

**Zachodniopomorski Uniwersytet
Technologiczny w Szczecinie**

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej

I Inżynierii Środowiska



Rozprawa doktorska

**Preparatyka i badanie aktywności fotokatalitycznej
katalizatorów TiO_2 modyfikowanych związkami wolframu**

mgr inż. Michał Piszcz

Promotor: dr hab. inż. Beata Tryba, prof. ZUT

SZCZECIN 2012

I. Część literaturowa

1. Wstęp	4
2. Proces fotokatalizy	5
2.1. Podstawy procesu	5
2.2. Mechanizmy reakcji fotokatalitycznych	10
3. Fotokatalizatory	14
3.1. Ditlenek tytanu – właściwości, otrzymywanie i zastosowanie	15
3.2. Fotokatalityczne zastosowanie ditlenku tytanu	18
4. Modyfikacje ditlenku tytanu	19
4.1. Modyfikacja ditlenku tytanu związkami wolframu	25

II. Część doświadczalna

5. Cel pracy	36
6. Stosowane surowce i odczynniki	37
6.1. Ditlenek tytanu	37
6.1.1. TiO_2 – biel tytanowa (Z. Ch Police S. A.)	37
6.1.2. Ortotytanian tetraizopropylu	37
6.2. Prekursory WO_3	38
6.2.1. Ditlenek wolframu (WO_2)	38
6.2.2. Kwas wolframowy	39
6.2.3. Metawolframian amonu	39
6.3. Odczynniki chemiczne stosowane do preparatyki fotokatalizatorów	40
6.3.1. Nadtlenek wodoru (H_2O_2)	40
6.3.2. Alkohol etylowy	40
6.4. Modelowe zanieczyszczenia organiczne	41
6.4.1. Barwniki organiczne	41
6.4.1.1. Pąs Kwasowy	41
6.4.1.2. Błękit Metylenowy	41
6.4.2. Fenol	42
6.4.3. Kwasy humusowe	43
7. Preparatyka fotokatalizatorów	43
7.1. Impregnacja powierzchniowa	43

7.2.	Mielenie w młynie kulowym	45
7.3.	Metoda zol-żel.....	46
8.	Metody charakterystyki fotokatalizatorów	48
8.1.	Dyfrakcja Rentgenowska (XRD)	48
8.2.	Spektroskopia UV-Vis/DR.....	48
8.3.	Spektroskopia FTIR/DRS	49
8.4.	Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM)	49
8.5.	Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM)	50
8.6.	Wielkość cząstek – metoda DLS (Dynamic Light Scattering)	50
8.7.	Potencjał elektrokinetyczny powierzchni cząstek – potencjał zeta.....	51
8.8.	Powierzchnia właściwa BET.....	52
8.9.	Oznaczanie tworzenia rodników $\text{OH}^\bullet$ metodą spektroskopii fluorescencyjnej	52
8.10.	Pomiary rekombinacji nośników ładunku metodą fotoluminescencji.....	54
9.	Fotokatalityczne utlenianie modelowych związków organicznych.....	54
9.1.	Aparatura stosowana do testów fotokatalitycznych.....	54
9.2.	Charakterystyka widmowa lamp.....	56
10.	Metody badania rozkładu modelowych roztworów zanieczyszczeń	58
10.1.	Spektroskopia UV-Vis.....	58
10.2.	Oznaczanie ogólnego węgla organicznego (OWO)	58
10.3.	Badania fluorescencji kwasów humusowych.....	59
11.	Omówienie wyników	60
11.1.	Charakterystyka fotokatalizatorów.....	60
11.1.1.	Skład fazowy (XRD)	60
11.1.2.	Spektroskopia UV-Vis/DR	64
11.1.3.	Spektroskopia FTIR/DRS	72
11.1.4.	Skaningowa Mikroskopia Elektronowa z mikroanalizą EDS.....	74
11.1.5.	Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa.....	78
11.1.6.	Wielkość cząstek.....	80
11.1.7.	Potencjał elektrokinetyczny powierzchni cząstek	85
11.1.8.	Powierzchnia właściwa BET	86
11.1.9.	Spektroskopia Fluorescencyjna – tworzenie rodników $\text{OH}^\bullet$	89
11.1.10.	Fotoluminescencja	93
11.2.	Fotokatalityczny rozkład modelowych zanieczyszczeń organicznych	94

11.2.1.	Pąs Kwasowy	94
11.2.1.1.	Błękit Metylenowy	102
11.2.1.2.	Fenol	109
11.2.1.3.	Kwasy Humusowe	114
12.	Wnioski	119
13.	Spis rysunków	120
14.	Spis tabel	125
	Streszczenie pracy	126
	Abstract	127
	Dorobek naukowy	128
	Bibliografia	131

1. Wstęp

W związku z ciągłym rozwojem cywilizacji wzrasta zanieczyszczenie środowiska naturalnego, począwszy od wód powierzchniowych do których zrzucane są ogromne ilości ścieków, kończąc na powietrzu do którego emituje się różnego rodzaju gazy odlotowe z kominów przemysłowych. Dlatego też podejmuje się próby eliminacji źródeł zanieczyszczeń środowiska, a w przypadku zanieczyszczeń już wprowadzonych naukowcy ciągle szukają nowych, tańszych i efektywniejszych metod służących do ich usuwania. W związku z tym coraz szerszym zainteresowaniem cieszą się w ostatnich latach zaawansowane procesy utleniania (AOPs - Advanced Oxidation Processes), w których to procesach główną cechą jest wytwarzanie silnie utleniającego rodnika hydroksylowego [1, 2, 3, 4, 5].

Jednym z procesów AOPs jest fotokataliza z wykorzystaniem jako fotokatalizatora półprzewodnika i promieniowania o energii większej od energii jego pasma wzbronionego, potrzebnego do jego aktywacji. Półprzewodnikiem, który charakteryzuje się dużą aktywnością i posiada wiele zalet jest ditlenek tytanu w formie anatazowej, którego wartość energii pasma wzbronionego wynosi 3,2 eV. Oznacza to, że do wzbudzenia tego fotokatalizatora potrzebna jest energia większa niż 3,2 eV, czyli długość fali promieniowania poniżej 388nm, a więc promieniowanie z zakresu UV. Udział UV w świetle słonecznym to zaledwie kilka procent, dlatego też dąży się do tego, aby możliwe było wykorzystanie do procesów fotokatalizy promieniowania z zakresu widzialnego. Efekt ten można uzyskać poprzez obniżenie wartości energii pasma wzbronionego tak, aby wzbudzenie półprzewodnika powodował kwant promieniowania o długości fali powyżej 400 nm. Możliwości takie daje modyfikacja TiO_2 poprzez domieszkowanie do niego odpowiednich metali, niemetalu lub ich związków w wyniku czego rozszerza się jego aktywność o spektrum światła widzialnego prowadząc tym samym do oszczędności energii elektrycznej. Badania nad możliwością wykorzystania promieniowania widzialnego do procesów fotokatalizy są jak najbardziej celowe w czasach kiedy szczególną uwagę zwraca się na ochronę środowiska, zasobów naturalnych i wykorzystanie odnawialnych źródeł energii.

W ciągu ostatnich trzydziestu lat wielu naukowców badało zastosowanie procesów fotokatalizy na bazie ditlenku tytanu do usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych, ponieważ stosowanie klasycznych metod oczyszczania, takich jak

koagulacja czy adsorpcja na węglu aktywnym wiąże się zwykle z przenoszeniem zanieczyszczeń z jednej fazy do drugiej i nie powodują one kompletnej eliminacji tych zanieczyszczeń. Stosując proces fotokatalizy można uzyskać wysokie wydajności procesów, które prowadzą do całkowitego rozkładu szerokiej gamy zanieczyszczeń organicznych, między innymi takich jak: fenole, kwasy karboksylowe, barwniki organiczne, pestycydy czy związki powierzchniowo czynne do produktów pośrednich i ostatecznie do ditlenku węgla i wody. Obecnie jednak procesy fotokatalityczne na bazie TiO_2 znajdują zastosowanie również w innych procesach ochrony środowiska i w coraz to nowszych dziedzinach gospodarki.

2. Proces fotokatalizy

Proces fotokatalityczny można opisać, jako proces w którym promieniowanie o odpowiedniej długości fali wzbudza półprzewodnik. Zachodzi następnie reakcja polegająca na wybiciu elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, a w paśmie walencyjnym powstaje dziura elektronowa. Wzbudzone elektrony i dziury elektronowe mogą reagować z innymi związkami, biorąc udział w powierzchniowych reakcjach typu redox, mogą także ze sobą rekombinować, wyzwalać energię podczas powrotu elektronu do pasma walencyjnego.

Według IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) terminem fotokataliza określa się reakcję katalityczną polegającą na absorpcji światła przez katalizator lub substrat.

Reakcja taka może jednocześnie prowadzić do utleniania oraz redukcji i jest możliwa tylko, gdy w układzie znajdują się cząstki mogące ulec redukcji (np. tlen), gdyż istotne dla możliwości zajścia procesu jest zachodzenie obu typów reakcji.

2.1. Podstawy procesu

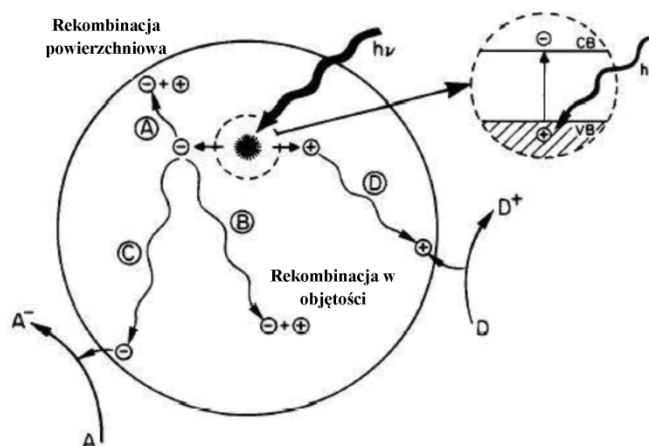
Proces fotokatalityczny, podobnie jak typowe procesy katalityczne, przebiega według następujących etapów [6, 7, 8, 9]:

1. Dyfuzja zewnętrzna substratów - przeniesienie z roztworu do zewnętrznej powierzchni katalizatora
2. Dyfuzja wewnętrzna substratów - przeniesienie z powierzchni zewnętrznej katalizatora do wewnętrznych porów.
3. Adsorpcja substratów

4. Reakcja powierzchniowa w czterech etapach:
 - a. wzbudzenie półprzewodnika promieniowaniem o odpowiedniej energii.
 - b. rozdzielenie wytworzonych ładunków, wyłapanie dziur i elektronów przez odpowiednie cząstki szybciej niż nastąpi rekombinacja
 - c. reakcja typu redox z substratem
 - d. wytworzenie produktu
5. Desorpcja produktu
6. Dyfuzja produktów z wewnętrznych porów katalizatora na jego powierzchnie zewnętrzną
7. Dyfuzja produktów z powierzchni zewnętrznej do roztworu.

Specyficzność procesu fotokatalitycznego przejawia się w etapie 4 (reakcja powierzchniowa), przebiegającym według kroków a, b i c. Na tej podstawie można stwierdzić, że proces fotokatalityczny jest to właściwie proces katalityczny, w którym reakcja powierzchniowa jest reakcją typu redox i przebiega za pośrednictwem dziur i elektronów fotogenerowanych poprzez wzbudzenie fotokatalizatora promieniowaniem o odpowiedniej energii.

