcynacji w 450°C przez 1 h (przyrost temperatury wynosił $2^\circ\text{C}/\text{min}$).

4.3 Badanie właściwości fizykochemicznych oraz morfologii otrzymanych fotokatalizatorów

4.3.1 Analiza morfologii otrzymanych warstw fotokatalitycznych (SEM, STEM)

Do określenia topografii niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 , otrzymanych w ramach pierwszego etapu prac badawczych, wykorzystany został skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową (FE-SEM), model Quanta 3D FEG (FEI Company). Badanie wykonane zostało w Pracowni Analiz Instrumentalnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu przez dr Grzegorza Trykowskiego.

Topografię nanorurek TiO_2 modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami metali zbadano przy wykorzystaniu mikroskopu FE-SEM, model JSM-6360LA (JEOL), wyposażonego w spektrometr rentgenowski dyspersji energii (EDS), model JED-2300 (JEOL), umożliwiający ilościową i jakościową analizę składu pierwiastkowego badanej próbki. Ostateczny wynik analizy elementarnej jest wartością średnią z pięciu punktów pomiarowych. Dodatkowo, morfologię oraz skład powierzchniowy wybranych próbek zbadano przy wykorzystaniu skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM), model HD2000 (HITACHI) wyposażonego w przystawkę EDS. W celu przeprowadzenia analizy, nanorurki usunięto z tytanowego podłoża, zdyspergowano w etanolu, po czym zawiesinę naniesiono na miedzianą siatkę pokrytą węglem oraz wysuszono w próżni. Badania wykonane zostały w Catalysis Research Center na Uniwersytecie Hokkaido w Japonii przez dr inż. Ewę Kowalską. Zdjęcia warstw fotokatalitycznych otrzymanych w trzecim etapie prac badawczych (obejmującym porównanie nanorurek czystych i domieszkowanych azotem), wykonane zostały przy wykorzystaniu mikroskopu FE-SEM, model Quanta 250 FEG (FEI Company). Badanie wykonano w Pracowni Mikroskopii Elektronowej w Centrum Nanotechnologii Politechniki Gdańskiej przez dr hab. inż. Tomasza Klimeczuka, prof. nadzw. PG.

4.3.2 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Nanorurki modyfikowane nanocząstkami metali jak również nanorurki domieszkowane azotem zbadane zostały przy wykorzystaniu techniki spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim, umożliwiającej jakościową i ilościową ocenę składu powierzchniowego oraz rodzaju występujących wiązań chemicznych.

Analizę próbek modyfikowanych metalami wykonano przy pomocy spektrometru JPC-9010 MC (JEOL). Widma fotoemisyjne uzyskano przy wykorzystaniu monochromatycznego promieniowania Mg K_α o energii 1253,6 eV, przy ciśnieniu w komorze analitycznej poniżej

$5,0 \cdot 10^{-6}$ Pa. Badania zostały wykonane w Catalysis Research Center na Uniwersytecie Hokkaido w Japonii przez dr inż. Ewę Kowalską.

Analizę XPS próbek otrzymanych w trzecim etapie prac badawczych (nanorurki czyste i domieszkowane azotem) przeprowadzono przy wykorzystaniu spektrometru PHI 5000 VersaProbe™ (ULVAC-PHI). Widma fotoemisyjne rejestrowane były po wzbudzeniu próbki monochromatycznym promieniowaniem Al K_{α} o energii 1486,6 eV. Badania zostały przeprowadzone w Laboratorium Spektroskopii Elektronowych Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie przez dr hab. inż. Wojciecha Lisowskiego.

4.3.3 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Struktura krystaliczna otrzymanych warstw fotokatalitycznych określona była przy wykorzystaniu techniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Poszczególne refleksy na dyfraktogramach przyporządkowywane były odpowiednim fazom krystalicznym, poprzez porównanie ich położenia ze standardowymi wzorcami. Średni rozmiar krystalitów wyznaczony został przy wykorzystaniu równania Scherrera (Równanie 21):

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{(B_e - B_t) \cdot \cos\theta} \quad (21)$$

gdzie:

d – wielkość krystalitów [nm],

K – współczynnik Scherrera równy 0,89

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [nm],

B_e – szerokość w połowie wysokości piku – wartość zmierzona,

B_t – szerokość w połowie wysokości piku – wartość dla wzorca,

θ – kąt dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego [°].

Badanie struktury krystalicznej fotokatalizatorów otrzymanych w pierwszym oraz trzecim etapie prac (nanorurki czyste oraz domieszkowane azotem) wykonano przy wykorzystaniu dyfraktometru rentgenowskiego Xpert PRO-MPD (Philips), wyposażonego w ceramiczną lampę rentgenowską, emitującą promieniowanie o długości fali $\lambda=1,5404 \text{ \AA}$ (Cu K_{α}). Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie kąta $2\theta=20-80^\circ$. Pomiary zostały przeprowadzone w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej przez dr hab. inż. Marię Gazdę, prof. nadzw. PG.

Badanie nanorurek modyfikowanych powierzchniowo metalami wykonano przy wykorzystaniu dyfraktometru rentgenowskiego SmartLab (Rigaku), wyposażonego w ceramiczną lampę rentgenowską z anodą miedzianą (K_{α} ; $\lambda=1,5404 \text{ \AA}$). Dyfraktogramy

rejestrowane były w zakresie kąta $2\theta=20-90^\circ$ Pomiaru zostały przeprowadzone w Catalysis Research Center na Uniwersytecie Hokkaido w Japonii przez dr inż. Ewę Kowalską.

4.3.4 Spektroskopia rozproszonego odbicia UV-Vis (DRS/UV-Vis)

Właściwości optyczne otrzymanych warstw fotokatalitycznych badane były przy wykorzystaniu techniki spektroskopii rozproszonego odbicia w zakresie światła widzialnego oraz bliskiego ultrafioletu (DRS/UV-Vis).

Badania próbek otrzymanych w pierwszym etapie prac (czyste nanorurki) zostały wykonane przy wykorzystaniu spektrofotometru UV-Vis wyposażonego w przystawkę ze sferą całkującą, model Evolution 220 (Thermo Scientific). Jako próbkę odniesienia zastosowano BaSO_4 . Widma rozproszonego odbicia rejestrowane były w zakresie długości fali $\lambda=250-750$ nm. Pomiaru przeprowadzono w Zakładzie Energii Odnawialnych Instytutu Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku.

Warstwy fotokatalityczne otrzymane w trzecim etapie prac (nanorurki czyste oraz domieszkowane azotem) badane były przy wykorzystaniu spektrofotometru UV-Vis wyposażonego w przystawkę ze sferą całkującą, model UV 2600 (Shimadzu). Próbką odniesienia był BaSO_4 . Widma rejestrowano w zakresie długości fali $\lambda=300-800$ nm.

4.3.5 Właściwości fotoluminescencyjne (PL)

Badanie przy wykorzystaniu techniki spektroskopii fotoluminescencyjnej (PL) dostarcza informacji na temat efektywności separacji i czasu życia par elektron-dziura, powstałych w wyniku wzbudzenia fotokatalizatora. Widma fotoluminescencyjne próbek otrzymanych w trzecim etapie prac (nanorurki czyste oraz domieszkowane azotem) rejestrowane były przy wykorzystaniu spektrometru luminescencyjnego LS-50B (Perkin Elmer). Próbki wzbudzone były promieniowaniem o długości fali równej 360 nm, emitowanym przez lampę ksenonową. Pomiaru wykonano w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

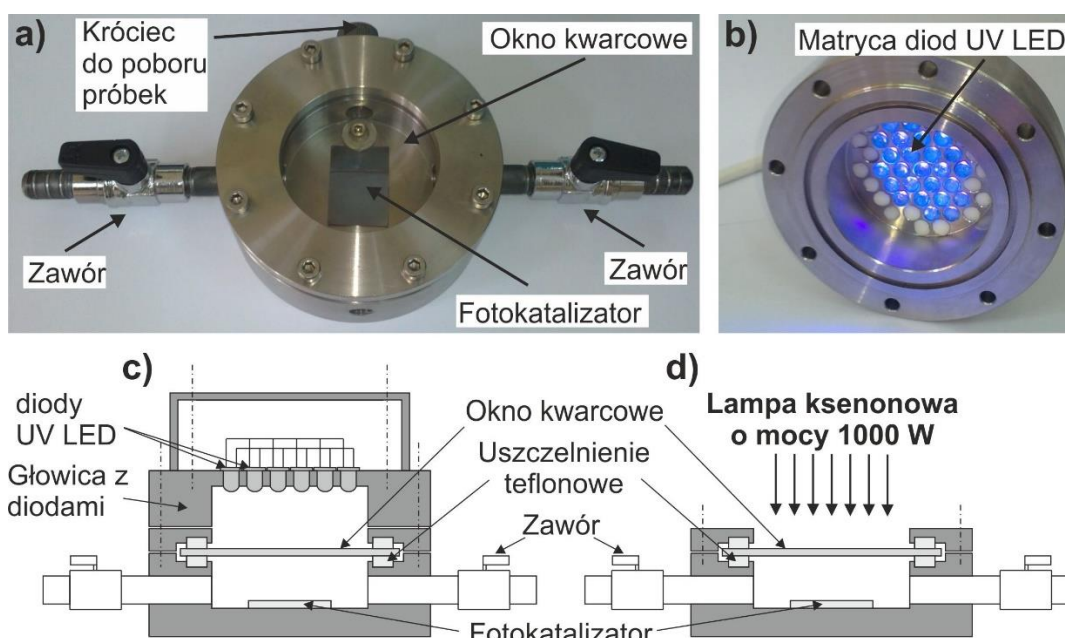
4.4 Badanie aktywności otrzymanych fotokatalizatorów w procesie fotodegradacji toluenu w fazie gazowej

4.4.1 Układ badawczy

Aktywność warstw fotokatalitycznych otrzymanych w pierwszym etapie prac (czyste nanorurki) badana była w procesie degradacji toluenu w fazie gazowej. Podstawowym elementem zastosowanego układu badawczego był fotoreaktor wykonany ze stali nierdzewnej, wyposażony w dwa zawory kulowe, króciec do pobierania próbek gazowych

oraz kwarcowe okno, oddzielające źródło promieniowania od przestrzeni reakcyjnej o pojemności ok. 35 cm³. Badane warstwy fotokatalityczne (o wymiarach 2×2 cm) umieszczone były w dolnej części fotoreaktora (Rysunek 26a). Podczas pomiarów wykorzystywane były dwa rodzaje źródeł promieniowania:

- matryca 25 diod LED (o średnicy 5 mm i kącie świecenia 30°) emitujących promieniowanie o maksimum przy długości fali $\lambda=375$ nm (Rysunek 26b oraz c). Pobór mocy przez pojedynczą diodę wynosił 63 mW. Natężenie promieniowania emitowanego przez matrycę diod LED było równe 11,2 mW cm⁻²,
- Lampa ksenonowa o mocy 1000 W firmy OPTEL, wyposażona w filtr wodny (temperatura utrzymywana na poziomie 10°C) wycinający promieniowanie z zakresu podczerwieni (Rysunek 26d). Natężenie promieniowania było równe 17,3 mW cm⁻².



Rysunek 26. Układ fotokatalityczny wykorzystywany w procesie degradacji toluenu w fazie gazowej: (a) zdjęcie fotoreaktora; (b) zdjęcie głowicy z diodami UV LED; (c), (d) schemat konfiguracji układu badawczego w przypadku zastosowania różnych źródeł promieniowania (diody UV LED lub lampa ksenonowa)

Natężenie emitowanego promieniowania mierzone było w punkcie odpowiadającym położeniu próbki fotokatalizatora w reaktorze. Pomiar wykonany został przy wykorzystaniu miernika natężenia promieniowania, model C9536-01 (Hamamatsu) w zakresie długości fali od 310 do 380 nm.

4.4.2 Procedura eksperymentalna

W celu określenia aktywności badanych warstw fotokatalitycznych, fotoreaktor napełniano mieszaniną powietrza i toluenu o stężeniu 100 ppm. Mieszaninę gazową przepuszczano przez fotoreaktor przez 2 minuty (przy natężeniu przepływu $0,3 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$), po czym zamykano zawory i utrzymywano układ reakcyjny w ciemności przez 10 minut w celu osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej między warstwą fotokatalityczną a toluenem. Przed rozpoczęciem naświetlania z fotoreaktora pobierano (przy pomocy strzykawki gazoszczelnej) próbkę mieszaniny gazowej, jako próbkę odniesienia w stosunku do której oceniano stopień ubytku toluenu podczas procesu fotokatalitycznego. Naświetlanie prowadzono przez 30 minut. W celu oceny przebiegu procesu, z fotoreaktora pobierane były (w odstępach pięciominutowych) próbki gazu o objętości 200 μl , poddane następnie analizie chromatograficznej. Aktywność warstw fotokatalitycznych badana była w czterech cyklach pomiarowych.

4.4.3 Procedura analityczna

Zawartość toluenu w analizowanych próbkach powietrza określana była przy wykorzystaniu chromatografu gazowego, model Clarus 500 (Perkin Elmer), wyposażonego w detektor płomieniowo jonizacyjny (FID) oraz kapilarną kolumnę chromatograficzną, model Elite-5 (30 m \times 0,25 mm, grubość filmu 0,25 μm). Temperatura dozownika chromatografu utrzymywana była na poziomie 150°C a sam dozownik pracował w trybie z podziałem strumienia 1:10. Każdorazowo, do dozownika wprowadzane było 200 μl badanej próbki powietrza. Analizę chromatograficzną prowadzono w warunkach izotermicznych, utrzymując temperaturę kolumny na poziomie 115°C. Natężenie przepływu gazu nośnego (azotu) było równe 1 cm^3/min . Temperatura detektora wynosiła 220°C. Wyniki analizy chromatograficznej przedstawione zostały jako stopień ubytku toluenu po określonym czasie prowadzenia procesu fotokatalitycznego, wyliczony poprzez porównanie powierzchni pików odpowiadających zawartości toluenu w danym momencie prowadzenia procesu.

Analizę jakościową produktów pośrednich degradacji toluenu przeprowadzono przy wykorzystaniu chromatografu gazowego wyposażonego w detektor mas (GC-MS), model GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu). Każdorazowo do dozownika (pracującego w trybie z podziałem strumienia 1:20 w temperaturze 200°C) wprowadzana była próbka powietrza o objętości 500 μl . Temperatura kolumny chromatograficznej (DB-5 MS, 60m \times 0,25 mm, grubość filmu 0,5 μm) utrzymywana była na poziomie 40°C przez 5 min, a następnie została podniesiona (z szybkością 20°C/min) do poziomu 200°C, utrzymywanego przez 3 min. Jako gaz nośny wykorzystywany był hel (natężenie przepływu 1 cm^3/min). Temperatura interfejsu

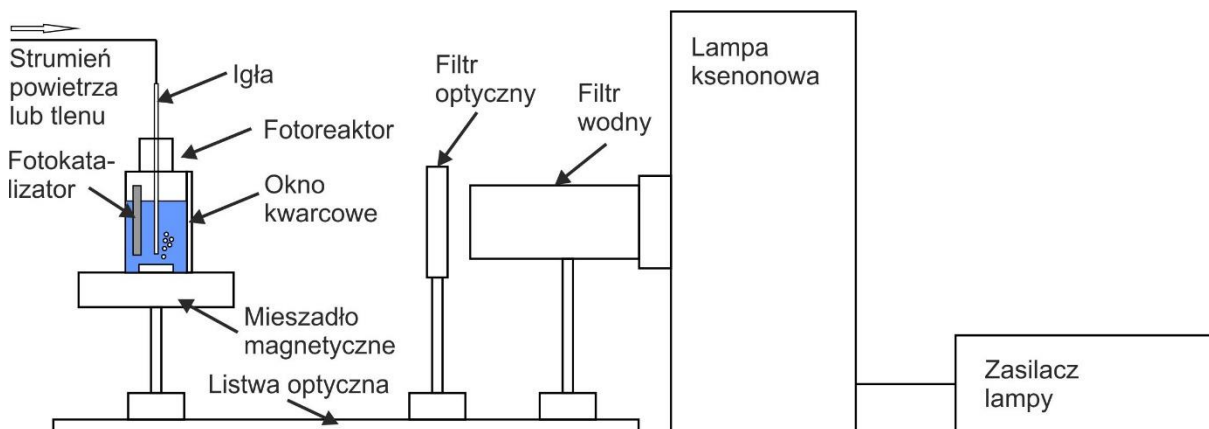
między kolumną a detektorem wynosiła 220°C. Badanie wykonane zostało w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

4.5 Badanie aktywności otrzymanych fotokatalizatorów w procesie fotodegradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej

4.5.1 Układ badawczy

Aktywność warstw fotokatalitycznych otrzymanych w ramach drugiego i trzeciego etapu prac (nanorurki modyfikowane powierzchniowo metalami oraz nanorurki czyste i domieszkowane azotem) badana była w procesie degradacji fenolu w fazie wodnej. Dodatkowo, w przypadku nanorurek czystych i domieszkowanych azotem, badana była efektywność generowania rodników hydroksylowych. Rodniki hydroksylowe reagowały z obecnym w roztworze kwasem tereftalowym (pełniącym funkcję sondy molekularnej), tworząc produkt o właściwościach fluorescencyjnych (kwas 2-hydroksytereftalowy), którego zawartość w badanej próbce określano przy wykorzystaniu spektrometru luminescencyjnego.

Ogólny schemat aparatury wykorzystywanej podczas badania aktywności nanorurek w procesach fotokatalitycznych zachodzących w fazie wodnej przedstawiony został na rysunku 27.



Rysunek 27. Układ fotokatalityczny wykorzystywany w procesie degradacji fenolu w fazie wodnej oraz podczas oceny efektywności generowania rodników hydroksylowych

Podstawowymi elementami zastosowanych układów badawczych były: źródło promieniowania (lampa ksenonowa), filtr wodny (wycinający promieniowanie z zakresu podczerwieni), filtr optyczny (stosowany opcjonalnie, wycinający promieniowanie o długości fali mniejszej niż 420 nm) oraz kwarcowy fotoreaktor, w którego tylnej części umieszczony był badany fotokatalizator. W trakcie naświetlania, zawartość fotoreaktora (roztwór fenolu lub kwasu tereftalowego) mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego oraz

napowietrzano w celu zapewnienia odpowiedniej ilości rozpuszczonego tlenu, niezbędnego do prawidłowego przebiegu procesu fotokatalitycznego. Poniżej przedstawiono szczegółowe parametry układów badawczych, wykorzystywanych podczas badania aktywności warstw fotokatalitycznych otrzymanych w ramach drugiego i trzeciego etapu prac:

Nanorurki modyfikowane powierzchniowo metalami

- źródło promieniowania – lampa ksenonowa o mocy 300 W (Oriol LSH302),
- brak chłodzenia filtra wodnego,
- pomiary wykonywane wyłącznie w zakresie promieniowania UV-Vis – brak filtra optycznego,
- fotoreaktor – kwarcowa kuweta (1×1 cm) o objętości przestrzeni reakcyjnej 3,5 cm³,
- wymiary fotokatalizatora – 1×3 cm (wymiary części aktywnej 1×2 cm),
- barbotowanie roztworu reakcyjnego czystym tlenem.

Nanorurki niedomieszkowane i domieszkowane azotem

- źródło promieniowania – lampa ksenonowa o mocy 1000 W (Oriol 66021),
- temperatura filtra wodnego utrzymywana na poziomie 10°C,
- pomiary wykonywane w zakresie promieniowania UV-Vis oraz Vis (przy zastosowaniu filtra optycznego, odcinającego promieniowanie o długości fali $\lambda < 420$ nm),
- fotoreaktor z oknem kwarcowym o objętości przestrzeni reakcyjnej 15 cm³,
- wymiary fotokatalizatora – 2×3 cm (wymiary części aktywnej 2×2 cm),
- barbotowanie roztworu reakcyjnego powietrzem.

4.5.2 Procedura eksperymentalna

Nanorurki modyfikowane powierzchniowo metalami

W celu określenia aktywności badanych warstw fotokatalitycznych, fotoreaktor napełniano wodnym roztworem fenolu o stężeniu 60 mg dm⁻³. Układ reakcyjny utrzymywano w ciemności przez 5 minut w celu osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej między warstwą fotokatalityczną i fenolem, a następnie naświetlano przez 60 minut. Próbkę o objętości 0,5 cm³ pobierano przy pomocy strzykawki po 20, 40 oraz 60 minutach prowadzenia procesu a następnie poddawano analizie z wykorzystaniem wysokosprawnego chromatografu cieczowego oraz analizatora TOC.

Nanorurki niedomieszkowane i domieszkowane azotem

Aktywność otrzymanych warstw fotokatalitycznych była badana w procesie degradacji fenolu w fazie wodnej oraz w procesie powstawania kwasu 2-hydroksytereftalowego, będącego produktem reakcji kwasu tereftalowego z fotogenerowanymi rodnikami hydroksylowymi. Stężenia fenolu i kwasu tereftalowego w wodnych roztworach wykorzystanych podczas badań wynosiły odpowiednio 20 mg dm^{-3} oraz 80 mg dm^{-3} .

W obu przypadkach, układ badawczy utrzymywano w ciemności przez 30 minut w celu osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej między warstwą fotokatalityczną i modelową substancją zawartą w roztworze a następnie naświetlano przez 60 minut. Próbkę roztworów (o objętości $0,5 \text{ cm}^3$) pobierane były w dwudziestominutowych odstępach a następnie poddawane analizie przy wykorzystaniu metody kolorymetrycznej (roztwór fenolu) lub przy wykorzystaniu spektrometrii luminescencyjnej (roztwór kwasu tereftalowego). Aktywność fotokatalityczna wybranych próbek badana była w czterech cyklach pomiarowych.

4.5.3 Procedura analityczna

Nanorurki modyfikowane powierzchniowo metalami

W przypadku badania aktywności warstw fotokatalitycznych otrzymanych w ramach drugiego etapu prac (nanorurki modyfikowane powierzchniowo metalami), zawartość fenolu oraz głównych półproduktów jego rozkładu w pobranych próbkach wody określana była przy wykorzystaniu wysokosprawnego chromatografu cieczowego (HPLC), model 1260 Infinity Quaternary LC System (Agilent), wyposażonego detektor UV (analiza przy długości fali $\lambda=254,4 \text{ nm}$) oraz automatyczny dozownik próbek. Układ chromatograficzny składał się z przedkolumny All-Guard cartridge system™ ($7,5 \times 4,6 \text{ mm}$; Alltech) oraz kolumny z fazą odwróconą Adsorbosphere C18 ($150 \times 4,6 \text{ mm}$, rozmiar ziaren $5 \mu\text{m}$; Alltech). Natężenie przepływu fazy ruchomej (75% acetonitrylu, 25% wody) było równe $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Powierzchnie pików odpowiadających zawartości fenolu oraz głównych produktów jego rozkładu (dihydroksybenzenów) w badanej próbce, przeliczane były bezpośrednio na stężenie (wyrażone w mg dm^{-3}), w oparciu o wykonane krzywe kalibracyjne. Dodatkowo, stężenie fenolu oraz produktów jego rozkładu wyrażone zostało jako zawartość węgla organicznego (wyrażone w $\mu\text{mol dm}^{-3}$).

W celu określenia całkowitego stopnia degradacji w trakcie procesu fotokatalitycznego wszystkich substancji organicznych zawartych w roztworze (obok fenolu i dihydroksybenzenów w roztworze obecne były inne, niezidentyfikowane w trakcie analizy HPLC produkty rozkładu fenolu), pobrane próbki poddano analizie na zawartość całkowitego

węgla organicznego (TOC). Badania wykonano przy wykorzystaniu analizatora TOC model TOC-LCSH (Shimadzu). W ramach przygotowania do analizy, pobrane próbki roztworu były rozcieńczane wodą dejonizowaną do objętości wymaganej przez analizator. W trakcie analizy, węgiel pochodzenia nieorganicznego usuwany był z próbki poprzez zakwaszenie oraz przedmuchiwanie powietrzem. Zawartość węgla organicznego zmierzona była przy wykorzystaniu detektora CO₂ pracującego w zakresie podczerwieni, po wcześniejszym katalitycznym utlenieniu (katalizator Pt, 680°C) substancji organicznych znajdujących się w roztworze.

Wszystkie analizy zostały wykonane w trakcie stażu naukowego odbywanego w Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud we Francji.

Nanorurki niedomieszkowane i domieszkowane azotem

Podczas badania aktywności warstw fotokatalitycznych otrzymanych w ramach trzeciego etapu prac badawczych (nanorurki niedomieszkowane i domieszkowane azotem), stężenie fenolu w pobranych próbkach roztworu określano przy wykorzystaniu metody kolorymetrycznej. W ramach procedury pomiarowej fenol sprzęgany był z p-nitroaniliną, a następnie barwny produkt analizowano przy pomocy spektrometru UV-Vis, model Evolution 220 (Thermo Scientific), przy długości fali $\lambda=480$ nm. Absorbancję roztworu przeliczano na stężenie fenolu w oparciu o wykonaną krzywą kalibracyjną.

Zawartość posiadającego właściwości fluorescencyjne kwasu 2-hydroksytereftalowego, będącego produktem reakcji kwasu tereftalowego z rodnikami hydroksylowymi określano przy wykorzystaniu spektrometru luminescencyjnego, model LS-50B (Perkin Elmer). Próbki wzbudzano promieniowaniem o długości fali $\lambda=315$ nm, emitowanym przez lampę ksenonową. Analizę wykonano w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

4.6 Badanie właściwości elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych otrzymanych fotokatalizatorów

4.6.1 Układ badawczy

Właściwości elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne warstw fotokatalitycznych otrzymanych w ramach drugiego etapu prac (nanorurki modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami metali) badane były przy wykorzystaniu potencjostatu-galwanostatu, model AutoLab PGStat 302N (Methrom Autolab). Pomiarów prowadzono w układzie trzelektrodowym. Powierzchnię aktywną badanych warstw fotokatalitycznych ograniczono do wymiarów 1×1 cm poprzez pokrycie lakierem pozostałej części elektrody. Jako

odniesienie wykorzystana została elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl/0,1M KCl), natomiast jako przeciwelektroda siatka platynowa. Naczynie fotoelektrochemiczne wyposażone było w okno kwarcowe oraz w płaszcz chłodzący, umożliwiający utrzymanie stałej temperatury pomiaru na poziomie 23°C (zapewnionej przez termostat Julabo F-12). W początkowej fazie eksperymentu, elektrolit (Na₂SO₄ o stężeniu 0,5 M) barbotowano argonem przez około 1 h, przy czym atmosfera argonu utrzymywana była w naczyniu fotoelektrochemicznym przez cały czas prowadzenia pomiaru. Źródłem promieniowania wykorzystywanym w trakcie pomiarów fotoelektrochemicznych była lampa ksenonowa o mocy 150 W (Osram XBO 150), wyposażona w filtr optyczny AM1.5, modyfikujący rozkład widmowy światła lampy, przybliżając go do rozkładu widmowego światła słonecznego. Natężenie promieniowania padającego na powierzchnię badanej próbki zostało ustalone na poziomie 100 mW cm⁻².

4.6.2 Procedura eksperymentalna

Pomiary woltamperometrii liniowej wykonane zostały w zakresie potencjałów od -0,7 do +1 V zarówno podczas oświetlania badanej próbki jak i w warunkach ciemnych. Pomiary chwilowego natężenia fotoprądu realizowano poprzez cykliczne odcinanie dostępu światła do powierzchni badanej próbki w odstępach czasowych 20 s. Potencjał badanej próbki utrzymywany był na poziomie +0,5 V. Wszystkie wartości potencjałów podane były w odniesieniu do potencjału elektrody chlorosrebrowej. Badania zostały wykonane w Zakładzie Fizycznych Aspektów Fotoenergii Instytutu Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku przez dr inż. Katarzynę Siuzdak.

5 WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

5.1 Nanorurki TiO₂ - wpływ warunków otrzymywania na właściwości i aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie gazowej

W ramach pierwszego etapu prac badawczych przygotowana została, zgodnie z metodyką przedstawioną w podrozdziale 4.2.1, seria nanorurek TiO₂, otrzymanych w zakresie napięć 10-40 V, kalcynowanych w temperaturze 450°C w czasie 1-6 h. Powierzchnie wybranych próbek oczyszczano przed procesem kalcynacji przy wykorzystaniu ultradźwięków. Szczegółowe parametry syntezy oraz oznaczenia poszczególnych próbek zostały przedstawione w tabeli 6.

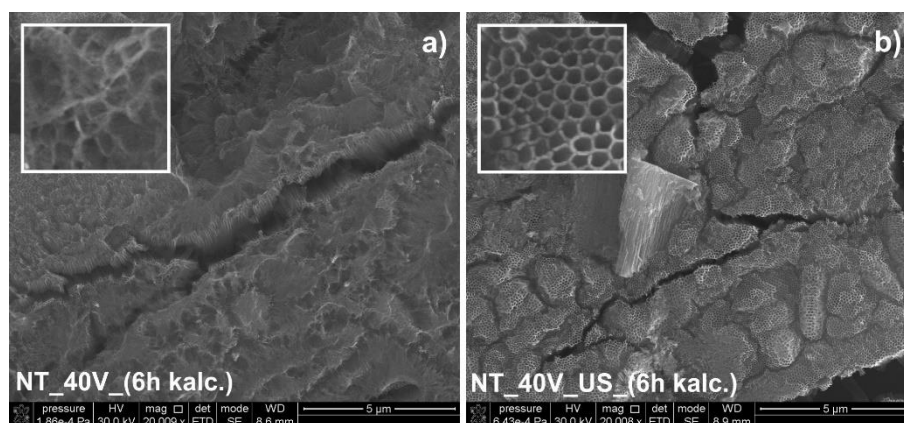
Tabela 6. Metodyka otrzymywania czystych nanorurek TiO₂ wykorzystywanych w procesie fotokatalitycznej degradacji toluenu w fazie gazowej

Oznaczenie próbki	Parametry anodyzacji	Usuwanie zanieczyszczeń powierzchniowych po procesie anodyzacji	Parametry kalcynacji
NT_40V_(1h kalc.)	40 V, 1 h	Brak	2°C/min, 450°C przez 1 h
NT_40V_(3h kalc.)			2°C/min, 450°C przez 3 h
NT_40V_(6h kalc.)			2°C/min, 450°C przez 6 h
NT_40V_US_(1h kalc.)		Stosowanie ultradźwięków przez 5 min (w wodzie demineralizowanej)	2°C/min, 450°C przez 1 h
NT_40V_US_(3h kalc.)			2°C/min, 450°C przez 3 h
NT_40V_US_(6h kalc.)			2°C/min, 450°C przez 6 h
NT_30V_US_(6h kalc.)	30 V, 1 h		
NT_20V_US_(6h kalc.)	20 V, 1 h		
NT_10V_US_(6h kalc.)	10 V, 1 h		

5.1.1 Morfologia próbek – analiza mikroskopowa SEM

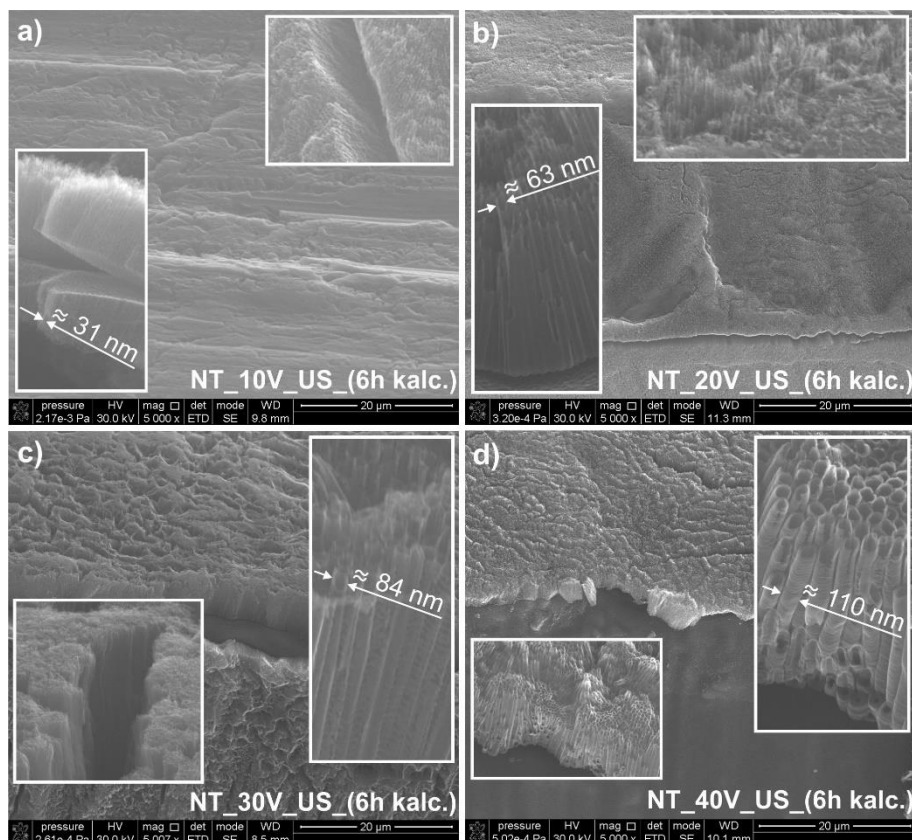
Na rysunkach 28 oraz 29 przedstawione zostały wybrane zdjęcia mikroskopowe powierzchni oraz przekrojów matryc nanorurek otrzymanych w zakresie napięć od 10 do 40 V. Wszystkie wytworzone nanorurki charakteryzowały się względnie gładkimi ścianami oraz, w obrębie danej matrycy, były jednorodne pod względem średnicy. Górna powierzchnia otrzymanych warstw była natomiast spękana i nierówna, co widoczne było zwłaszcza przy niewielkich powiększeniach. Obecność spękań i różnic w grubości otrzymanych warstw jest konsekwencją chropowatości i pofałdowania powierzchni folii tytanowej wykorzystywanej jako substrat do syntezy nanorurek, przy czym jest to zjawisko typowe i trudne do uniknięcia w przypadku zastosowania anodyzacji jednostopniowej [24]. Na powierzchni nanorurek otrzymanych przy napięciu 40 V, które nie zostały poddane działaniu ultradźwięków po procesie anodyzacji, obecna była warstwa zanieczyszczeń, składających się z mieszaniny

wodorotlenków tytanu [83][95], mogących blokować dostęp promieniowania oraz reagentów do powierzchni nanorurek podczas procesu fotokatalitycznego (Rysunek 28a). Powierzchniowe zanieczyszczenia zostały skutecznie usunięte z powierzchni nanorurek w wyniku dodatkowego czyszczenia przy wykorzystaniu łaźni ultradźwiękowej, przeprowadzonego po procesie anodyzacji, przed suszeniem i kalcynacją próbek (Rysunek 28b).