Jako katalizatory w procesach fotokatalitycznych stosowane są półprzewodniki, najczęściej jest to ditlenek tytanu – TiO_2 . Fotokatalityczne działanie TiO_2 zostało dokładnie przebadane przez wielu naukowców i jego mechanizm jest dzisiaj dobrze znany [10 - 12]. Stosowane w procesach fotokatalitycznych półprzewodniki to ciała stałe nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Dlatego heterogeniczne reakcje fotokatalityczne polegają na działaniu promieniowania na półprzewodnik zawieszony w cieczy zawierającej rozpuszczone związki chemiczne, które mogą ulec przemianie przy użyciu tlenu atmosferycznego. Zaletą takich procesów jest możliwość prowadzenia ich pod normalnym ciśnieniem i w temperaturze pokojowej. Półprzewodnik jest fotokatalizatorem, ponieważ staje się katalitycznie aktywny dopiero po zaabsorbowaniu fotonu i może być odzyskany po zakończeniu procesu w niezmienionej postaci. Ideę procesu fotokatalizy przedstawiono na schemacie fotowzbudzenia półprzewodnika na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat fotowzbudzenia półprzewodnika [13]

Półprzewodnik zbudowany jest z całkowicie wypełnionego elektronami pasma walencyjnego (VB - valance band), w którym elektrony zajmują wszystkie poziomy energetyczne oraz pasma przewodnictwa (CB - conductive band), które nie jest obsadzone elektronami. Oba pasma oddzielone są od siebie przerwą energetyczną, zwaną pasmem wzbronionym, która posiada pewną energię, tzw. energia przejścia (E_G - band gap energy).

Mechanizm reakcji fotokatalizy na przykładzie półprzewodnika TiO_2 można zapisać następująco [9, 13, 14, 15, 16]:

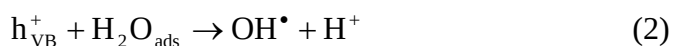
1) Aktywacja katalizatora przez naświetlanie.

Po zaabsorbowaniu kwantu promieniowania o energii równej lub większej od energii pasma wzbronionego następuje wybiecie elektronu z pasma walencyjnego i przeniesienie go do pasma przewodnictwa. W paśmie walencyjnym powstają tzw. „dziury” (h^+), a w paśmie przewodnictwa znajdują się wolne elektrony (e^-), zgodnie z reakcją 1.



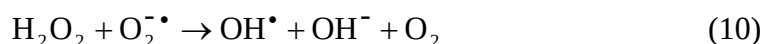
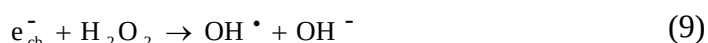
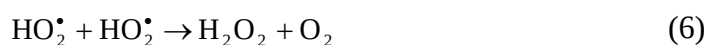
2) Reakcje utleniania i redukcji.

„Dziury” w paśmie walencyjnym mogą utleniać grupę donorową, np. wodę (mechanizm oznaczony literą D - rysunek 1) zaadsorbowaną na powierzchni katalizatora tworząc rodniki hydroksylowe i kationy wodorowe, mogą też reagować z grupami hydroksylowymi, tworząc tylko rodniki hydroksylowe, zgodnie z reakcjami 2 i 3. Natomiast wolne elektrony mogą redukować grupę akceptorową, którą zazwyczaj stanowi tlen (mechanizm oznaczony literą C- rysunek 1) tworząc anionorodniki nadtlenkowe, co przedstawia reakcja 4.



3) Reakcje pośrednie.

Anionorodniki nadtlenkowe mogą reagować z kationami wodorowymi tworząc rodniki wodoronadtlenkowe (reakcja 5), te z kolei reagując ze sobą prowadzą do powstania nadtlenu wodoru i tlenu (reakcja 6). Anionorodnik nadtlenny może także reagować z rodnikiem wodoronadtlenkowym i tworzyć anion wodoronadtlenkowy, a ten w reakcji z kationem wodorowym tworzy nadtlenek wodoru, co przedstawiają reakcje 7 i 8. Powstały nadtlenek wodoru może ulegać reakcji z elektronem z pasma przewodnictwa tworząc rodnik hydroksylowy i anion hydroksylowy, może on również reagować z anionorodnikiem tlenkowym. Powstaje wówczas rodnik hydroksylowy, anion hydroksylowy i tlen, a zostało to przedstawione w reakcjach 9 i 10.



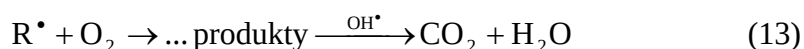
Ponadto, w trakcie całego procesu wybite elektrony (e^-) i powstałe „dziury” (h^+) mogą ulegać reakcji rekombinacji, czyli łączyć się ze sobą z wydzielaniem ciepła, nie powodując powstawania utleniających rodników hydroksylowych, co przedstawia reakcja 11. Rekombinacja może zachodzić w objętości cząstki (mechanizm oznaczony literą B- rysunek 1) lub na jej powierzchni (mechanizm oznaczony literą A - rysunek 1)



4) Reakcje utleniania związków organicznych.

Powstałe w poprzednim etapie rodniki hydroksylowe są silnymi utleniaczami, które w reakcji ze związkami organicznymi tworzą rodnik alkilowy, a ten po reakcji

z tlenem tworzy produkty przejściowe, które następnie rozkładane są w wyniku utleniania do ditlenku węgla i wody. Mechanizmy te przedstawiają reakcje 12 i 13.



Na proces fotokatalityczny wpływ ma wiele czynników, które dokładnie zostały przebadane przez naukowców [7, 17], a do najważniejszych z nich należą:

1. *Intensywność promieniowania* – wzrost natężenia promieniowania zwiększa tempo reakcji, co jest spowodowane dostarczaniem większej ilości fotonów do powierzchni katalizatora, dzięki czemu zwiększa się ilość elektronów i dziur w cząsteczce katalizatora.

2. *Czas naświetlania* – w miarę zwiększającego się czasu naświetlania stopień mineralizacji związków organicznych szybko rośnie. Ma to jednak miejsce tylko do pewnego momentu, gdyż w wyniku tworzenia się produktów rozkładu wyjściowych reagentów wzrasta liczba związków konkurujących o miejsca aktywne na powierzchni katalizatora i dalszy rozkład następuje znacznie wolniej.

3. *Ilość użytego fotokatalizatora* – wraz ze wzrostem ilości zastosowanego fotokatalizatora wzrasta ilość miejsc aktywnych, co zwiększa stopień rozkładu związków organicznych. Gdy katalizator występuje w postaci proszkowej, to wraz z rosnącą jego ilością, początkowo tempo reakcji rośnie, osiągając wartość graniczną przy pewnej ilości katalizatora, a następnie spada. Nadmiar katalizatora zawieszonego w roztworze może być przyczyną efektu ekranowania.

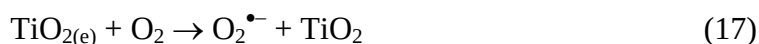
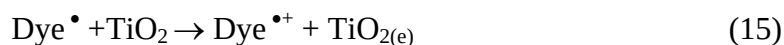
4. *Ilość tlenu* – obecność tlenu jest konieczna do zainicjowania procesu fotokatalizy, gdyż tlen jest nie tylko akceptorem elektronów, co zapobiega rekombinacji par elektron – dziura, ale przyczynia się również do zachodzenia późniejszych reakcji utleniania. Im większa ilość tlenu, tym szybszy proces utleniania związków organicznych.

5. *Wartość pH roztworu* – dobra degradacja zanieczyszczeń organicznych następuje, gdy pH mieści się w granicach 8–9. Związane jest to z występowaniem większej ilości jonów HO^- , co w konsekwencji prowadzi do powstania większej liczby rodników OH.

2.2. Mechanizmy reakcji fotokatalitycznych

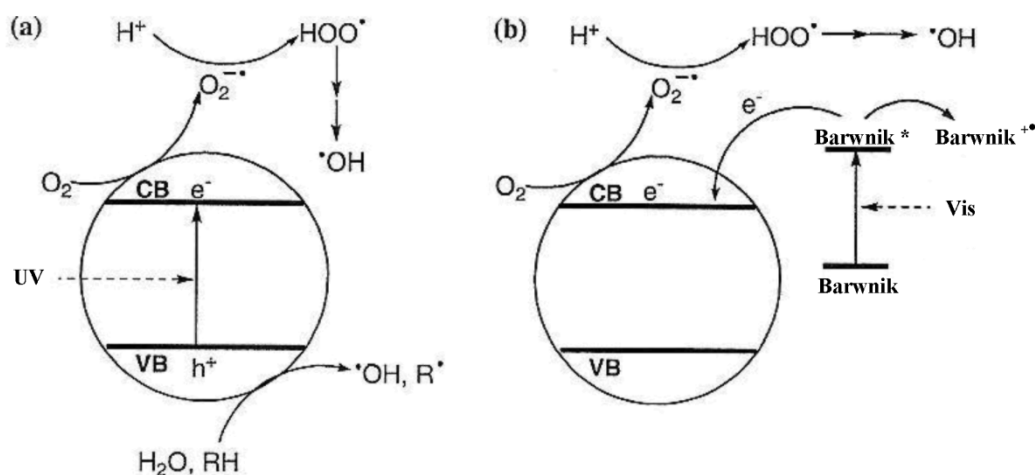
Jedną z grup zanieczyszczeń, których usuwanie za pomocą procesu fotokatalizy jest bardzo często badane przez wielu naukowców są barwniki organiczne [18, 19, 20, 21, 22].

W związku z tym, że barwniki pochłaniają promieniowanie z zakresu widzialnego, ulegają rozkładowi z roztworów wodnych w specyficzny sposób, a proces ten nazywany jest fotokatalizą sensybilizowaną [23, 24]. Mechanizm rozkładu barwników zaproponowali między innymi Epling i Zhao ze współpracownikami, a jego przebieg za pomocą reakcji można przedstawić następująco [25, 26]:



W wyniku naświetlania cząstka barwnika zaadsorbowana na powierzchni fotokatalizatora przechodzi w stan wzbudzenia (reakcja 14). Następnie zachodzi przeniesienie elektronu ze wzbudzonej cząsteczki barwnika do pasma przewodnictwa katalizatora (reakcja 15), z wytworzeniem kationorodnika $\text{Dye}^{\bullet+}$, który może ulegać dalszym przemianom (reakcja 16). Jeśli proces prowadzony jest w obecności tlenu, jego cząsteczki wyłapują wolne elektrony i powstaje anionorodnik $\text{O}_2^{\bullet-}$ (reakcja 17). Może on reagować z kationorodnikiem, dając dalsze produkty (reakcja 18). Zaletą tego procesu jest fakt, iż zakres energii wzbudzenia powiększa się o promieniowanie widzialne, co daje większe możliwości wykorzystania energii słonecznej.

Zhao i współpracownicy przedstawili różnice pomiędzy degradacją cząstki barwnika pod wpływem promieniowania z zakresu ultrafioletowego i widzialnego. Różnice te przedstawiono na rysunku 2 [26].



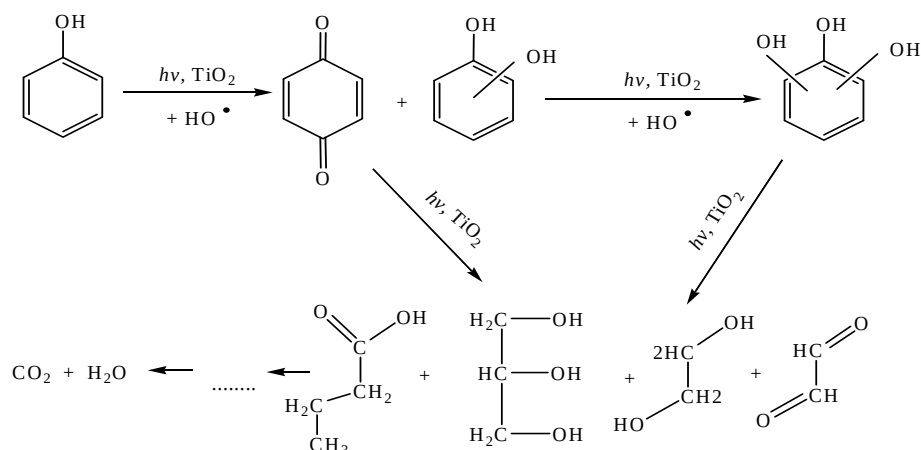
Rysunek 2. Mechanizm fotokatalitycznego rozkładu barwnika pod wpływem promieniowania (a) UV i (b) widzialnego [26]

Pod wpływem promieniowania w zakresie UV za rozkład barwnika odpowiedzialne są takie utleniacze jak H_2O_2 , $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ i rodniki $OH^{\bullet}$. W przypadku rozkładu barwników przy użyciu promieniowania widzialnego, w reakcji nie biorą udziału dziury elektronowe, natomiast elektrony oddziałują podobnie jak w przypadku promieniowania z zakresu UV.

Epling wraz ze współpracownikami badali fotokatalityczny rozkład barwników organicznych w roztworze wodnym w obecności różnego rodzaju domieszek pod wpływem promieniowania widzialnego. Stwierdzili oni, że domieszki w postaci jonów mineralnych czy rozpuszczonej materii organicznej mogą powodować znaczne obniżenie szybkości lub zahamowanie rozkładu barwników [27].

Khataee oraz Silva wraz ze współpracownikami badali również fotokatalityczny rozkład różnego rodzaju barwników organicznych i stwierdzili, że w zależności od budowy barwnika i obecności różnych grup funkcyjnych, proces fotorozkładu przebiega z różną wydajnością [28, 29]. Tempo fotokatalitycznego rozkładu barwników zawierających pojedyncze wiązanie pomiędzy atomami azotu jest wyższe niż barwników które w swojej budowie zawierają grupy pierścieniowe. Obecność w cząsteczce barwnika grup metylowych i chlorowych powoduje spowolnienie procesu, sytuacja wygląda odwrotnie, gdy w cząsteczce barwnika obecne są grupy nitrowe. Jeśli w cząsteczce barwnika występują grupy alkilowe to spada rozpuszczalność tego barwnika w wodzie, natomiast gdy barwniki zawierają grupy sulfonowe tempo ich rozkładu ulega spowolnieniu.

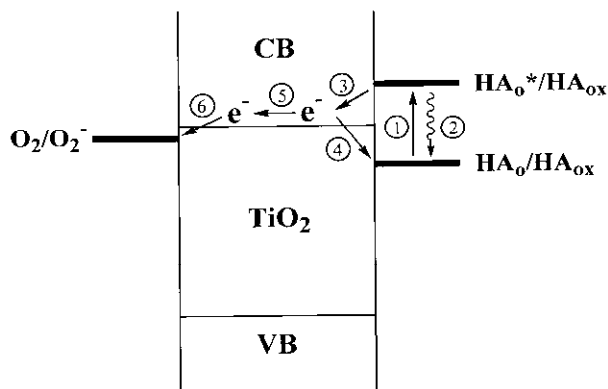
Innym rodzajem modelowego zanieczyszczenia, które jest bardzo często stosowane przez naukowców do badania aktywności fotokatalizatorów jest fenol [30, 31, 32]. Jego zaletą jest fakt, iż w roztworze wodnym jest bezbarwny i nie ulega fotokatalizie sensybilizowanej. W literaturze można znaleźć wiele proponowanych przez badaczy skomplikowanych mechanizmów jego rozkładu, a ich zestawienie przedstawili w swojej pracy Santos i współpracownicy [33]. Również Sobczyński wraz ze współpracownikami zaproponowali jeden z mechanizmów [34]. Według nich proces rozkładu fenolu prowadzi początkowo do tworzenia benzochinonu, benzenodiolu i benzenotriolu, po czym związki te rozkładają się do prostszych związków organicznych takich jak: kwasy karboksylowe, alkohole i ketony. W ostatnim etapie te prostsze pochodne mogą rozkładać się do wody i ditlenku węgla. Schematycznie zostało to przedstawione na rysunku 3.



Rysunek 3. Mechanizm fotokatalitycznej degradacji fenolu [34]

Kwasy humusowe (KH) stanowią bardzo poważne zanieczyszczenie wód naturalnych, pochodzących z rozkładu materii organicznej. Ze względu na specyficzną budowę cząsteczki KH zawierającą w składzie m. in. grupy karboksylowe, fenolowe, alkoholowe czy ketonowe, ciężko usunąć je za pomocą konwencjonalnych metod takich jak koagulacja, czy filtracja [35, 36]. Dodatkowo obecność substancji humusowych w wodzie poddanej dezynfekcji za pomocą chloru może prowadzić do powstawania bardzo niebezpiecznych dla zdrowia trihalogenometanów [37, 38]. W związku z tym prowadzi się badania nad zastosowaniem procesów fotokatalizy do usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń [39, 40, 41]. Mechanizm fotokatalitycznego rozkładu kwasów humusowych, ze względu na ich barwę jest bardzo podobny do rozkładu barwników

organicznych. Schemat rozkładu przedstawiono na rysunku 4, a zaproponowali go Cho i Choi [42].



Rysunek 4. Mechanizm fotokatalitycznego rozkładu kwasów humusowych (HA) pod wpływem promieniowania widzialnego [42].

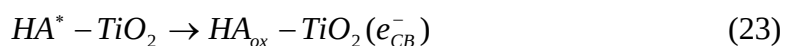
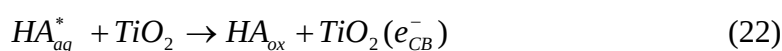
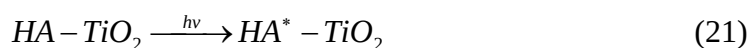
Cząsteczka kwasu humusowego (HA) adsorbuje się na powierzchni TiO_2 , absorbuje promieniowanie widzialne i uwalnia elektron. W wyniku emisji elektronu kwas ulega utlenieniu i przekształca się w rodnik kwasowy (mechanizm 1), który może także ulegać rozkładowi (mechanizm 2). Wybity z cząsteczki kwasu elektron wędruje do pasma przewodnictwa ditlenku tytanu (mechanizm 3), migruje w jego sieci krystalicznej i docierając do powierzchni uwalniany jest poza półprzewodnik (mechanizm 5 i 6), gdzie może reagować z tlenem powodując inicjowanie rozkładu kolejnych substratów. Elektron z pasma przewodnictwa może również wracać do cząsteczki kwasu humusowego (mechanizm 4).

Za pomocą reakcji proces można zapisać następująco:

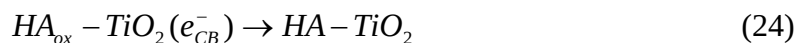
1. Adsorpcja cząstek HA na powierzchni TiO_2



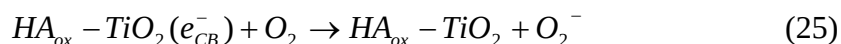
2. Wybicie elektronu z cząsteczki HA i jego utlenienie (HA_{ox}) za pośrednictwem przejściowego rodnika kwasowego (HA^*)



3. Rekombinacja elektronów z pasma przewodnictwa TiO_2



4. Redukcja tlenu w wyniku uwolnienia elektronu z sieci krystalicznej TiO_2



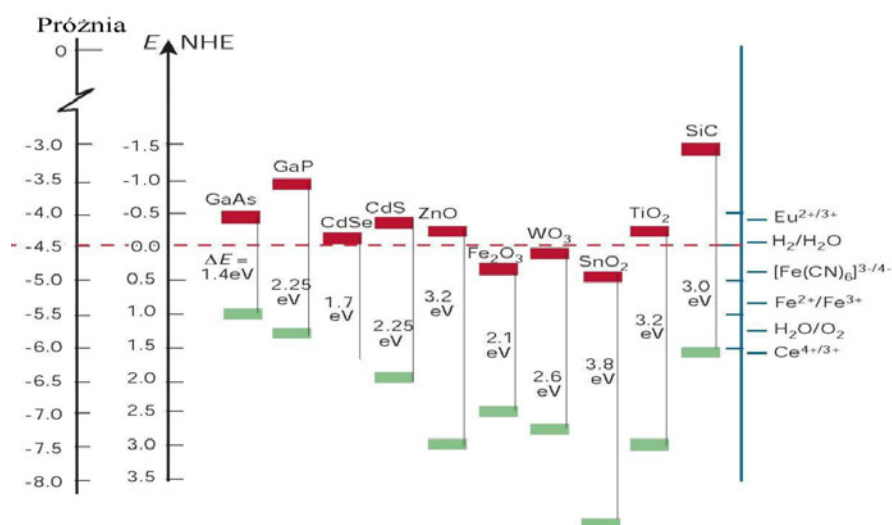
3. Fotokatalizatory

Fotokatalizatory to ciała stałe nierozpuszczalne w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych. Jako fotokatalizatory stosuje się półprzewodniki, które aktywują się dopiero po zaadsorbowaniu kwantu promieniowania, a po zakończeniu procesu mogą być odzyskane w niezmienionej postaci. Budowa półprzewodników została przedstawiona podczas omawiania procesu fotokatalizy, w punkcie 2.1. Podstawy procesu.

Półprzewodniki wykorzystywane w procesach fotokatalitycznych to:

- tlenki metali - TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , CeO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3
- siarczki: CdS , ZnS , PbS , MoS_2
- selenki $CdSe$
- tellurki $CdTe$

Wartości dolnego zakresu pasma przewodnictwa (kolor czerwony), górnego zakresu pasma walencyjnego (kolor zielony) oraz pasma wzbronionego kilku najczęściej stosowanych półprzewodników przedstawiono na rysunku 5 [43]. Skala (eV) została wyznaczona dla standardowej elektrody wodorowej (NHE - Normal Hydrogen Electrode) i dla próżni. Po prawej stronie przedstawiono standardowe potencjały kilku roztworów redox.



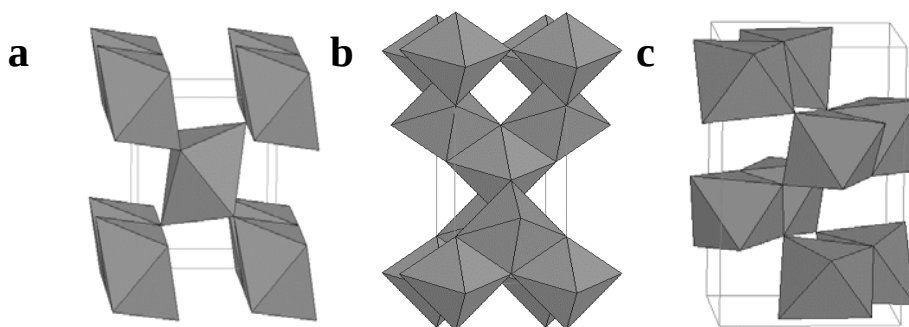
Rysunek 5. Położenie pasm energetycznych kilku półprzewodników w kontakcie z wodnym roztworem elektrolitu o $pH=1$ [43].