Rysunek 28. Wpływ czyszczenia przy wykorzystaniu łaźni ultradźwiękowej na morfologię powierzchni nanorurek TiO₂.

Na rysunku 29 przedstawione zostały zdjęcia SEM serii próbek otrzymanych w zakresie napięć od 10 do 40 V, których powierzchnia została oczyszczona przy wykorzystaniu ultradźwięków po procesie elektrochemicznym. Wraz ze zwiększeniem napięcia anodyzacji w przybliżeniu liniowo wzrastała długość (od 0,5 do 5,9 µm), średnica (od 31 do 110 nm) i grubość ścian otrzymanych nanorurek. Ściany nanorurek otrzymanych przy niższych napięciach (10 i 20 V) były gładkie, natomiast w przypadku zastosowania wyższych napięć, na zewnętrznej powierzchni nanorurek widoczne były charakterystyczne, regularnie powtarzające się uwypuklenia, których mechanizm powstawania opisany został w podrozdziale 2.3.3. Należy podkreślić, że nierówności były na tyle niewielkie, że nie następowało tworzenie połączeń mostkowych pomiędzy nanorurkami a same nanorurki tworzyły jednorodną całość, nie przypominającą struktury ustawionych warstwowo pierścieni [167,168]. Jednocześnie średnica górnej części nanorurek otrzymanych przy napięciu 40 V była nieznacznie mniejsza a powierzchnia gładzsza niż w przypadku części znajdujących się bliżej tytanowego podłoża (por. podrozdziały 2.3.3 oraz 2.3.4). Szczegółowe zestawienie charakterystycznych wymiarów, wyliczonych powierzchni pojedynczych nanorurek oraz powierzchni rozwiniętych całych matryc przedstawiono w tabeli 7.



Rysunek 29. Zdjęcia SEM nanorurek TiO₂ otrzymanych w zakresie napięć 10-40 V, poddanych czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej po procesie anodyzacji

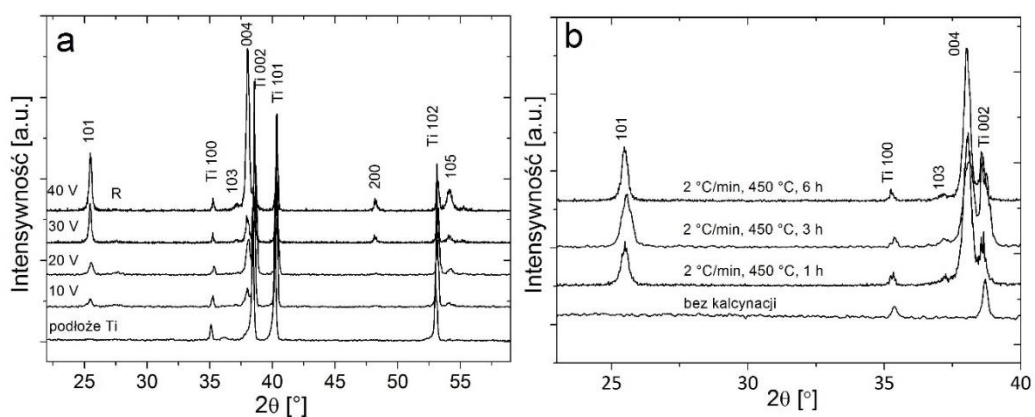
Tabela 7. Wymiary nanorurek TiO₂ otrzymanych w zakresie napięć 10-40 V

Oznaczenie próbki	Średnica, d [nm]	Długość, l [μm]	Grubość ścian, b [nm]	Szacowana, całkowita powierzchnia pojedynczej nanorurki [nm^2]	Szacowana ilość nanorurek w matrycy o wymiarach $2 \times 2 \text{ cm}$ [-]	Szacowana powierzchnia rozwinięta matrycy o wymiarach $2 \times 2 \text{ cm}$ [cm^2]	
NT_10V_US_(6h kalc.)	31	0.5	10	$67 \cdot 10^3$	$41,6 \cdot 10^{10}$	279	
NT_20V_US_(6h kalc.)	63	1.8	13	$567 \cdot 10^3$	$10,1 \cdot 10^{10}$	572	
NT_30V_US_(6h kalc.)	84	4.3	17	$1814 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^{10}$	1026	
NT_40V_US_(6h kalc.)	110	5.9	25	$3156 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^{10}$	1043	

5.1.2 Analiza struktury krystalicznej techniką XRD

Na rysunku 30 przedstawione zostały wyniki analizy rentgenograficznej próbek otrzymanych w zakresie napięć od 10 do 40 V, poddanych czyszczeniu przy wykorzystaniu ultradźwięków i kalcynowanych w temperaturze 450°C przez 1-6 h. Na rysunku 30a zestawiono rentgenogramy nanorurek otrzymanych przy różnych napięciach anodyzacji, kalcynowanych przez 6 h, oraz, dla porównania, dyfraktogram czystego podłoża tytanowego. W przypadku

wszystkich próbek, na dyfraktogramach obecne były refleksy odpowiadające TiO_2 w formie anatazu oraz refleksy pochodzące od tytanu. Literą R zaznaczono położenie głównego refleksu pochodzącego od TiO_2 w formie rutylu ($2\theta=27,5^\circ$), przy czym refleks ten (w postaci niewielkiego wzniesienia) był widoczny jedynie w przypadku nanorurek krótszych, otrzymanych przy napięciach niższych niż 40 V, a jego obecność może być wiązana z przemianą anatazu w rutyl, zachodzącą w rejonie międzyfazowym pomiędzy nanorurkami a podłożem tytanowym w temperaturze 430-450°C [169]. Wraz ze wzrostem napięcia, przy którym otrzymywano nanorurki, wzrastała intensywność refleksów pochodzących od anatazu a jednocześnie malała intensywność refleksów pochodzących od tytanowego podłoża, co wynikało ze wzrostu grubości otrzymanej warstwy. W przypadku wszystkich próbek, stosunek intensywność refleksów (0 0 4) do (1 0 1) był większy niż 0,2, co jest typowe dla izotropowego, polikrystalicznego anatazu, przy czym krystality były częściowo uporządkowane, a ich wzrost następował wzdłuż kierunku (0 0 1). Najwyższy stopień uporządkowania obserwowany był w przypadku próbki otrzymanej przy 40 V, kalcynowanej przez 6 godzin (NT_40V_US_(6h calc.)), w przypadku której stosunek intensywności refleksów (0 0 4) do (1 0 1) był równy 3. Wraz ze zwiększeniem napięcia anodyzacji (przy identycznym czasie kalcynacji równym 6 h) średnia wielkość krystalitów uległa zwiększeniu od 40 ± 5 do 60 ± 5 nm.



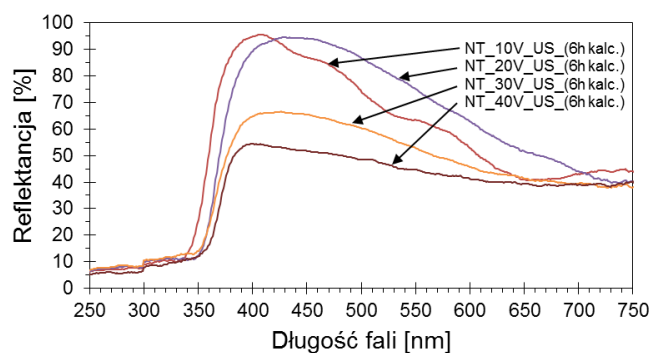
Rysunek 30. Dyfraktogramy próbek otrzymanych w zakresie napięć anodyzacji 10-40 V, kalcynowanych w 450°C przez 6 h oraz czystej folii tytanowej (a); dyfraktogramy nanorurek TiO_2 otrzymanych przy napięciu 40 V: próbka niekalcynowana oraz próbki kalcynowane w 450°C przez 1, 3, 6 h (b). Literą R oznaczono pozycję głównego refleksu pochodzącego od rutylu ($2\theta = 27,5^\circ$)

Na rysunku 30b przedstawione zostały dyfraktogramy próbek otrzymanych przy napięciu 40 V, kalcynowanych w 450°C przez 1, 3, 6 h oraz, dla porównania, próbki niepoddanej kalcynacji, w przypadku której ditlenek tytanu występował wyłącznie w postaci amorficznej.

Podczas kalcynacji TiO₂ ulegał przekształceniu w formę krystaliczną anatazu, przy czym czas prowadzenia tego procesu miał wpływ zarówno na szerokość, intensywność jak wzajemny stosunek intensywności refleksów (1 0 1) i (0 0 4). Wielkość krystalitów, w przypadku próbek kalcynowanych przez 1, 3 i 6 godzin, wynosiła odpowiednio 30, 40 oraz 60 ± 5 nm.

5.1.3 Analiza właściwości optycznych (DRS/UV-Vis)

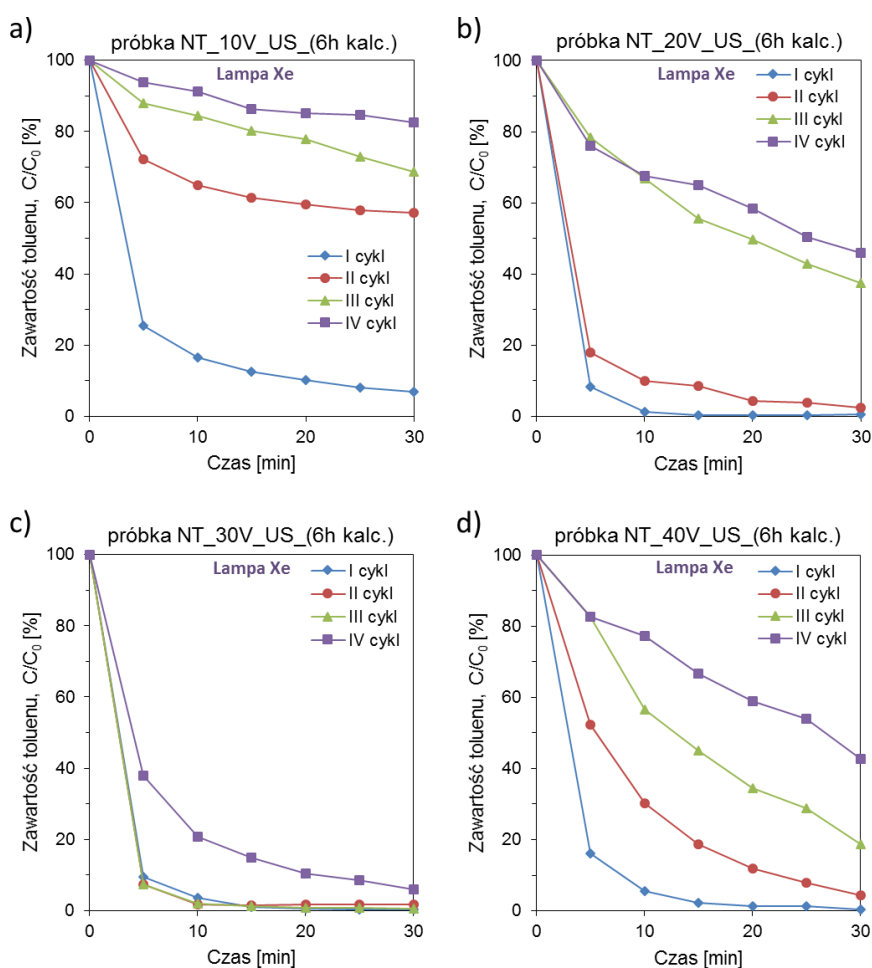
Na rysunku 31 przedstawione zostały widma rozproszonego odbicia promieniowania z zakresu UV-Vis, zarejestrowane dla nanorurek TiO₂ otrzymanych w zakresie napięć od 10 do 40 V, poddanych czyszczeniu przy wykorzystaniu ultradźwięków i kalcynowanych w temperaturze 450°C przez 6 h. Wszystkie próbki wykazywały wysoki stopień absorpcji (niską wartość reflektancji) promieniowania z zakresu UV, którego energia przewyższała szerokość przerwy energetycznej TiO₂ w formie anatazu, powodując wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa [170]. Ostre załamania w przebiegu widm obserwowane były przy długościach fali około 340-350 nm, przy czym punkt załamania ulegał przesunięciu w kierunku promieniowania o mniejszej energii wraz ze wzrostem wymiarów nanorurek (podwyższeniem napięcia, przy którym były otrzymywane). Wartość reflektancji w zakresie promieniowania UV była porównywalna w przypadku wszystkich próbek, co wskazuje na całkowite pokrycie podłoża nawet w przypadku najcieńszej warstwy nanorurek, otrzymanych przy 10 V. W przeciwnym wypadku, w zakresie promieniowania UV byłyby widoczne odbicia pochodzące od metalicznego tytanu [99]. W przypadku nanorurek otrzymanych przy napięciu 10 i 20 V obserwowane było blisko 100% odbicia promieniowania w zakresie światła widzialnego (w regionie o mniejszych długościach fal), natomiast w przypadku próbek otrzymanych przy wyższych napięciach jedynie około 55-65% odbicia. Zjawisko to może wynikać ze zwiększonego rozpraszania światła przez porowatą i spękaną powierzchnię matrycy nanorurek otrzymanych przy wyższych napięciach [171].



Rysunek 31. Widma rozproszonego odbicia UV-Vis zarejestrowane dla nanorurek TiO₂ otrzymanych przy napięciach 10, 20, 30 i 40 V.

5.1.4 Aktywność fotokatalityczna

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych próbek badano w procesie degradacji toluenu w fazie gazowej, zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.4. W pierwszym etapie badań określono wpływ napięcia anodyzacji (oraz wynikającej z niego wielkości nanorurek) na aktywność i stabilność próbek w czterech kolejnych cyklach pomiarowych, przy wykorzystaniu promieniowania emitowanego przez lampę ksenonową o mocy 1000 W. Wszystkie próbki wykorzystane w tej serii badań były oczyszczone w łaźni ultradźwiękowej po procesie anodyzacji oraz kalcynowane w 450°C przez 6 h. Wyniki badań przedstawione zostały na rysunku 32.



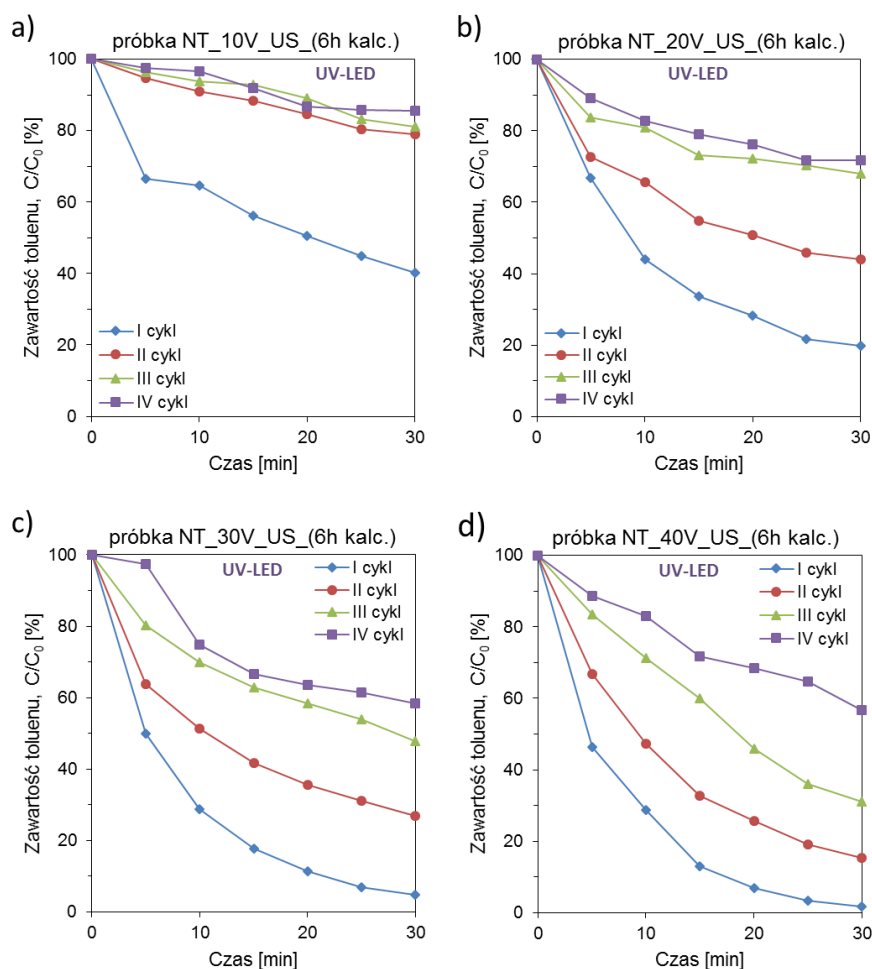
Rysunek 32. Przebieg procesu fotokatalitycznej degradacji toluenu w fazie gazowej w obecności próbek otrzymanych przy napięciach 10, 20, 30 i 40 V, poddanych czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej po procesie anodyzacji. Aktywność fotokatalityczną badano w czterech cyklach pomiarowych przy zastosowaniu lampy ksenonowej (1000 W) jako źródła promieniowania.

Najwyższą aktywność w pierwszych cyklach pomiarowych wykazywały próbki otrzymane przy 20 i 30 V, w obecności których około 90% ubytku toluenu obserwowano już po 5 minutach prowadzenia procesu. Nanorurki otrzymane przy 40 V charakteryzowały się

porównywalną aktywnością (85% ubytku toluenu po 5 minutach), przy czym w przypadku wszystkich trzech omawianych próbek, stężenie toluenu po 30 minutach naświetlania znajdowało się poniżej poziomu detekcji. Nieznacznie niższą aktywnością charakteryzowała się próbka otrzymana przy 10 V, w przypadku której 90% ubytku toluenu obserwowano dopiero po 30 minutach prowadzenia procesu fotokatalitycznego. Aktywność badanych próbek malała w kolejnych cyklach pomiarowych, co może wynikać z blokowania powierzchni nanorurek przez zaadsorbowane produkty pośrednie rozkładu toluenu. Najwyższy spadek aktywności obserwowany był w przypadku nanorurek otrzymanych przy 10 V – stopień ubytku toluenu po 30 minutach naświetlania w czwartym cyklu pomiarowym wynosił jedynie 20%. Najwyższą stabilność wykazywała próbka otrzymana przy 30 V.

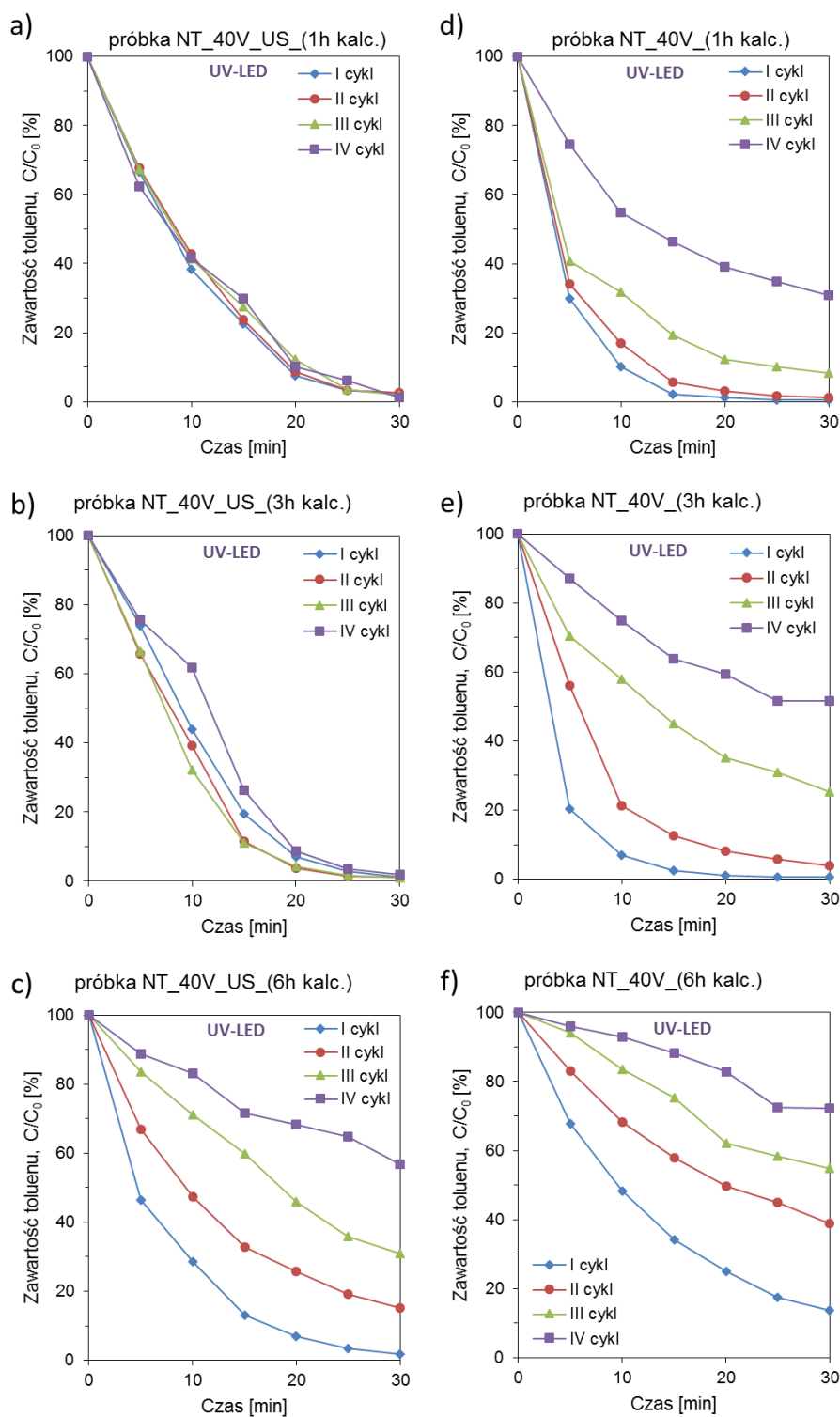
Badania zostały powtórzone przy wykorzystaniu źródła promieniowania o mniejszej mocy – matrycy 25 diod UV-LED. W tych warunkach eksperymentalnych efektywność procesu fotokatalitycznego była niższa niż w przypadku naświetlania lampą ksenonową, mimo to, w przypadku próbek otrzymanych przy 30 i 40 V, po 30 minutach naświetlania obserwowane było blisko 100% degradacji toluenu w pierwszym cyklu pomiarowym (Rysunek 33). W kolejnych cyklach, podobnie jak w przypadku naświetlania lampą ksenonową, aktywność fotokatalizatorów malała, przy czym efekt ten był najbardziej widoczny w przypadku nanorurek otrzymanych przy 10 V, w obecności których stopień ubytku toluenu w drugim powtórzeniu wyniósł zaledwie 20% po 30 minutach prowadzenia procesu. W przypadku próbek otrzymanych przy najwyższych napięciach (30 i 40 V), stopień degradacji toluenu po 30 minutach czwartego cyklu naświetlania wynosił około 40%. W przeciwieństwie do procesów prowadzonych przy wykorzystaniu lampy ksenonowej, gdzie nanorurki otrzymane przy 30 V wykazywały największą stabilność, w przypadku zastosowania matrycy diod UV-LED różnica w zachowaniu próbek otrzymanych przy 30 i 40 V była niewielka.

Identyfikację produktów pośrednich fotokatalitycznego rozkładu toluenu wykonano przy wykorzystaniu chromatografu gazowego wyposażonego w detektor mas, przy czym jako reprezentatywną warstwę fotokatalityczną wybrano matrycę nanorurek otrzymanych przy 30 V (NT_30V_US_(6h calc.)). Proces prowadzono przy wykorzystaniu matrycy diod UV-LED jako źródła promieniowania. W trakcie prowadzenia procesu, wraz ze zmniejszeniem stężenia toluenu obserwowany był niewielki wzrost powierzchni piku odpowiadającego CO₂, będącego końcowym produktem procesu fotokatalitycznego. Jedynym zidentyfikowanym organicznym produktem pośrednim rozkładu toluenu, którego stężenie w pobranych próbkach gazu przekraczało poziom detekcji aparatury pomiarowej, był benzaldehyd.



Rysunek 33. Przebieg procesu fotokatalitycznej degradacji toluenu w fazie gazowej w obecności próbek otrzymanych przy napięciach 10, 20, 30 i 40 V, poddanych czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej po procesie anodyzacji. Aktywność fotokatalityczną badano w czterech cyklach pomiarowych przy zastosowaniu diod UV-LED jako źródła promieniowania.

Właściwości fotokatalityczne matrycy nanorurek TiO_2 wytworzonych metodą elektrochemiczną zależą nie tylko od napięcia anodyzacji (oraz związanych z nim wymiarów nanorurek) lecz również od sposobu obróbki próbek po procesie anodyzacji, m.in. czasu kalcynacji i dodatkowego czyszczenia przy wykorzystaniu ultradźwięków (Rysunek 34). Wszystkie próbki wykorzystane podczas badania wpływu tych dwóch parametrów na efektywność fotokatalitycznej degradacji toluenu otrzymane zostały przy napięciu 40 V, przy czasie anodyzacji 1 h. Na rysunkach 34a-c przedstawiony został przebieg procesu fotokatalitycznego w obecności nanorurek poddanych czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej i kalcynowanych w 450°C odpowiednio przez 1, 3 oraz 6 h. Na rysunku 34d-f przedstawione zostały wyniki badań w obecności próbek kalcynowanych w analogiczny sposób, lecz niepoddanych czyszczeniu przy wykorzystaniu ultradźwięków. Jako źródło promieniowania wykorzystana była matryca diod UV-LED.



Rysunek 34. Przebieg procesu fotokatalitycznej degradacji toluenu w fazie gazowej w obecności próbek otrzymanych przy napięciu 40 V, kalcynowanych w 450°C czasie 1, 3 i 6 h: a-c - nanorurki poddane czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej po procesie anodyzacji; d-f – próbki z nieoczyszczoną powierzchnią. Aktywność fotokatalityczną badano w czterech cyklach pomiarowych przy zastosowaniu diod UV-LED jako źródła promieniowania.

W przypadku próbek kalcynowanych przez 1 i 3 h, które nie były oczyszczone przy wykorzystaniu ultradźwięków, w początkowej fazie pierwszego cyklu pomiarowego obserwowany był wyższy stopień ubytku toluenu w porównaniu z analogicznym pomiarem wykonanym dla próbek oczyszczonych. Jednocześnie, próbki z których usunięta została powierzchniowa warstwa zanieczyszczeń wykazywały zdecydowanie wyższą stabilność w kolejnych cyklach pomiarowych. Opisane wyżej zjawiska mogą wynikać z kilku czynników: (1) warstwa powierzchniowych zanieczyszczeń posiada rozbudowaną powierzchnię właściwą, odpowiedzialną za szybką adsorpcję toluenu w pierwszej fazie pierwszego cyklu pomiarowego; (2) aktywność fotokatalityczna powierzchniowej warstwy zanieczyszczeń jest zdecydowanie niższa niż aktywność nanorurek TiO_2 ; (3) warstwa powierzchniowych zanieczyszczeń skutecznie ogranicza dostęp zarówno promieniowania jak i reagentów do powierzchni aktywnych fotokatalitycznie nanorurek.

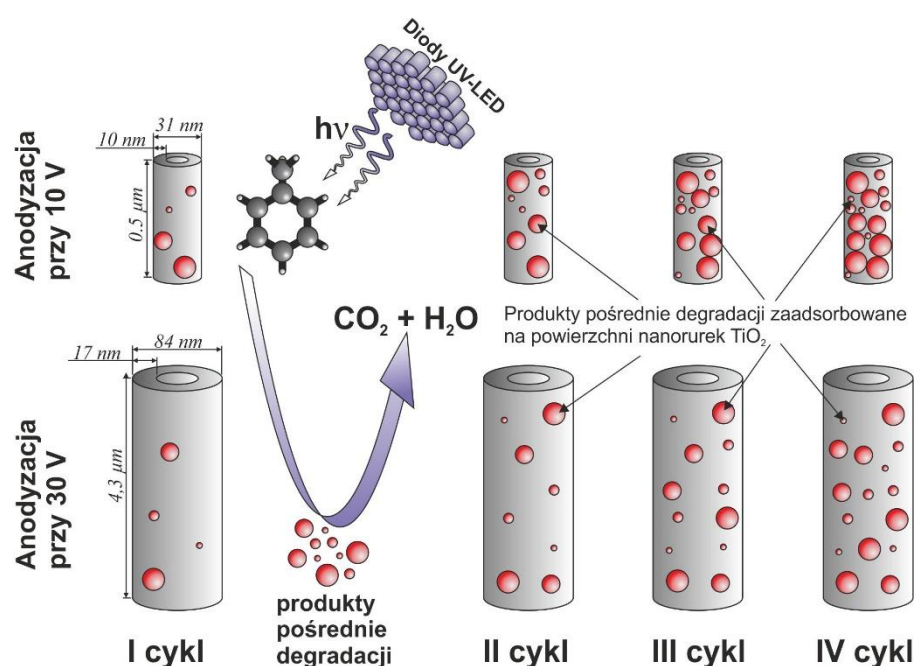
Aktywność fotokatalityczna i stabilność nanorurek TiO_2 zależała w dużym stopniu od czasu kalcynacji. Próbki oczyszczone w łaźni ultradźwiękowej, kalcynowane w czasie 1 i 3 h nie traciły swoich właściwości fotokatalitycznych w czterech kolejnych cyklach pomiarowych, natomiast w przypadku zastosowania dłuższego czasu kalcynacji (6 h) aktywność nanorurek stopniowo malała – w czwartym cyklu pomiarowym stopień degradacji toluenu był o ok. 60% niższy niż w cyklu pierwszym. Zjawisko to może być związane ze zmianami w strukturze krystalicznej TiO_2 , wynikającymi z długości obróbki termicznej.

5.1.5 Dyskusja

Jak zostało wspomniane, wraz z wydłużeniem czasu kalcynacji wzrastała średnia wielkość krystalitów TiO_2 , z których zbudowane były ściany nanorurek. Zhang i in. [172] stwierdzili, że jednym z najistotniejszych czynników mających wpływ na obniżenie aktywności fotokatalitycznej TiO_2 jest zjawisko rekombinacji par elektron-dziura, przy czym w przypadku dużych krystalitów rekombinacja zachodzi głównie w ich wnętrzu, natomiast w przypadku bardzo małych krystalitów (o wielkości rzędu kilku nm) – na powierzchni. Stąd, w przypadku wszystkich fotokatalizatorów istnieje optymalna wielkość krystalitów, sprzyjająca ograniczeniu rekombinacji ładunków i podwyższeniu aktywności.

Morfologia jest drugim, obok struktury krystalicznej, czynnikiem mającym istotny wpływ na aktywność fotokatalityczną matrycy nanorurek TiO_2 , co zostało już wstępnie przedstawione w podrozdziale 2.3.7. Nanorurki otrzymane w ramach aktualnie omawianej serii badań różniły się znacząco zarówno pod względem długości (0,5-5,9 μm), średnicy (31-110 nm) jak i grubości ścianek (10-25 nm), oraz, w konsekwencji, wielkości powierzchni rozwiniętej (patrz

Tabela 7), mającej bezpośredni wpływ na efektywność procesu fotokatalitycznego [173]. W przypadku wykorzystania lampy ksenonowej jako źródła promieniowania, efektywność degradacji toluenu w pierwszym cyklu pomiarowym była porównywalna dla wszystkich badanych fotokatalizatorów (otrzymanych w zakresie napięć 10-40 V, oczyszczonych przy wykorzystaniu ultradźwięków i kalcynowanych w 450°C przez 6 h). W kolejnych cyklach pomiarowych stabilne były jednak wyłącznie nanorurki o długości 4,3 μm (otrzymane przy 30 V). Obniżona aktywność krótszych nanorurek (o długości 0,5 i 1,8 μm), posiadających stosunkowo niewielką powierzchnię rozwiniętą, może być związana z szybszym blokowaniem ich powierzchni przez zaadsorbowane produkty pośrednie rozkładu toluenu, co zostało schematycznie przedstawione na rysunku 35.



Rysunek 35. Schematyczne przedstawienie mechanizmu blokowania powierzchni nanorurek przez zaadsorbowane substancje, będące produktami pośrednimi fotokatalitycznej degradacji toluenu

W celu potwierdzenia tezy, że spadek aktywności w kolejnych cyklach pomiarowych nie jest efektem braku stabilności fotokatalizatorów lecz blokowania ich powierzchni, przeprowadzony został dodatkowy eksperyment, w którym zdezaktywowane próbki naświetlano lampą ksenonową przez dłuższy czas (4 h) w atmosferze czystego powietrza a następnie ponownie zbadano ich aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji toluenu. Próbki poddane długotrwałemu naświetlaniu odzyskiwały swoją pierwotną aktywność (wyniki nie zostały przedstawione), co może świadczyć o skutecznym usunięciu zaadsorbowanych na ich powierzchni substancji.