W literaturze można odnaleźć liczne zastosowania wymienionych wyżej półprzewodników, które z powodzeniem są stosowane w procesach fotokatalitycznych [44, 45, 46, 47, 48, 49].

3.1. Dytlenek tytanu – właściwości, otrzymywanie i zastosowanie

Półprzewodnikiem, który jest najczęściej stosowany w procesach fotokatalizy, ze względu na swoje właściwości jest ditlenek tytanu. Jest to najtrwalszy tlenek tytanu, występujący w postaci białego proszku, nierozpuszczalny w wodzie, nietoksyczny, charakteryzujący się dużą odpornością chemiczną i wytrzymałością mechaniczną (ok. 6 w skali Mohsa) oraz wysoką fotostabilnością.

Występuje on w trzech odmianach krystalograficznych: anataz, brukit i rutyl. Ich formy krystalograficzne przedstawione są na rysunku 6.



Rysunek 6. Formy krystalograficzne TiO_2 występujące w przyrodzie a) anataz b) rutyl, c) brukit [50]

Anataz i rutyl posiadają tetragonalną strukturę krystalograficzną, natomiast w cząsteczce brukitu występuje układ rombowy. Komórki elementarne wszystkich trzech odmian składają się z oktaedrów (TiO_6) i różnią się ich położeniem w sieci przestrzennej. W anatazie oktaedry połączone są ich wierzchołkami, w rutilu krawędziami, w brukicie natomiast wierzchołkami i krawędziami [51, 52, 53].

Dytlenek tytanu jest półprzewodnikiem, w którym występuje przewodnictwo elektronowe w związku z przeważającą liczbą elektronów w paśmie przewodnictwa nad liczbą dziur w paśmie walencyjnym. Przewodnictwa takie określa się jako nadmiarowe, a przewodnik nazywa przewodnikiem typu „n” [53]. Pasma walencyjne tego półprzewodnika pochodzi od orbitali 3d tytanu i 2p tlenu usytuowanych w jego górnej części. Położenie pasma walencyjnego w cząsteczce TiO_2 dla wszystkich jego odmian krystalograficznych jest takie samo, jednak dolna część pasma przewodnictwa usytuowana

jest na różnych poziomach i z tego wynikają różnice w wartościach pasm wzbronionych poszczególnych odmian, które wynoszą odpowiednio: 3,26, 3,02 i 2,96 eV dla anatazu, rutylu i brukitu [54, 55].

Najbardziej aktywną fotokatalitycznie formą ditlenku tytanu okazał się anataz, dla którego energia pasma wzbronionego wynosi około 3,2 eV. Energii takiej odpowiada kwant promieniowania o długości fali około 388 nm. W związku z tym anataz może być wzbudzony jedynie promieniowaniem z zakresu ultrafioletowego. Rutyl, który ma mniejszą energię pasma wzbronionego, ok. 3,0 eV co odpowiada długości fali 413 nm i umożliwia łatwiejsze jego wzbudzenie promieniowaniem o mniejszej energii powinien być bardziej aktywny, jednak z powodu szybciej zachodzących reakcji rekombinacji par elektron/dziura wykazuje on mniejszą aktywność fotokatalityczną.

Dodatkowo zaletą stosowania anatazowej formy TiO_2 jest jej wysoka fotostabilność, duża powierzchnia właściwa i niska cena. Amorficzny dwutlenek tytanu wymaga obróbki termicznej w celu przekształcenia w krystaliczną formę anatazową. W wysokich temperaturach i pod ciśnieniem atmosferycznym anataz przekształca się nieodwracalnie w rutyl. Temperatura tego przejścia jest zależna od metody preparatyki TiO_2 i waha się w granicach 400 - 800°C [56].

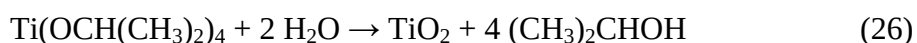
Oprócz odmiany krystalograficznej działanie ditlenku tytanu w procesach fotokatalitycznych zależy także od wielu innych właściwości fizykochemicznych. Do głównych z nich należą:

- rodzaj porów i wartość powierzchni właściwej – dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa oznacza dużą liczbę miejsc aktywnych, które mogą adsorbować reagenty reakcji [57, 58],
- stopień krystalizacji – wzrost temperatury obróbki termicznej powoduje przekształcenie formy amorficznej w formy krystaliczne, jednak przy zbyt wysokiej temperaturze zachodzi spiekanie ziaren, a w konsekwencji wzrost ich aglomeracji i spadek powierzchni właściwej [50, 59],
- wielkość krystalitów – decyduje o rekombinacji par elektron/dziura, w przypadku małych ziaren dochodzi do rekombinacji powierzchniowej (mechanizm A na rysunku 1, pkt. 2.1), natomiast w dużych i regularnych kryształach pary elektron/dziura ulegają rekombinacji objętościowej (mechanizm B na rysunku 1, pkt. 2.1) [60]
- ilość defektów powierzchniowych – mniejsza ilość defektów sprzyja zmniejszeniu stopnia rekombinacji par elektron/dziura [50, 61],

- pokrycie powierzchni grupami hydroksylowymi – wzrost ilości grup OH reagujących z wygenerowanymi dziurami zmniejsza stopień rekombinacji par elektron/dziura [59],

Głównym źródłem ditlenku tytanu w skorupie ziemskiej są skały ilmenitowe, które wykorzystuje się do jego produkcji. TiO_2 w skali przemysłowej wytwarzany jest dwiema głównymi metodami, a mianowicie metodą siarczanową i chlorkową. Obie metody polegają na roztwarzaniu rudy odpowiednim kwasem, natomiast ich nazwy pochodzą od nazw soli, z których uzyskiwany jest ditlenek tytanu. W metodzie siarczanowej TiO_2 otrzymywany jest z wodnego roztworu siarczanu tytanylu w procesie strącania, natomiast w metodzie chlorkowej z gazowego czterochloru tytanu w procesie utleniania czystym tlenem w wysokich temperaturach. Obie metody posiadają swoje wady i zalety. Metoda siarczanowa umożliwia wytwarzanie obu odmian: anatazu i rutyłu oraz półproduktów do produkcji ultradrobego ditlenku tytanu. Obarczona jest jednak większą ilością odpadów, przez co gorzej działa na środowisko, a sam pigment ma nieco mniejszą jasność. Jedynym w Polsce producentem bieli tytanowej metodą siarczanową są Zakłady Chemiczne POLICE S. A. Metoda chlorkowa umożliwia produkcję wyłącznie gatunków rutyłowych. Mniej obciąża środowisko, ale towarzyszy jej zagrożenie niekontrolowanej emisji gazowego chloru do otoczenia [62, 63].

W literaturze można również znaleźć wiele przykładów wytwarzania ditlenku tytanu ze pomocą metody zol-żel [64, 65, 66]. Metoda ta stosowana jest głównie do otrzymywania nanocząstek TiO_2 o specjalnym zastosowaniu. Nie stosuje się jej w skali przemysłowej, ze względu na wysoką cenę prekursora TiO_2 . Istota tej metody polega na utworzeniu zolu ditlenku tytanu na drodze powolnej hydrolizy, następnie zol ten przekształca się w żel, podczas procesu starzenia (zachodzi złożony proces żelowania, polegający na kondensacji i polimeryzacji cząsteczek). Ostatnim etapem jest odparowanie rozpuszczalnika i suszenie. Poniżej przedstawiono reakcję wytrącania TiO_2 w reakcji hydrolizy tetraizopropylu tytanu:



3.2. Fotokatalityczne zastosowanie ditlenku tytanu

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie zastosowaniem ditlenku tytanu nie tylko jako pigmentu, ale także jako fotokatalizatora, który uczestniczy w procesie fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków.

W literaturze można znaleźć liczne przykłady stosowania fotokatalizy na bazie TiO_2 do usuwania z wód i ścieków takich zanieczyszczeń jak [67, 68]:

- barwniki organiczne [69, 70]
- kwasy humusowe i huminowe [71, 72, 73],
- fenole [74, 75, 76]
- pestycydy [77, 78, 79]
- bakterie i wirusy - dezynfekcja [80, 81, 82]

Stosowanie proszkowych fotokatalizatorów TiO_2 , w procesach oczyszczania wody, ma jednak swoje wady, chociażby z tego powodu, że stwarza problem usunięcia cząstek katalizatora z zawiesiny reakcyjnej. Ponadto cząsteczki o rozmiarach nano mogą być szkodliwe dla człowieka, ze względu na możliwość osadzania się w drogach oddechowych. Z tego powodu wielu naukowców prowadzi badania nad możliwościami immobilizacji cząstek TiO_2 na różnego rodzaju podłożach czy nośnikach takich jak szkło, kwarc, zeolity czy węgiel aktywny [83, 84, 85].

W ostatnim czasie dużym zainteresowaniem cieszą się zaawansowane technologicznie powłoki fotokatalityczne w użyciu TiO_2 . Są one już szeroko wykorzystywane ze względu na wiele cennych właściwości takich jak:

- samooczyszczające,
- superhydrofilowe,
- bakteriobójcze i grzybobójcze,
- antystatyczne,
- dezodoryzujące i oczyszczające atmosferę,
- ochronne przed promieniowaniem UV.

W związku z ciągłym rozwojem procesów fotokatalitycznych na rynku dostępne są również oczyszczacze powietrza, których działanie polega na naświetlaniu elementu filtra (płytek wykonanych z ditlenku tytanu) w wyniku czego uwalniają się silnie utleniające rodniki hydroksylowe powodujące rozkład pochłoniętych zanieczyszczeń. Mogą one działać także jako biofiltry, przeznaczone do neutralizacji mikroorganizmów.

Oprócz tego, że fotokataliza na bazie TiO_2 wykorzystywana jest do procesów usuwania zanieczyszczeń, bada się również możliwość jej zastosowania do otrzymywania użytecznych węglowodorów alifatycznych wykorzystywanych w przemyśle [86, 87]. Naukowcy prowadzą także badania nad procesami fotokatalitycznej redukcji ditlenku węgla, w wyniku których można otrzymać różnego rodzaju związki organiczne takie jak: węglowodory, czy alkohole. Taka przemiana jest korzystna z punktu widzenia ochrony środowiska, gdyż jednocześnie utylizuje się odpowiedzialny za efekt cieplarniany CO_2 oraz otrzymuje pożądane substancje [88, 89].

Jednym z zastosowań TiO_2 , od którego zaczęło się stosowanie fotokatalizy heterogenicznej było wykorzystanie elektrody wykonanej z ditlenku tytanu przez Fujishima i Honda do fotoelektrochemicznego rozkładu wody w 1972 roku [90]. Od tamtego czasu wielu naukowców badało procesy produkcji wodoru wykorzystując półprzewodnik TiO_2 w procesach fotokatalitycznych [91, 92, 93].

4. Modyfikacje ditlenku tytanu

Anataz jako najbardziej aktywna forma ditlenku tytanu może być wzbudzony promieniowaniem o długości fali około 380 nm, a takiej energii odpowiada promieniowanie z zakresu ultrafioletowego (UV-A - 315-400 nm). Promieniowanie ultrafioletowe stanowi jedynie kilka procent (ok. 3-4%) promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi. Natomiast pozostała ilość promieniowania słonecznego nie jest wykorzystywana, ze względu na zbyt słabą energię fotonu i brak możliwości wzbudzenia elektronów z pasma walencyjnego.

W półprzewodniku TiO_2 szybko zachodzą również reakcje rekombinacji par elektron/dziura elektronowa, w wyniku czego znacznie zmniejsza się wydajność procesu fotokatalitycznego i można ją poprawić jedynie przez stosowanie intensywnego naświetlania wysokoenergetycznym promieniowaniem UV.