Nanorurki otrzymane przy napięciu anodyzacji 30 i 40 V, które różniły się znacząco pod względem długości, posiadały zbliżoną wielkość powierzchni rozwiniętej (odpowiednio 1026 i 1043 cm²), stąd można się spodziewać, że w kolejnych cyklach procesu fotokatalitycznego próbki te będą się zachowywać w podobny sposób. Badania wykazały jednak, że dłuższe nanorurki (otrzymane przy 40 V) traciły swoją aktywność w kolejnych cyklach pomiarowych. Jak zostało wspomniane w podrozdziale 2.3.7, w miarę zwiększania długości nanorurek osiągnany jest stan, w którym przekroczona zostaje maksymalna możliwa głębokość dyfuzji substancji biorących udział w procesie fotokatalitycznym oraz maksymalna głębokość penetracji światła. Stąd, w przypadku dłuższych nanorurek może dochodzić do sytuacji, że wielkość powierzchni aktywnej biorącej rzeczywisty udział w procesie fotokatalitycznym jest zdecydowanie mniejsza niż wynika to z wyliczeń. W omawianym przypadku efektem było szybsze blokowanie powierzchni przez produkty pośrednie rozkładu toluenu. W przypadku, gdy proces fotokatalityczny prowadzony był przy wykorzystaniu źródła promieniowania o mniejszej intensywności (diody UV-LED), różnice w zachowaniu próbek otrzymanych przy napięciu 30 i 40 V ulegały zatarciu, co związane było z ogólnym spowolnieniem procesu fotokatalitycznego.

5.1.6 Podsumowanie

Aktywność nanorurek TiO₂ w procesie fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń w fazie gazowej jest ściśle związana z ich morfologią (długość, średnica, grubość ścian, obecność powierzchniowych zanieczyszczeń) oraz strukturą krystaliczną. Wyższy stopień degradacji toluenu obserwowany był w obecności dłuższych nanorurek (4,3 oraz 5,9 μm), które pozbawione zostały powierzchniowej warstwy zanieczyszczeń. Zauważono ponadto, że zbyt długie wydłużenie etapu kalcynacji próbek powoduje spadek ich aktywności, co jest wynikiem zwiększenia rozmiarów krystalitów ponad optymalną wartość. Wykazano, że matryce nanorurek TiO₂ wykazują dużą efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń z fazy gazowej zarówno pod wpływem promieniowania emitowanego przez energochłonną lampę ksenonową, jak również energooszczędne diody UV-LED.

W przypadku próbki otrzymanej przy napięciu 40 V, oczyszczonej przy wykorzystaniu ultradźwięków i kalcynowanej w 450°C w stosunkowo krótkim czasie (1 h), trzydziestominutowe naświetlanie przy wykorzystaniu matrycy 25 diod UV-LED było wystarczające do całkowitego usunięcia toluenu (o stężeniu 100 ppm) z fazy gazowej. Taka sama aktywność obserwowana była w czterech kolejnych cyklach pomiarowych. W przypadku nanorurek, z których nie usunięto warstwy powierzchniowych zanieczyszczeń, otrzymanych przy niższych napięciach lub kalcynowanych w dłuższym czasie, obserwowany

był stopniowy spadek aktywności fotokatalitycznej w kolejnych cyklach pomiarowych, prawdopodobnie z powodu adsorpcji na ich powierzchni produktów pośrednich rozkładu toluenu. Aktywność fotokatalityczna dezaktywowanych próbek mogła zostać przywrócona poprzez długotrwałe naświetlanie promieniowaniem UV o wysokiej intensywności.

Pomimo iż intensywność promieniowania (w zakresie UV) emitowanego przez matrycę diod UV-LED była niższa niż w przypadku lampy ksenonowej (odpowiednio 11,2 oraz 17,3 mW cm⁻²), efektywność oczyszczania fazy gazowej w obecności nanorurek TiO₂ była w przypadku obu źródeł promieniowania porównywalna. Biorąc pod uwagę zużycie mocy (1,575 oraz 1000 W odpowiednio dla matrycy diod UV-LED oraz lampy ksenonowej), diody luminescencyjne wydają się być odpowiednim źródłem promieniowania do napędzania procesów fotokatalitycznych, a w połączeniu z posiadającymi wysoką aktywność, prostymi w syntezie oraz stosunkowo niedrogimi fotokatalizatorami w postaci matrycy nanorurek TiO₂ mogą stanowić podstawę do opracowania komercyjnie dostępnych urządzeń do oczyszczania powietrza.

5.2 Nanorurki TiO₂ modyfikowane powierzchniowo metalami – wpływ rodzaju i ilości metalu na właściwości fotokatalityczne oraz fotoelektrochemiczne

W ramach drugiego etapu prac badawczych przygotowana została, zgodnie z metodyką przedstawioną w podrozdziale 4.2.2, seria nanorurek TiO₂, otrzymanych przy napięciu 30 V w czasie 1 h, oczyszczonych przy wykorzystaniu ultradźwięków i kalcynowanych w temperaturze 450°C przez 1 h. Nanorurki zmodyfikowano powierzchniowo poprzez nanoszenie nanocząstek mono- i bimetalicznych (Cu, Ag, AgCu, Bi) przy wykorzystaniu metody radiolizy. Zestawienie przygotowanych próbek, uwzględniające ich oznaczenia oraz obliczoną ilość metali naniesionych na powierzchnię nanorurek, zostało przedstawione w tabeli 8.

Tabela 8. Oznaczenia próbek, zawartość modyfikatorów (nominalna i wyznaczona eksperymentalnie) oraz średni rozmiar krystalitów TiO₂

Oznaczenie próbek	Zawartość Cu* [% mol]			Zawartość Ag* [% mol]			Zawartość Bi* [% mol]			Rozmiar krystalitów TiO ₂ [nm], XRD
	Nanie-siona**	Zmierzona		Nanie-siona**	Zmierzona		Nanie-siona**	Zmierzona		
		XPS	EDS		XPS	EDS		XPS	EDS	
NT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.9
Ag-NT	-	-	-	0.32	n.a.	n.a.	-	-	-	n.a.
Cu-NT_I	0.13	0.40	n.a.	-	-	-	-	-	-	38.1
Cu-NT_II	0.31	0.83	n.a.	-	-	-	-	-	-	39.5
Cu-NT_III	0.62	0.75	n.a.	-	-	-	-	-	-	40.1
Cu-NT_IV	0.93	4.2	0.19	-	-	-	-	-	-	36.5
AgCu-NT_I	0.13	0.88	n.a.	0.05	0.04	n.a.	-	-	-	36
AgCu-NT_II	0.31	1.8	n.a.	0.11	0.11	n.a.	-	-	-	38.9
AgCu-NT_III	0.63	2.7	n.a.	0.22	0.15	n.a.	-	-	-	36.6
AgCu-NT_IV	0.94	5.6	0.25	0.33	0.24	0.054	-	-	-	36.6
Bi-NT_I	-	-	-	-	-	-	0.13	0.19	n.a.	37.7
Bi-NT_II	-	-	-	-	-	-	0.31	0.07	n.a.	39.9
Bi-NT_III	-	-	-	-	-	-	0.63	0.13	n.a.	40.4
Bi-NT_IV	-	-	-	-	-	-	0.94	0.14	0.003	40.2

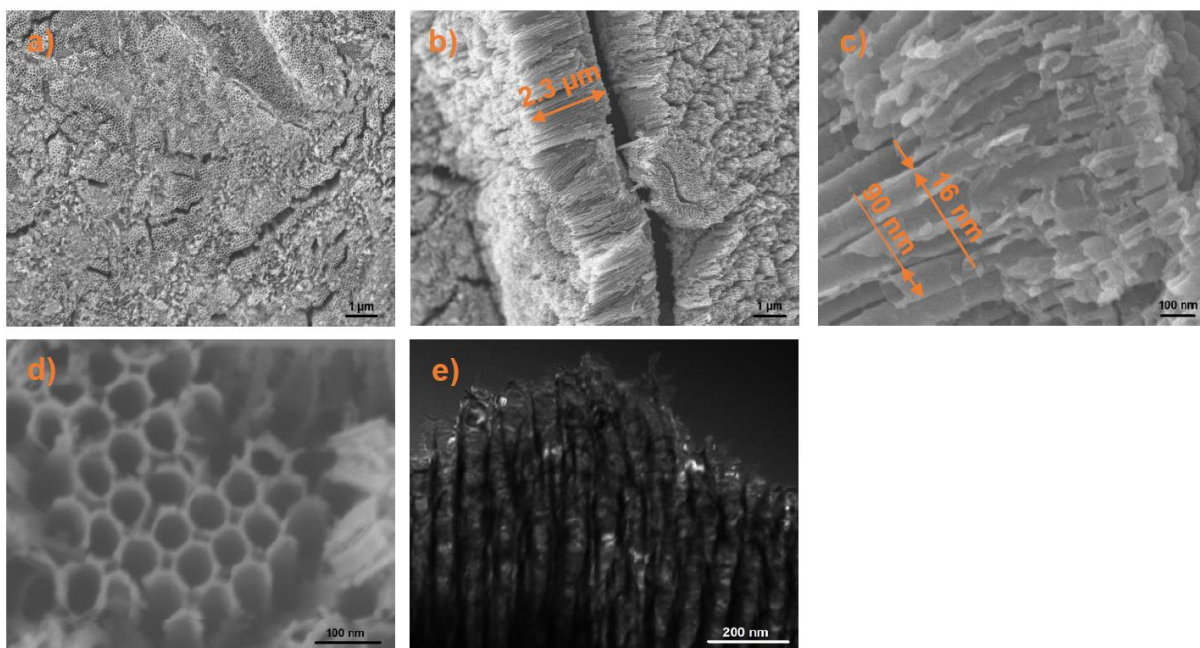
* Zawartość metali przeliczono w odniesieniu do ilości TiO₂ tworzącego matrycę nanorurek

** Wartość wynikająca z ilości wykorzystanego prekursora

5.2.1 Analiza morfologii oraz składu powierzchniowego przy wykorzystaniu technik mikroskopowych SEM oraz STEM w połączeniu ze spektrometrią EDS

Zdjęcia SEM powierzchni oraz przekrojów niemodyfikowanych nanorurek TiO₂ (NT) przedstawione zostały na rysunku 36a-c. Obserwacje potwierdziły, że na tytanowym podłożu była obecna matryca uporządkowanych, gładkich i wydłużonych nanorurek, przy czym, podobnie jak w przypadku próbek otrzymanych w ramach pierwszego etapu prac badawczych, na powierzchni matrycy były widoczne spękania i pozostałości zanieczyszczeń. Zdjęcia SEM zostały wykorzystane do wyznaczenia wymiarów otrzymanych nanorurek oraz do oszacowania całkowitej ilości TiO₂ zsyntezowanego na powierzchni tytanu. Średnica otrzymanych nanorurek wynosiła około 90 nm, grubość ścian w przybliżeniu 16 nm a długość 2,3 μm, co jest wartością mniejszą, niż w przypadku nanorurek otrzymanych przy napięciu 30 V w ramach pierwszego etapu prac badawczych. Biorąc pod uwagę identyczne parametry prowadzenia procesu elektrochemicznego, różnice w szacowanej długości nanorurek mogą wynikać z odmiennego ułożenia próbki w komorze mikroskopu w czasie wykonywania zdjęć przekrojów. Obliczona, całkowita masa TiO₂, znajdującego się na jednej stronie płytki tytanowej poddanej anodyzacji (wymiarzy części aktywnej 2×2 cm) wynosiła 3,28 mg.

Wartość ta została wykorzystana do oszacowania zawartości metali, wykorzystywanych do powierzchniowej modyfikacji nanorurek (Tabela 8).

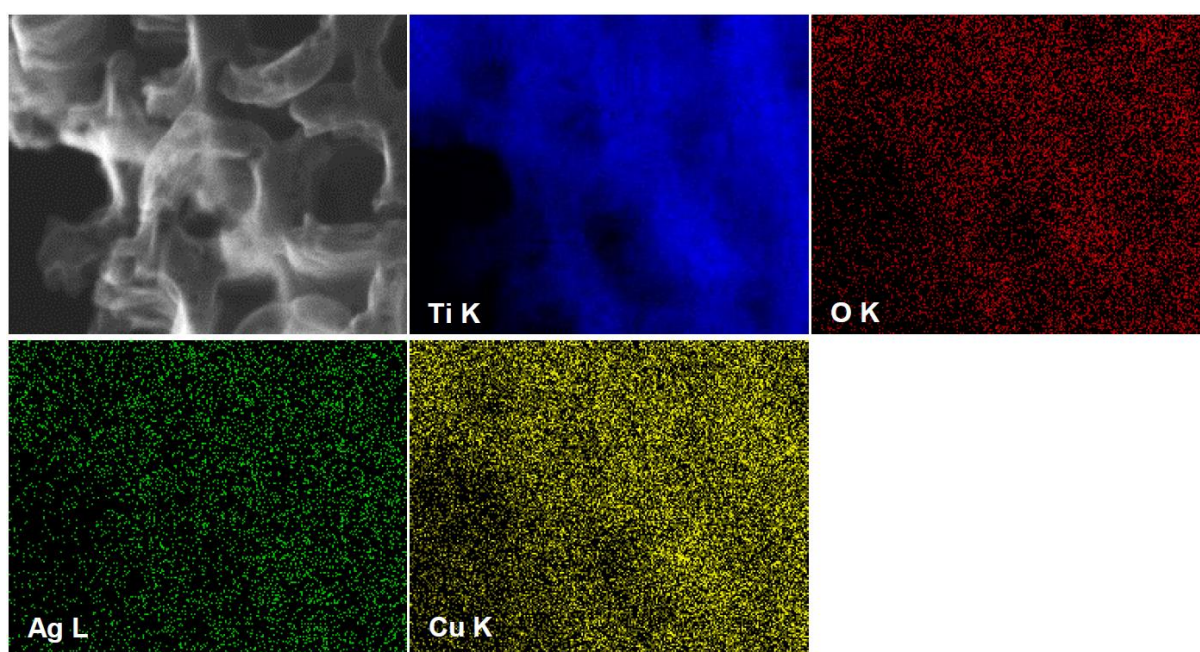


Rysunek 36. Zdjęcia SEM czystych nanorurek (a-c) oraz próbki AgCu-NT_III (d); zdjęcie STEM próbki AgCu-NT_III (e)

W przypadku próbek modyfikowanych powierzchniowo metalami, obserwacje przy wykorzystaniu technik SEM oraz STEM (Rysunek 36d oraz e) nie potwierdziły obecności nanocząstek metali, co nie jest zaskakujące biorąc pod uwagę kilka czynników. Nanocząstki metali otrzymywane przy wykorzystaniu metody radiolizy są równomiernie rozpraszane na powierzchni TiO_2 a ich rozmiar zawiera się w granicach kilku nanometrów [113,174], w przypadku nanocząstek bizmutu nie przekraczając 1,2 nm [118]. Dodatkowo, w przypadku nanocząstek miedzi, czynnikiem utrudniającym obserwację przy wykorzystaniu mikroskopu elektronowego może być niewielki kontrast pomiędzy Cu a TiO_2 [112,113]. W przeciwieństwie do metody radiolizy, inne techniki nanoszenia, takie jak redukcja chemiczna [126,128], fotodepozycja [135,175,176], elektrodepozycja [127], umożliwiają otrzymanie nanocząstek o większych rozmiarach, które mogą być z powodzeniem obserwowane przy wykorzystaniu techniki SEM.

Obecność metali na powierzchni modyfikowanych nanorurek została potwierdzona przy wykorzystaniu analizy SEM/EDS przeprowadzonej dla próbek, na które naniesione zostały największe ilości prekursorów: Bi-NT_IV, Cu-NT_IV oraz AgCu-NT_IV. Wyniki przedstawione zostały w tabeli 8. Zawartość naniesionych metali, określona przy wykorzystaniu spektroskopii EDS, była zdecydowanie niższa niż wynikająca z wyliczeń, co

może być związane z niską precyzją tej techniki analitycznej w odniesieniu do składników, których stężenie w analizowanej próbce jest stosunkowo niewielkie. W przypadku wszystkich badanych próbek stosunek atomowy tlenu do tytanu, wynikający z analizy EDS, był zdecydowanie mniejszy niż stechiometryczna wartość 2 i wynosił 0,71, 0,67 oraz 0,69 odpowiednio dla próbek Bi-NT_IV, Cu-NT_IV oraz AgCu-NT_IV. Podobną zależność obserwowano w przypadku innych fotokatalizatorów na bazie TiO₂ [177], a związana jest z ograniczeniami techniki EDS w przypadku analizy pierwiastków o niskiej liczbie atomowej (np. tlenu). Mapowanie powierzchni (STEM-EDS), przeprowadzone dla próbki AgCu-NT_III, wykazało równomierne rozmieszczenie naniesionych metali na powierzchni nanorurek (Rysunek 37).



Rysunek 37. Mapowanie powierzchni (STEM-EDS) próbki AgCu-NT_III

5.2.2 Analiza składu powierzchniowego techniką XPS

W celu określenia składu powierzchniowego niemodyfikowanych i modyfikowanych nanorurek TiO₂, oprócz omówionej w poprzednim podrozdziale spektroskopii EDS wykorzystana została technika rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Wyniki analizy sześciu głównych pierwiastków wchodzących w skład otrzymanych próbek (Ti, O, C, Bi, Cu, Ag) zostały przedstawione w tabeli 8 (zawartość naniesionych powierzchniowo metali) oraz w tabeli 9.

Tabela 9. Skład powierzchniowy nanorurek TiO₂ modyfikowanych powierzchniowo metalami, wyznaczony przy wykorzystaniu techniki XPS

Oznaczenie próbki	Ti 2p3/2 [% at.]	Fracje Ti [%]		O 1s [% at.]	Fracje O [%]		O:Ti	C 1s [% at.]	C:Ti	Naniesiony metal [% at.]			Naniesiony metal:Ti		
		Ti ⁴⁺	Ti ³⁺		Ti-O _{latt}	Ti-OH				Cu 2p3/2	Ag 3d5/2	Bi 4f7/2	Cu:Ti	Ag:Ti	Bi:Ti
Energia wiązania [eV]	456,7-458,6	458,6	456,7	529,8-531,7	531,4	529,7		284,8		932,0	366,8	159,0			
NT	24,77	97,82	2,18	48,73	64,8	35,2	1,97	26,5	1,07	-	-	-	-	-	-
Cu-NT_I	27,66	95,96	4,04	48,96	66,1	33,9	1,77	23,27	0,84	0,11	-	-	0,0040	-	-
Cu-NT_II	26,41	95,57	4,43	50,03	63,1	36,9	1,89	23,34	0,88	0,22	-	-	0,0083	-	-
Cu-NT_III	26,64	96,39	3,61	49,54	68,5	31,5	1,86	23,62	0,89	0,2	-	-	0,0075	-	-
Cu-NT_IV	26,52	100	0	48,67	82,4	17,6	1,83	23,69	0,89	1,11	-	-	0,042	-	-
AgCu-NT_I	27,38	96,64	3,36	50,1	76,8	23,2	1,86	21,47	0,78	0,24	0,01	-	0,0088	0,0004	-
AgCu-NT_II	26,17	96,03	3,97	50,79	71,7	28,3	1,94	22,54	0,86	0,46	0,03	-	0,018	0,0011	-
AgCu-NT_III	26,47	96,44	3,56	49,65	74,0	26,0	1,87	23,14	0,87	0,71	0,04	-	0,027	0,0015	-
AgCu-NT_IV	25,41	100	0	49,51	83,5	16,5	1,94	23,6	0,93	1,42	0,06	-	0,056	0,0024	-
Bi-NT_I	26,39	97,47	2,53	46,86	72,4	27,6	1,78	26,7	1,01	-	-	0,05	-	-	0,0019
Bi-NT_II	29,11	94,89	5,11	53,20	76,4	23,5	1,83	17,68	0,61	-	-	0,02	-	-	0,0007
Bi-NT_III	31,38	96,43	3,57	50,59	81,8	18,2	1,61	17,99	0,57	-	-	0,04	-	-	0,0013
Bi-NT_IV	28,72	95,69	4,31	48,34	75,4	24,6	1,68	22,9	0,80	-	-	0,04	-	-	0,0014

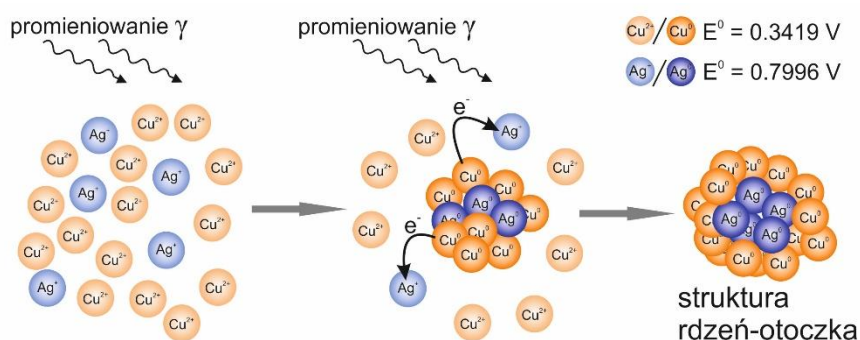
Analizowane próbki nie różniły się znacząco między sobą pod względem składu oraz charakteru chemicznego pierwiastków. Na powierzchni wszystkich próbek obecny był węgiel (w ilości 18-27%), który mógł pochodzić zarówno z elektrolitu wykorzystywanego podczas syntezy próbek, jak również z CO₂ zaadsorbowanego z powietrza, przy czym była to ilość stosunkowo niewielka w porównaniu z innego typu fotokatalizatorami na bazie TiO₂, otrzymywanymi z organicznych prekursorów [178]. W przypadku niemodyfikowanych nanorurek, stosunek atomowy tlenu do tytanu był bliski wartości stechiometrycznej (1,97), natomiast w przypadku próbek modyfikowanych był nieznacznie mniejszy (1,61-1,94), co może wynikać z redukcyjnych warunków panujących w czasie procesu radiolizy.

Zawartość metali naniesionych na powierzchnię nanorurek, określona przy wykorzystaniu techniki XPS, różniła się od ilości wyliczonej (por. Tabela 8), przy czym wielkość rozbieżności zależała od rodzaju zastosowanego modyfikatora. W przypadku nanocząstek bizmutu, rzeczywista ilość naniesionego metalu była mniejsza niż wartość oczekiwana, co może sugerować niecałkowitą redukcję (w wyniku zbyt krótkiego czasu wystawienia na działanie promieniowania gamma) lub penetrację nanocząstek w głąb matrycy nanorurek. W przypadku próbek modyfikowanych miedzią oraz miedzią i srebrem, wraz ze zwiększeniem ilości naniesionego prekursora zawartość metalu na powierzchni nanorurek (określona na podstawie analizy XPS) również wzrastała (z wyjątkiem próbki Cu-NT_III), przy czym wartości zmierzone (np. 5,6%) były zdecydowanie wyższe niż wyliczone (odpowiednio 0,94%). Jest to zjawisko typowe dla modyfikacji powierzchniowej, podczas której nanocząstki modyfikatora nie są wbudowywane w strukturę TiO₂ lecz gromadzą się na jego powierzchni zwiększając wielkość proporcji metal:TiO₂ i było również obserwowane w przypadku innych próbek modyfikowanych nanocząstkami metali, np. Pt [17].

W przypadku wszystkich próbek modyfikowanych nanocząstkami bimetalicznymi AgCu, stosunek molowy jonów miedzi do jonów srebra w roztworze prekursorów był równy 3:1, natomiast stosunek Cu:Ag, wyznaczony przy wykorzystaniu techniki XPS dla nanocząstek naniesionych na powierzchnię nanorurek był dużo wyższy i zawierał się w granicach od 16:1 do 23:1. Może to sugerować, że wytworzone nanocząstki bimetaliczne były zbudowane z bogatego w srebro rdzenia, oraz wzbogaconej w miedź otoczki. W literaturze można znaleźć doniesienia na temat nanocząstek o podobnym charakterze, naniesionych na powierzchnię TiO₂ P25, które również zostały otrzymane przy wykorzystaniu techniki radiolizy [119].

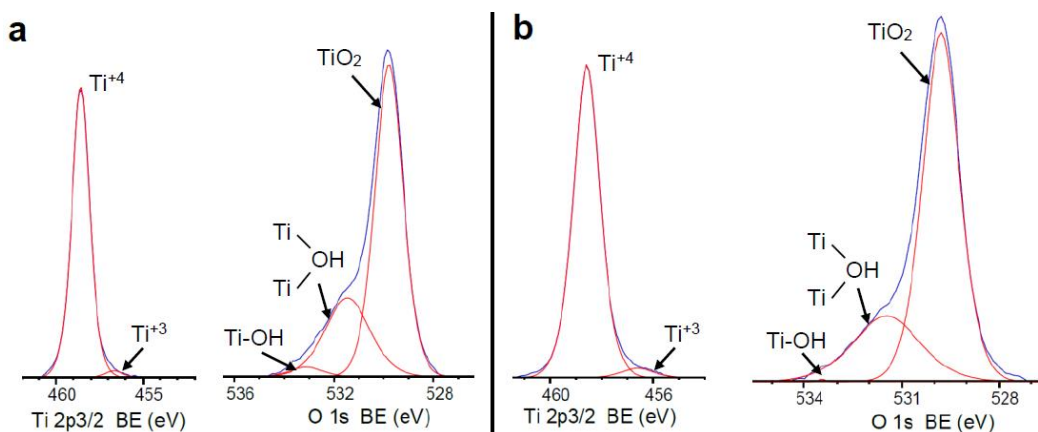
Z danych teoretycznych i doświadczalnych wynika, że nanocząstki złożone z Ag i Cu mają tendencję do tworzenia struktur typu rdzeń-otoczka, w których rdzeń zbudowany jest z atomów miedzi, natomiast powłoka ze srebra [179–181]. Jest to związane z energią wiązań,

energiją powierzchniową, rozmiarem atomów oraz elektroujemnością obu metali [107,182]. W omawianym przypadku proces tworzenia nanocząstek nie zachodzi w warunkach równowagi, a radiolityczna redukcja jonów metali przy stosunkowo niskiej dawce promieniowania (rzędu kilku kGy h^{-1}) sprzyja formowaniu struktur typu rdzeń-otoczka, w których bardziej szlachetny metal (srebro) jest redukowany w pierwszej kolejności tworząc rdzeń nanocząstki bimetalicznej [183]. Mniej szlachetny metal (miedź) jest redukowany w drugiej kolejności tworząc powłokę (Rysunek 38). W związku z faktem, że miedź jest wrażliwa na obecność tlenu zawartego w powietrzu, otrzymane nanocząstki bimetaliczne AgCu naniesione na powierzchnię nanorurek TiO_2 mogą ulegać przekształceniu w struktury typu Ag@CuO [119].



Rysunek 38. Schematyczne przedstawienie mechanizmu tworzenia bimetalicznych nanocząstek AgCu (na podstawie [107,174,183])

Skład powierzchniowy próbek określony na podstawie analizy XPS po przeprowadzeniu dekonwolucji pików pochodzących od tytanu i tlenu zostały przedstawione w tabeli 9, a przykładowe widma (zarejestrowane dla niemodyfikowanych nanorurek oraz dla próbki AgCu-NT_III) na rysunku 39.



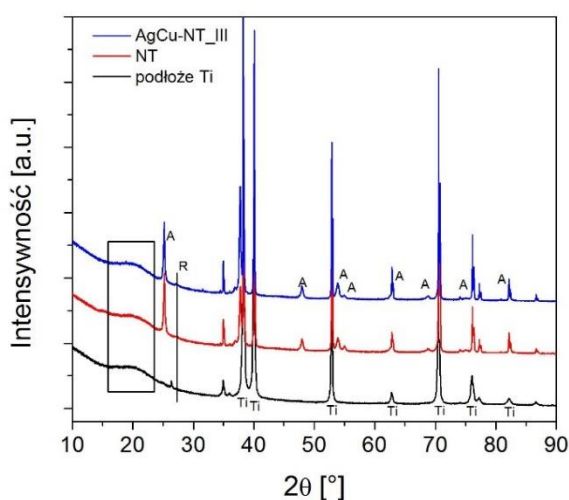
Rysunek 39. Widma XPS sygnałów pochodzących od $\text{Ti 2p}_{3/2}$ oraz O 1s , zarejestrowane dla niemodyfikowanych nanorurek (a) oraz dla próbki AgCu-NT_III (b)

We wszystkich analizowanych próbkach tytan występował głównie w formie Ti^{4+} (>95%), przy czym nanorurki niemodyfikowane (NT) zawierały jedynie ok. 2% tytanu w zredukowanej formie (Ti^{3+}). W przypadku próbek modyfikowanych metalami, niewielki wzrost zawartości Ti^{3+} wynikał z redukcyjnych warunków panujących podczas procesu radiolizy. We wszystkich badanych próbkach tlen występował głównie w formie wbudowanej w strukturę krystaliczną TiO_2 ($Ti-O_{latt}$) oraz w postaci powierzchniowych grup hydroksylowych ($Ti-OH$). Największą ilość tlenu w postaci grup hydroksylowych obserwowano w przypadku nanorurek nie poddawanych modyfikacji powierzchniowej oraz w przypadku próbki Cu-NT_II (odpowiednio 35,2 oraz 36,9%). Najwyższą zawartość tlenu wbudowanego w strukturę krystaliczną obserwowano dla próbki na które naniesiono największą ilość miedzi i srebra (Cu-NT_IV oraz AgCu-NT_IV), a w których tytan występował wyłącznie w formie całkowicie utlenionej (Ti^{4+}), co potwierdza brak obecności wakatów tlenowych.

Należy podkreślić, że pozycja pików pochodzących od tytanu nie ulegała przesunięciu po naniesieniu metali, co potwierdza, że proces radiolizy prowadził do modyfikacji powierzchniowej nanorurek a nie powodował inkorporacji atomów srebra, miedzi lub bizmutu do struktury TiO_2 .

5.2.3 Analiza struktury krystalicznej techniką XRD

Na rysunku 40 przedstawione zostały wyniki analizy rentgenograficznej tytanowego podłoża, czystych nanorurek oraz wybranej próbki modyfikowanej nanocząstkami bimetalicznymi AgCu (AgCu_-NT_III).

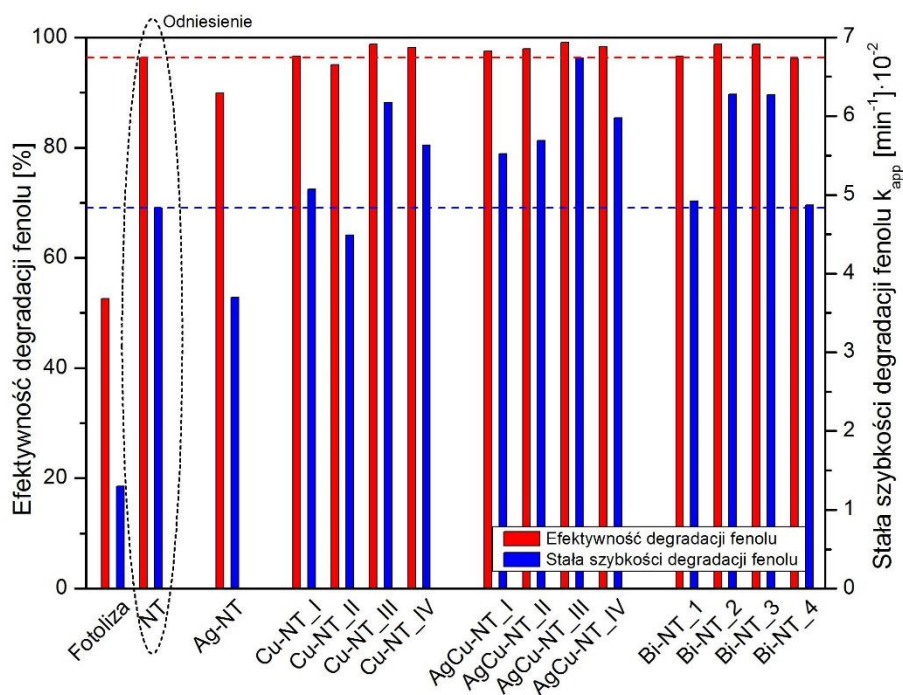


Rysunek 40. Dyfraktogramy zarejestrowane dla podłoża tytanowego, czystych nanorurek TiO_2 oraz próbki AgCu-NT_III. Literą A oznaczono refleksy odpowiadające TiO_2 w formie anatazu, literą R oznaczono pozycję głównego refleksu pochodzącego od rutylu ($2\theta = 27,5^\circ$)

Na dyfraktogramie zarejestrowanym dla podłoża obecne były refleksy pochodzące od czystego tytanu oraz niewielkie refleksy pochodzące od TiO_2 w formie krystalicznej anatazu i rutylu (odpowiadające zawartości odpowiednio 5,7 oraz 7,8% wag.). Niemodyfikowane nanorurki składały się głównie z TiO_2 w formie amorficznej oraz z anatazu (o rozmiarze krystalitów około 35 nm) i niewielkiej ilości rutylu (< 5% wag.). Ustalenie dokładnego składu krystalicznego było niemożliwe z powodu obecności intensywnych refleksów pochodzących od tytanowego podłoża. W przypadku próbek modyfikowanych powierzchniowo metalami, średni rozmiar krystalitów anatazu zawierał się w granicach od 36 do 40,4 nm (patrz tabela 8), co wskazuje, że zarówno rodzaj naniesionego metalu jak i promieniowanie gamma wykorzystane w trakcie syntezy/nanoszenia nanocząstek, miały niewielki wpływ na strukturę krystaliczną nanorurek TiO_2 . W trakcie analizy rentgenograficznej nie potwierdzono obecności krystalitów metali, prawdopodobnie z powodu ich niewielkiej zawartości w analizowanych próbkach, znacznego stopnia rozproszenia i niewielkich rozmiarów, co było zbieżne z obserwacjami innych autorów, opisujących modyfikację nanorurek TiO_2 klastrami metali [128,129,131,132,184].