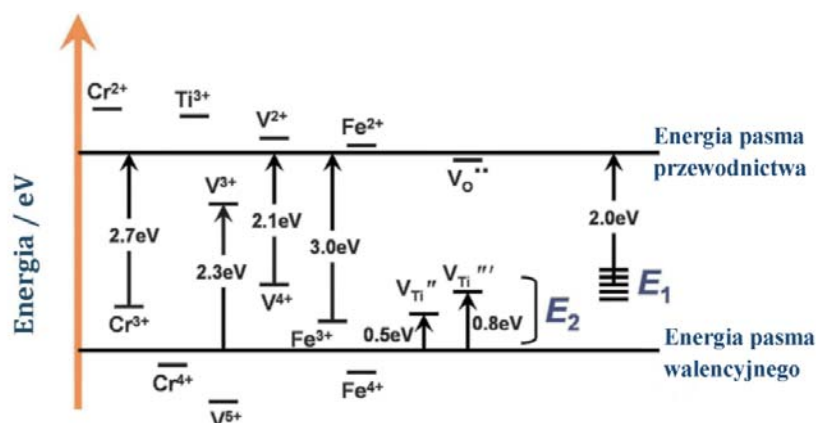
Dlatego też wielu naukowców prowadzi badania mające na celu obniżenie szybkości rekombinacji nośników ładunków, oraz rozszerzenie zakresu promieniowania pozwalającego wzbudzić ditlenek tytanu energią fotonu emitowanego przez promieniowanie widzialne ($\lambda > 400 \text{ nm}$). Pozwoli to wyeliminować stosowanie lamp UV zużywających bardzo duże ilości energii elektrycznej i wykorzystać odnawialne źródło energii w postaci promieniowania słonecznego.

W literaturze można znaleźć następujące przykłady wzbudzenia TiO_2 promieniowaniem z zakresu widzialnego:

- aktywacja za pomocą nowego stanu energetycznego powstałego na skutek wakancji tlenowych [94, 95, 96],
- aktywacja za pomocą nowego poziomu energetycznego powstałego w wyniku domieszkowania TiO_2 [50, 97],
- sensybilizacja za pomocą barwników absorbujących promieniowanie z zakresu widzialnego. Barwnik może być sensybilizatorem, lub sensybilizatorem i substancją degradowaną [98, 99, 100]

Aby zwiększyć wydajność reakcji fotokatalitycznych bazujących na ditlenku tytanu poszukuje się różnych związków, które domieszkowane do niego spowodują wzrost aktywności zarówno pod wpływem promieniowania ultrafioletowego jak i rozszerzą zakres jego wzbudzenia o promieniowanie widzialne.

W literaturze znanych i opisywanych jest wiele metod modyfikacji TiO_2 metalami. Jednym z rodzajów takiej modyfikacji jest domieszkowanie metali grup przejściowych lub ich jonów. Zalety stosowania tego typu modyfikacji szczegółowo opisali Zhang i współpracownicy [101]. Według nich domieszkowanie metali przejściowych które powodują powstawanie dodatkowego poziomu energetycznego zarówno w paśmie wzbronionym jak i na zewnątrz ditlenku tytanu zmienia dystrybucję elektronów. Domieszkowany metal poprawia separację nośników ładunków i zapobiega lub zmniejsza szybkość rekombinacji par elektron/dziura [102]. Przykładowe zmiany stanów energetycznych w TiO_2 po domieszkowaniu do niego jonów metali przedstawia rysunek 7.



Rysunek 7. Zmiany stanów energetycznych w TiO_2 domieszkowanym jonami metali [101].

Fujishima i Zhang [103] twierdzą, że w wyniku fotowzbudzenia wytworzonego dodatkowego poziomu energetycznego zwiększa się zdolność do generowania nośników ładunków co powoduje inicjowanie procesów powierzchniowych. Podobnie Gupta i Tripathi [52] twierdzą, że fotokatalityczna reakcja może zachodzić tylko, gdy wyłapywane elektrony i dziury są transportowane do powierzchni fotokatalizatora. Proces ten zależy jednak od zastosowanej metody preparatyki, ponieważ w niektórych przypadkach lub przy zbyt dużym stężeniu domieszkowanego metalu może on pełnić funkcje centrów rekombinacji ładunków.

Ponadto, tworzenie dodatkowego stanu energetycznego w paśmie wzbronionym TiO_2 w wyniku domieszkowania do niego metali przejściowych może powodować rozszerzenie absorpcji promieniowania do zakresu widzialnego na skutek przeniesienia elektronów z pasma walencyjnego do nowego stanu energetycznego lub z tego stanu do pasma przewodnictwa [101].

W doniesieniach literaturowych można spotkać przykłady domieszkowania TiO_2 następującymi metalami:

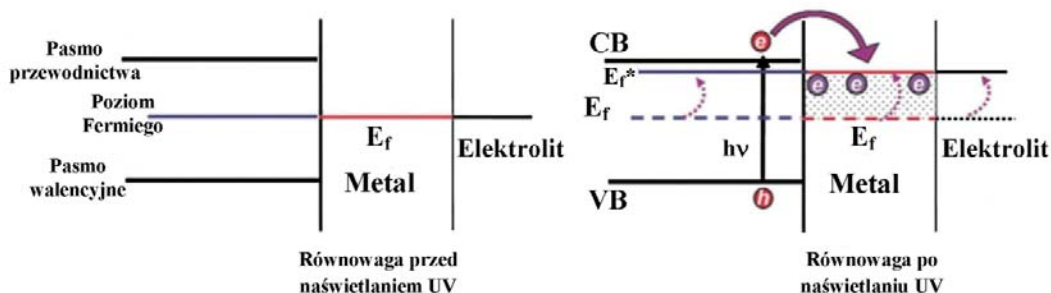
- żelazo [104, 105, 106, 107],
- molibden [108, 109, 110],
- wanad [111, 112],
- chrom [113, 114, 115],
- miedź [116, 117, 118],
- pallad [119, 120],
- nikiel [121, 122],
- mangan [123, 124],
- niob [125, 126],
- ruten [127, 128],
- pozostałe metale: cer, bizmut, ren, gadolin, lantan [129, 130, 131].

Tego typu modyfikacje ditlenku tytanu rozszerzają zakres jego stosowania o promieniowanie widzialne lub powodują znaczne zwiększenie aktywności pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. W literaturze można znaleźć przykłady stosowania tego typu modyfikowanych fotokatalizatorów do różnych celów. Zhu i współpracownicy uzyskali wysoki stopień usunięcia barwnika Błękitu Metylenowego pod wpływem promieniowania widzialnego przy zastosowaniu fotokatalizatorów Fe/TiO_2 [132]. Ghasemi i współpracownicy [133] preparowali fotokatalizatory na bazie TiO_2

domieszkowanego różnymi metalami przejściowymi za pomocą metody zol-żel. W wyniku modyfikacji uzyskali znaczne przesunięcie maksimum absorpcji promieniowania do zakresu widzialnego a także zwiększenie separacji nośników ładunków. Aktywność spreparowanych próbek badali za pomocą rozkładu barwnika Błękitu Kwasowego i najwyższy stopień jego usunięcia z roztworu uzyskali dla TiO_2 modyfikowanego żelazem.

Inną grupą metali domieszkowanych do ditlenku tytanu są metale szlachetne. W wyniku naświetlania domieszkowanego półprzewodnika promieniowaniem o energii większej od energii pasma wzbronionego, elektrony generowane w paśmie przewodnictwa podwyższają jego poziom Fermiego do bardziej ujemnych wartości. Wówczas różnice energii powierzchni międzyfazowej półprzewodnik/metal przenoszą elektrony z pasma walencyjnego półprzewodnika do cząsteczek metalu. Skutkiem tego, poziom Fermiego w metalu jest także ujemnie przesunięty, więc wtórny transfer elektronów może występować pomiędzy metalami i akceptorami elektronów w otaczającym elektrolicie. Zatem domieszkowanie metalami szlachetnymi ułatwia separację ładunków i zapobiega rekombinacji par elektron/dziura, zwiększając aktywność fotokatalityczną modyfikowanego ditlenku tytanu [102]. Opisany mechanizm przedstawia rysunek 8 [134]. Właściwości modyfikowanych w ten sposób fotokatalizatorów zależą od rodzaju i rozmiaru cząstek domieszkowanego metalu oraz od stopnia jego dyspersji. Jeśli ilość cząstek metalu osadzonego na powierzchni półprzewodnika jest zbyt duża, to zmniejsza się absorpcja fotonów promieniowania padającego na ten półprzewodnik i cząstki metalu działają jako centra rekombinacji zmniejszające jego aktywność fotokatalityczną [51]. Do najczęściej stosowanych metali szlachetnych domieszkowanych do TiO_2 należą:

- złoto [135, 136, 137],
- srebro [138-140, 141].
- platyna [142-144],



Rysunek 8. Przeniesienie elektronów i przesunięcie poziomów Fermiego w układzie międzyfazowym metal/półprzewodnik

Rupa i współpracownicy [145] zastosowali technikę zol-żel do otrzymywania fotokatalizatorów modyfikowanych kilkoma metalami szlachetnymi. Uzyskali oni znaczne zwiększenie fotoaktywności spreparowanych próbek w porównaniu z komercyjnym TiO_2 -P25 w kierunku rozkładu barwnika Tetrazyny pod wpływem promieniowania widzialnego i ultrafioletowego. Wzrost aktywności spowodowany był wyłapywaniem elektronów przez cząstki metalu osadzonego na powierzchni TiO_2 , co zapobiegało rekombinacji ładunków. Badacze uszeregowali fotoaktywność próbek domieszkowanych metalami szlachetnymi od najbardziej aktywnych do próbek o najsłabszej aktywności:

$\text{Au/TiO}_2 > \text{Ag/TiO}_2 \sim \text{Pt/TiO}_2 > \text{spreparowany niemodyfikowany TiO}_2 > \text{TiO}_2\text{-P 25}$

Grabowska i współpracownicy również domieszkowali metale szlachetne takie jak: złoto, srebro i platynę do TiO_2 za pomocą metody radiolizy [146]. Jako materiał wyjściowy zastosowali TiO_2 ST-01 (Ishihara Sangyo, Japan) i P25-TiO_2 (Evonik), natomiast jako prekursory metali szlachetnych odpowiednio: KAuCl_4 , AgClO_4 , H_2PtCl_6 .

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń autorzy uzyskali poprawę fotoaktywności spreparowanych próbek w kierunku rozkładu fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis i Vis. Stwierdzili także, iż aktywność TiO_2 domieszkowanego metalami szlachetnymi zależy od czynników takich jak: rodzaj i stężenie prekursora domieszkowanego metalu, oraz rodzaj użytego TiO_2 . Największą wydajność reakcji fotokatalitycznych zanotowano dla komercyjnego TiO_2 P25 modyfikowanego metalami szlachetnymi.

W celu poprawy właściwości fotokatalitycznych i aktywności ditlenku tytanu, do jego modyfikacji oprócz metali stosuje się także niemetale. W wyniku ich domieszkowania zwiększa się aktywność TiO_2 przy użyciu promieniowania widzialnego [147]. Nietmetale takie jak:

- siarka [148, 149],
- węgiel [150, 151, 152],
- azot [153, 154],
- inne: bor [155, 156, 157, 158], fosfor [159, 160], jod [161, 162],

mogą powodować powstawanie nowego poziomu energetycznego i zmniejszać wartość energii pasma wzbronionego. Efekt ten uzyskuje się przez podstawienie niemetalu w miejsce tlenu w sieci krystalicznej TiO_2 w wyniku czego następuje wymieszanie orbitalu p domieszki z orbitalem 2p tlenu, pasmo walencyjne przesuwają się ku górze i zmniejsza się energia pasma wzbronionego wyjściowego TiO_2 [51, 102].