5.2.4 Aktywność fotokatalityczna oraz dyskusja mechanizmu

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych próbek badano w procesie degradacji fenolu w fazie wodnej, zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.5. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 41. Aktywność fotokatalityczna została wyrażona jako efektywność degradacji fenolu ($1-c/c_0$) po 60 minutach naświetlania oraz jako pozorna stała szybkości reakcji pseudo pierwszego rzędu (k_{app}), wyznaczona na podstawie kąta nachylenia wykresu $\ln(c_0/c)$ w funkcji czasu [185]. W przypadku wszystkich badanych próbek efektywność degradacji fenolu wynosiła ponad 90%, przy czym należy zauważyć, że w zastosowanym układzie badawczym zjawisko fotolizy miało istotny wpływ na wartość uzyskanych wyników. Podczas pomiaru wykonanego bez obecności fotokatalizatora stopień ubytku fenolu wyniósł około 50%, przy czym jest to wartość zdecydowanie niższa niż obserwowana w obecności najmniej aktywnej warstwy fotokatalitycznej (Ag_NT). W tym odniesieniu aktywności poszczególnych fotokatalizatorów mogą być między sobą porównywane.

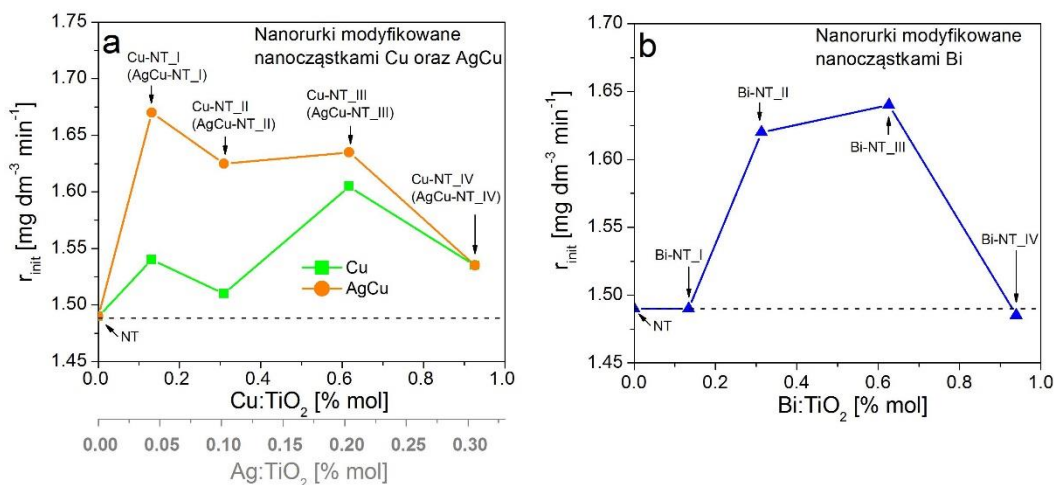


Rysunek 41. Aktywność fotokatalityczna czystych oraz modyfikowanych powierzchniowo nanorurek TiO_2 , wyrażona jako efektywność degradacji fenolu po 60 naświetlania oraz jako pozorna stała szybkości degradacji (przebiegającej zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu)

Biorąc pod uwagę nanorurki modyfikowane miedzią, jedynie próbki zawierające największą ilość nanocząstek Cu (Cu_NT_III i IV) wykazywały podwyższoną aktywność fotokatalityczną w porównaniu z niemodyfikowanymi nanorurkami. Efektywność degradacji fenolu w obecności nanorurek modyfikowanych nanocząstkami bimetalicznymi AgCu była wyższa w porównaniu z nanorurkami modyfikowanymi wyłącznie miedzią oraz w porównaniu z nanorurkami niemodyfikowanymi. Najwyższą aktywność wykazywała próbka AgCu-NT_III. W celach porównawczych została zbadana aktywność fotokatalityczna nanorurek modyfikowanych nanocząstkami srebra w ilości 0,32% mol (Ag-NT). Próbka ta charakteryzowała się najniższą aktywnością spośród wszystkich badanych próbek, co mogło wynikać z przekroczenia optymalnej zawartości srebra, wpływającej na podwyższenie fotoaktywności TiO_2 . Należy zaznaczyć, że dane literaturowe nie wskazują jednoznacznie jaka powinna być ta optymalna zawartość (por. Tabela 4). Wongwisate i in. [186] zaobserwowali, że TiO_2 modyfikowany stosunkowo niewielką ilością srebra (0,075% mol) wykazywał podwyższoną aktywność w procesie fotokatalitycznej degradacji 4-chlorofenolu natomiast wzrost ilości naniesionego srebra do poziomu 0,75% mol powodował osłabienie fotoaktywności próbek. Jak zostało wyjaśnione, niewielka ilość naniesionego srebra przyspiesza tworzenie anionorodników tlenowych oraz ogranicza rekombinację

fotowzbudzonych nośników ładunków, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia efektywności procesu fotokatalitycznego. Jednocześnie nanocząstki srebra obecne na powierzchni TiO_2 w nadmiarze mogą same stać się centrami rekombinacji ładunków oraz obniżać fotoaktywność w wyniku efektu ekranowania (ograniczenia ilości centrów aktywnych TiO_2 oraz blokowania dostępu światła do jego powierzchni) [115,186].

W celu dokładniejszego porównania właściwości fotokatalitycznych otrzymanych próbek wzięte zostały pod uwagę inne parametry związane z przebiegiem procesu fotokatalitycznego: (1) początkowa szybkość degradacji fenolu (r_{init}) oraz (2) efektywność usuwania całkowitego węgla organicznego (TOC). Na rysunku 42a oraz b zostały przedstawione wartości początkowej szybkości degradacji fenolu w obecności nanorurek modyfikowanych nanocząstkami Cu, AgCu oraz Bi, wyliczone dla pierwszych dwudziestu minut prowadzenia procesu.

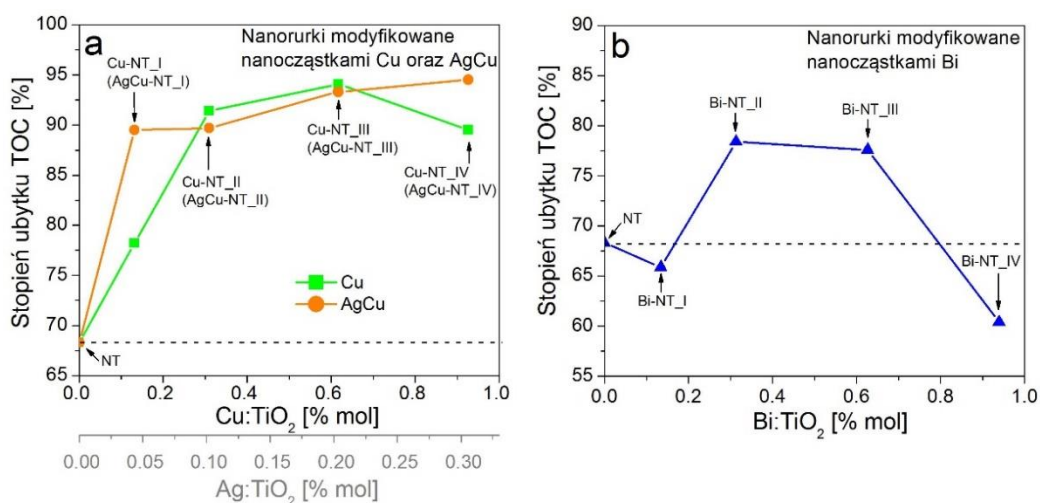


Rysunek 42. Wpływ ilości metalu naniesionego na powierzchnię nanorurek TiO_2 na początkową szybkość degradacji fenolu

Początkowa szybkość degradacji fenolu w obecności próbki Ag-NT wynosiła $1,27 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (wartość nie przedstawiona na wykresie) i była niższa niż w przypadku niemodyfikowanych nanorurek. Wszystkie próbki modyfikowane nanocząstkami miedzi wykazywały podwyższoną początkową szybkość degradacji w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek, przy czym najwyższą wartość obserwowano dla próbki Cu-NT_III. W przypadku nanorurek modyfikowanych nanocząstkami bimetalicznymi AgCu obserwowana była wyższa początkowa szybkość degradacji w porównaniu z analogicznymi próbkami modyfikowanymi czystą miedzią, z wyjątkiem próbki AgCu-NT_IV, w przypadku której efekt synergii pomiędzy Ag i Cu nie był obserwowany. Wśród wszystkich próbek modyfikowanych nanocząstkami Cu i AgCu, najwyższą początkową szybkość degradacji

fenolu obserwowano w przypadku próbki AgCu-NT_I (wzrost o około 12% w porównaniu z próbką NT) oraz nieznacznie niższą w przypadku próbek AgCu-NT_II i III. Wśród nanorurek modyfikowanych bizmutem, podwyższenie początkowej szybkości degradacji fenolu (w odniesieniu do niemodyfikowanych nanorurek) obserwowany był wyłącznie dla próbek Bi-NT_II oraz III.

Na rysunku 43a oraz b zostały przedstawione wyniki badania efektywności degradacji TOC w obecności nanorurek modyfikowanych nanocząstkami Cu, AgCu oraz Bi w czasie 60 minut naświetlania.



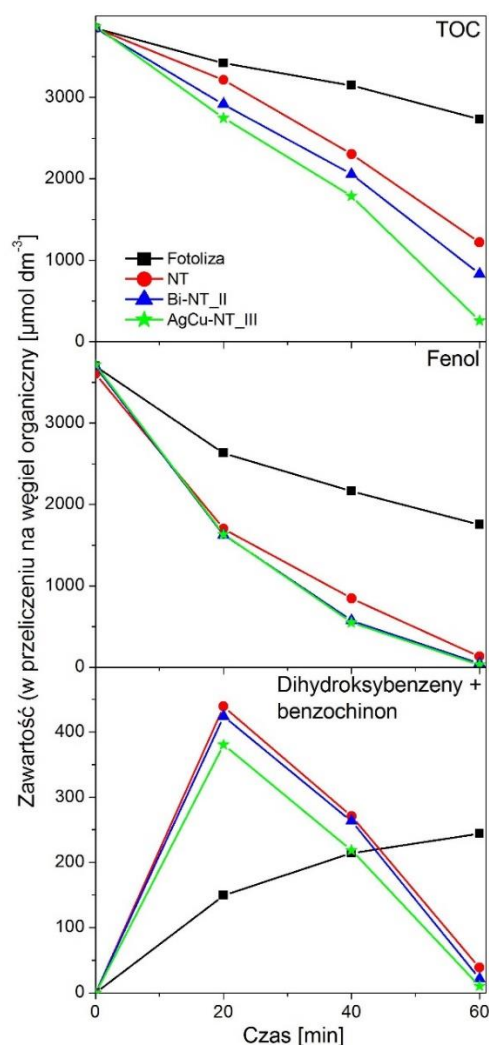
Rysunek 43. Wpływ ilości metalu naniesionego na powierzchnię nanorurek TiO₂ na skuteczność usuwania całkowitego węgla organicznego (TOC)

Efektywność degradacji TOC w obecności niemodyfikowanych nanorurek była stosunkowo niska (około 68% degradacji), przy czym jej znaczne podwyższenie, do poziomu powyżej 90%, obserwowano w obecności prawie wszystkich nanorurek modyfikowanych nanocząstkami Cu oraz AgCu, z wyjątkiem próbki Cu-NT_I (około 77% degradacji). Nanorurki modyfikowane największą ilością nanocząstek bimetalicznych (AgCu-NT_IV) wykazywały jednocześnie najwyższą aktywność (około 95% degradacji). Nieco niższą aktywność (około 78% degradacji TOC) obserwowano w przypadku nanorurek modyfikowanych pośrednią ilością bizmutu (0,31 oraz 0,63% mol, próbki Bi-NT_II i III). Mniejsza oraz większa ilość naniesionego bizmutu obniżała aktywność nanorurek.

Podsumowując, w przypadku każdej modyfikacji TiO₂ istnieje optymalna ilość modyfikatora powodująca podwyższenie aktywności fotokatalitycznej. W tym odniesieniu dalszą dyskusję nad mechanizmem procesu fotokatalitycznego przeprowadzono w oparciu o zachowanie nanorurek niemodyfikowanych oraz modyfikowanych metalami próbek AgCu-NT_III i Bi-NT_II, które wykazywały najwyższe efektywności degradacji fenolu oraz stosunkowo

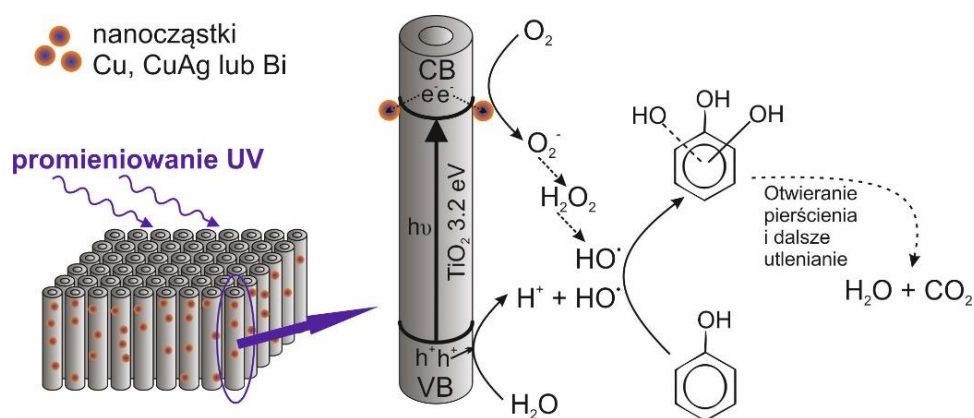
wysokie wartości pozostałych dwóch parametrów związanych z przebiegiem procesu fotokatalitycznego.

Rozkład fenolu w obecności nanorurek niemodyfikowanych oraz modyfikowanych metalami przebiegał zgodnie z typowym schematem procesu fotokatalitycznego w układzie UV/TiO₂. W początkowej fazie procesu obserwowany jest szybki spadek stężenia fenolu oraz towarzyszące mu pojawianie się głównych półproduktów rozkładu (hydrochinon, katechol, benzochinon). Po pewnym czasie stężenie głównych półproduktów osiąga maksimum a następnie spada równoległe z ubytkiem fenolu [42,43,117,187,188]. Zgodnie z tym, co zostało przedstawione na rysunku 44 (oraz na rysunku 42), początkowe szybkości degradacji fenolu w obecności próbek AgCu-NT_III i Bi-NT_II były zbliżone do siebie a przy tym nieznacznie wyższe niż w przypadku niedomieszkowanych nanorurek.



Rysunek 44. Zmiana zawartości TOC, fenolu oraz głównych produktów pośrednich jego rozkładu w czasie prowadzenia procesu fotokatalitycznego w obecności czystych nanorurek, próbek Bi_NT_II i AgCu-NT_III oraz, dla porównania, w przypadku fotolizy. Stężenia wszystkich substancji wyrażono jako zawartość węgla organicznego.

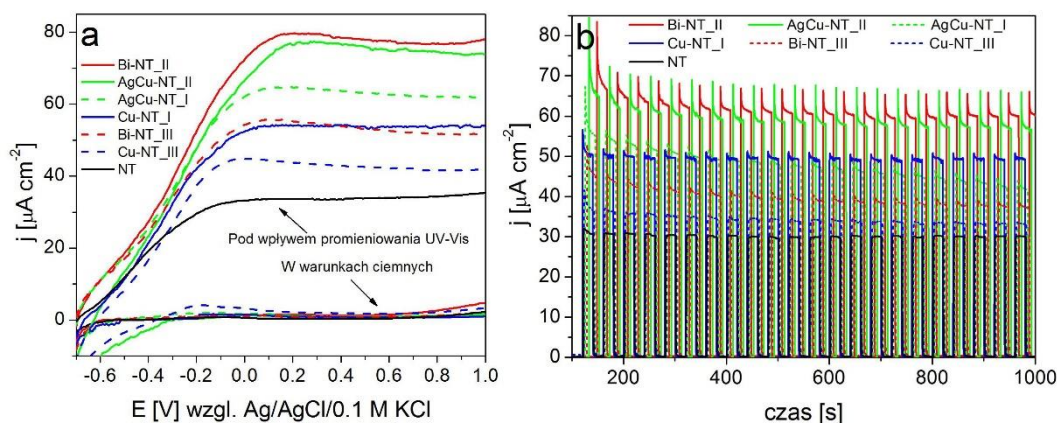
Różnica w szybkości degradacji pomiędzy modyfikowanymi i niemodyfikowanymi nanorurkami wzrastała w kolejnym odcinku czasowym (20-40 minut) przy czym po 60 minutach naświetlania obserwowane było jedynie około 2,5% różnicy w całkowitej efektywności degradacji fenolu. Przebieg krzywej stężenia głównych półproduktów degradacji był podobny w przypadku wszystkich badanych próbek. Znaczne różnice obserwowano natomiast w przypadku krzywych zawartości węgla organicznego. Najwyższy ubytek TOC po 60 minutach naświetlania obserwowany był w przypadku próbki AgCu-NT_III, natomiast najniższy w obecności nieomieszkowanych nanorurek (różnica wynosiła 25%). Biorąc pod uwagę, że po 60 minutach naświetlania stężenia fenolu i głównych półproduktów jego rozkładu były porównywalne w przypadku wszystkich omawianych próbek, podwyższona zawartość całkowitego węgla organicznego może wynikać z obecności dalszych produktów pośrednich rozkładu fenolu, powstałych w wyniku otwarcia pierścienia aromatycznego. Zgodnie z tym co zostało omówione w podrozdziale 2.4, efektem powierzchniowej modyfikacji TiO_2 nanocząstkami metali jest ograniczenie procesu rekombinacji fotowzбудzonych par elektron-dziura oraz zwiększenie efektywności generowania rodników hydroksylowych i anionorodników tlenowych. Poprzez sekwencję następczych reakcji (por. podrozdział 2.1) anionorodniki tlenowe mogą zostać przekształcone w rodniki hydroksylowe, biorące bezpośredni udział w procesie degradacji fenolu. Stąd wyższa efektywność generowania rodników hydroksylowych może prowadzić do zwiększenia aktywności fotokatalitycznej. Guo i in. [189] sugerowali, że atak rodników hydroksylowych na pierścień fenylowy jest pierwszym etapem procesu fotokatalitycznego, prowadzącym do powstania di- i trihydroksybenzenów a następnie do otwierania pierścienia i powstawania alifatycznych półproduktów, m. in. kwasu maleinowego (Rysunek 45).



Rysunek 45. Proponowany mechanizm fotokatalitycznego rozkładu fenolu w obecności nanorurek TiO_2 modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami metali pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis

5.2.5 Właściwości fotoelektrochemiczne

Wykresy obrazujące właściwości fotoelektrochemiczne nanorurek niemodyfikowanych oraz wybranych próbek modyfikowanych metalami, zbadane pod wpływem promieniowania o spektrum zbliżonym do widma światła słonecznego, zostały przedstawione na rysunku 46.



Rysunek 46. Woltamperogramy (a) oraz wyniki analizy chronoamperometrycznej, przeprowadzonej przy potencjale $+0,5$ V względem elektrody Ag/AgCl/0,1 M KCl (b) zarejestrowane dla czystych nanorurek oraz dla wybranych próbek modyfikowanych nanocząstkami Cu, AgCu oraz Bi

W przypadku wszystkich badanych próbek, gęstość fotoprądu wzrastała wraz ze zwiększeniem przyłożonego potencjału (Rysunek 46a). Nanorurki modyfikowane nanocząstkami Bi, Cu i CuAg wykazywały podwyższoną fotoaktywność w porównaniu z nanorurkami niemodyfikowanymi, przy czym w przypadku najbardziej aktywnych próbek Bi-NT_{II} oraz AgCu-NT_{II}, wartość fotoprądu nasycenia była ponad dwukrotnie większa niż w przypadku próbki NT. Jak zostało wspomniane, wśród nanorurek modyfikowanych bizmitem próbka Bi-NT_{II} wykazywała najwyższą efektywność degradacji TOC, natomiast próbka AgCu-NT_{II} wykazywała jedną z najwyższych wartości początkowej szybkości degradacji fenolu. Stąd, zwiększona aktywność fotoelektrochemiczna była obserwowana w przypadku tych samych próbek, które wykazywały podwyższoną aktywność fotokatalityczną. W celu określenia stabilności badanych warstw została przeprowadzona analiza chronoamperometryczna (Rysunek 46b). W przypadku wszystkich badanych próbek obserwowany był gwałtowny wzrost fotoprądu w momencie wystawienia układu na działanie promieniowania oraz jego gwałtowny spadek w momencie odcięcia dostępu promieniowania. Wartość gęstości prądu w warunkach ciemnych była pomijalnie mała. Wszystkie badane materiały wykazywały odporność na procesy fotokorozji, co sugeruje możliwość ich wykorzystania długotrwałych procesach indukowanych obecnością światła.

5.2.6 Podsumowanie

W ramach drugiego etapu prac została przygotowana seria nanorurek TiO_2 modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami monometalicznymi Bi, Ag, Cu oraz bimetalicznymi AgCu. Obecność metali na powierzchni nanorurek została potwierdzona przy wykorzystaniu techniki EDS oraz XPS, natomiast obserwacja przy wykorzystaniu mikroskopu STEM nie dostarczyła informacji na temat ich wielkości oraz rozmieszczenia, prawdopodobnie z powodu zbyt małych rozmiarów. Porównując stosunek zawartości jonów Cu^{2+} oraz Ag^+ w roztworze prekursorów (1:3) ze stosunkiem wynikającym z analizy XPS (od 16:1 do 23:1) stwierdzono, że nanocząstki bimetaliczne AgCu tworzą strukturę typu $\text{Ag}_{\text{rdzeń}}/\text{Cu}_{\text{otoczka}}$. Zaobserwowano, że modyfikacja powierzchni nanorurek nanocząstkami metali prowadzi do podwyższenia ich aktywności fotokatalitycznej w procesie degradacji fenolu w fazie wodnej pod wpływem promieniowania UV-Vis, jak również do zwiększenia aktywności fotoelektrochemicznej, badanej pod wpływem promieniowania o spektrum zbliżonym do widma światła słonecznego. Stwierdzono jednak, że zwiększenie ilości naniesionych nanocząstek metali powyżej ok. 0,64% mol (w przypadku nanocząstek bimetalicznych AgCu odpowiednio 0,22% dla Ag i 0,63% mol dla Cu) nie wpływa znacząco na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej nanorurek pod wpływem promieniowania UV-Vis. Najwyższą początkową szybkość degradacji fenolu ($1,67 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) obserwowano w przypadku próbki modyfikowanej stosunkowo niewielką ilością nanocząstek bimetalicznych AgCu (odpowiednio 0,05% mol dla Ag i 0,13% mol dla Cu). Podwyższona aktywność nanorurek modyfikowanych nanocząstkami metali wynika w dużej mierze ze zdolności nanocząstek do wychwytywania fotowzbudzonych elektronów, co prowadzi do ograniczenia zjawiska rekombinacji ładunków. Stwierdzono, że wszystkie badane próbki są odporne na procesy fotokorozji.

5.3 Nanorurki TiO_2 domieszkowane azotem – wpływ warunków przygotowania oraz ilości azotu na właściwości fotokatalityczne

W ramach trzeciego etapu prac badawczych przygotowana została, zgodnie z metodyką przedstawioną w podrozdziale 4.2.3, seria nanorurek TiO_2 otrzymanych w zakresie napięć 20-50 V, przy czasie anodyzacji 0,5-2 h. Wszystkie próbki poddano czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej oraz kalcynowano w 450°C przez 1 h. Porównywane były właściwości nanorurek czystych oraz domieszkowanych azotem w trakcie syntezy, przy czym zawartość azotu wbudowywanego w strukturę nanorurek regulowano poprzez zmianę stężenia prekursora azotu (mocznika) w elektrolicie. Zestawienie przygotowanych próbek,

uwzględniające ich oznaczenia, parametry procesu anodyzacji oraz zawartości prekursora azotu w elektrolicie, zostało przedstawione w tabeli 10.

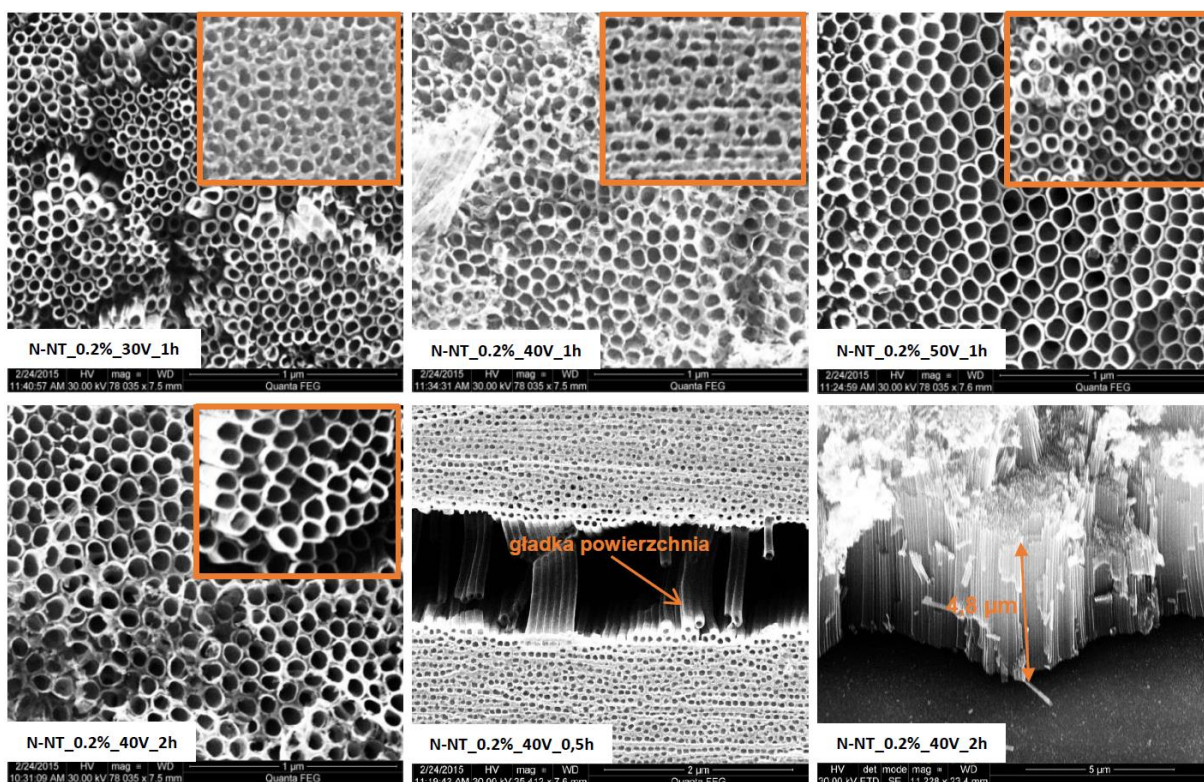
Tabela 10. Metodyka otrzymywania oraz wymiary niedomieszkowanych oraz domieszkowanych azotem nanorurek TiO₂, wykorzystywanych w procesie fotokatalitycznej degradacji fenolu w fazie wodnej

Oznaczenie próbki	Warunki syntezy nanorurek			Wymiary geometryczne nanorurek			
	Napięcie [V]	Czas [h]	Zawartość mocznika w elektrolicie [% wag.]	Średnica zewnętrzna [nm]	Długość [μm]	Grubość ścian [nm]	Powierzchnia rozwinięta* [cm ²]
NT_20V_1h	20	1	0	54	0,8	6	285
NT_30V_1h	30			65	1,7	6	549
NT_40V_1h	40			72	2,2	6	646
NT_50V_1h	50			78	2,7	14	689
NT_40V_0.5h	40			0,5	66	1,6	6
NT_40V_2h		2		96	3,8	11,5	745
N-NT_0.2%_20V_1h	20	1		0,2	61	1,0	10,5
N-NT_0.2%_30V_1h	30		76		2,0	11	464
N-NT_0.2%_40V_1h	40		89		3,5	10,5	757
N-NT_0.2%_50V_1h	50		114		6,8	9,5	1285
N-NT_0.2%_40V_0.5h	40		0,5		70	1,6	7
N-NT_0.2%_40V_2h		2	112		4,8	13,5	814
N-NT_0.1%_40V_1h	40	1	0,1		72	3,5	4,5
N-NT_0.3%_40V_1h			0,3	63	3,4	4,5	1111
N-NT_0.5%_40V_1h			0,5	71	3,4	6	1017

*szacowana całkowita powierzchnia wszystkich nanorurek zsyntezowanych na matrycy o powierzchni 4 cm²

5.3.1 Morfologia próbek – analiza mikroskopowa SEM

Zdjęcia SEM wybranych próbek, otrzymanych w ramach trzeciego etapu prac badawczych, zostały przedstawione na rysunku 47. Na powierzchni próbek, podobnie jak w przypadku nanorurek otrzymanych w ramach dwóch pierwszych etapów badań, widoczne były spękania oraz niewielkie pozostałości zanieczyszczeń, których nie udało się całkowicie usunąć przy wykorzystaniu ultradźwięków.

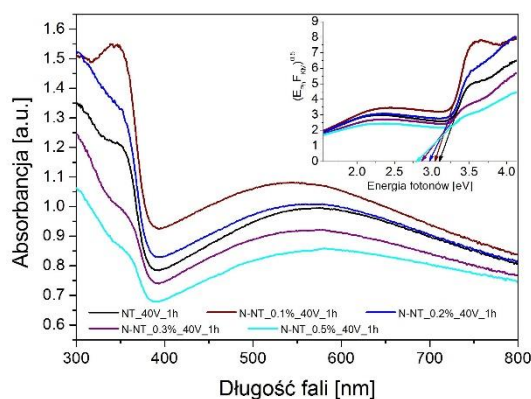


Rysunek 47. Zdjęcia SEM przedstawiające widok górnej i bocznej powierzchni wybranych matryc nanorurek TiO_2 domieszkowanych azotem. We wstawkach przedstawione zostały zdjęcia niedomieszkowanych nanorurek, otrzymanych przy analogicznych parametrach procesu elektrochemicznego.

Wraz ze wzrostem napięcia oraz/lub wydłużeniem czasu anodyzacji, długość oraz zewnętrzna średnica otrzymanych nanorurek ulegała zwiększeniu (Tabela 10). Ten trend był zachowany zarówno w przypadku próbek niedomieszkowanych jak i domieszkowanych azotem, otrzymanych przy wykorzystaniu elektrolitu zawierającego 0,2% mocznika. Wymiary domieszkowanych nanorurek były większe niż nanorurek niedomieszkowanych, otrzymanych przy analogicznych warunkach prowadzenia procesu elektrochemicznego. Jednocześnie górne powierzchnie tych nanorurek (z wyjątkiem próbki N-NT_0.2%_40V_0.5h) były pozbawione pozostałości początkowej warstwy barierowej (por. podrozdział 2.3.4), którą można zaobserwować np. w przypadku próbek NT_30V_1h, oraz NT_40V_1h. Oba te zjawiska mogły być związane ze wzrostem przewodnictwa elektrolitu, będącego rezultatem wprowadzenia do niego mocznika i prowadzącego do przyspieszenia procesu wzrostu nanorurek oraz roztwarzania jego górnej powierzchni. Należy przy tym zauważyć, że w przypadku gdy na powierzchni próbek obecna była pozostałość początkowej warstwy barierowej, dokładne oszacowanie średnicy i grubości ścian nanorurek było niemożliwe.

5.3.2 Analiza właściwości optycznych oraz luminescencyjnych

Właściwości absorpcyjne (w zakresie promieniowania UV-Vis) niedomieszkowanych oraz domieszkowanych azotem nanorurek TiO_2 były badane przy wykorzystaniu spektroskopii rozproszonego odbicia. Wyniki analizy zastały przedstawione jako zależność absorbancji od długości fali padającego promieniowania oraz jako zależność pomiędzy wartością przekształconej funkcji Kubelki-Munka od energii fotonów. Drugi sposób przedstawienia wyników umożliwiał oszacowanie wielkości przerw energetycznych badanych fotokatalizatorów, które zostały zestawione w tabeli 11. Przykładowe widma absorpcji (oraz przekształcenia funkcji Kubelki-Munka), zarejestrowane dla nanorurek otrzymanych przy napięciu 40 V w czasie 1 h, domieszkowanych różną ilością azotu, zostały przedstawione na rysunku 48.



Rysunek 48. Widma absorpcji promieniowania z zakresu UV-Vis, zarejestrowane dla nanorurek otrzymanych przy napięciu 40 V w czasie 1 h, domieszkowanych różną ilością azotu (0-0,5%). We wstawce został umieszczony wykres zależności przekształconej funkcji Kubelki-Munka od energii fotonów, opracowany dla omawianych próbek

Szerokość przerwy energetycznej nanorurek niemodyfikowanych była zależna od warunków ich syntezy, tzn. malała wraz ze wzrostem napięcia oraz czasu prowadzenia procesu elektrochemicznego. Podobna zależność była obserwowana w przypadku serii nanorurek domieszkowanych azotem (otrzymanych przy jednakowej zawartości mocznika w elektrolicie). Opisane zjawisko było bezpośrednio związane z morfologią nanorurek, tzn. we wszystkich przypadkach wyznaczona szerokość przerwy energetycznej malała wraz ze wzrostem długości nanorurek. Grubsza warstwa TiO_2 ograniczała wpływ tytanowego podłoża na końcowy wynik analizy.