W literaturze można odnaleźć wiele przykładów stosowania tego typu fotokatalizatorów do usuwania zanieczyszczeń organicznych. Janus i współpracownicy badali fotoaktywność TiO_2 modyfikowanego węglem [163] oraz azotem [164], podczas rozkładu modelowych roztworów barwników organicznych pod wpływem promieniowania widzialnego. W przypadku próbek modyfikowanych węglem uzyskano znaczne zwiększenia aktywności w porównaniu z materiałem wyjściowym oraz komercyjnym P-25. Natomiast w przypadku próbek modyfikowanych azotem, autorzy potwierdzili, że na wzrost aktywności spreparowanych fotokatalizatorów w porównaniu z materiałem wyjściowym i komercyjnym, ma wpływ wzrost zdolności adsorpcyjnych oraz wzrost szybkości generowania rodników OH na ich powierzchni.

Znane są z literatury możliwości łączenia ditlenku tytanu z innymi półprzewodnikami w celu poprawy jego właściwości fotokatalitycznych. Stosowanie takich połączeń pozwala zmniejszyć wartość energii pasma wzbronionego powstałych kompozytów i dzięki temu rozszerzyć zakres ich wzbudzenia o promieniowanie widzialne. Fotowzbudzone nośniki ładunków mogą być w tych połączeniach przenoszone z jednego półprzewodnika do drugiego, co poprawia separację ładunków i zapobiega ich rekombinacji. Połączenie półprzewodników nie zawsze jednak prowadzi do poprawy separacji nośników ładunków. Wpływ na to mają inne właściwości fotokatalizatorów takie jak: powierzchnia właściwa, wielkość i kształt kryształów czy defekty sieci krystalicznej [51, 101]. Najczęściej stosuje się połączenia ditlenku tytanu z:

- WO_3 [165, 166],
- SnO_2 [167, 168],
- ZnO [169, 170],
- ZrO_2 [171, 172],
- CeO_2 [173, 174],
- NiO [175, 176]

Chen i współpracownicy [177] spreparowali za pomocą metody zol-żel kompozyty $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, które charakteryzowały się zwiększoną porowatością, homogeniczną strukturą, oraz wykazywały absorpcje promieniowania w zakresie widzialnym. Dzięki tym właściwościom uzyskano podwyższoną fotoaktywność nowych materiałów w kierunku rozkładu barwnika Orange II pod wpływem promieniowania ultrafioletowego i widzialnego.

4.1. Modyfikacja ditlenku tytanu związkami wolframu

Jednym ze sposobów modyfikacji ditlenku tytanu wpływającym na wzrost fotoaktywności jest domieszkowanie do niego związków wolframu, a szczególnie trójtlenku wolframu, który także jest półprzewodnikiem. Domieszkowanie WO_3 do TiO_2 ma wiele zalet, które zostaną omówione w dalszej części pracy.

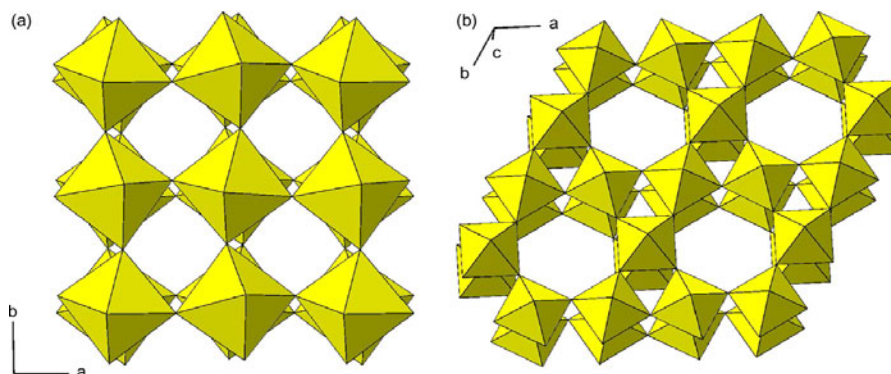
Stosowany do modyfikacji trójtlenek wolframu jest trwałym związkiem, występującym w formie żółto - pomarańczowego proszku nierozpuszczalnego w wodzie i kwasach, rozpuszcza się jedynie w alkaliach, tworząc wolframiany. W miarę obniżania pH następuje kondensacja prostych tetraedrycznych jonów monowolframianowych przez jony wielowolframianowe, natomiast przy bardzo silnym zakwaszeniu (pH około 1) wydziela się osad uwodnionego tlenku WO_3 . Liczba koordynacyjna wolframu wynosi w tym tlenku 6. Sieć przestrzenna zbudowana jest z oktaedrów $[\text{WO}_6]$ i jest zdeformowaną siecią typu ReO_3 , w której każdy oktaedr sąsiaduje z sześcioma innymi łącząc się z nimi wspólnymi narożami, obsadzonymi atomami tlenu [178].

Trójtlenek wolframu występuje w kilku odmianach krystalograficznych, a mianowicie jako układ: trójskośny, jednoskośny, rombowy, tetragonalny i regularny, którego zwykle nie uzyskuje się eksperymentalnie. Wszystkie te struktury występują jako zdeformowane sieci ReO_3 . WO_3 może występować również w formie heksagonalnej, powstałej przez połączenie oktaedrów w taki sposób, że tworzą sześcioboczne puste tunele [179]. Strukturę oktaedrów w sieci trójtlenku wolframu przedstawia rysunek 9.

WO_3 podobnie jak tlenki innych metali ulega przemianom fazowym w wyniku obróbki termicznej. Zheng i współpracownicy [180] przedstawili następującą kolejność jego przemian fazowych wraz z temperaturami:

jednoskośna II ($\epsilon\text{-WO}_3$, $< -43^\circ\text{C}$) --> trójskośna ($\delta\text{-WO}_3$, -43°C do 17°C) -->
jednoskośna I ($\gamma\text{-WO}_3$, 17°C do 330°C) --> rombowa ($\beta\text{-WO}_3$, 330°C do 740°C) -->
tetragonalna ($\alpha\text{-WO}_3$, $> 740^\circ\text{C}$)

Przedstawione wyżej przemiany, są częściowo odwracalne. Najbardziej stabilną jest faza jednoskośna $\gamma\text{-WO}_3$.



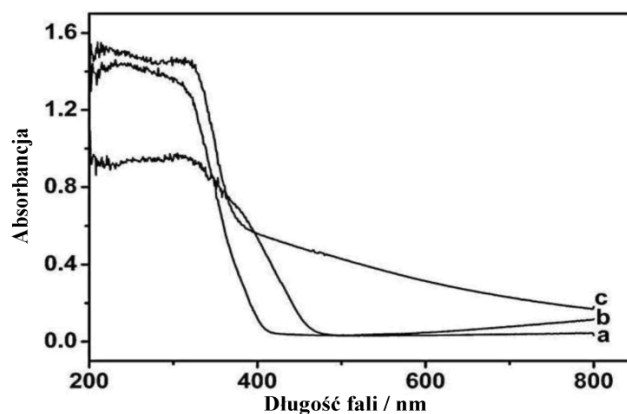
Rysunek 9. Struktura WO₃ w układzie krystalograficznym a) trójskośnym i b) heksagonalnym [173].

Czysty trójtlenek wolframu jako półprzewodnik charakteryzuje się energią pasma wzbronionego wynoszącą 2,8 eV, co odpowiada długości fali około 443 nm, może więc być wzbudzany promieniowaniem z zakresu widzialnego. W literaturze można odnaleźć przykłady w których WO₃ stosowany jest jako samodzielny fotokatalizator. Gondal i współpracownicy porównywali fotoaktywność trójtlenku wolframu z innymi półprzewodnikami takimi jak NiO, TiO₂ i Fe₂O₃ pod wpływem promieniowania emitowanego przez wiązkę lasera o długości fali 355 nm. Uzyskali oni najwyższą skuteczność usuwania fenolu z wody stosując jako fotokatalizator WO₃ a fakt ten tłumaczyli niewielką wartością energii jego pasma wzbronionego [181]. Gondal wraz z inną grupą badaczy uzyskali również wysoką fotoaktywność WO₃ w kierunku usuwania z wody bakterii *Escherichia coli* i rozkładu barwnika Pąsu Kwasowego. Próbkę WO₃ spreparowali dwiema metodami, a mianowicie: metodą zol-żel oraz przez wygrzewanie kwasu wolframowego [182, 183]. Również wielu innych naukowców potwierdza aktywność trójtlenku wolframu w procesach fotokatalitycznych [184, 185, 186, 187].

W wyniku domieszkowania trójtlenku wolframu do ditlenku tytanu otrzymuje się:

- defekty energetyczne W_xTi_{1-x}O₂ wewnątrz pasma wzbronionego TiO₂
- kompozyty WO₃ - TiO₂
- homogeniczną dyspersję amorficznego WO₃ na powierzchni TiO₂

Jedną z zalet domieszkowania WO₃ do TiO₂ jest zwiększanie absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym przez powstałe kompozyty. Na rysunku 10 przedstawiono widma UV-Vis/DR pojedynczych fotokatalizatorów TiO₂ i WO₃ oraz ich kompozytów.



Rysunek 10. Widma UV-Vis/DR fotokatalizatorów: a) TiO_2 , b) WO_3 i c) WO_x/TiO_2 [188]

Sajjad i współpracownicy porównywali widma absorpcji promieniowania niemodyfikowanych półprzewodników TiO_2 i WO_3 oraz ich kompozytu spreparowanego metodą zol-żel. Jak wynika z wykresu, dla TiO_2 obserwuje się dużą absorpcję promieniowania w zakresie ultrafioletowym, natomiast czysty WO_3 absorbuje już część promieniowania w zakresie widzialnym. W przypadku TiO_2 domieszkowanego za pomocą 4% WO_3 zanotowano absorpcję promieniowania w całym zakresie widzialnym [188].

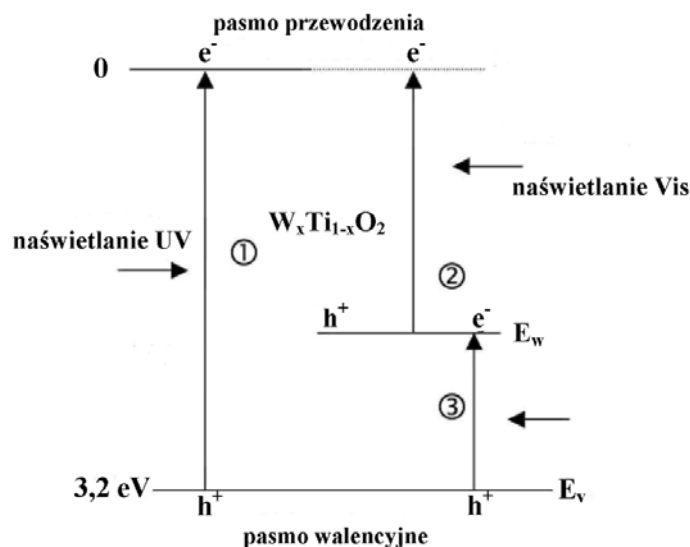
Absorpcję promieniowania w zakresie widzialnym przez cienkowarstwowe fotokatalizatory $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ umieszczone na odpowiednim nośniku, spreparowane za pomocą elektrochemicznej metody MAO (Micro-arc oxidation) uzyskali również He [189] i Bayati [190] wraz ze współpracownikami. Naukowcy zaobserwowali, że wzrost absorpcji promieniowania i przesunięcie progu absorpcji do wyższych długości fal spowodowały wzrost aktywności spreparowanych fotokatalizatorów w kierunku rozkładu modelowych zanieczyszczeń organicznych pod wpływem promieniowania widzialnego.