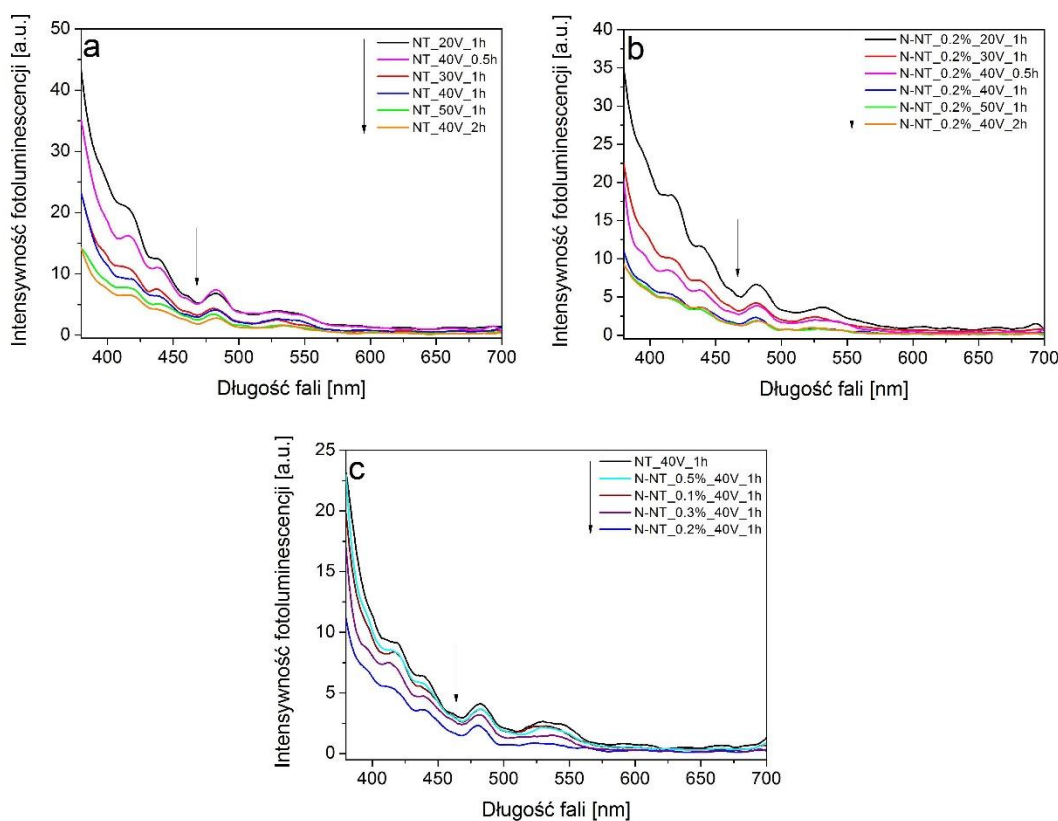
Wszystkie próbki domieszkowane azotem (otrzymane przy wykorzystaniu elektrolitu zawierającego 0,2% mocznika) wykazywały przesunięcie pasma absorpcji w kierunku promieniowania o większej długości fali w porównaniu z nanorurkami czystymi,

otrzymanymi przy identycznych warunkach prowadzenia procesu elektrochemicznego. Szerokość przerwy energetycznej nanorurek uległa obniżeniu o około 0,1-0,19 eV w wyniku domieszkowania azotem, co może sugerować przewagę domieszkowania substytucyjnego nad międzywęzłowym (por. podrozdział 2.5). Jednocześnie, szerokość wyznaczonej przerwy energetycznej zależała od ilości wprowadzonej domieszki. W przypadku próbek otrzymanych przy identycznym napięciu oraz czasie anodyzacji, obniżenie szerokości przerwy energetycznej (w stosunku do czystych nanorurek) wynosiło od 0,06 do 0,31 eV, odpowiednio dla próbek otrzymanych w elektrolicie zawierającym 0,1 i 0,5% prekursora azotu. W przypadku próbki z najwyższą ilością domieszki, istotny wkład w zawężenie szerokości przerwy energetycznej mogło mieć tworzenie dodatkowych poziomów energetycznych, będących efektem domieszkowania międzywęzłowego (por. podrozdział 2.5).

Tabela 11. Wyznaczona szerokość przerwy energetycznej, rozmiar krystalitów oraz aktywność fotokatalityczna czystych oraz domieszkowanych azotem nanorurek TiO₂

Oznaczenie próbki	Szerokość przerwy energetycznej [eV]	Rozmiar krystalitów TiO ₂ [nm]	Efektywność fotokatalitycznej degradacji fenolu			
			Początkowa szybkość reakcji, r_{init} [mg dm ⁻³ min ⁻¹ ·10 ⁻¹]		Stała szybkości degradacji fenolu, k_{app} [min ⁻¹ ·10 ⁻²]	
			UV-Vis	Vis	UV-Vis	Vis
NT_20V_1h	3,30	33	1,37	0,05	0,64	0,04
NT_30V_1h	3,20	35	1,40	0,10	0,76	0,05
NT_40V_1h	3,06	36	2,66	0,30	2,12	0,09
NT_50V_1h	2,95	36	1,52	0,20	0,94	0,07
NT_40V_0.5h	3,08	33	1,51	0,05	0,76	0,05
NT_40V_2h	3,03	38	1,31	0,10	0,81	0,06
N-NT_0.2%_20V_1h	3,20	30	1,53	0,20	0,77	0,09
N-NT_0.2%_30V_1h	3,08	29	1,52	0,50	0,97	0,21
N-NT_0.2%_40V_1h	2,94	27	2,84	0,90	2,42	0,45
N-NT_0.2%_50V_1h	2,80	37	2,10	0,70	1,75	0,33
N-NT_0.2%_40V_0.5h	2,90	32	1,70	0,40	0,89	0,17
N-NT_0.2%_40V_2h	2,84	31	2,10	0,80	1,88	0,32
N-NT_0.1%_40V_1h	3,00	33	1,81	0,40	1,89	0,26
N-NT_0.3%_40V_1h	2,90	33	1,87	0,50	2,02	0,29
N-NT_0.5%_40V_1h	2,75	34	2,03	0,30	1,83	0,18

Widma fotoluminescencyjne zarejestrowane dla wszystkich próbek otrzymanych w ramach trzeciego etapu prac, zostały przedstawione na rysunku 49.

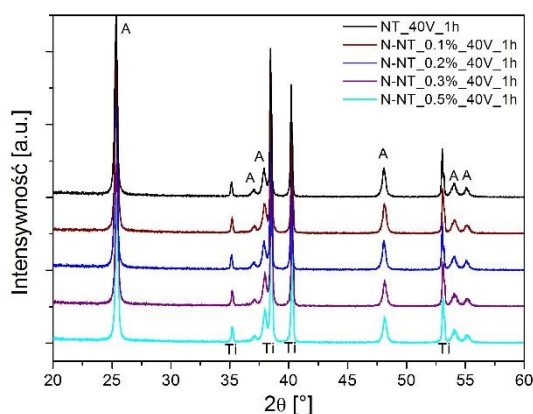


Rysunek 49. Widma fotoluminescencyjne niedomieszkowanych nanorurek otrzymanych przy różnych napięciach i czasach anodyzacji (a), nanorurek domieszkowanych azotem (0,2%) otrzymanych przy różnych napięciach i czasach anodyzacji (b) oraz nanorurek otrzymanych przy napięciu 40 V w czasie 1 h, domieszkowanych różną ilością azotu (0-0,5%) (c)

Zarejestrowane widma składały się z kilku charakterystycznych pików, przy czym pik przy długości fali 530 nm był związany z radiacyjną rekombinacją fotowzbudzonych par elektron-dziura [190]. Wyższa intensywność pików odpowiadała większej szybkości rekombinacji [191]. W przypadku próbek niedomieszkowanych, intensywność fotoluminescencji była odwrotnie proporcjonalna do długości otrzymanych nanorurek (związanej czasem i napięciem anodyzacji), tzn. rekombinacja ładunków w przypadku najdłuższych nanorurek (NT_40V_2h) zachodziła najwolniej. Zbliżoną zależność obserwowano dla próbek domieszkowanych azotem (otrzymanych przy wykorzystaniu elektrolitu zawierającego 0,2% mocznika), przy czym różnice pomiędzy zachowaniem próbek N-NT_0.2%_40V_1h, N-NT_0.2%_50V_1h oraz N-NT_0.2%_40V_2h były nieistotne. Biorąc pod uwagę próbki o zbliżonej długości (otrzymane przy 40 V, przy czasie anodyzacji 1 h) lecz różniące się zawartością wprowadzonego azotu, rekombinacja fotowzbudzonych ładunków zachodziła najwolniej w przypadku próbki N-NT_0.2%_40V_1h.

5.3.3 Analiza struktury krystalicznej techniką XRD

Analizie rentgenograficznej zostały poddane wszystkie próbki otrzymane w ramach trzeciego etapu prac badawczych. Podobnie jak w przypadku nanorurek zsyntezowanych w pierwszym etapie prac (por. podrozdział 5.1.2), wraz ze wzrostem napięcia, przy którym otrzymywana była próbka, obserwowany był wzrost intensywności refleksów pochodzących od TiO_2 w formie anatazu oraz osłabienie intensywności refleksów pochodzących od tytanowego podłoża (dyfraktogramy nie zostały przedstawione), co związane było ze wzrostem grubości otrzymanej warstwy. Podobne zjawisko było obserwowane w przypadku wydłużania czasu anodyzacji. Na dyfraktogramie próbek otrzymanych przy najniższym napięciu (20 V) widoczne były słabe refleksy pochodzące od TiO_2 w formie rutylu. Na rysunku 50 zostały przedstawione wyniki analizy rentgenograficznej czystych nanorurek otrzymanych przy 40 V w czasie 1 h oraz nanorurek domieszkowanych różną zawartością azotu, otrzymanych przy zastosowaniu analogicznych parametrów anodyzacji.



Rysunek 50. Dyfraktogramy zarejestrowane dla nanorurek otrzymanych przy napięciu 40 V w czasie 1 h, domieszkowanych różną ilością azotu (0-0,5%). Literą A oznaczono refleksy odpowiadające TiO_2 w formie anatazu

Jak wynika z analizy przedstawionych dyfraktogramów, domieszkowanie azotem miało niewielki wpływ na zmianę w strukturze fazowej TiO_2 . W przypadku domieszkowanych próbek nie zaobserwowano ponadto obecności żadnych dodatkowych, charakterystycznych refleksów, mogących świadczyć o powstawaniu azotku tytanu (refleksy przy $36,6$ i $42,6^\circ$) [60]. We wszystkich badanych próbkach średni wyliczony rozmiar krystalitów anatazu zawierał się w granicach od 27 do 38 nm, przy czym był nieznacznie większy w przypadku nanorurek niedomieszkowanych.

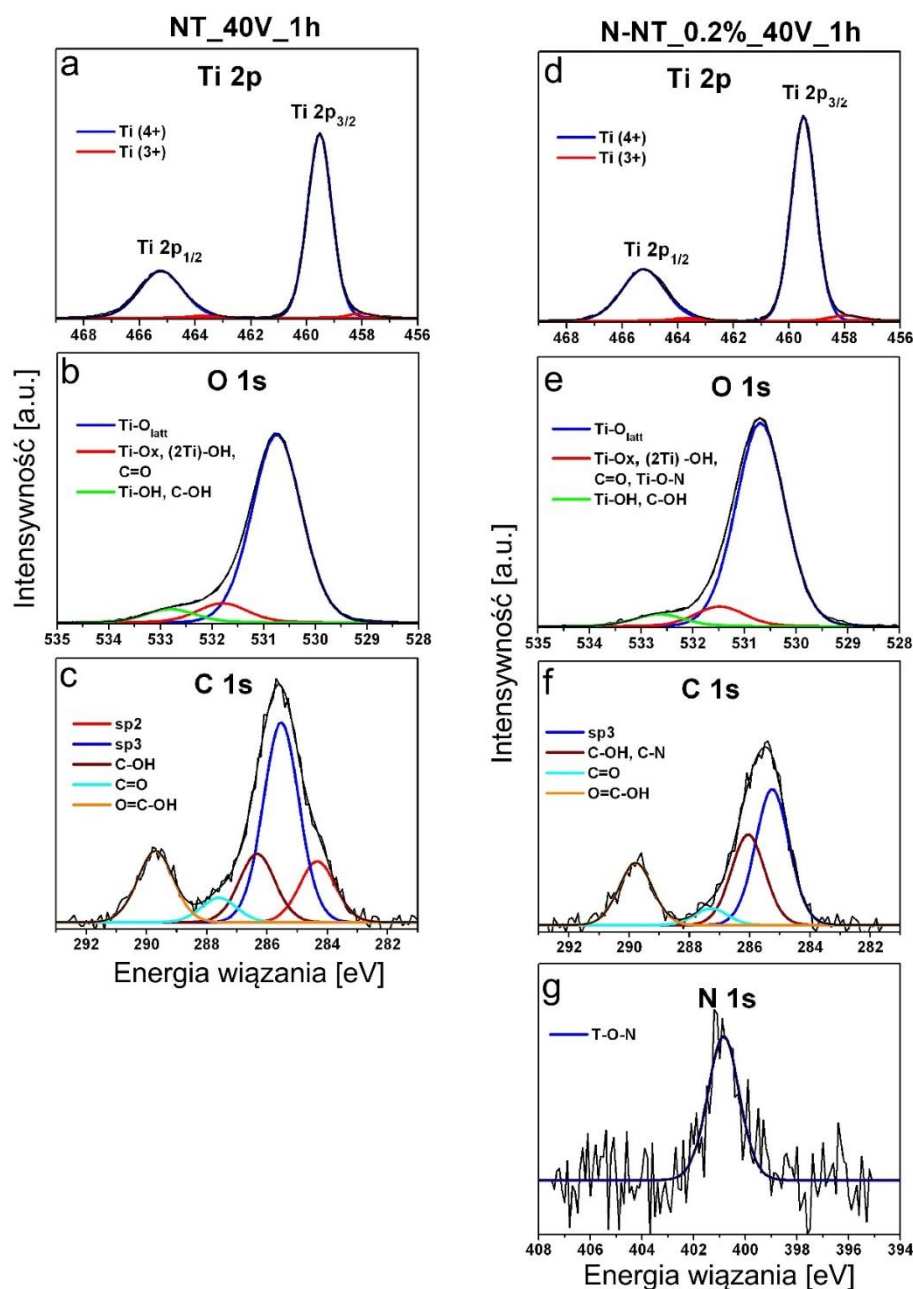
5.3.4 Analiza składu powierzchniowego techniką XPS

Skład powierzchniowy wybranych niedomieszkowanych oraz domieszkowanych azotem nanorurek TiO₂, otrzymanych w ramach trzeciego etapu prac, określono przy wykorzystaniu techniki rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Wyniki analizy zostały przedstawione w tabeli 12 a przykładowe widma poddane dekonwolucji, zarejestrowane dla próbek NT_40V_1h oraz N-NT_0.2%_40V_1h, na rysunku 51.

Tabela 12. Skład powierzchniowy wybranych czystych oraz domieszkowanych azotem nanorurek TiO₂, wyznaczony przy wykorzystaniu techniki XPS

Oznaczenie próbki	Ti 2p _{3/2} [% at.]	Frakcje Ti [%]		O 1s [% at.]	Frakcje O [%]			C 1s [% at]	N 1s [% at]
		Ti ⁴⁺	Ti ³⁺		Ti-O _{latt}	Ti-O _x (2Ti)-OH Ti-O-N C=O	Ti-OH C-OH		
Energia wiązania [eV]	458-459,5	459,5	458,0	530,7-532,8	530,7	531,8	532,8	284,3-289,7	400,7
NT_20V_1h	22,2	97,81	2,19	54,2	87,08	7,78	5,14	23,8	-
NT_30V_1h	25,8	98,01	1,99	63,2	85,31	8,52	6,18	11,8	-
NT_40V_1h	25,8	97,72	2,28	63,3	85,38	8,68	5,94	10,9	-
NT_50V_1h	23,1	96,98	3,02	56,2	85,94	8,32	5,74	20,7	-
N-NT_0.2%_20V_1h	24,3 (21,32)*	97,75	2,25	59,3 (55,1)*	84,44	8,98	6,58	16,0 (23,26)*	0,33 (0,30)*
N-NT_0.2%_30V_1h	25,7 (24,26)*	98,04	1,96	61,8 (57,7)*	87,52	6,29	6,19	12,2 (17,78)*	0,32 (0,32)*
N-NT_0.2%_40V_1h	27,4 (25,56)*	96,84	3,16	65,4 (61,82)*	86,57	8,35	5,08	6,8 (12,32)*	0,34 (0,32)*
N-NT_0.2%_50V_1h	27,8 (25,68)*	97,48	2,52	65,2 (61,3)*	81,62	13,78	4,60	6,7 (12,2)*	0,31 (0,32)*
N-NT_0.1%_40V_1h	26,7 (26,04)*	97,79	2,21	63,6 (59,06)*	85,57	9,64	4,79	9,4 (14,98)*	0,22 (0,18)*
N-NT_0.3%_40V_1h	26,7 (23,72)*	96,76	3,24	63,9 (58,60)*	87,56	7,49	4,95	9,0 (17,38)*	0,38 (0,30)*
N-NT_0.5%_40V_1h	26,40 (23,40)*	96,70	3,30	63,0 (58,06)*	87,30	8,23	4,47	10,1 (18,06)*	0,5 (0,46)*

* Dane z analizy XPS przeprowadzonej po 10 tygodniach od pierwszej analizy



Rysunek 51. Widma XPS sygnałów pochodzących od Ti 2p_{3/2}, O 1s, C 1s oraz N 1s, zarejestrowane dla czystych nanorurek (a-c) oraz dla nanorurek domieszkowanych azotem (0,2%) (d-g), otrzymanych przy napięciu 40 V w czasie 1 h

W przypadku wszystkich analizowanych próbek, dominującą formą tytanu był Ti⁴⁺ (>96,5%). Drugi charakterystyczny pik odpowiadał formie Ti³⁺. Sygnał O 1s został podzielony w procesie dekonwolucji na trzy składowe, z których pierwsza była charakterystyczna dla tlenu wbudowanego w strukturę krystaliczną TiO₂ (Ti-O_{latt}), druga dla grup Ti-O_x, (2Ti)-OH, C=O [192,193] oraz, ewentualnie, Ti-O-N [194]. Trzecia składowa odpowiadała powierzchniowym grupom OH (Ti-OH, C-OH). Sygnał C 1s został podzielony na pięć pików odpowiadających frakcjom sp², sp³, C-OH (C-N), C=O, O=C-O, C-N (zawartość poszczególnych frakcji nie

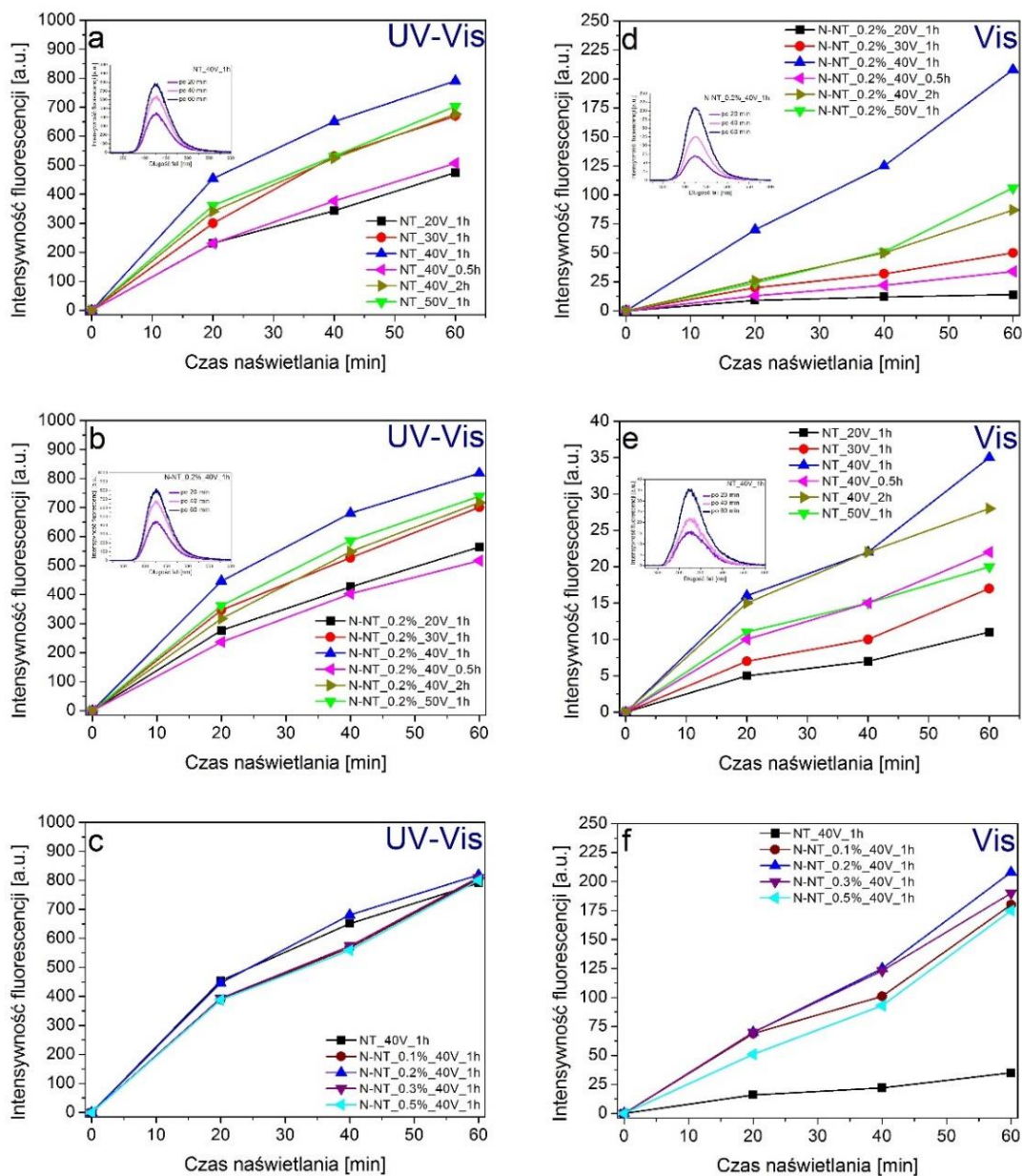
została przedstawiona) [195]. Obecność pojedynczego piksu w regionie N 1s (przy energii wiązania 400,7 eV) potwierdza skuteczność domieszkowania nanorurek azotem. Zawartość azotu w badanych próbkach wzrastała w przybliżeniu proporcjonalnie wraz ze zwiększeniem ilości mocznika w elektrolicie wykorzystywanym podczas syntezy. Analizując wartość energii wiązania oraz dane literaturowe można stwierdzić, że azot został wprowadzony w strukturę TiO_2 w formie substytucyjnej (por. podrozdział 2.5), tworząc wiązania Ti-O-N i/lub Ti-N-O [142,194,196–198]. Jednocześnie można wykluczyć tworzenie struktur TiN oraz NO_x [199].

Jak zostało wspomniane, na powierzchni analizowanych próbek obecny był węgiel, przy czym zawartość tego pierwiastka w przypadku nanorurek modyfikowanych azotem była nieznacznie niższa niż dla czystych próbek, co może być związane ze zmianą aranżacji produktów węglowodórnych i usuwaniem w trakcie domieszkowania azotem tych, które są słabiej związane z powierzchnią. Należy podkreślić, że wszystkie próbki były analizowane przy wykorzystaniu techniki XPS po około 4-5 tygodniach od momentu syntezy. Stąd obecność produktów węglowodórnych na ich powierzchni mogła wynikać nie tylko z rodzaju elektrolitu wykorzystywanego podczas syntezy (glikol etylenowy) lecz mogła być również efektem adsorpcji obecnych w powietrzu związków zawierających węgiel (np. CO_2). W celu potwierdzenia tej tezy, próbki domieszkowane azotem zostały przeanalizowane ponownie po upływie kolejnych 10 tygodni (wyniki zostały przedstawione w tabeli 12). We wszystkich przypadkach obserwowany był wzrost zawartości węgla (o około 5,5-8,5%), co podaje w wątpliwość sens analizy frakcyjnej substancji węglowodórnych. Należy jednak zauważyć, że próbka najbardziej aktywna fotokatalitycznie (N-NT_0.2%_40V_1h) zawierała stosunkowo niewielką ilość węgla (6,8%), występującego w formie sp^3 (44,5%), C-OH (29,7%), O=C-O (20,4%) oraz C=O (5,5%).

5.3.5 Aktywność fotokatalityczna

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych próbek badano w procesie degradacji fenolu w fazie wodnej oraz w procesie powstawania kwasu 2-hydroksytereftalowego, będącego produktem reakcji kwasu tereftalowego z fotogenerowanymi rodnikami hydroksylowymi, zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.5. Aktywność badanych fotokatalizatorów w procesie fotodegradacji fenolu została wyrażona jako początkowa szybkość degradacji fenolu (r_{init}) oraz jako pozorna stała szybkości reakcji pseudo pierwszego rzędu (k_{app}). Wyniki badań zostały przedstawione w tabeli 11. Aktywność badanych fotokatalizatorów w procesie

powstawania kwasu 2-hydroksytereftalowego została przedstawiona jako krzywa wzrostu intensywności fluorescencji (Rysunek 52).



Rysunek 52. Efektywność generowania rodników hydroksylowych w obecności czystych i domieszkowanych azotem nanorurek TiO_2 , otrzymanych w zakresie napięć anodyzacji od 20 do 50 V, czasów anodyzacji od 0,5 do 2 h i zawartości azotu od 0 do 0,5%, pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis (a-c) oraz Vis (d-f). We wstawkach umieszczone zostały przykładowe widma fluorescencji próbek roztworów wykorzystywanych w trakcie pomiarów fotoaktywności, pobieranych w dwudziestominutowych odcinkach czasowych.

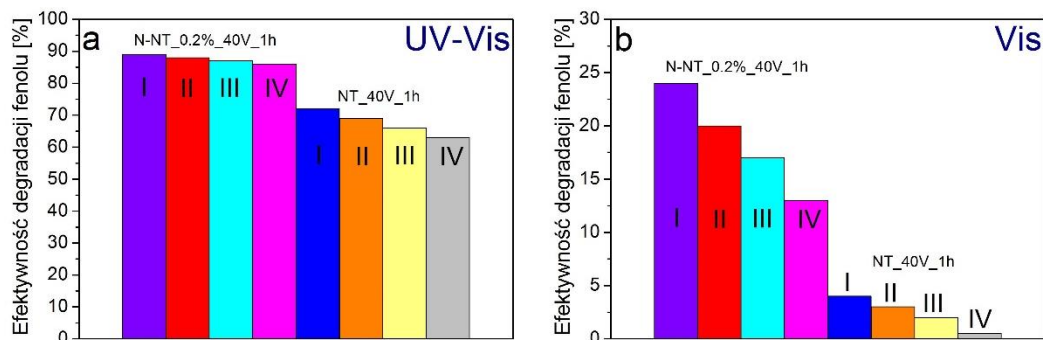
Aktywność fotokatalityczna badanych próbek, zarówno pod wpływem promieniowania UV-Vis jak i promieniowania z zakresu światła widzialnego była ściśle związana z warunkami ich preparatyki, to znaczy wzrastała wraz ze wzrostem napięcia (w zakresie od 20 do 40 V) oraz czasu anodyzacji (w zakresie od 0,5 do 1 h). Zaobserwowano przy tym dobrą korelację pomiędzy obydwoma rodzajami badanych procesów fotokatalitycznych. Najwyższe wartości stałej szybkości degradacji fenolu obserwowano w przypadku próbek otrzymanych przy napięciu anodyzacji 40 V w czasie 1 h biorąc pod uwagę zarówno nanorurki domieszkowane jak i niedomieszkowane. Efektem dalszego wzrostu czasu lub napięcia anodyzacji był spadek aktywności nanorurek, co może być efektem nadmiernego wzrostu ich długości (por. podrozdział 2.3.7).

Wszystkie próbki domieszkowane azotem wykazywały podwyższoną aktywność fotokatalityczną (zarówno pod wpływem promieniowania UV-Vis jak i promieniowania z zakresu światła widzialnego) w porównaniu z niedomieszkowanymi nanorurkami otrzymanymi przy zastosowaniu takich samych parametrów anodyzacji. Jest to zbieżne z obserwacjami omawianymi w podrozdziale 5.3.2 (Rysunek 49), dotyczącymi szybkości rekombinacji fotowzbudzonych ładunków. Próbki domieszkowane azotem, charakteryzujące się mniejszą szybkością rekombinacji ładunków wykazywały jednocześnie podwyższoną aktywność fotokatalityczną.

Biorąc pod uwagę grupę nanorurek domieszkowanych azotem, właściwości fotokatalityczne oraz szybkość rekombinacji fotowzbudzonych ładunków były ze sobą ściśle skorelowane i zależały nie tylko od parametrów anodyzacji (czas i napięcie) lecz również od ilości wprowadzonej domieszki. Próbka zawierająca 0,34% at. azotu (N-NT_0,2%_40V_1h) była najbardziej aktywna fotokatalitycznie ($k_{app}=0,0242$ oraz $0,0045 \text{ min}^{-1}$ dla procesu degradacji fenolu odpowiednio pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz Vis). Próbka zawierająca 0,5% azotu (N-NT_0,5%_40V_1h) wykazywała najniższą fotoaktywność

Dalsza dyskusja dotycząca wpływu długości nanorurek oraz ilości azotu wbudowanego w ich strukturę na aktywność fotokatalityczną została przedstawiona w podrozdziale 5.3.6.

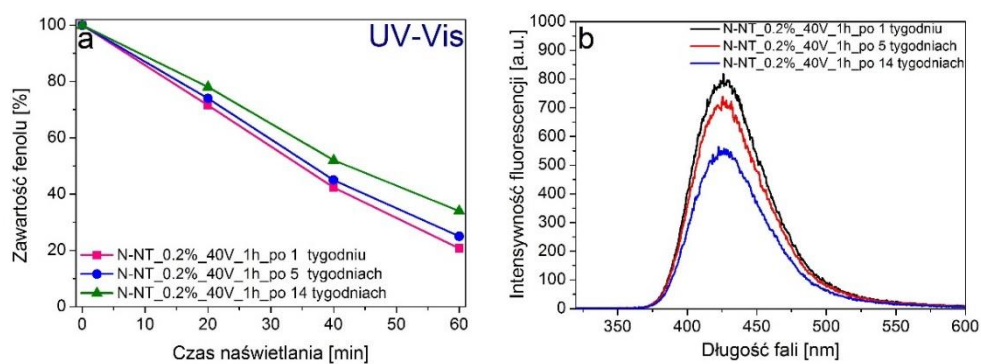
Efektywność fotokatalitycznej degradacji fenolu w obecności najbardziej aktywnych próbek z grupy nanorurek niedomieszkowanych (NT_40V_1h) oraz domieszkowanych azotem (N-NT_0.2%_40V_1h) została zbadana w czterech następujących po sobie cyklach pomiarowych w celu określenia stabilności tych próbek. Wyniki wyrażone jako efektywność degradacji fenolu zostały przedstawione na rysunku 53a oraz b, odpowiednio dla procesu prowadzonego pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis oraz promieniowania z zakresu światła widzialnego.



Rysunek 53. Efektywność degradacji fenolu po 60 minutach naświetlania w obecności próbek N-NT_0.2_40V_1h oraz NT_40V_1h, w czterech kolejnych cyklach pomiarowych pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis (a) oraz Vis (b)

Aktywność fotokatalityczna obu próbek malała w kolejnych cyklach pomiarowych wykonanych pod wpływem promieniowania UV-Vis, co może sugerować, że ich powierzchnia była blokowana przez produkty pośrednie rozkładu fenolu. Wyższą stabilnością charakteryzowały się nanorurki domieszkowane azotem. W ich przypadku spadek aktywności wyniósł około 1% w każdym kolejnym cyklu pomiarowym. Dla porównania, nanorurki niemodyfikowane traciły około 3% aktywności w kolejnych cyklach. Wyższa stabilność nanorurek modyfikowanych azotem może być związana z ich wyższą aktywnością obserwowaną w pierwszym cyklu oraz, w konsekwencji, z wyższą skutecznością w usuwaniu produktów pośrednich rozkładu fenolu. Stąd jedynie niewielka część powierzchni fotokatalizatora jest zablokowana w początkowej fazie drugiego cyklu pomiarowego. Dla porównania, powierzchnia mniej aktywnej próbki pozostaje częściowo zablokowana po zakończeniu pierwszego cyklu. Proces blokowania powierzchni próbki postępuje podczas każdego kolejnego cyklu naświetlania, mogąc doprowadzić w konsekwencji do całkowitej utraty właściwości fotokatalitycznych.

Jak zostało wcześniej wspomniane, nanorurki niedomieszkowane i domieszkowane azotem wykazują zdolność do adsorpcji zanieczyszczeń węglowych z powietrza (por. podrozdział 5.3.4 oraz Tabela 10). W celu określenia, czy zaadsorbowane związki węglowe mają wpływ na właściwości fotokatalityczne nanorurek, najbardziej aktywna próbka (N-NT_0.2%_40V_1h) została zbadana w określonych odcinkach czasowych (1, 4 i 15 tygodni) od momentu zsyntezowania. Badana była zarówno efektywność degradacji fenolu jak i efektywność generowania rodników hydroksylowych w czasie naświetlania promieniowaniem UV-Vis, trwającego 60 minut. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 54. Przy oznaczeniu próbki został podany czas, który upłynął pomiędzy syntezą a momentem wykonania badania.

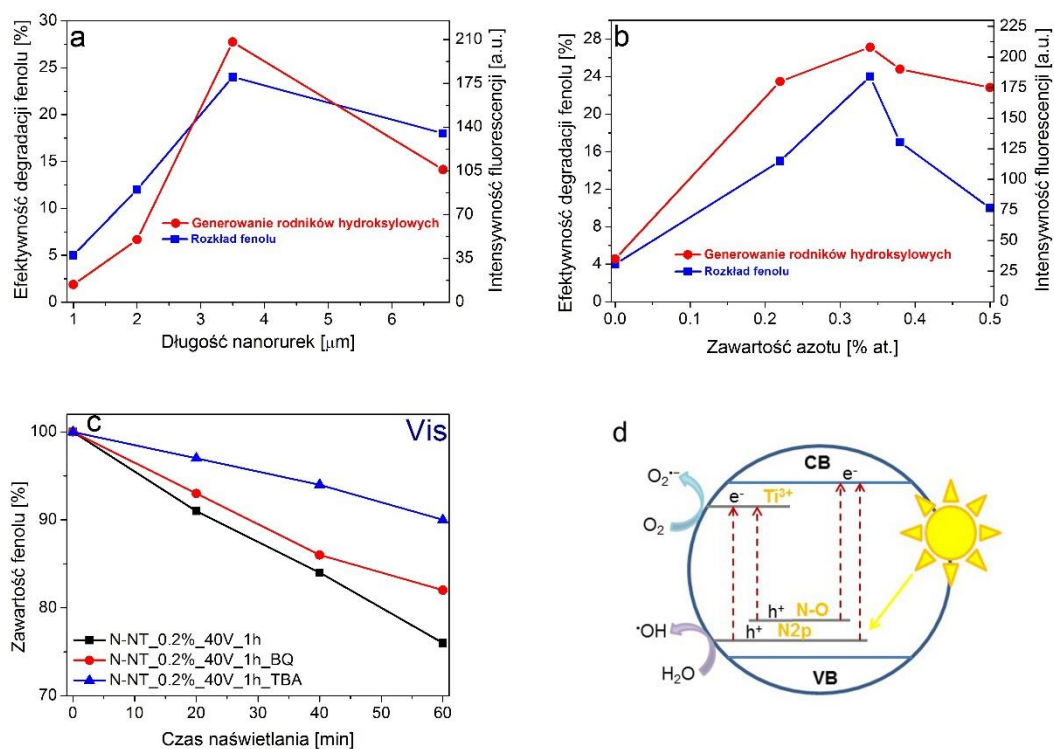


Rysunek 54. Wpływ czasu przechowywania na stabilność nanorurek TiO_2 domieszkowanych azotem (na przykładzie próbki N-NT_0.2_40V_1h): efektywność degradacji fenolu (a) oraz efektywność generowania rodników hydroksylowych (b), zmierzona po 1, 5 oraz 14 tygodniach od momentu zsyntezowania próbek

Próbka zbadana po 5 tygodniach wykazywała kilkuprocentowy spadek fotoaktywności w procesie degradacji fenolu. W przypadku wydłużenia czasu wystawienia próbki na działanie powietrza do 2 tygodni, spadek aktywności wynosił około 14%. Ta zależność znalazła potwierdzenie podczas drugiego testu fotokatalitycznego, polegającego na zbadaniu efektywności generowania rodników hydroksylowych. Porównując te wyniki z danymi z analizy XPS można zauważyć, że spadek fotoaktywności mógł być związany ze wzrostem zawartości zanieczyszczeń węglowych, które blokowały powierzchnię fotokatalizatora.

5.3.6 Mechanizm degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego

W celu podsumowania omawianych wcześniej danych eksperymentalnych zostały przygotowane wykresy przedstawiające zależność efektywności degradacji fenolu oraz efektywność generowania rodników hydroksylowych podczas 60 minut naświetlania promieniowaniem z zakresu światła widzialnego w funkcji długości nanorurek oraz ilości azotu wprowadzonego w ich strukturę. Zależność pomiędzy aktywnością fotokatalityczną a długością nanorurek zawierających porównywalną ilość azotu (około 0,33% at.) została przedstawiona na rysunku 55a. Aktywność fotokatalityczna wzrastała wraz ze zwiększaniem długości nanorurek osiągając wartość maksymalną (ok. 24% degradacji fenolu) w przypadku nanorurek o długości 3,5 μm . W przypadku dalszego wzrostu długości nanorurek (do 6,8 μm) ich aktywność fotokatalityczna nieznacznie spadła.



Rysunek 55. Zależność pomiędzy aktywnością fotokatalityczną pod wpływem promieniowania widzialnego a długością nanorurek (przy stałej zawartości azotu, ok. 0,31-0,34%) (a) oraz zawartością azotu (przy stałej długości nanorurek, ok. 3,4 μm) (b); przebieg fotokatalitycznej degradacji fenolu w obecności próbki N-NT_0.2%_40V_1h pod wpływem światła widzialnego, w obecności wychwytywaczy rodników hydroksylowych i nadtlenkowych (c); proponowany mechanizm fotokatalitycznej degradacji fenolu pod wpływem światła widzialnego (d)

Początkowe podwyższenie aktywności nanorurek wraz ze wzrostem ich długości jest związane z kilkoma czynnikami: (1) krótsze nanorurki posiadały większą szerokość pasma

wzbronionego (3,2 oraz 3,08 eV) w porównaniu z nanorurkami dłuższymi (2,88 oraz 2,8 eV), co sugeruje ich zmniejszoną zdolność do konwersji promieniowania z zakresu światła widzialnego; (2) na powierzchni krótszych nanorurek obecna była większa ilość zanieczyszczeń węglowych (16,0 oraz 12,2%) w porównaniu z dłuższymi nanorurkami (6,8 oraz 6,7%); (3) krótsze nanorurki posiadały mniejszą powierzchnię rozwiniętą w porównaniu z dłuższymi nanorurkami. Spadek aktywności obserwowany w przypadku najdłuższych nanorurek (6,8 μm) może być związany zarówno z czynnikami opisanymi w podrozdziale 2.3.7, tzn. z ograniczeniem dyfuzji reagentów wewnątrz porów oraz ograniczeniem dostępności padającego promieniowania do głębiej położonych części nanorurek, jak również z czynnikami wynikającymi ze struktury krystalicznej (większy rozmiar krystalitów) oraz ze składu warstwy powierzchniowej (mniejsza zawartość tytanu w formie zredukowanej Ti^{3+} , którego obecność może wpływać na podwyższenie aktywności pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego [200]).

Zależność pomiędzy aktywnością fotokatalityczną a zawartością azotu w przypadku nanorurek o zbliżonej długości (około 3,4 μm) została przedstawiona na rysunku 55b. Aktywność fotokatalityczna znacząco wzrastała wraz ze zwiększeniem ilości wprowadzonej domieszki osiągając maksimum w przypadku próbki zawierającej 0,34% azotu. Próbka ta zawierała stosunkowo dużą (choć nie największą) ilość tytanu w formie zredukowanej Ti^{3+} (3,16% at.) oraz powierzchniowych grup -OH (5,08% at.). Posiadała jednocześnie najniższą wśród omawianych próbek zawartość zanieczyszczeń węglowych (6,8%) oraz najmniejszy rozmiar krystalitów (27 nm). Podobną zależność obserwowali Li i in. [139], którzy otrzymywali mezoporowaty TiO_2 domieszkowany azotem. W ich przypadku najbardziej aktywna fotokatalitycznie próbka zawierała stosunkowo niewielką ilość azotu (w porównaniu ze wszystkimi badanymi próbkami) lecz była zbudowana z najmniejszych krystalitów. Nassoko i in. [138] badali aktywność TiO_2 domieszkowanego azotem w procesie fotokatalitycznej degradacji rodamin-B oraz benzenu. Próbka zawierająca pośrednią ilość azotu wykazywała najwyższą zdolność do separacji fotowzbudzonych ładunków (potwierdzoną przy wykorzystaniu spektroskopii luminescencyjnej) oraz była najbardziej aktywna fotokatalitycznie.

W celu określenia które z reaktywnych form tlenu są odpowiedzialne za proces degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego w obecności nanorurek TiO_2 domieszkowanych azotem zostały przeprowadzone dodatkowe eksperymenty, w trakcie których do roztworów poddawanych naświetlaniu oprócz fenolu wprowadzany był wychwytywacz rodników hydroksylovych (alkohol tert-butylovoy [201]) lub anionorodników

tlenowych (benzochinon [202]). Badania przeprowadzono w obecności fotokatalizatora N-NT_0.2%_40V_1h, charakteryzującego się najwyższą aktywnością. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 55c. Stwierdzono, że w przypadku obecności każdego z wymienionych wychwytywaczy, efektywność degradacji fenolu spadała, co sugeruje, że w procesie fotodegradacji biorą udział zarówno rodniki hydroksylowe jak i anionorodniki tlenowe.

W oparciu o wyniki przeprowadzonych eksperymentów oraz o dane literaturowe został zaproponowany prawdopodobny mechanizm fotokatalitycznej degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego w obecności nanorurek TiO_2 domieszkowanych azotem (Rysunek 55d). Konsekwencją domieszkowania było wprowadzenie dodatkowych stanów energetycznych w obrębie pasma wzbronionego TiO_2 , wynikających z obecności azotu substytucyjnego (zlokalizowane poziomy $\text{N}2\text{p}$) oraz międzywęzłowego (wiązania N-O), zlokalizowanych powyżej pasma walencyjnego TiO_2 . Jednocześnie mogły występować dodatkowe poziomy energetyczne zlokalizowane poniżej pasma przewodnictwa TiO_2 będące efektem obecności tytanu w formie zredukowanej (Ti^{3+}). Obecność dodatkowych poziomów energetycznych wpływała na zwężenie szerokości przerwy energetycznej i rozszerzenie w kierunku światła widzialnego zakresu promieniowania mogącego wzbudzić fotokatalizator powodując wydzielanie rodników hydroksylowych oraz anionorodników tlenowych, biorących bezpośredni udział w procesie rozkładu fenolu.

5.3.7 Podsumowanie

W ramach trzeciego etapu prac badawczych została przygotowana seria nanorurek niedomieszkowanych oraz domieszkowanych azotem w jednym etapie z procesem syntezy, przy wykorzystaniu mocznika jako prekursora azotu. Nanorurki posiadające w przybliżeniu identyczną długość lecz różną zawartość wprowadzonego azotu różniły się między innymi szerokością przerwy energetycznej, rozmiarem krystalitów, oraz zawartością tytanu w formie Ti^{3+} , co wpływało na różnice w ich aktywności fotokatalitycznej. Podobnie, w przypadku nanorurek do których wprowadzono podobną ilość azotu lecz różniących się długością, do najistotniejszych czynników wpływających na efektywność degradacji fenolu oraz generowania rodników hydroksylowych należały rozmiar krystalitów, zawartość powierzchniowych grup $-\text{OH}$ oraz zawartość tytanu w formie Ti^{3+} . Wśród próbek niedomieszkowanych, najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazywały nanorurki o długości 2,2 μm , natomiast wśród próbek domieszkowanych azotem nanorurki o długości

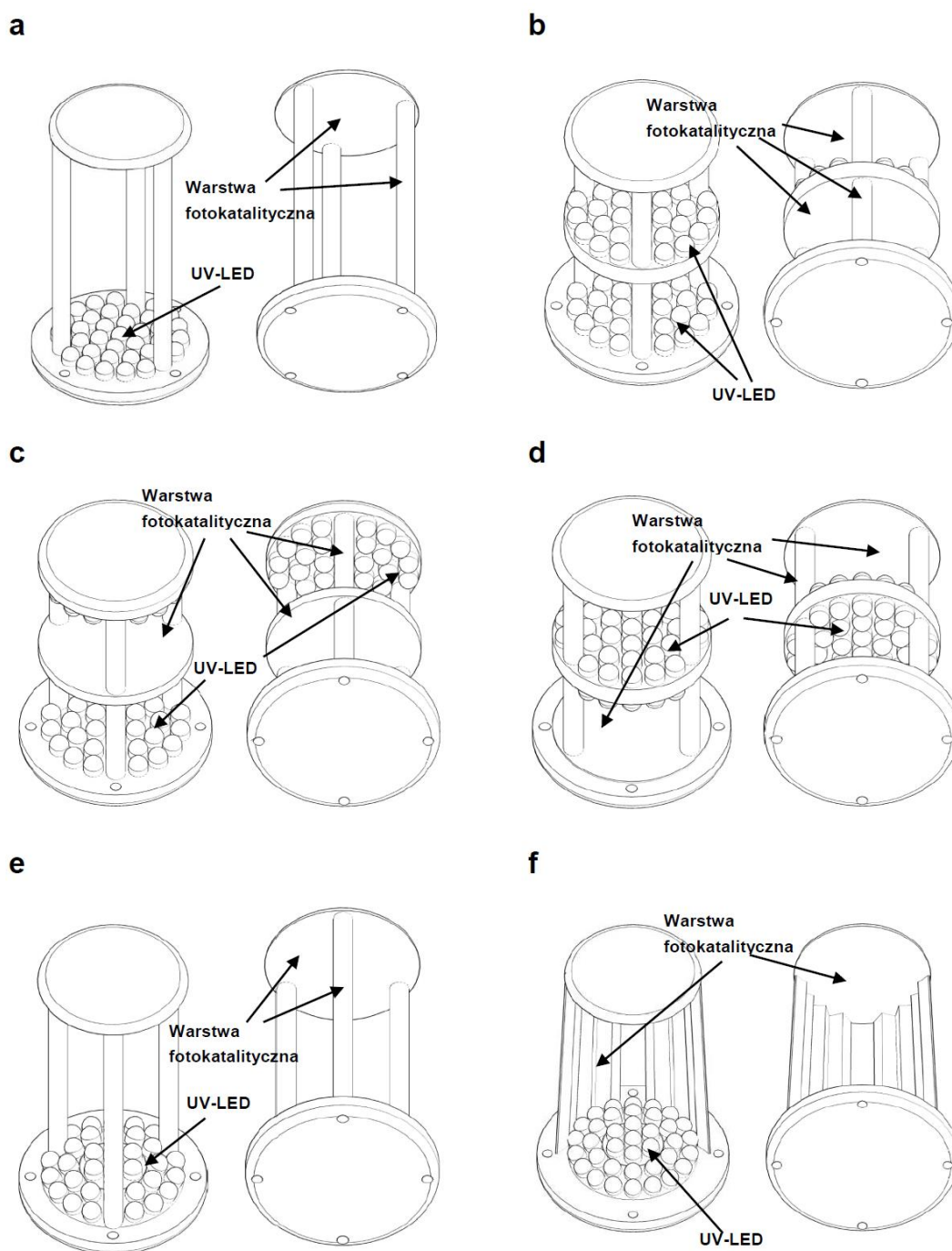
około 3,5 μm . W przypadku nanorurek o podobnej długości (około 3,5 μm), najwyższą aktywność wykazywały próbki zawierające 0,34% wbudowanego azotu. Konsekwencją domieszkowania azotem było wprowadzenie dodatkowych stanów energetycznych w obrębie pasma wzbronionego TiO_2 , czego efektem był wzrost aktywności domieszkowanych nanorurek pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego. Stwierdzono, że w procesie fotokatalitycznej degradacji fenolu pod wpływem światła widzialnego uczestniczą zarówno rodniki hydroksylowe jak i anionorodniki tlenowe. Nanorurki domieszkowane azotem wykazywały wyższą stabilność w czterech kolejnych cyklach pomiarowych niż nanorurki niedomieszkowane, co może być związane z ich wyższą aktywnością obserwowaną w pierwszym cyklu oraz, w konsekwencji, z wyższą skutecznością w usuwaniu produktów pośrednich rozkładu fenolu. Z drugiej strony, jednym z najistotniejszych czynników mających negatywny wpływ na właściwości fotokatalityczne nanorurek TiO_2 domieszkowanych azotem jest obecność zanieczyszczeń węglowych, których zawartość rośnie podczas wystawienia próbek na działanie powietrza atmosferycznego. Zanieczyszczenia węglowe blokują powierzchnię nanorurek powodując spadek aktywności fotokatalitycznej.

5.4 Wykorzystanie opracowanych warstw fotokatalitycznych w urządzeniach do oczyszczania powietrza

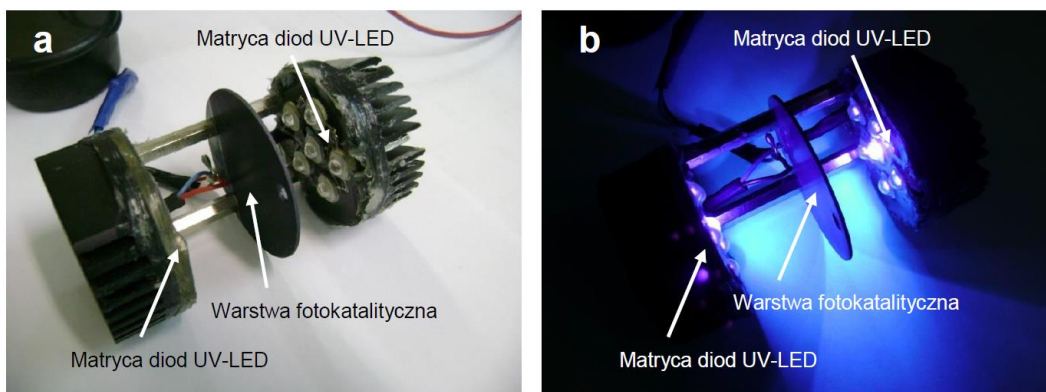
Grupa badawcza, do której należy autor niniejszej pracy, podjęła współpracę z firmą PHU DYTRYCH, Sp. z o.o. z Łodzi w celu wspólnej realizacji projektu zatytułowanego „Opracowanie technologii wytwarzania warstw o właściwościach bakteriobójczych i fotokatalitycznych do usuwania zanieczyszczeń z powietrza”. W ramach realizacji zadań wynikających z umowy została opracowana metodyka otrzymywania aktywnych fotokatalitycznie cienkich warstw, m.in. w postaci matrycy nanorurek TiO_2 , które mogą być wykorzystane w urządzeniach służących do oczyszczania strumieni powietrza, m.in. w instalacjach wentylacyjnych samochodów. Aktywność otrzymanych warstw fotokatalitycznych badano zarówno w procesie usuwania z powietrza lotnych związków organicznych jak i mikroorganizmów. Szczegółowe wyniki badań zostały zawarte w raportach przedłożonych przedstawicielowi firmy PHU DYTRYCH i są objęte klauzulą poufności.

W ramach kolejnych zadań zostały opracowane wytyczne dotyczące budowy urządzeń służących do fotokatalitycznego oczyszczania strumieni powietrza w oparciu o zaproponowane wcześniej warstwy fotokatalityczne. W opracowanych projektach urządzeń jako źródło promieniowania proponowane są m.in. energooszczędne diody LED.

Przykładowe, proponowane rozwiązania budowy modułów fotokatalitycznych zostały przedstawione na rysunku 56 a zdjęcia jednego z prototypów urządzeń wykorzystywanych w trakcie badań na rysunku 57.



Rysunek 56. Proponowane rozwiązania modułów fotokatalitycznych, wykorzystywanych do oczyszczania strumieni powietrza wraz z pokazaniem wzajemnego ułożenia warstw fotokatalitycznych oraz diod LED



Rysunek 57. Widok prototypu modułu fotokatalitycznego wykorzystywanego do oczyszczania strumieni powietrza

Wyniki przeprowadzonych prac posłużyły do przygotowania krajowych i międzynarodowych zgłoszeń patentowych o numerach P.401568, P.401627, P.404173, PCT/PL2013/050029, PCT/PL2014/050008, których współautorem jest autor niniejszej pracy. W zgłoszeniach patentowych została zastrzeżona zarówno metodyka otrzymywania wybranych warstw aktywnych fotokatalitycznie jak również konstrukcja urządzeń służących do fotokatalitycznego oczyszczania strumieni powietrza.

6 WNIOSKI

W pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki badań dotyczących wpływu morfologii oraz struktury krystalicznej nanorurek TiO_2 na ich aktywność w procesie degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej i gazowej przy wykorzystaniu różnych źródeł promieniowania. W ramach badań przygotowano trzy serie nanorurek: (1) nanorurki TiO_2 niemodyfikowane; (2) nanorurki TiO_2 domieszkowane azotem w trakcie syntezy; oraz (3) nanorurki TiO_2 modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami mono- i bimetalicznymi (Bi, Ag, Cu, AgCu) osadzonymi metodą radiolizy. Zbadano wpływ ilości wprowadzonego azotu na aktywność fotokatalityczną nanorurek zarówno pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis jak i promieniowania z zakresu widzialnego. W przypadku nanorurek modyfikowanych powierzchniowo wskazano jaki rodzaj i ilość naniesionego metalu wpływa najskuteczniej na podwyższenie aktywności fotokatalitycznej pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz na poprawę właściwości fotoelektrochemicznych pod wpływem symulowanego światła słonecznego. Poniżej przedstawiono najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych prac

- 1) Warunki otrzymywania nanorurek TiO_2 mają istotny wpływ na ich aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji toluenu w fazie gazowej:
 - a) wyższą aktywność wykazują nanorurki dłuższe, pozbawione warstwy powierzchniowych zanieczyszczeń,
 - b) w przypadku matryc nanorurek posiadających porównywalną wielkość powierzchni rozwiniętej, wyższą aktywność wykazują nanorurki krótsze, co związane jest z ułatwioną dyfuzją promieniowania oraz reagentów do ich wnętrza,
 - c) wydłużanie czasu kalcynacji nanorurek powoduje wielkości krystalitów, czego efektem jest spadek aktywności fotokatalitycznej, widoczny zwłaszcza w kolejnych cyklach pomiarowych,
 - d) spadek aktywności fotokatalitycznej krótszych nanorurek w kolejnych cyklach pomiarowych wynikał z blokowania ich powierzchni przez zaadsorbowane produkty pośrednie rozkładu toluenu,
 - e) aktywność fotokatalityczna dezaktywowanych nanorurek może zostać przywrócona poprzez długotrwałe naświetlanie promieniowaniem UV o dużej intensywności.
- 2) W przypadku wykorzystania matrycy 25 diod UV-LED (o sumarycznej mocy 1,575 W) jako źródła promieniowania, skuteczność usuwania toluenu w obecności nanorurek TiO_2

była jedynie nieznacznie niższa niż w przypadku wykorzystania lampy ksenonowej o mocy 1000 W, co otwiera możliwość wykorzystania energooszczędnych źródeł promieniowania w urządzeniach do fotokatalitycznego oczyszczania strumieni powietrza.

- 3) Nanorurki TiO_2 modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami metali (Bi, Cu, AgCu) przy wykorzystaniu techniki radiolizy, wykazywały zwiększoną aktywność fotokatalityczną i fotoelektrochemiczną:
 - a) nanocząstki bimetaliczne AgCu otrzymane techniką radiolizy tworzą strukturę typu $\text{Ag}_{\text{rdzeń}}/\text{Cu}_{\text{otoczka}}$
 - b) zwiększenie ilości naniesionych nanocząstek metali powyżej ok. 0,64% mol (w przypadku nanocząstek bimetalicznych AgCu odpowiednio 0,22% dla Ag i 0,63% mol dla Cu) nie wpływa znacząco na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej nanorurek pod wpływem promieniowania UV-Vis,
 - c) nanorurki modyfikowane nanocząstkami bimetalicznymi AgCu wykazywały wyższą aktywność w procesie fotokatalitycznej degradacji fenolu niż próbki modyfikowane nanocząstkami Cu,
 - d) najwyższą początkową szybkość degradacji fenolu ($1,67 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) obserwowano w przypadku próbki modyfikowanej stosunkowo niewielką ilością nanocząstek bimetalicznych AgCu (odpowiednio 0,05% mol dla Ag i 0,13% mol dla Cu),
 - e) nanocząstki metali osadzone na powierzchni nanorurek TiO_2 działają jako pułapka dla fotowzbudzonych elektronów obniżając szybkość rekombinacji i podnosząc aktywność fotokatalityczną
 - f) modyfikacja powierzchniowa nanocząstkami metali (AgCu oraz Bi) powoduje ponad dwukrotny wzrost wartości fotoprądu (pod wpływem promieniowania o spektrum zbliżonym do widma światła słonecznego) w porównaniu z czystymi nanorurkami,
 - g) nanorurki modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami metali są odporne na fotokorozję
- 4) Nanorurki TiO_2 domieszkowane azotem w jednym etapie z procesem syntezy wykazywały podwyższoną aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz Vis
 - a) wprowadzanie prekursora azotu do elektrolitu jest skuteczną metodą domieszkowania nanorurek,

- b) wśród próbek niedomieszkowanych, najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazują nanorurki o długości 2,2 μm , natomiast wśród próbek domieszkowanych nanorurki o długości 3,5 μm ,
- c) w przypadku próbek o jednakowej długości (ok. 3,5 μm) najwyższą aktywność wykazują nanorurki zawierające 0,34% azotu,
- d) czynnikami mającymi istotny wpływ na aktywności fotokatalityczną domieszkowanych nanorurek są: rozmiar krystalitów, zawartość grup –OH, zawartość tytanu w formie Ti^{3+} oraz obecność powierzchniowych substancji węglowych,
- e) aktywność fotokatalityczna pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego jest związana z obecnością azotu substytucyjnego i międzywęzłowego,
- f) za degradację fenolu pod wpływem światła widzialnego odpowiadają rodniki hydroksylowe oraz anionorodniki tlenowe.

Podsumowując, wyniki badań przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej stanowią uzupełnienie wiedzy na temat wpływu morfologii, struktury krystalicznej, domieszkowania oraz modyfikacji powierzchniowej nanorurek TiO_2 na ich aktywność fotokatalityczną i fotoelektrochemiczną pod wpływem promieniowania emitowanego z różnych źródeł. Otrzymane warstwy charakteryzowały się wysoką aktywnością fotoelektrochemiczną oraz fotokatalityczną, badaną w modelowych procesach degradacji związków organicznych w fazie wodnej i gazowej i mogą zostać z powodzeniem zastosowane w nanokrystalicznych ogniwach fotowoltaicznych oraz w urządzeniach do dezodoryzacji powietrza i uzdatniania wody, wykorzystujących energooszczędne źródła promieniowania.

LITERATURA

- [1] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>.
- [2] E. Selli, G.L. Chiarello, E. Quartarone, P. Mustarelli, I. Rossetti, L. Forni, A photocatalytic water splitting device for separate hydrogen and oxygen evolution, *Chem. Commun.* (2007) 5022. doi:10.1039/b711747g.
- [3] R. Dholam, N. Patel, M. Adami, a. Miotello, Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 6896–6903. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.08.061.
- [4] C.-H. Chiou, C.-Y. Wu, R.-S. Juang, Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 322–329. doi:10.1016/j.cej.2007.08.002.
- [5] R. Mu, Z. Xu, L. Li, Y. Shao, H. Wan, S. Zheng, On the photocatalytic properties of elongated TiO₂ nanoparticles for phenol degradation and Cr(VI) reduction., *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 495–502. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.057.
- [6] J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, Photocatalytic air purification: Comparative efficacy and pressure drop of a TiO₂-coated thin mesh and a honeycomb monolith at high air velocities using a 0.4m³ close-loop reactor, *Sep. Purif. Technol.* 67 (2009) 187–193. doi:10.1016/j.seppur.2009.03.017.
- [7] L. Yang, Z. Liu, J. Shi, Y. Zhang, H. Hu, W. Shanguan, Degradation of indoor gaseous formaldehyde by hybrid VUV and TiO₂/UV processes, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 204–211. doi:10.1016/j.seppur.2006.09.003.
- [8] Y. Li, W.-N. Wang, Z. Zhan, M.-H. Woo, C.-Y. Wu, P. Biswas, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 100 (2010) 386–392. doi:10.1016/j.apcatb.2010.08.015.
- [9] A.P. Werle, M.L. de Souza, K. Loh, R. Ando, V.M. John, The performance of a self-cleaning cool cementitious surface, *Energy Build.* 114 (2016) 200–205. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.06.025>.
- [10] M.G. Salvaggio, R. Passalacqua, S. Abate, S. Perathoner, G. Centi, M. Lanza, et al., Functional nano-textured titania-coatings with self-cleaning and antireflective properties for photovoltaic surfaces, *Sol. Energy*. 125 (2016) 227–242. doi:10.1016/j.solener.2015.12.012.
- [11] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96. doi:10.1021/cr00033a004.
- [12] H. Li, S. Yin, Y. Wang, T. Sato, Effect of phase structures of TiO₂-xNy on the photocatalytic activity of CaAl₂O₄:(Eu, Nd)-coupled TiO₂-xNy, *J. Catal.* 286 (2012) 273–278. doi:10.1016/j.jcat.2011.11.013.
- [13] R. Dholam, N. Patel, M. Adami, a. Miotello, Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 5337–5346. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.011.
- [14] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, T. Ohwaki, Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9824–9852. doi:10.1021/cr5000738.
- [15] E. Ramasamy, W.J. Lee, D.Y. Lee, J.S. Song, Portable, parallel grid dye-sensitized solar cell module prepared by screen printing, *J. Power Sources*. 165 (2007) 446–449. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.11.057.
- [16] D. Chatterjee, A. Mahata, Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light, *Appl. Catal. B Environ.* 33 (2001) 119–125. doi:10.1016/S0926-3373(01)00170-9.
- [17] A. Zielińska-Jurek, Z. Wei, I. Wysocka, P. Szweida, E. Kowalska, The effect of nanoparticles size on photocatalytic and antimicrobial properties of Ag-Pt/TiO₂ photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 317–325. doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.065.
- [18] H. Yu, X. Wang, H. Sun, M. Huo, Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO₂ nanotube film, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 753–758. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.08.103.