W wyniku absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym i przesunięcia progu absorpcji do wyższych długości fal obniża się wartość energii pasma wzbronionego powstałych kompozytów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$.

Li [191] i Zhang [192] wraz ze współpracownikami dowiedli, że w wyniku modyfikacji TiO_2 za pomocą prekursorów wolframowych, dominującą frakcją tlenku wolframu jest układ W_xO_y z jonami W^{n+} ($n = 4, 5$ lub 6), które mogą zastępować jony Ti^{4+} w sieci krystalicznej TiO_2 z powodu podobieństw średnicy ich promieni jonowych, a mianowicie: W^{n+} ($0.62\text{--}0.70\text{\AA}$) i Ti^{4+} ($0.68\text{\AA}$). Prowadzi to do tworzenia niestechiometrycznego roztworu stałego $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, który powoduje powstanie

dodatkowego poziomu energetycznego w ditlenku tytanu, obniżając tym samym wartość E_g układu.

Również Bayati [193] i Xiao [194] ze współpracownikami uważają, że za obniżenie wartości E_g w połączonych fotokatalizatorach WO_3 - TiO_2 odpowiedzialne są wiązania W-O-Ti występujące w powstałym kompleksie $W_xTi_{1-x}O_2$, który ma mniejszą energię pasma wzbronionego niż wyjściowy ditlenek tytanu i tworzy w nim defekt energetyczny. Tworzenie defektów energetycznych wewnątrz pasma wzbronionego TiO_2 jest ogólnie znane i może powodować obniżenie jego wartości E_g . Schemat działania defektów zaproponowali Song i współpracownicy (rysunek 11) [195].



Rysunek 11. Schemat wzbudzenia elektronów w układzie fotokatalizatorów WO_3 - TiO_2 .

W przedstawionym układzie w wyniku padania fotonu promieniowania na powstały kompozyt WO_3 - TiO_2 może dochodzić do wzbudzania elektronów w trzech przypadkach:

- energia padającego fotonu ($h\nu$) jest większa lub równa różnicy energii pasma przewodnictwa (E_c) i walencyjnego (E_v) - elektrony mogą być wzbudzane z pasma walencyjnego TiO_2 (droga elektronu nr. 1)

$$h\nu \geq (E_c - E_v),$$

- energia fotonu ma wartość pośrednią pomiędzy różnicą energii pasma przewodnictwa (E_c) i powstałego dodatkowego poziomu energetycznego (E_w) a różnicą energii pasma przewodnictwa (E_c) i walencyjnego (E_v) - elektrony mogą być wzbudzane z powstałego kompleksu $W_xTi_{1-x}O_2$ (droga elektronu nr.2)

$$(E_c - E_w) \leq h\nu < (E_c - E_v),$$

- energia padającego fotonu ma wartość pośrednią pomiędzy różnicą energii dodatkowego poziomu energetycznego (E_w) i pasma walencyjnego (E_v) a różnicą energii pasma przewodnictwa (E_c) i dodatkowego poziomu energetycznego (E_w) - elektrony mogą być wzbudzone z pasma walencyjnego TiO_2 do powstałego nowego poziomu $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (droga elektronu nr. 3)

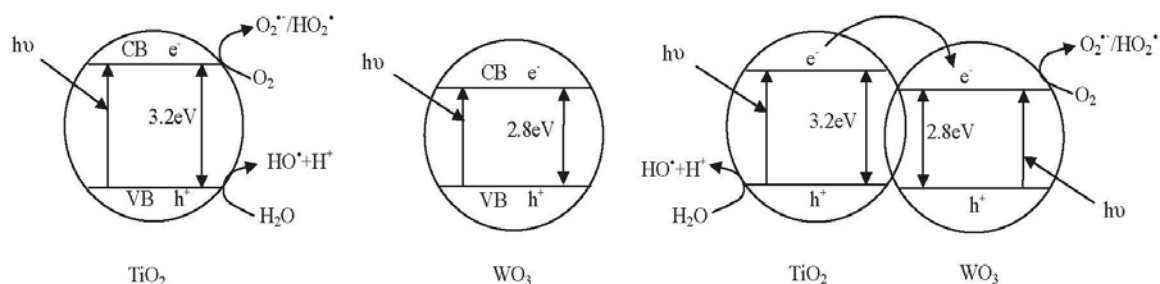
$$(E_w - E_v) \leq h\nu < (E_c - E_w)$$

Lin i współpracownicy [196] spreparowali metodą mokrej impregnacji fotokatalizatory TiO_2/WO_3 dla których wyznaczona wartość E_g wynosiła 2,61 eV. Dzięki temu uzyskali zwiększoną fotoaktywność w kierunku degradacji 4-chlorofenolu w porównaniu z wyjściowymi niemodyfikowanymi półprzewodnikami pod wpływem naświetlania promieniami z zakresu widzialnego.

Również Yang i współpracownicy [197] uzyskali zmniejszenie wartości E_g do 2,67 eV, dla połączonych kompozytów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$. Próbki preparowali za pomocą metody zol-żel stosując jako prekursorzy ortotytanian tetraizobutyli i wolframian amonu.

W związku z powyższym, przesunięcie progu absorpcji promieniowania w kierunku fal dłuższych dla fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, a tym samym zmiana wartości energii ich pasma wzbronionego zależą od metody preparatyki nanokompozytów i zastosowanych do modyfikacji prekursorów [191, 198, 199].

Literatura przedstawia również schematy separacji fotowzbudzonych nośników ładunków w kompozytach $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [200, 201, 202]. Przykładowy schemat zaproponowany przez Shifu i współpracowników [203] przedstawia rysunek 12.

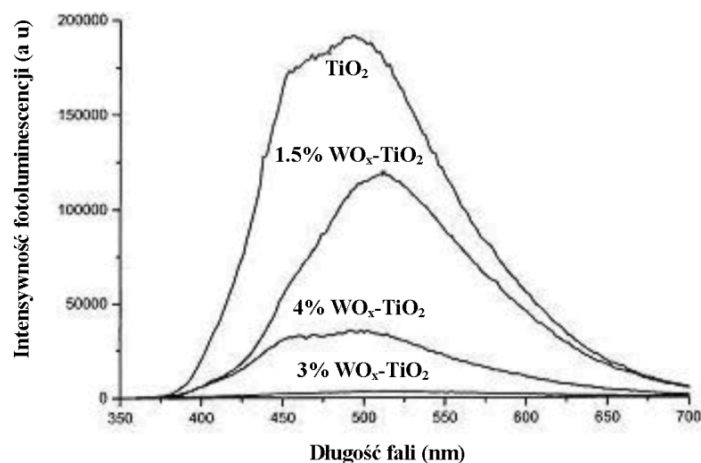


Rysunek 12. Schemat separacji ładunków w fotokatalizatorach TiO_2 , WO_3 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$.

W wyniku działania odpowiedniego promieniowania wzbudzeniu mogą ulegać zarówno pojedyncze fotokatalizatory jak i ich kompozyty. Jak wynika z przedstawionego rysunku dla połączenia $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, fotogenerowane elektrony z pasma przewodnictwa

TiO₂ mogą być przenoszone do pasma przewodnictwa WO₃. W wyniku tego przeniesienia, w WO₃ jony W⁶⁺ redukują się do niższego stopnia utlenienia, W⁵⁺. Wtedy dziury elektronowe przesuwają się w kierunku przeciwnym i z WO₃ mogą być wychwytywane przez pasmo walencyjne TiO₂, prowadząc do lepszej separacji ładunków. Dzięki temu wydłuża się żywotność par elektron/dziura, i zwiększa aktywność połączonych fotokatalizatorów WO₃-TiO₂. Jest to kolejna zaleta stosowania modyfikacji ditlenku tytanu za pomocą trójtlenku wolframu. Efekt ten uzyskali He i współpracownicy [204] oraz inni naukowcy [198, 194, 195, 205, 206], którzy dowiedli, że domieszkowanie WO₃ do TiO₂ może skutecznie obniżać szybkość rekombinacji nośników ładunku.

Do badania wydajności przenoszenia i wzajemnego wyłapywania nośników ładunków w cząsteczkach fotokatalizatorów WO₃-TiO₂, wielu badaczy wykorzystuje metodę fotoluminescencji (PL) [199, 207]. W wyniku rekombinacji nośników ładunku, następuje emisja fotoluminescencji. Przykładowe widma PL przedstawiono na rysunku 13.

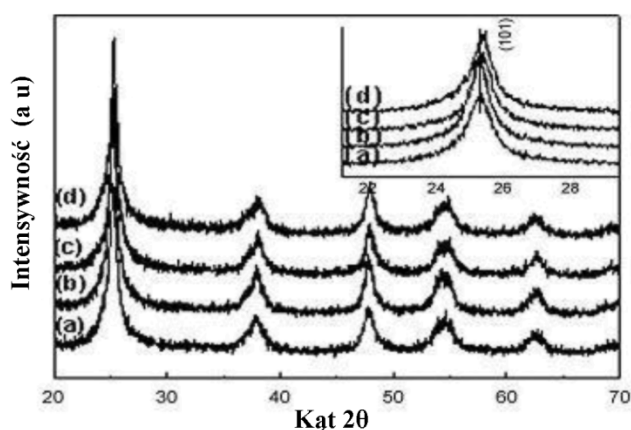


Rysunek 13. Widma fotoluminescencji fotokatalizatorów TiO₂ i WO_x-TiO₂ [191]

Jak przedstawili Li i współpracownicy [191], intensywność widma fotoluminescencji wyjściowego ditlenku tytanu jest znacznie większa niż dla fotokatalizatorów WO_x-TiO₂. W wyniku modyfikacji prekursorem wolframowym intensywność widma znacznie maleje, co jest skutkiem zmniejszonej emisji przez rekombinujące ładunki. Jednak po przekroczeniu 3% domieszki intensywność widma delikatnie wzrasta, co świadczy o wzroście wydajności reakcji rekombinacji. Jest to związane z tym, że po przekroczeniu pewnej ilości domieszki w TiO₂, WO₃ staje się centrum rekombinacji.

W wyniku domieszkowania niewielkich ilości prekursorów wolframowych do ditlenku tytanu oraz w zależności od metody preparatyki i stosowanego prekursora, wielu naukowców potwierdza, iż w badaniach składu fazowego nie zaobserwowali faz pochodzących od WO_3 na dyfraktogramach tych fotokatalizatorów [188, 208].