- [19] A. Nasonova, H.C. Pham, D.-J. Kim, K.-S. Kim, NO and SO₂ removal in non-thermal plasma reactor packed with glass beads-TiO₂ thin film coated by PCVD process, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 557–561. doi:10.1016/j.cej.2009.04.037.
- [20] C. Giolli, G. Rizzi, A. Scrivani, R. Ferpozzi, S. Troglia, M. Muniz Miranda, et al., Development and characterization of tio₂ coatings prepared by electric arc-physical vapour deposition system, *Metall. Ital.* 100 (2008) 27–36. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.043.
- [21] V. Kalousek, J. Tschirch, D. Bahnemann, J. Rathouský, Mesoporous layers of TiO₂ as highly efficient photocatalysts for the purification of air, *Superlattices Microstruct.* 44 (2008) 506–513. doi:10.1016/j.spmi.2007.12.004.
- [22] C.-Y. Wu, Y.-L. Lee, Y.-S. Lo, C.-J. Lin, C.-H. Wu, Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol–gel spin coating, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 737–744. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.053.
- [23] D. Fattakhova-rohl, A. Zaleska, T. Bein, Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials, (2014).
- [24] Z. Zhang, M.F. Hossain, T. Takahashi, Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 8528–8535. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.032.
- [25] G.G. Bessegato, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni, Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes, *Catal. Today.* 240 (2015) 100–106. doi:10.1016/j.cattod.2014.03.073.
- [26] L. Sun, J. Cai, Q. Wu, P. Huang, Y. Su, C. Lin, N-doped TiO₂ nanotube array photoelectrode for visible-light-induced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities, *Electrochim. Acta.* 108 (2013) 525–531. doi:10.1016/j.electacta.2013.06.149.
- [27] J. Xu, Y. Ao, M. Chen, D. Fu, Photoelectrochemical property and photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanotube arrays, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4397–4401. doi:10.1016/j.apsusc.2010.02.037.
- [28] X.S. Zhou, F. Peng, H.J. Wang, H. Yu, J.A. Yang, Preparation of B, N-codoped nanotube arrays and their enhanced visible light photoelectrochemical performances, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 121–124. doi:DOI 10.1016/j.elecom.2010.11.030.
- [29] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Fabrication, characterization and photoelectrochemical behavior of Fe–TiO₂ nanotubes composite photoanodes for solar water splitting, *J. Electroanal. Chem.* 751 (2015) 43–48. doi:10.1016/j.jelechem.2015.05.035.
- [30] R. Yuan, B. Zhou, D. Hua, C. Shi, Enhanced photocatalytic degradation of humic acids using Al and Fe co-doped TiO₂ nanotubes under UV/ozonation for drinking water purification, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 527–538. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.09.012.
- [31] H. Liu, G. Liu, Q. Zhou, Preparation and characterization of Zr doped TiO₂ nanotube arrays on the titanium sheet and their enhanced photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 3238–3242. doi:10.1016/j.jssc.2009.09.016.
- [32] Q. Wu, J. Ouyang, K. Xie, L. Sun, M. Wang, C. Lin, Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO₂ nanotube array photocatalysts., *J. Hazard. Mater.* 199-200 (2012) 410–7. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.031.
- [33] J. Lv, H. Gao, H. Wang, X. Lu, G. Xu, D. Wang, et al., Applied Surface Science Controlled deposition and enhanced visible light photocatalytic performance of Pt-modified TiO₂ nanotube arrays, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 225–231. doi:10.1016/j.apsusc.2015.05.139.
- [34] L. Long, J. Li, L. Wu, X. Li, Enhanced photocatalytic performance of platinized CdS/TiO₂ by optimizing calcination temperature of TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26 (2014) 107–111. doi:10.1016/j.mssp.2014.04.018.
- [35] H. Sun, B. Dong, G. Su, R. Gao, W. Liu, L. Song, et al., Modification of TiO₂ nanotubes by WO₃ species for improving their photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 343 (2015) 181–187. doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.148.
- [36] L.G. Devi, R. Kavitha, A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity, *Appl. Catal. B Environ.* 140-141 (2013) 559–587. doi:10.1016/j.apcatb.2013.04.035.
- [37] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous

- solutions at TiO₂ powder, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 303–304. doi:10.1021/ja00443a081.
- [38] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1 (2000) 1–21. doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
- [39] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater : A review on current status and developments, *DES.* 261 (2010) 3–18. doi:10.1016/j.desal.2010.04.062.
- [40] A. Fujishima, X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chim.* 9 (2006) 750–760. doi:10.1016/j.crci.2005.02.055.
- [41] J. Chen, L. Eberlein, C.H. Langford, Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite, *148* (2002) 183–189.
- [42] S. Rasalingam, H.S. Kibombo, C. Wu, R. Peng, J. Baltrusaitis, R.T. Koodali, *Applied Catalysis B : Environmental* Competitive role of structural properties of titania – silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol, "*Applied Catal. B, Environ.* 148-149 (2014) 394–405. doi:10.1016/j.apcatb.2013.11.025.
- [43] M. Moonsiri, P. Rangsunvigit, S. Chavadej, E. Gulari, Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products, *Chem. Eng. J.* 97 (2004) 241–248. doi:10.1016/j.cej.2003.05.003.
- [44] H. Wu, Z. Zhang, High photoelectrochemical water splitting performance on nitrogen doped double-wall TiO₂ nanotube array electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 13481–13487. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.014.
- [45] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178–190. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(91)90255-G.
- [46] A. Zielińska-Jurek, E. Kowalska, J.W. Sobczak, W. Lisowski, B. Ohtani, A. Zaleska, Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-titania photocatalysts activated by visible light, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 504–514. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.022.
- [47] E. Kowalska, K. Yoshiiri, Z. Wei, S. Zheng, E. Kastl, H. Remita, et al., Hybrid photocatalysts composed of titania modified with plasmonic nanoparticles and ruthenium complexes for decomposition of organic compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 178 (2015) 133–143. doi:10.1016/j.apcatb.2014.10.003.
- [48] A. Turki, C. Guillard, F. Dappozze, Z. Ksibi, G. Berhault, H. Kochkar, *Applied Catalysis B : Environmental* Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO₂ nanomaterials : Kinetic study , adsorption isotherms and formal mechanisms, "*Applied Catal. B, Environ.* 163 (2015) 404–414. doi:10.1016/j.apcatb.2014.08.010.
- [49] X. Wang, L. Sø, R. Su, S. Wendt, P. Hald, A. Mamakhel, et al., The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol, *J. Catal.* 310 (2014) 100–108. doi:10.1016/j.jcat.2013.04.022.
- [50] a. S. Besov, a. V. Vorontsov, V.N. Parmon, Fast adsorptive and photocatalytic purification of air from acetone and dimethyl methylphosphonate by TiO₂ aerosol, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 602–612. doi:10.1016/j.apcatb.2009.01.024.
- [51] C.H. Ao, S.C. Lee, C.L. Mak, L.Y. Chan, 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) 119–129. doi:10.1016/S0926-3373(02)00219-9.
- [52] N.R. Neti, G.R. Parmar, S. Bakardjieva, J. Subrt, Thick film titania on glass supports for vapour phase photocatalytic degradation of toluene, acetone, and ethanol, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 219–229. doi:10.1016/j.cej.2010.07.038.
- [53] F.L. Toma, G. Bertrand, S.O. Chwa, C. Meunier, D. Klein, C. Coddet, Comparative study on the photocatalytic decomposition of nitrogen oxides using TiO₂ coatings prepared by conventional plasma spraying and suspension plasma spraying, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 5855–5862. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.148.
- [54] F. Shiraishi, T. Ishimatsu, Toluene removal from indoor air using a miniaturized photocatalytic air purifier including a preceding adsorption/desorption unit, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 2466–2472. doi:10.1016/j.ces.2009.02.024.
- [55] M. Hočevar, U.O. Krašovec, M. Bokalič, M. Topič, W. Veurman, H. Brandt, et al., Sol-gel

- based TiO₂ paste applied in screen-printed dye-sensitized solar cells and modules, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1464–1469. doi:10.1016/j.jiec.2012.12.046.
- [56] M.K.H. Leung, S.M. Tang, R.C.W. Lam, D.Y.C. Leung, W.C. Yam, S.P. Ng, et al., Parallel-plate solar photocatalytic reactor for air purification: Semi-empirical correlation, modeling, and optimization, *Sol. Energy*. 80 (2006) 949–955. doi:10.1016/j.solener.2005.08.004.
- [57] V. Keller, N. Keller, M.J. Ledoux, M.-C. Lett, Biological agent inactivation in a flowing air stream by photocatalysis, *Chem Commun.* (2005) 2918–2920. doi:10.1039/b503638k.
- [58] M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, et al., Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and O₂-reducing cathode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 336–340. doi:10.1016/j.elecom.2005.12.004.
- [59] M. Vezzoli, W.N. Martens, J.M. Bell, *Applied Catalysis A: General Investigation of phenol degradation: True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst*, *Applied Catal. A, Gen.* 404 (2011) 155–163. doi:10.1016/j.apcata.2011.07.025.
- [60] H.M. Yates, M.G. Nolan, D.W. Sheel, M.E. Pemble, The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO₂ films grown on glass by chemical vapour deposition, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 179 (2006) 213–223. doi:10.1016/j.jphotochem.2005.08.018.
- [61] T. Yoshida, S. Niimi, M. Yamamoto, T. Nomoto, S. Yagi, Effective nitrogen doping into TiO₂ (N-TiO₂) for visible light response photocatalysis., *J. Colloid Interface Sci.* 447 (2015) 278–81. doi:10.1016/j.jcis.2014.12.097.
- [62] K. Fan, M. Liu, T. Peng, L. Ma, K. Dai, Effects of paste components on the properties of screen-printed porous TiO₂ film for dye-sensitized solar cells, *Renew. Energy*. 35 (2010) 555–561. doi:10.1016/j.renene.2009.07.010.
- [63] D.S. Tsoukleris, A.I. Kontos, P. Aloupogiannis, P. Falaras, Photocatalytic properties of screen-printed titania, *Catal. Today*. 124 (2007) 110–117. doi:10.1016/j.cattod.2007.03.029.
- [64] M. Raimondo, G. Guarini, C. Zanelli, F. Marani, L. Fossa, M. Dondi, Printing nano TiO₂ on large-sized building materials: Technologies, surface modifications and functional behaviour, *Ceram. Int.* 38 (2012) 4685–4693. doi:10.1016/j.ceramint.2012.02.051.
- [65] M. Hosseini Zori, A. Soleimani-Gorgani, Ink-jet printing of micro-emulsion TiO₂ nanoparticles ink on the surface of glass, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4271–4277. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.005.
- [66] H. Liang, X. Li, Effects of structure of anodic TiO₂ nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution., *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1415–22. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.033.
- [67] A.G. Kontos, A. Katsanaki, T. Maggos, V. Likodimos, A. Ghicov, D. Kim, et al., Photocatalytic degradation of gas pollutants on self-assembled titania nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 490 (2010) 58–62. doi:10.1016/j.cplett.2010.03.009.
- [68] Y. Sun, G. Wang, K. Yan, TiO₂ nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 15502–15508. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.112.
- [69] Y. Jiang, B. Zheng, J. Du, G. Liu, Y. Guo, D. Xiao, Electrophoresis deposition of Ag nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays electrode for hydrogen peroxide sensing, *Talanta*. 112 (2013) 129–135. doi:10.1016/j.talanta.2013.03.015.
- [70] Z. Liu, B. Pesic, K.S. Raja, R.R. Rangaraju, M. Misra, Hydrogen generation under sunlight by self ordered TiO₂ nanotube arrays, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 3250–3257. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.02.044.
- [71] W. Zhu, X. Liu, H. Liu, D. Tong, J. Yang, J. Peng, An efficient approach to control the morphology and the adhesion properties of anodized TiO₂ nanotube arrays for improved photoconversion efficiency, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 2618–2626. doi:10.1016/j.electacta.2010.11.012.
- [72] L. Sun, J. Li, C. Wang, S. Li, Y. Lai, H. Chen, et al., Ultrasound aided photochemical synthesis of Ag loaded TiO₂ nanotube arrays to enhance photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1045–1050. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.115.
- [73] M.A. V. Zwilling E. Darque-Ceretti, Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in

- chromic\media. An electrochemical approach, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 921–929.
- [74] D. Gong, C. a. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, et al., Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331–3334. doi:10.1557/JMR.2001.0457.
- [75] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, et al., TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 3–18. doi:10.1016/j.cossms.2007.08.004.
- [76] B. Munirathinam, H. Pydimukkala, N. Ramaswamy, L. Neelakantan, Influence of crystallite size and surface morphology on electrochemical properties of annealed TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 1245–1253. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.017.
- [77] C.A. Grimes, G.K. Mor, TiO₂ Nanotube Arrays. *Synthesis, Properties and Applications*, Springer Sci. (2009).
- [78] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. a. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2011–2075. doi:10.1016/j.solmat.2006.04.007.
- [79] F.R. Cummings, L.J. Le Roux, M.K. Mathe, D. Knoesen, Structure induced optical properties of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 234–242. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.06.024.
- [80] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1321–1325. doi:10.1016/j.elecom.2006.05.030.
- [81] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 254–266. doi:10.1016/j.jelechem.2008.01.005.
- [82] D. Regonini, A. Satka, A. Jaroenworarluck, D.W.E. Allsopp, C.R. Bowen, R. Stevens, Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes, *Electrochim. Acta.* 74 (2012) 244–253. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.076.
- [83] J.C.H. Koh, Z.A. Ahmad, A.A. Mohamad, Self-aligned TiO₂ nanotube arrays produced by air-cathode as electrode, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 8707–8715. doi:10.1016/j.jallcom.2011.06.027.
- [84] P.M. Perillo, D.F. Rodríguez, The gas sensing properties at room temperature of TiO₂ nanotubes by anodization, *Sensors Actuators B Chem.* 171-172 (2012) 639–643. doi:10.1016/j.snb.2012.05.047.
- [85] H.J. Oh, I.K. Kim, K.W. Jang, J.H. Lee, S. Lee, C.S. Chi, Influence of electrolyte and anodic potentials on morphology of titania nanotubes, *Met. Mater. Int.* 18 (2012) 673–677. doi:10.1007/s12540-012-4027-6.
- [86] Y. Ye, Y. Liu, T. Guo, Effect of H₂O content in electrolyte on synthesis and field emission property of anodized TiO₂ nanotubes, *Surf. Coatings Technol.* 245 (2014) 28–33. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.027.
- [87] D. Kowalski, J. Mallet, J. Michel, M. Molinari, Low electric field strength self-organization of anodic TiO₂ nanotubes in diethylene glycol electrolyte, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 6655–6661. doi:10.1039/C4TA06714B.
- [88] H. Yin, H. Liu, W.Z. Shen, The large diameter and fast growth of self-organized TiO₂ nanotube arrays achieved via electrochemical anodization., *Nanotechnology.* 21 (2010) 035601. doi:10.1088/0957-4484/21/3/035601.
- [89] Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, M. Jin, D. a. Tryk, T. Murakami, et al., Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays with Controllable Length for Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 253–259. doi:10.1021/jp0772732.
- [90] S. Yoriya, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, Fabrication of Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays Using Dimethyl Sulfoxide Electrolytes, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 13770–13776. doi:10.1021/jp074655z.
- [91] H.E. Prakasham, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 7235–7241. doi:10.1021/jp070273h.
- [92] H. Omidvar, S. Goodarzi, A. Seif, A.R. Azadmehr, Influence of anodization parameters on the

- morphology of TiO₂ nanotube arrays, *Superlattices Microstruct.* 50 (2011) 26–39. doi:10.1016/j.spmi.2011.04.006.
- [93] R.G. Freitas, M. a. Santanna, E.C. Pereira, Dependence of TiO₂ nanotube microstructural and electronic properties on water splitting, *J. Power Sources.* 251 (2014) 178–186. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.067.
- [94] N.K. Allam, C. a. Grimes, Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 1468–1475. doi:10.1016/j.solmat.2008.06.007.
- [95] H. Xu, Q. Zhang, C. Zheng, W. Yan, W. Chu, Application of ultrasonic wave to clean the surface of the TiO₂ nanotubes prepared by the electrochemical anodization, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8478–8480. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.135.
- [96] C. Ruan, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C. a Grimes, Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte., *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 15754–15759. doi:10.1021/jp052736u.
- [97] S. Palmas, A. Da Pozzo, M. Mascia, A. Vacca, A. Ardu, R. Matarrese, et al., Effect of the preparation conditions on the performance of TiO₂ nanotube arrays obtained by electrochemical oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 8894–8901. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.105.
- [98] T.T. Isimjan, S. Rohani, A.K. Ray, Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO₂ nanotubes fabricated by using Ti as cathode, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 103–108. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.167.
- [99] a. G. Kontos, a. Katsanaki, V. Likodimos, T. Maggos, D. Kim, C. Vasilakos, et al., Continuous flow photocatalytic oxidation of nitrogen oxides over anodized nanotubular titania films, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 151–157. doi:10.1016/j.cej.2011.10.072.
- [100] Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde by Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 8547–8551. doi:doi: 10.1021/es8016842.
- [101] H.-F. Zhuang, C.-J. Lin, Y.-K. Lai, L. Sun, J. Li, Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity., *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4735–40. doi:10.1021/es0702723.
- [102] E. Şennik, Z. Çolak, N. Kiliç, Z.Z. Öztürk, Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 4420–4427. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.100.
- [103] C. Liu, Y. Wang, M. Wang, W. Huang, P.K. Chu, Electrochemical stability of TiO₂ nanotubes with different diameters in artificial saliva, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 63–67. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.06.038.
- [104] D. Kowalski, P. Schmuki, Polypyrrole self-organized nanopore arrays formed by controlled electropolymerization in TiO₂ nanotube template., *Chem. Commun. (Camb).* 46 (2010) 8585–8587. doi:10.1039/c0cc03184d.
- [105] L.G. Devi, R. Kavitha, A review on plasmonic metal-TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 601–622. doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.016.
- [106] E. Kowalska, Z. Wei, B. Karabiyik, A. Herissan, M. Janczarek, M. Endo, et al., Silver-modified titania with enhanced photocatalytic and antimicrobial properties under UV and visible light irradiation, *Catal. Today.* 252 (2015) 136–142. doi:10.1016/j.cattod.2014.10.038.
- [107] A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak, E. Grabowska, Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties, *Adv. Colloid Interface Sci.* In Press (2015). doi:10.1016/j.cis.2015.12.008.
- [108] L. Wen, B. Liu, C. Liu, X. Zhao, Preparation, characterization and photocatalytic property of Ag-loaded TiO₂ powders using photodeposition method, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 24 (2009) 258–263. doi:10.1007/s11595-009-2258-2.
- [109] J.C. Durán-Álvarez, E. Avella, R.M. Ramírez-Zamora, R. Zanella, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight, *Catal. Today.* (2015).

doi:10.1016/j.cattod.2015.07.033.

- [110] E. Kowalska, K. Yoshiiri, Z. Wei, S. Zheng, E. Kastl, H. Remita, et al., Hybrid photocatalysts composed of titania modified with plasmonic nanoparticles and ruthenium complexes for decomposition of organic compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 178 (2015) 133–143. doi:10.1016/j.apcatb.2014.10.003.
- [111] H.G. Baldoví, Ş. Neaţu, A. Khan, A.M. Asiri, S.A. Kosa, H. Garcia, Understanding the Origin of the Photocatalytic CO₂ Reduction by Au- and Cu-Loaded TiO₂: A Microsecond Transient Absorption Spectroscopy Study, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 6819–6827. doi:10.1021/jp5106136.
- [112] Z. Hai, N. El Kolli, D.B. Uribe, P. Beaunier, M. José-Yacaman, J. Vigneron, et al., Modification of TiO₂ by bimetallic Au–Cu nanoparticles for wastewater treatment, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 10829. doi:10.1039/c3ta11684k.
- [113] Z. Hai, N. El Kolli, J. Chen, H. Remita, Radiolytic synthesis of Au–Cu bimetallic nanoparticles supported on TiO₂: application in photocatalysis, *New J. Chem.* 38 (2014) 5279–5286. doi:10.1039/C4NJ00883A.
- [114] N. Shahzad, F. Chen, L. He, W. Li, H. Wang, Silver–copper nanoalloys-an efficient sensitizer for metal-cluster-sensitized solar cells delivering stable current and high open circuit voltage, *J. Power Sources.* 294 (2015) 609–619. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.06.124.
- [115] M.A. Behnajady, H. Eskandarloo, Silver and copper co-impregnated onto TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1207–1213. doi:10.1016/j.cej.2013.04.110.
- [116] O. Rosseler, C. Ulhaq-Bouillet, A. Bonnefont, S. Pronkin, E. Savinova, A. Louvet, et al., Structural and electronic effects in bimetallic PdPt nanoparticles on TiO₂ for improved photocatalytic oxidation of CO in the presence of humidity, *Appl. Catal. B Environ.* 166-167 (2015) 381–392. doi:10.1016/j.apcatb.2014.12.001.
- [117] O. Tahiri Alaoui, A. Herissan, C. Le Quoc, M.E.M. Zekri, S. Sorgues, H. Remita, et al., Elaboration, charge-carrier lifetimes and activity of Pd-TiO₂ photocatalysts obtained by gamma radiolysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 242 (2012) 34–43. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.05.030.
- [118] N.A. Kouamé, O.T. Alaoui, A. Herissan, E. Larios, M. José-Yacaman, A. Etcheberry, et al., Visible light-induced photocatalytic activity of modified titanium(IV) oxide with zero-valent bismuth clusters, *New J. Chem.* 39 (2015) 2316–2322. doi:10.1039/C4NJ01979B.
- [119] M.G. Mendez Medrano, E.K. Kowalska, A. Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, D. Bahena Uribe, et al., Surface Modification of TiO₂ with Ag Nanoparticles and CuO Nanoclusters for Application in Photocatalysis, *J. Phys. Chem. C.* 2 (2016) acs.jpcc.5b10703. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10703.
- [120] A.L. Luna, E. Novoseltceva, E. Louarn, P. Beaunier, E. Kowalska, B. Ohtani, et al., Synergetic Effect of Ni and Au Nanoparticles Synthesized on Titania Particles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production, *Appl. Catal. B Environ.* (2016). doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.008.
- [121] A. Pearson, H. Zheng, K. Kalantar-Zadeh, S.K. Bhargava, V. Bansal, Decoration of TiO₂ nanotubes with metal nanoparticles using polyoxometalate as a UV-switchable reducing agent for enhanced visible and solar light photocatalysis., *Langmuir.* 28 (2012) 14470–5. doi:10.1021/la3033989.
- [122] S.K. Mohapatra, N. Kondamudi, S. Banerjee, M. Misra, Functionalization of self-organized TiO₂ nanotubes with Pd nanoparticles for photocatalytic decomposition of dyes under solar light illumination, *Langmuir.* 24 (2008) 11276–11281. doi:10.1021/la801253f.
- [123] M.G. Hosseini, M.M. Momeni, Platinum nanoparticle-decorated TiO₂ nanotube arrays as new highly active and non-poisoning catalyst for photo-electrochemical oxidation of galactose, *Appl. Catal. A Gen.* 427-428 (2012) 35–42. doi:10.1016/j.apcata.2012.03.027.
- [124] M. Tian, G. Wu, A. Chen, Unique electrochemical catalytic behavior of Pt nanoparticles deposited on TiO₂ Nanotubes, *ACS Catal.* 2 (2012) 425–432. doi:10.1021/cs200691a.
- [125] J. Hu, G. Xu, J. Wang, J. Lv, X. Zhang, Z. Zheng, et al., TiO₂ Nanotube Arrays Modified with Bi Nanoparticles for Enhancing Photoelectrochemical Oxidation of Organics, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H529–H538. doi:10.1149/2.0801409jes.
- [126] Q. Wang, J. Qiao, X. Xu, S. Gao, Controlled synthesis of Cu nanoparticles on TiO₂ nanotube

- array photoelectrodes and their photoelectrochemical properties, *Mater. Lett.* 131 (2014) 135–137. doi:10.1016/j.matlet.2014.05.086.
- [127] S. Zhang, B. Peng, S. Yang, H. Wang, H. Yu, Y. Fang, et al., Non-noble metal copper nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays with plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 303–310. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.122.
- [128] Z. Hua, Z. Dai, X. Bai, Z. Ye, P. Wang, H. Gu, et al., Copper nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity for diclofenac degradation, *Chem. Eng. J.* 283 (2015) 514–523. doi:10.1016/j.cej.2015.07.072.
- [129] F. Wu, X. Hu, J. Fan, E. Liu, T. Sun, L. Kang, et al., Photocatalytic Activity of Ag/TiO₂ Nanotube Arrays Enhanced by Surface Plasmon Resonance and Application in Hydrogen Evolution by Water Splitting, *Plasmonics.* 8 (2013) 501–508. doi:10.1007/s11468-012-9418-5.
- [130] J. Ma, M. Yang, Y. Sun, C. Li, Q. Li, F. Gao, et al., Fabrication of Ag/TiO₂ nanotube array with enhanced photo-catalytic degradation of aqueous organic pollutant, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 58 (2014) 24–29. doi:10.1016/j.physe.2013.11.006.
- [131] Y. Wang, Z. Li, Y. Tian, W. Zhao, X. Liu, J. Yang, Facile method for fabricating silver-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical property, *Mater. Lett.* 122 (2014) 248–251. doi:10.1016/j.matlet.2014.02.053.
- [132] K. Xie, L. Sun, C. Wang, Y. Lai, M. Wang, H. Chen, et al., Photoelectrocatalytic properties of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays prepared by pulse current deposition, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7211–7218. doi:10.1016/j.electacta.2010.07.030.
- [133] S. Zhang, F. Peng, H. Wang, H. Yu, S. Zhang, J. Yang, et al., Electrodeposition preparation of Ag loaded N-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance, *Catal. Commun.* 12 (2011) 689–693. doi:10.1016/j.catcom.2011.01.001.
- [134] X. Luan, Y. Wang, Preparation and photocatalytic activity of Ag/bamboo-type TiO₂ nanotube composite electrodes for methylene blue degradation, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 25 (2013) 43–51. doi:10.1016/j.mssp.2013.10.023.
- [135] I. Paramasivam, J.M. Macak, P. Schmuki, Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 71–75. doi:10.1016/j.elecom.2007.11.001.
- [136] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides., *Science (80-.).* 293 (2001) 2000–2002. doi:10.1126/science.1061051.
- [137] C.W. Dunnill, I.P. Parkin, Nitrogen-doped TiO₂ thin films: photocatalytic applications for healthcare environments., *Dalton Trans.* 40 (2011) 1635–1640. doi:10.1039/c0dt00494d.
- [138] D. Nassoko, Y.F. Li, H. Wang, J.L. Li, Y.Z. Li, Y. Yu, Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles by using EDTA as nitrogen source and soft template: Simple preparation, mesoporous structure, and photocatalytic activity under visible light, *J. Alloys Compd.* 540 (2012) 228–235. doi:10.1016/j.jallcom.2012.06.085.
- [139] X. Li, P. Liu, Y. Mao, M. Xing, J. Zhang, Preparation of homogeneous nitrogen-doped mesoporous TiO₂ spheres with enhanced visible-light photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 164 (2015) 352–359. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.053.
- [140] Y. Dong, Y. Wang, T. Cai, L. Kou, G. Yang, Z. Yan, Preparation and nitrogen-doping of three-dimensionally ordered macroporous TiO₂ with enhanced photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11213–11219. doi:10.1016/j.ceramint.2014.03.161.
- [141] S. Hu, F. Li, Z. Fan, The influence of preparation method, nitrogen source, and post-treatment on the photocatalytic activity and stability of N-doped TiO₂ nanopowder, *J. Hazard. Mater.* 196 (2011) 248–254. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.021.
- [142] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 6976–6982. doi:10.1021/jp0685030.
- [143] Y. Huang, W. Ho, Z. Ai, X. Song, L. Zhang, S. Lee, Aerosol-assisted flow synthesis of B-doped, Ni-doped and B–Ni-codoped TiO₂ solid and hollow microspheres for photocatalytic removal of NO, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 398–405. doi:10.1016/j.apcatb.2008.12.020.
- [144] Y. Wang, Y. Huang, W. Ho, L. Zhang, Z. Zou, S. Lee, Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under

- simulated solar light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 77–87. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.071.
- [145] X. Zhang, Y. Sun, X. Cui, Z. Jiang, Carbon-incorporated TiO₂ microspheres: Facile flame assisted hydrolysis of tetrabutyl orthotitanate and photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 1356–1365. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.133.
- [146] R. Quesada-Cabrera, C. Sotelo-Vazquez, J.A. Darr, I.P. Parkin, Critical influence of surface nitrogen species on the activity of N-doped TiO₂ thin-films during photodegradation of stearic acid under UV light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 160-161 (2014) 582–588. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.010.
- [147] K. Siuzdak, M. Szkoda, A. Lisowska-Oleksiak, K. Grochowska, J. Karczewski, J. Ryl, Thin layer of ordered boron-doped TiO₂ nanotubes fabricated in a novel type of electrolyte and characterized by remarkably improved photoactivity, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 942–950. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.130.
- [148] N. Lu, H. Zhao, J. Li, X. Quan, S. Chen, Characterization of boron-doped TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 668–673. doi:10.1016/j.seppur.2008.03.021.
- [149] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Z. Ghonchehi, Visible light activity of sulfur-doped TiO₂ nanostructure photoelectrodes prepared by single-step electrochemical anodizing process, *J. Solid State Electrochem.* (2015) 1359–1366. doi:10.1007/s10008-015-2758-2.
- [150] Y. Su, Y. Xiao, X. Fu, Y. Deng, F. Zhang, Photocatalytic properties and electronic structures of iodine-doped TiO₂ nanotubes, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 2169–2173. doi:10.1016/j.materresbull.2009.08.017.
- [151] H. Chen, K.F. Chen, S.W. Lai, Z. Dang, Y.P. Peng, Photoelectrochemical oxidation of azo dye and generation of hydrogen via C - N co-doped TiO₂ nanotube arrays, Elsevier B.V., 2015. doi:10.1016/j.seppur.2015.03.026.
- [152] G. Yan, M. Zhang, J. Hou, J. Yang, Photoelectrochemical and photocatalytic properties of N+S co-doped TiO₂ nanotube array films under visible light irradiation, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 553–557. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.04.063.
- [153] Y.-K. Lai, J.-Y. Huang, H.-F. Zhang, V.-P. Subramaniam, Y.-X. Tang, D.-G. Gong, et al., Nitrogen-doped TiO₂ nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 855–863. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.08.121.
- [154] B. Yuan, Y. Wang, H. Bian, T. Shen, Y. Wu, Z. Chen, Nitrogen doped TiO₂ nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 523–529. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.021.
- [155] X. Hou, F. Liu, K. Yao, H. Ma, J. Deng, D. Li, et al., Photoelectrical properties of nitrogen doped TiO₂ nanotubes by anodic oxidation of N⁺ implanted Ti foils, *Mater. Lett.* 124 (2014) 101–104. doi:10.1016/j.matlet.2014.03.050.
- [156] X. Liu, Z. Liu, J. Zheng, X. Yan, D. Li, S. Chen, et al., Characteristics of N-doped TiO₂ nanotube arrays by N₂-plasma for visible light-driven photocatalysis, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9970–9976. doi:10.1016/j.jallcom.2011.08.003.
- [157] R.P. Antony, T. Mathews, P.K. Ajikumar, D.N. Krishna, S. Dash, a. K. Tyagi, Electrochemically synthesized visible light absorbing vertically aligned N-doped TiO₂ nanotube array films, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 4491–4497. doi:10.1016/j.materresbull.2012.09.061.
- [158] A. Ghicov, J.M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, et al., Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes, *Nano Lett.* 6 (2006) 1080–1082. doi:10.1021/nl0600979.
- [159] Y. Zhang, Q.-B. Ma, L. Gao, E.J.M. Hensen, Preparation and photoelectrochemical properties of nitrogen doped nanotubular TiO₂ arrays, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 174–180. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.096.
- [160] E. Kowalska, H. Remita, C. Colbeau-Justin, J. Hupka, J. Belloni, Modification of titanium dioxide with platinum ions and clusters: Application in photocatalysis, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 1124–1131. doi:10.1021/jp077466p.
- [161] E. Grabowska, a. Zaleska, S. Sorgues, M. Kunst, a. Etcheberry, C. Colbeau-Justin, et al., Modification of titanium(IV) dioxide with small silver nanoparticles: Application in

- photocatalysis, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 1955–1962. doi:10.1021/jp3112183.
- [162] H. Wang, X. Sun, Y. Ye, S. Qiu, Radiation induced synthesis of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes, *J. Power Sources*. 161 (2006) 839–842. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.06.039.
- [163] J.V. Rojas, C.H. Castano, Production of palladium nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes by gamma irradiation, *Radiat. Phys. Chem.* 81 (2012) 16–21. doi:10.1016/j.radphyschem.2011.08.010.
- [164] J.V. Rojas, M. Toro-Gonzalez, M.C. Molina-Higgins, C.E. Castano, Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. B*. 205 (2016) 28–35. doi:10.1016/j.mseb.2015.12.005.
- [165] N. Mackiewicz, G. Surendran, H. Remita, B. Keita, G. Zhang, L. Nadjo, et al., Supramolecular self-assembly of amphiphiles on carbon nanotubes: A versatile strategy for the construction of CNT/metal nanohybrids, application to electrocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8110–8111. doi:10.1021/ja8026373.
- [166] B. Ohtani, Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 11 (2010) 157–178. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001.
- [167] C. Lin, S. Chen, L. Cao, Anodic formation of aligned and bamboo-type TiO₂ nanotubes at constant low voltages, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 154–159. doi:dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2012.05.009.
- [168] Y. Kado, R. Hahn, P. Schmuki, Surface modification of TiO₂ nanotubes by low temperature thermal treatment in C₂H₂ atmosphere, *J. Electroanal. Chem.* 662 (2011) 25–29. doi:10.1016/j.jelechem.2011.02.026.
- [169] A. Haring, A. Morris, M. Hu, Controlling morphological parameters of anodized titania nanotubes for optimized solar energy applications, *Materials (Basel)*. 5 (2012) 1890–1909. doi:10.3390/ma5101890.
- [170] P. Yan, H. Jiang, S. Zang, J. Li, Q. Wang, Q. Wang, Sol-solvothermal preparation and characterization of (Yb, N)-codoped anatase-TiO₂ nano-photocatalyst with high visible light activity, *Mater. Chem. Phys.* 139 (2013) 1014–1022. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.03.004.
- [171] G. Dai, S. Liu, Y. Liang, T. Luo, Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p-n junction Co₃O₄/TiO₂ nanotube arrays, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 157–161. doi:10.1016/j.apsusc.2012.09.160.
- [172] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts, *J. Phys. Chem. B*. 102 (1998) 10871–10878. doi:10.1021/jp982948+.
- [173] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts, *Small*. 3 (2007) 300–304. doi:10.1002/sml.200600426.
- [174] J. Belloni, H. Remita, Metal clusters and nanomaterials, in: M. Spothem-Maurizot, M. Mostafavi, T. Douki, J. Belloni (Eds.), *Radiat. Chem. From Basics to Appl. Mater. Life Sci.*, 1st ed., EDP Sciences, 2008: pp. 97–116.
- [175] M.M. Momeni, Applied Surface Science Fabrication of copper decorated tungsten oxide – titanium oxide nanotubes by photochemical deposition technique and their photocatalytic application under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 160–166. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.015.
- [176] X. Chong, B. Zhao, R. Li, W. Ruan, X. Yang, Photocatalytic degradation of rhodamine 6G on Ag modified TiO₂ nanotubes: Surface-enhanced Raman scattering study on catalytic kinetics and substrate recyclability, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 481 (2015) 7–12. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.04.021.
- [177] J. Reszczyńska, T. Grzyb, Z. Wei, M. Klein, E. Kowalska, B. Ohtani, et al., Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 825–837. doi:10.1016/j.apcatb.2015.09.001.
- [178] J. Reszczyńska, T. Grzyb, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Gazda, B. Ohtani, et al., Lanthanide co-doped TiO₂: The effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 333–345. doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.199.
- [179] F. Lequien, J. Creuze, F. Berthier, B. Legrand, Dynamical equilibrium in nanoalloys, *Faraday*

- Discuss. 138 (2008) 105–117; discussion 119–135, 433–434. doi:10.1039/b705281b.
- [180] F. Lequien, J. Creuze, F. Berthier, I. Braems, B. Legrand, Superficial segregation, wetting, and dynamical equilibrium in bimetallic clusters: A Monte Carlo study, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 78 (2008) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.78.075414.
- [181] G. Guisbiers, R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, J.J. Velázquez-Salazar, R. Mendoza-Perez, J.A. Robledo-Torres, et al., Electrum, the Gold–Silver Alloy, from the Bulk Scale to the Nanoscale: Synthesis, Properties, and Segregation Rules, *ACS Nano*. 10 (2016) 188–198. doi:10.1021/acsnano.5b05755.
- [182] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chem. Rev.* 108 (2008) 845–910. doi:10.1021/cr040090g.
- [183] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J. Marignier, and M.-O. Delcourt, Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids, *New J. Chem.* 22 (1998) 1239–1255. doi:10.1039/a801445k.
- [184] S. Sreekantan, S.M. Zaki, C.W. Lai, T.W. Tzu, Copper-incorporated titania nanotubes for effective lead ion removal, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26 (2014) 620–631. doi:10.1016/j.mssp.2014.05.034.
- [185] Y. Zhang, R. Selvaraj, M. Sillanpää, Y. Kim, C. Tai, The influence of operating parameters on heterogeneous photocatalytic mineralization of phenol over BiPO₄, *Chem. Eng. J.* 245 (2014) 117–123. doi:10.1016/j.cej.2014.02.028.
- [186] P. Wongwisate, S. Chavadej, E. Gulari, T. Sreethawong, P. Rangsunvigit, Effects of monometallic and bimetallic Au-Ag supported on sol-gel TiO₂ on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its intermediates, *Desalination*. 272 (2011) 154–163. doi:10.1016/j.desal.2011.01.016.
- [187] A. Sobczyński, Ł. Duczmal, W. Zmudziński, Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism, *J. Mol. Catal. A Chem.* 213 (2004) 225–230. doi:10.1016/j.molcata.2003.12.006.
- [188] H. Ye, S. Lu, Applied Surface Science Photocatalytic selective oxidation of phenol in suspensions of titanium dioxide with exposed { 0 0 1 } facets, *Appl. Surf. Sci.* 277 (2013) 94–99. doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.008.
- [189] Z. Guo, R. Ma, G. Li, Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater, *Chem. Eng. J.* 119 (2006) 55–59. doi:10.1016/j.cej.2006.01.017.
- [190] F.J. Knorr, C.C. Mercado, J.L. Mchale, Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO: Influence of Contacting Solvent and Interphasial Electron Transfer Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO₂: Influence of Contacting Solvent, (2008) 12786–12794. doi:10.1021/jp8039934.
- [191] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, et al., Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 1773–1787. doi:10.1016/j.solmat.2005.11.007.
- [192] J. Reszczyńska, T. Grzyb, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Gazda, B. Ohtani, et al., Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 40–49. doi:10.1016/j.apcatb.2014.07.010.
- [193] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films.* 379 (2000) 7–14. doi:10.1016/S0040-6090(00)01542-X.
- [194] G. Liu, F. Li, D.-W. Wang, D.-M. Tang, C. Liu, X. Ma, et al., Electron field emission of a nitrogen-doped TiO(2) nanotube array., *Nanotechnology.* 19 (2008) 025606. doi:10.1088/0957-4484/19/02/025606.
- [195] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 153–161. doi:10.1016/j.carbon.2004.08.033.
- [196] Y. Chen, S. Zhang, Y. Yu, H. Wu, S. Wang, B. Zhu, et al., Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂ Nanotubes, *J. Dispers. Sci. Technol.* 29 (2008) 245–249. doi:10.1080/01932690701707456.
- [197] M. Sathish, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, C.S. Gopinath, Synthesis, characterization,

- electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6349–6353. doi:10.1021/cm052047v.
- [198] X. Chen, C. Burda, Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 15446–15449. doi:10.1021/jp054495w.
- [199] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1, Natl. Inst. Stand. Technol. Gaithersbg. (2012). <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [200] X. Xin, T. Xu, J. Yin, L. Wang, C. Wang, Management on the location and concentration of Ti³⁺ in anatase TiO₂ for defects-induced visible-light photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 176–177 (2015) 354–362. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.016>.
- [201] N. Zhang, Y. Zhang, M.Q. Yang, Z.R. Tang, Y.J. Xu, A critical and benchmark comparison on graphene-, carbon nanotube-, and fullerene-semiconductor nanocomposites as visible light photocatalysts for selective oxidation, *J. Catal.* 299 (2013) 210–221. doi:10.1016/j.jcat.2012.11.021.
- [202] T.B. Li, G. Chen, C. Zhou, Z.Y. Shen, R.C. Jin, J.X. Sun, New photocatalyst BiOCl/BiOI composites with highly enhanced visible light photocatalytic performances., *Dalton Trans.* 40 (2011) 6751–6758. doi:10.1039/c1dt10471c.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Mechanizm wzbudzenia TiO_2 pod wpływem promieniowania UV [39].....	11
Rysunek 2. Zdjęcia FE-SEM nanorurek TiO_2 otrzymanych przez Gonga i in. [74]	16
Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie różnicy pomiędzy warstwami TiO_2 otrzymanymi podczas anodowego utleniania tytanu w elektrolitach niezawierających (a) i zawierających (b) jony fluorkowe [75].....	17
Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie trzech pierwszych etapów procesu anodowego utleniania tytanu w elektrolicie zawierającym jony fluorkowe [75].....	18
Rysunek 5. Wykres przedstawiający zmiany gęstości prądu podczas anodowego utleniania tytanu, odpowiadające poszczególnym etapom procesu (skład elektrolitu: glikol etylenowy, NH_4F – 0,3% wag., H_2O – 2% wag.) [79]	19
Rysunek 6. Mechanizm formowania przestrzeni pomiędzy nanorurkami [78].....	19
Rysunek 7. Wzrost nanorurek w sytuacji zrównania szybkości roztwarzania (v_1) i tworzenia (v_2) warstwy barierowej TiO_2 [75]	20
Rysunek 8. Wpływ napięcia anodowania na grubość warstwy barierowej TiO_2 (skład elektrolitu: NH_4F 0,27 M, glicerol, woda 50% obj.) [81]	24
Rysunek 9. Wpływ zawartości wody (1-12%) na wymiary nanorurek otrzymanych w elektrolicie (świeżo przygotowanym oraz użytym powtórnie) złożonym z glikolu etylenowego oraz NH_4F (0,3% wag.). Czas anodyzacji: 17 h, napięcie: 58 V [71]	25
Rysunek 10. Wpływ zawartości wody (2-14%) na morfologię nanorurek otrzymanych w elektrolicie złożonym z glikolu dietylenowego oraz HF (2% wag.). Czas anodyzacji 16 h, napięcie 60 V [87]	26
Rysunek 11. Zależność pomiędzy średnicą nanorurek a zawartością wody w elektrolicie (1-100% oraz napięciem anodyzacji (10-150 V). Elektrolit na bazie glikolu etylenowego oraz NH_4F (0,09 M), czas anodyzacji 1 h [88].....	26
Rysunek 12. Wpływ zawartości wody (0-16,7%) na morfologię powierzchni nanorurek anodowanych w elektrolicie złożonym z glicerolu oraz NH_4F (0,27 M). Czas anodyzacji 3 h, napięcie 20 V [81]	28
Rysunek 13. Zależność pomiędzy czasem anodyzacji, a długością nanorurek anodowanych w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego zawierającego NH_4F (0,25% wag.) oraz wodę (2% obj.). Napięcie anodyzacji 60 V [68]	29
Rysunek 14. Wpływ czasu anodyzacji na morfologię nanorurek anodowanych w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego zawierającego NH_4F (0,25% wag.) oraz wodę (2% obj.). Napięcie anodyzacji 60 V [68].....	29
Rysunek 15. Wpływ wydłużenia czasu anodyzacji na morfologię nanorurek otrzymanych w elektrolicie złożonym z glicerolu, wody (2% obj.) oraz NaF (0,5% wag.), przy przyłożonym napięciu 40 V (a) oraz 10 V (b) [82].....	30

Rysunek 16. Zależność pomiędzy zawartością HF w elektrolicie, a długością nanorurek anodowanych w elektrolicie na bazie dimetylosulfotlenku, zawierającego NH_4F (0,25% wag.) oraz wodę (2% obj.). Czas anodyzacji 70 h, napięcie 40 i 60 V [90]	31
Rysunek 17. Morfologia powierzchni próbek otrzymanych przy wykorzystaniu wodnego elektrolitu, zawierającego H_3PO_4 (1 M) oraz HF w ilości 0,025 (a), 0,3 (b) oraz 0,5% wag. (c). Czas anodyzacji 2 h, napięcie 10 V [80]	32
Rysunek 18. Mechanizm przeniesienia fotowzbudzonych elektronów z pasma przewodnictwa półprzewodnika do nanocząstki metalu, na przykładzie TiO_2 modyfikowanego srebrem [72].....	41
Rysunek 19. Widmo DR/UV-Vis ditlenku tytanu modyfikowanego powierzchniowo srebrem. Przy wyższej zawartości srebra widoczna absorpcja plazmonowa w zakresie światła widzialnego [108]....	42
Rysunek 20. Zdjęcia SEM nanorurek TiO_2 modyfikowanych nanocząstkami miedzi (a), srebra (b), platyny (c) i złota (d) [121]	43
Rysunek 21. Porównanie widm DR/UV-Vis czystego TiO_2 oraz TiO_2 domieszkowanego azotem [136]	48
Rysunek 22. Schematyczne przedstawienie różnicy pomiędzy substytucyjnym a międzywęzłowym domieszkowaniem TiO_2 przy pomocy azotu [137].....	49
Rysunek 23. Położenie poziomów energetycznych TiO_2 w przypadku substytucyjnego i międzywęzłowego domieszkowania azotem [137]	49
Rysunek 24. Schemat układu elektrochemicznego do otrzymywania nanorurek TiO_2	59
Rysunek 25. Schemat blokowy procesu modyfikacji nanorurek TiO_2 nanocząstkami metali	60
Rysunek 26. Układ fotokatalityczny wykorzystywany w procesie degradacji toluenu w fazie gazowej: (a) zdjęcie fotoreaktora; (b) zdjęcie głowicy z diodami UV LED; (c), (d) schemat konfiguracji układu badawczego w przypadku zastosowania różnych źródeł promieniowania (diody UV LED lub lampa ksenonowa)	65
Rysunek 27. Układ fotokatalityczny wykorzystywany w procesie degradacji fenolu w fazie wodnej oraz podczas oceny efektywności generowania rodników hydroksylowych	67
Rysunek 28. Wpływ czyszczenia przy wykorzystaniu łaźni ultradźwiękowej na morfologię powierzchni nanorurek TiO_2	73
Rysunek 29. Zdjęcia SEM nanorurek TiO_2 otrzymanych w zakresie napięć 10-40 V, poddanych czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej po procesie anodyzacji.....	74
Rysunek 30. Dyfraktogramy próbek otrzymanych w zakresie napięć anodyzacji 10-40 V, kalcynowanych w 450°C przez 6 h oraz czystej folii tytanowej (a); dyfraktogramy nanorurek TiO_2 otrzymanych przy napięciu 40 V: próbka niekalcynowana oraz próbki kalcynowane w 450°C przez 1, 3, 6 h (b). Literą R oznaczono pozycję głównego refleksu pochodzącego od rutylu ($2\theta = 27,5^\circ$).....	75
Rysunek 31. Widma rozproszonego odbicia UV-Vis zarejestrowane dla nanorurek TiO_2 otrzymanych przy napięciach 10, 20, 30 i 40 V.....	76

Rysunek 32. Przebieg procesu fotokatalitycznej degradacji toluenu w fazie gazowej w obecności próbek otrzymanych przy napięciach 10, 20, 30 i 40 V, poddanych czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej po procesie anodyzacji. Aktywność fotokatalityczną badano w czterech cyklach pomiarowych przy zastosowaniu lampy ksenonowej (1000 W) jako źródła promieniowania.	77
Rysunek 33. Przebieg procesu fotokatalitycznej degradacji toluenu w fazie gazowej w obecności próbek otrzymanych przy napięciach 10, 20, 30 i 40 V, poddanych czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej po procesie anodyzacji. Aktywność fotokatalityczną badano w czterech cyklach pomiarowych przy zastosowaniu diod UV-LED jako źródła promieniowania.	79
Rysunek 34. Przebieg procesu fotokatalitycznej degradacji toluenu w fazie gazowej w obecności próbek otrzymanych przy napięciu 40 V, kalcynowanych w 450°C czasie 1, 3 i 6 h: a-c - nanorurki poddane czyszczeniu w łaźni ultradźwiękowej po procesie anodyzacji; d-f – próbki z nieoczyszczoną powierzchnią. Aktywność fotokatalityczną badano w czterech cyklach pomiarowych przy zastosowaniu diod UV-LED jako źródła promieniowania.	80
Rysunek 35. Schematyczne przedstawienie mechanizmu blokowania powierzchni nanorurek przez zaadsorbowane substancje, będące produktami pośrednimi fotokatalitycznej degradacji toluenu.	82
Rysunek 36. Zdjęcia SEM czystych nanorurek (a-c) oraz próbki AgCu-NT_III (d); zdjęcie STEM próbki AgCu-NT_III (e).....	86
Rysunek 37. Mapowanie powierzchni (STEM-EDS) próbki AgCu-NT_III.....	87
Rysunek 38. Schematyczne przedstawienie mechanizmu tworzenia bimetalicznych nanocząstek AgCu (na podstawie [107,174,183]).....	90
Rysunek 39. Widma XPS sygnałów pochodzących od Ti 2p _{3/2} oraz O 1s, zarejestrowane dla niemodyfikowanych nanorurek (a) oraz dla próbki AgCu-NT_III (b).....	90
Rysunek 40. Dyfraktogramy zarejestrowane dla podłoża tytanowego, czystych nanorurek TiO ₂ oraz próbki AgCu-NT_III. Literą A oznaczono refleksy odpowiadające TiO ₂ w formie anatazu, literą R oznaczono pozycję głównego refleksu pochodzącego od rutylu ($2\theta = 27,5^\circ$)	91
Rysunek 41. Aktywność fotokatalityczna czystych oraz modyfikowanych powierzchniowo nanorurek TiO ₂ , wyrażona jako efektywność degradacji fenolu po 60 naświetlania oraz jako pozorna stała szybkości degradacji (przebiegającej zgodnie z kinetyką reakcji pseudo-pierwszego rzędu).....	93
Rysunek 42. Wpływ ilości metalu naniesionego na powierzchnię nanorurek TiO ₂ na początkową szybkość degradacji fenolu	94
Rysunek 43. Wpływ ilości metalu naniesionego na powierzchnię nanorurek TiO ₂ na skuteczność usuwania całkowitego węgla organicznego (TOC)	95
Rysunek 44. Zmiana zawartości TOC, fenolu oraz głównych produktów pośrednich jego rozkładu w czasie prowadzenia procesu fotokatalitycznego w obecności czystych nanorurek, próbek Bi_NT_II i AgCu-NT_III oraz, dla porównania, w przypadku fotolizy. Stężenia wszystkich substancji wyrażono jako zawartość węgla organicznego.	96

Rysunek 45. Proponowany mechanizm fotokatalitycznego rozkładu fenolu w obecności nanorurek TiO ₂ modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami metali pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis.....	97
Rysunek 46. Woltamperogramy (a) oraz wyniki analizy chronoamperometrycznej, przeprowadzonej przy potencjale +0,5 V względem elektrody Ag/AgCl/0,1 M KCl (b) zarejestrowane dla czystych nanorurek oraz dla wybranych próbek modyfikowanych nanocząstkami Cu, AgCu oraz Bi	98
Rysunek 47. Zdjęcia SEM przedstawiające widok górnej i bocznej powierzchni wybranych matryc nanorurek TiO ₂ domieszkowanych azotem. We wstawkach przedstawione zostały zdjęcia niedomieszkowanych nanorurek, otrzymanych przy analogicznych parametrach procesu elektrochemicznego.....	101
Rysunek 48. Widma absorpcji promieniowania z zakresu UV-Vis, zarejestrowane dla nanorurek otrzymanych przy napięciu 40 V w czasie 1 h, domieszkowanych różną ilością azotu (0-0,5%). We wstawce został umieszczony wykres zależności przekształconej funkcji Kubelki-Munka od energii fotonów, opracowany dla omawianych próbek	102
Rysunek 49. Widma fotoluminescencyjne niedomieszkowanych nanorurek otrzymanych przy różnych napięciach i czasach anodyzacji (a), nanorurek domieszkowanych azotem (0,2%) otrzymanych przy różnych napięciach i czasach anodyzacji (b) oraz nanorurek otrzymanych przy napięciu 40 V w czasie 1 h, domieszkowanych różną ilością azotu (0-0,5%) (c)	104
Rysunek 50. Dyfraktogramy zarejestrowane dla nanorurek otrzymanych przy napięciu 40 V w czasie 1 h, domieszkowanych różną ilością azotu (0-0,5%). Literą A oznaczono refleksy odpowiadające TiO ₂ w formie anatazu.....	105
Rysunek 51. Widma XPS sygnałów pochodzących od Ti 2p _{3/2} , O 1s, C 1s oraz N 1s, zarejestrowane dla czystych nanorurek (a-c) oraz dla nanorurek domieszkowanych azotem (0,2%) (d-g), otrzymanych przy napięciu 40 V w czasie 1 h.....	107
Rysunek 52. Efektywność generowania rodników hydroksylowych w obecności czystych i domieszkowanych azotem nanorurek TiO ₂ , otrzymanych w zakresie napięć anodyzacji od 20 do 50 V, czasów anodyzacji od 0,5 do 2 h i zawartości azotu od 0 do 0,5%, pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis (a-c) oraz Vis (d-f). We wstawkach umieszczone zostały przykładowe widma fluorescencji próbek roztworów wykorzystywanych w trakcie pomiarów fotoaktywności, pobieranych w dwudziestominutowych odcinkach czasowych.	109
Rysunek 53. Efektywność degradacji fenolu po 60 minutach naświetlania w obecności próbek N-NT_0.2_40V_1h oraz NT_40V_1h, w czterech kolejnych cyklach pomiarowych pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis (a) oraz Vis (b)	111
Rysunek 54. Wpływ czasu przechowywania na stabilność nanorurek TiO ₂ domieszkowanych azotem (na przykładzie próbki N-NT_0.2_40V_1h): efektywność degradacji fenolu (a) oraz efektywność generowania rodników hydroksylowych (b), zmierzona po 1, 5 oraz 14 tygodniach od momentu zsyntezowania próbek	112

Rysunek 55. Zależność pomiędzy aktywnością fotokatalityczną pod wpływem promieniowania widzialnego a długością nanorurek (przy stałej zawartości azotu, ok. 0,31-0,34%) (a) oraz zawartością azotu (przy stałej długości nanorurek, ok. 3,4 μm) (b); przebieg fotokatalitycznej degradacji fenolu w obecności próbki N-NT_0.2%_40V_1h pod wpływem światła widzialnego, w obecności wychwytywaczy rodników hydroksylowych i nadtlenkowych (c); proponowany mechanizm fotokatalitycznej degradacji fenolu pod wpływem światła widzialnego (d)	113
Rysunek 56. Proponowane rozwiązania modułów fotokatalitycznych, wykorzystywanych do oczyszczania strumieni powietrza wraz z pokazaniem wzajemnego ułożenia warstw fotokatalitycznych oraz diod LED.....	117
Rysunek 57. Widok prototypu modułu fotokatalitycznego wykorzystywanego do oczyszczania strumieni powietrza	118

SPIS TABEL

Tabela 1. Sposób wytwarzania oraz zastosowanie wybranych cienkich warstw TiO_2	14
Tabela 2. Wpływ napięcia anodyzacji na wymiary nanorurek TiO_2	23
Tabela 3. Nanorurki TiO_2 I-III generacji: warunki preparatyki, charakterystyka oraz zastosowania (w tym w procesie fotokatalizy heterogenicznej)	35
Tabela 4. Nanorurki TiO_2 modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami metali: sposób modyfikacji i zastosowania	44
Tabela 5. Nanorurki TiO_2 domieszkowane niemetalami: metody otrzymywania oraz charakterystyka.....	50
Tabela 6. Metodyka otrzymywania czystych nanorurek TiO_2 wykorzystywanych w procesie fotokatalitycznej degradacji toluenu w fazie gazowej	72
Tabela 7. Wymiary nanorurek TiO_2 otrzymanych w zakresie napięć 10-40 V	74
Tabela 8. Oznaczenia próbek, zawartość modyfikatorów (nominalna i wyznaczona eksperymentalnie) oraz rozmiar krystalitów nanorurek TiO_2 czystych oraz modyfikowanych powierzchniowo metalami.....	85
Tabela 9. Skład powierzchniowy nanorurek TiO_2 modyfikowanych powierzchniowo metalami, wyznaczony przy wykorzystaniu techniki XPS	88
Tabela 10. Metodyka otrzymywania oraz wymiary czystych oraz domieszkowanych azotem nanorurek TiO_2 , wykorzystywanych w procesie fotokatalitycznej degradacji fenolu w fazie wodnej.....	100
Tabela 11. Wyznaczona szerokość przerwy energetycznej, rozmiar krystalitów oraz aktywność fotokatalityczna czystych oraz domieszkowanych azotem nanorurek TiO_2	103
Tabela 12. Skład powierzchniowy wybranych czystych oraz domieszkowanych azotem nanorurek TiO_2 , wyznaczony przy wykorzystaniu techniki XPS	106

STRESZCZENIE

W ostatnich latach obserwowane jest rosnące zainteresowanie procesami opartymi na zjawisku fotokatalizy. W wielu zastosowaniach (m.in. oczyszczanie powietrza, fotoelektrochemiczny rozkład wody) zachodzi konieczność, aby fotokatalizator, np. TiO_2 naniesiony był na stałe podłoże. Jedną z metod otrzymywania cienkich warstw TiO_2 jest bezpośrednia synteza na podłożu, np. przy wykorzystaniu metody anodowego utleniania tytanu. Stosując odpowiednie warunki (napięcie, skład elektrolitu) możliwe jest uzyskanie tą metodą uporządkowanej matrycy ustawionych pionowo nanorurek zbudowanych z amorficznego TiO_2 , które po kalcynacji znajdują szereg potencjalnych zastosowań w procesach fotokatalitycznych.

Głównym celem naukowym badań było lepsze poznanie mechanizmu tworzenia cienkich warstw fotokatalitycznych w postaci nanorurek TiO_2 oraz zrozumienie wpływu ich morfologii oraz struktury na aktywność oraz stabilność w procesie fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych zarówno w fazie wodnej jak i gazowej. Szczególną uwagę poświęcono syntezie nowych typów fotokatalizatorów w oparciu o matryce nanorurek TiO_2 (nanorurki modyfikowane powierzchniowo nanocząstkami mono- i bimetalicznymi Bi, Ag, Cu, AgCu oraz domieszkowane azotem) wykazujących podwyższoną aktywność w procesie fotodegradacji modelowych zanieczyszczeń wody oraz podwyższoną aktywność fotoelektrochemiczną, zarówno pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis jak i światła widzialnego, co jest istotne z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania energii światła słonecznego jako siły napędowej procesów fotokatalitycznych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy należy wyjaśnienie wpływu długości, wielkości powierzchni rozwiniętej, obecności powierzchniowych zanieczyszczeń oraz wielkości krystalitów TiO_2 na aktywność fotokatalityczną nanorurek w procesie degradacji lotnych związków organicznych. Wyjaśniono również przyczynę spadku aktywności niektórych próbek w kolejnych cyklach pomiarowych. Wykazano, że energooszczędne źródła promieniowania (diody LED), w połączeniu z matrycami nanorurek TiO_2 , mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w urządzeniach do oczyszczania powietrza. W trakcie prac badawczych wykazano ponadto, że modyfikacja powierzchni nanorurek poprzez osadzanie nanocząstek metali techniką radiolizy wpływa na zwiększenie ich aktywności w procesie degradacji fenolu w fazie wodnej (pod wpływem promieniowania UV-Vis) oraz na ponad dwukrotne podwyższenie wartości uzyskiwanego fotoprądu (pod wpływem promieniowania o spektrum zbliżonym do widma światła słonecznego). Najwyższą początkową szybkość

degradacji fenolu ($1,67 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) obserwowano w przypadku próbki modyfikowanej stosunkowo niewielką ilością nanocząstek bimetalicznych AgCu (odpowiednio 0,05% mol dla Ag i 0,13% mol dla Cu), natomiast najwyższą wartość fotoprądu (ok. $80 \mu\text{A cm}^{-1}$) w przypadku nanorurek modyfikowanych bizmutem (0,31% mol). Wykazano ponadto, że inną skuteczną metodą na zwiększanie aktywności fotokatalitycznej nanorurek TiO_2 jest domieszkowanie azotem, realizowane w jednym etapie z procesem syntezy. Nanorurki domieszkowane azotem wykazywały podwyższoną aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji fenolu zarówno pod wpływem promieniowania UV-Vis jak i Vis. Najwyższą aktywność obserwowano w przypadku nanorurek o długości około $3,5 \mu\text{m}$, zawierających 0,34% azotu.

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej

- 1) Nischk M., Mazierski P., Gazda M., Zaleska A., *Ordered TiO₂ nanotubes: the influence of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process*, Applied Catalysis B: Environmental 144 (2014) 674– 685, DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.07.041 (IF=7,435)
- 2) Mazierski P., Nischk M., Gołkowska M., Lisowski W., Gazda M., Winiarski M., Klimczuk T., Zaleska-Medynska A., *Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant*, Applied Catalysis B: Environmental, artykuł zaakceptowany (2016) (IF=7,435)
- 3) Nischk M., Mazierski P., Wei Z., Siuzdak K., Kouame N.A., Kowalska E., Remita H., Zaleska-Medynska, *Enhanced photocatalytic, electrochemical and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes arrays modified with Cu, AgCu and Bi nanoparticles obtained via radiolytic reduction*, Applied Surface Science, artykuł w trakcie recenzji (2016) (IF=2,711)

Pozostałe publikacje

1. Łuczak J., Nischk M., Klein M., Hupka J., *Analiza odpadów z aglomeracji trójmiejskiej pod kątem termicznego wykorzystania frakcji energetycznej*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 5 (2011) 66-67, ISSN 0368-0827

Rozdziały w monografiach/książkach

1. Zaleska A., Nischk M., Cybula A., *Chapter 3 - Photocatalysts for Solar Energy Conversion*, New and Future Developments in Catalysis (2013) 63-102, ISBN 9780444538727 (Ed. S. Suib).

Prace przeglądowe

1. Zaleska A., Hänel A., Nischk M., *Photocatalytic air purification*, Recent Patents on Engineering 4 (2010) 200-216, DOI: 10.2174/187221210794578637

Prezentacje na konferencjach

1. Nischk M., Zaleska A., Hupka J., *Photoelectro-chemical production of hydrogen*, Polish Photoscience Seminar, Lipnik 16-18 Czerwca 2009 – poster
2. Nischk M., Zaleska A., Hupka J., *Fotoelektrochemiczne wydzielanie wodoru i utlenianie ścieków organicznych*, IX Ogólnopolska Konferencja Kół Naukowych Fizyków "Piknik Naukowy Brenna 2010", Brenna, 22-25 Kwietnia 2010 – poster i prezentacja ustna
3. Klein M., Nischk M., Kopczyńska I., Heda Ł., Dębski B., Januszewicz K., Melaniuk M., Łuczak J., Zaleska A., *Zagospodarowanie biomasy metodą fermentacji metanowej*, konferencja: Dla Miasta i Środowiska - Problemy unieszkodliwiania odpadów, Warszawa, 29 Listopada 2010 r. – poster

4. Nischk M., *Hydrogen generation using solar energy*, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers "Advances in chemical and mechanical engineering", Gdańsk, 05-07 Maja 2011r. – prezentacja ustna
5. Nischk M., Zaleska A., *Fotoelektrochemiczne wydzielanie wodoru i utlenianie ścieków organicznych - opis instalacji i wstępne wyniki badań*, I Sympozjum "Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu (TiO_2 – Szczecin 2011)", Szczecin, 9-10 Maja 2011 r. – poster
6. Nischk M., Zaleska A., *Electrochemical degradation of phenol using TiO_2 -based Dimensionally Stable Anodes (DSA) - influence of catalyst composition and deposition method on the efficiency of the reaction*, VI scientific workshop for postgraduate students, "Interfacial phenomena in theory and practice", Sudomie, 26 Czerwca – 2 Lipca 2011 – prezentacja ustna
7. Nischk M., Zaleska A., *TiO_2 thin films prepared by anodic oxidation of titanium foils*, VII Summer School for Graduate Students, "Interfacial phenomena in theory and practice", Sudomie 23-30 Czerwca 2012 – prezentacja ustna
8. Nischk M., Zaleska A., *TiO_2 nanotubes prepared by anodic oxidation of titanium foils - the influence of preparation parameters on the properties of resulting thin films*, The 17th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion, Jacksonville, Florida, USA, 11-15 Listopada 2012 – poster
9. Nischk M., Mazierski P., Zaleska A., *TiO_2 nanotubes for air purification: the influence of anodization voltage on the efficiency of photocatalytic toluene removal*, International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces PAOT-2, Gdańsk, 9-12 Września 2013 – poster
10. Nischk M., Mazierski P., Zaleska A., *TiO_2 nanotubes for air purification: the influence of additional ultrasonic treatment and calcination time on the efficiency of photocatalytic toluene removal*, The 17th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion, San Diego, California, USA, 17-21 Listopada 2013 – prezentacja ustna
11. Nischk M., Zaleska A., *TiO_2 nanotubes for water phase purification*, IX Summer School for Graduate Students, "Interfacial phenomena in theory and practice", Sudomie, 22-27 Czerwca 2014 – prezentacja ustna
12. Nischk M., Mazierski P., Zaleska A., Kouame N., Colbeau-Justin C., Remita H., *Anodized TiO_2 nanotubes modified with metal nanoparticles: characterization and photocatalytic applications*, 20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20), Berlin, Niemcy, 27 Lipca – 1 Sierpnia 2014 – poster
13. Mazierski P., Nischk M., Lisowski W., Winiarski M., Zaleska A., *Wpływ domieszkowania azotem na aktywność fotokatalityczną nanorurek TiO_2* , 58 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku, Gdańsk (Polska), 21-25 Wrzesień 2015 - poster
14. Mazierski P., Nischk M., Marchelek M., Lisowski W., Gazda M., Winiarski M., Klimczuk T., Zaleska A., *Nitrogen-doped titania nanotubes with enhanced photocatalytic activity*, 7TH Polish Conference on Nanotechnology, Poznań (Polska), 24-27 Czerwca 2015 - poster

Zgłoszenia patentowe

1. Zaleska A., Zielińska-Jurek A., Cybula A., Gołąbiewska A., Reszczyńska J., Grabowska E., Klein M., Nischk M., Dytrych W., *Sposób otrzymywania nanokompozytów ditlenku tytanu modyfikowanych metalami, zwłaszcza szlachetnymi i sposób wytwarzania powłoki zawierającej nanokompozyty ditlenku tytanu modyfikowane metalami, zwłaszcza szlachetnymi*, zgłoszenie patentowe nr P.401568 (2012 r.)
2. Dytrych W., Zaleska A., Nischk M., Zielińska-Jurek A., Cybula A., Gołąbiewska A., Grabowska E., Reszczyńska J., Klein M., *Sposób wytwarzania materiału o właściwościach fotokatalitycznych i biobójczych zawierającego zorientowane przestrzennie nanorurki ditlenku tytanu modyfikowanego metalami zwłaszcza szlachetnymi*, zgłoszenie patentowe nr P.401627 (2012 r.)
3. Dytrych W., Zaleska A., Nischk M., Zielińska-Jurek A., Cybula A., Gołąbiewska A., Grabowska E., Reszczyńska J., Klein M., *Urządzenie do fotokatalitycznego usuwania lotnych zanieczyszczeń organicznych, nieorganicznych oraz mikroorganizmów zwłaszcza z układu klimatyzacji samochodowej*, zgłoszenie patentowe nr P.404173 (2013 r.)
4. 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 orientem titanium dioxide nanotubes modified with metals, particularly precious metals*, PCT/PL2013/050029
5. 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

Staż naukowe

1. Trzymiesięczny zagraniczny staż naukowy w ramach projektu „NanoBRIDGES – Budowanie mostów pomiędzy specjalistami w obliczeniowej i empirycznej ocenie ryzyka nanomateriałów”, National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Japonia, 22.06. - 19.09. 2013r.
2. Trzymiesięczny zagraniczny staż naukowy w ramach projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii”, Laboratoire de Chimie Physique, Universite Paris-Sud, Orsay, Francja, 30.12.2013r. – 04.04.2014 r.

Staż technologiczno – inżynierskie

1. Staż technologiczno-inżynierski w ramach projektu „Centrum studiów zaawansowanych – rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w obszarach kluczowych w kontekście celów strategii Europa 2020” w Zakładzie Opon Rolniczych w firmie MICHELIN Polska S.A. z siedzibą w Olsztynie, 11.08.2014r. – 08.11.2014r.

Granty/umowy

1. Umowa z Narodowym Centrum Nauki o finansowanie projektu badawczego nr 2011/01/N/ST5/05540 pt. *Materiały cienkowarstwowe do generowania wodoru w procesie fotorozkładu wody* - kierownik projektu
2. Umowa z firmą PHU DYTRYCH Sp. z o.o. z Łodzi (praca zastrzeżona), *Opracowanie technologii wytwarzania warstw o właściwościach bakteriobójczych i fotokatalitycznych do usuwania zanieczyszczeń z powietrza* – wykonawca

Wyróżnienia

1. Stypendium za osiągnięcia naukowe w latach 2010/2011 w ramach projektu “Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii”
2. Stypendium z dotacji pro jakościowej za osiągnięcia naukowe w latach 2011/2012
3. Stypendium za osiągnięcia naukowe w latach 2013/2014 w ramach projektu “Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii”
4. Złoty medal za urządzenie do fotokatalitycznego oczyszczania powietrza, wspólnie z firmą Dytrych „113 Międzynarodowe Targi Wynalazczości Concours Lépine”, Paryż, Francja (30.04.-11.05.2014)

Działalność dodatkowa

1. Prowadzenie warsztatów w ramach IX edycji Bałtyckiego Festiwalu Nauki - „Jak zbudować ogniwo słoneczne wykorzystując sok z czarnych jagód?” (2011 r.)
2. Członek lokalnego komitetu organizacyjnego międzynarodowej konferencji „Photocatalytic and Advanced Oxidation Processes for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces” Gdańsk 4-8.07.2011.
3. Przygotowanie stanowisk edukacyjnych oraz prowadzenie warsztatów w ramach X-XII edycji Bałtyckiego Festiwalu Nauki - „Piec słoneczny” (2012-2014 r.).