Saepurahman i współpracownicy [209] stosowali do preparatyki metodę impregnacji, natomiast jako źródło trójtlenku wolframu wykorzystywali metawolframian amonu przy różnej ilości domieszki. Autorzy zaobserwowali, iż fazy pochodzące od wykrystalizowanego WO_3 są widoczne na dyfraktogramach dopiero gdy dawka domieszkowanego prekursora wynosi 12% molowych. Fakt ten tłumaczyli, iż przy mniejszych ilościach domieszki WO_3 jest bardzo dobrze rozproszony na powierzchni TiO_2 jako faza amorficzna. Podobne wyniki uzyskali również Tian i współpracownicy [210], którzy spreparowali fotokatalizatory WO_3 - TiO_2 metodą hydrotermiczną, stosując jako prekursor wolframowy Na_2WO_4 w ilościach od 0,5 do 4% molowych. Autorzy również nie zaobserwowali faz pochodzących od WO_3 na dyfraktogramach spreparowanych próbek, co według nich było spowodowane pokryciem powierzchni TiO_2 przez niewykrystalizowany, amorficzny tlenek wolframu. Zwrócili jednak uwagę na fakt, iż wzrost ilości domieszkowanego prekursora powodował nieznaczne przesunięcie piku dyfrakcyjnego pochodzącego od anatazu w charakterystycznym zakresie kątowym około 25° do wyższego zakresu kąтового, co przedstawia rysunek 14. Jest to spowodowane wysoką dyspersją WO_3 w TiO_2 , w wyniku czego jony W^{6+} zastępują jony Ti^{4+} w sieci krystalicznej TiO_2 . Efekt ten zaobserwowali także Shifu i współpracownicy [203].



Rysunek 14. Dyfraktogramy fotokatalizatorów: wyjściowego TiO_2 (a) i jego modyfikacji prekursorem wolframowym w ilości 0,5% (b), 1% (c) i 4% (d) [210]

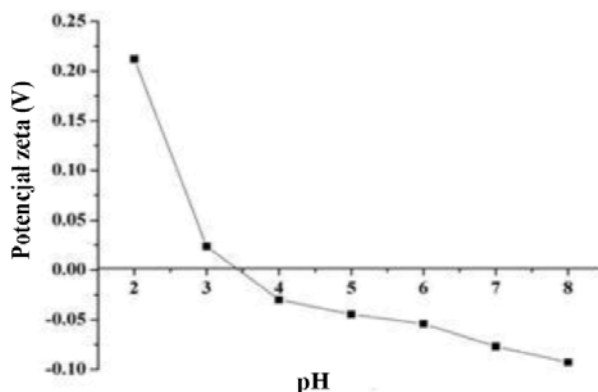
Su i współpracownicy [211] twierdzą natomiast, że największą fotoaktywność kompozytów WO_3 - TiO_2 można uzyskać w przypadku pokrycia krystalicznej anatazowej

formy ditlenku tytanu amorficzną formą trójtlenku wolframu. Ten rodzaj połączenia stwarza możliwość transportu elektronów pomiędzy znajdującymi się blisko siebie półprzewodnikami i jest lepszym rozwiązaniem niż występowanie mieszaniny WO_3 i TiO_2 w której występuje słabe międzyfazowe oddziaływanie pomiędzy składnikami.

Występowanie WO_3 na powierzchni TiO_2 powoduje także zmianę charakteru chemicznego tej powierzchni. Wiele badań potwierdza, że obecność WO_3 w TiO_2 zwiększa jego powinowactwo elektronowe w stosunku do substancji, które posiadają niesparowane elektrony, takie jak: $\text{O}_2^{\bullet -}$ i $\text{HO}^{\bullet}$ [200]. Jest to związane z tym, że WO_3 posiada znacznie zwiększoną kwasowość powierzchni w porównaniu z TiO_2 ponieważ posiada centra kwasowe typu Lewisa. Adsorpcja wspomnianych rodników na powierzchni $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ zależy od ich stężenia w powierzchniowej warstwie fotokatalizatora i przy dostatecznie dużym stężeniu skutkuje zwiększeniem szybkości tworzenia rodników $\text{HO}^{\bullet}$ w paśmie walencyjnym oraz obniżeniem ilości O_2 w paśmie przewodnictwa powstałych kompozytów.

Lu [212] oraz Akurati [213] wraz ze współpracownikami udowodnili, że domieszkowanie WO_3 do TiO_2 powoduje również pojawianie się centrów kwasowych typu Brönsteda, których udział wzrasta wraz ze wzrostem ilości domieszki. Oba typy kwasowości współistnieją ze sobą powodując zwiększenie aktywności spreparowanych fotokatalizatorów. Naukowcy twierdzą jednak, że zbyt duża ilość WO_3 obniża fotoaktywność na skutek tworzenia jego form krystalicznych.

Domieszkowanie ditlenku tytanu za pomocą WO_3 powoduje zmianę charakteru chemicznego powierzchni fotokatalizatorów, a ściślej mówiąc potencjał elektrokinetyczny powierzchni ich cząstek lub inaczej tzw. potencjał zeta. Ładunek ten jest funkcją pH i siły jonowej roztworu otaczającego cząstkę, a przedstawia się go jako punkt izoelektryczny (PZC), zdefiniowany wartością pH środowiska przy którym ładunek wynosi zero. Przykładowy wykres zmian potencjału zeta wraz z pH przedstawia rysunek 15. Jeśli pH zawiesiny fotokatalizatora w roztworze jest niższe niż PZC to powierzchniowy ładunek cząstek jest dodatni, jeśli natomiast pH zawiesiny jest większe niż PZC to powierzchniowy ładunek cząstek jest ujemny. Dla TiO_2 wartość PZC w zależności od jego składu fazowego wynosi 3,5-6,5, natomiast dla WO_3 około 0,4 [209].



Rysunek 15. Wykres zmiany potencjału zeta w funkcji pH dla fotokatalizatora $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [214]

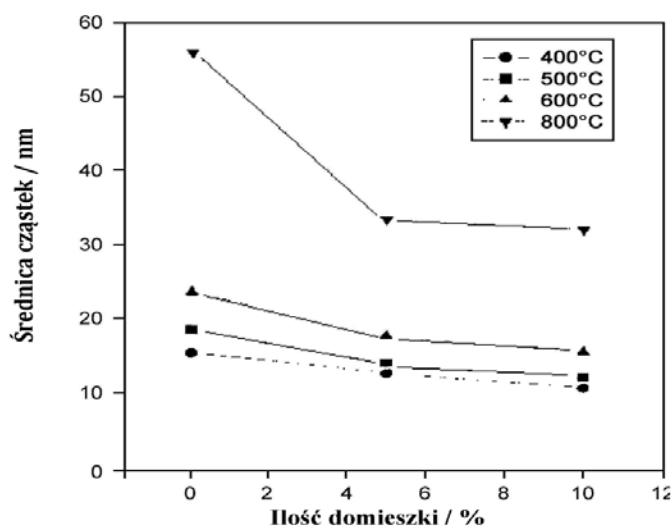
He i współpracownicy [214] spreparowali fotokatalizatory $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, których PZC wynosił 3,4 (rysunek 15). Mała wartość punktu izoelektrycznego oznacza dużą koncentrację jonów hydroksylowych na powierzchni próbki, co może powodować zwiększenie jej aktywności w procesach fotokatalitycznych. Autorzy zaobserwowali wzrost adsorpcji modelowego zanieczyszczenia, którym był barwnik organiczny Oranż Metylenowy na powierzchni $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, co wpłynęło na szybkość jego fotodegradacji. Adsorpcja zwiększyła się, gdy pH roztworu barwnika było mniejsze niż 3,4.

Zaletą domieszkowania ditlenku tytanu trójtlenkiem wolframu jest także spowolnienie transformacji aktywnej fazy anatazu do mniej aktywnej formy rutyłowej. Saepurahman i współpracownicy [209] badali wpływ temperatury obróbki termicznej i dawki prekursora wolframowego na skład fazowy fotokatalizatorów. W przypadku wyjściowego TiO_2 zanotowali znaczny spadek udziału formy anatazowej w przedziale temperatury 550°C – 650°C . Okazało się, że aktywność próbek kalcynowanych w temperaturze powyżej 550°C była znacznie mniejsza. Natomiast dla próbek domieszkowanych trójtlenkiem wolframu w ilości 1% molowego, faza anatazu była widoczna na dyfraktogramach fotokatalizatorów kalcynowanych w 750°C , a nawet w niewielkim stopniu dla próbki kalcynowanej w 850°C . Fotoaktywność próbek utrzymywała się na bardzo wysokim poziomie w przypadku obróbki termicznej w 550°C i tylko nieznacznie zmniejszała się dla 650°C . Jakkolwiek w wyniku kalcynacji powyżej 750°C aktywność fotokatalityczna uległa znacznemu obniżeniu. Autorzy potwierdzili również, że wzrost ilości domieszkowanego prekursora wolframowego do ditlenku tytanu powodował stabilizację formy anatazowej TiO_2 w wyższych temperaturach obróbki termicznej. Przykładowo, dla fotokatalizatorów modyfikowanych WO_3 w ilości 6,5%

molowych zanotowano duży udział anatazu jako głównej formy krystalicznej TiO_2 podczas kalcynacji w 850°C . Podobny efekt zaobserwowali również inni naukowcy [215, 216], jednak zakres temperatur transformacji anatazu do rutyłu zależy jest od metody preparatyki fotokatalizatorów oraz rodzaju prekursorów stosowanych do modyfikacji.

Naukowcy zwrócili uwagę na jeszcze jedną zaletę domieszkowania prekursorów wolframowych do TiO_2 , a mianowicie w wyniku modyfikacji zmniejszają się wielkości cząstek spreparowanych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [217, 218]. Zjawisko to jest korzystne z tego względu, że im mniejsza wielkość ziaren, tym bardziej rozwinięta jest powierzchnia właściwa próbek. Dzięki temu zwiększają się ich właściwości adsorpcyjne i większa ilość zanieczyszczeń może ulegać adsorpcji na ich powierzchni, co wpływa na aktywność w procesach fotodegradacji zanieczyszczeń [219].

Yang i współpracownicy [220] badali wpływ ilości domieszki prekursora wolframowego (5 i 10% wagowych) i temperatury kalcynacji fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ($400\text{-}800^\circ\text{C}$), na ich właściwości takie jak wielkość cząstek czy skład fazowy. Uzyskane wyniki wskazują, że wraz ze wzrostem ilości stosowanego do modyfikacji prekursora WO_3 malała wielkość cząstek fotokatalizatorów, natomiast wzrost temperatury ich kalcynacji powodował wzrost wielkości cząstek. Wyniki wpływu ilości domieszki i temperatury obróbki termicznej fotokatalizatorów przedstawia rysunek 16.



Rysunek 16. Wpływ domieszki prekursora wolframowego i temperatury kalcynacji na wielkość cząstek fotokatalizatorów WO_3/TiO_2 [220]

Podobny efekt uzyskali Hathway i współpracownicy [221], którzy preparowali fotokatalizatory za pomocą metody zol-żel, używając jako prekursora wolframianu amonu. Wielkości cząstek wyznaczone za pomocą równania Scherrera wynosiły: 28, 23, 18 i 15

nm odpowiednio dla TiO_2 wyjściowego i domieszkowanego w ilości 1, 3 i 5%. Uzyskano więc spadek wielkości cząstek wraz ze wzrostem ilości domieszki.

W literaturze można spotkać następujące metody preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$:

- zol-żel [50, 221, 199],
- impregnacja powierzchniowa [222, 223],
- hydrotermiczna [194, 198],
- mielenie prekursorów w młynie kulowym [203],
- elektrochemiczne osadzanie WO_3 na TiO_2 [183, 184],
- tworzenie mikroemulsji [50, 212, 224].

Wśród najczęściej stosowanych przez badaczy prekursorów do preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ można wyróżnić:

- w przypadku TiO_2 :
 - ortotytanian tetraizopropylu - $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$,
 - tytanian tetrabutylu - $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$,
 - chlorek tytanu (IV) - TiCl_4 ,
- w przypadku WO_3 :
 - kwas wolframowy (VI) - H_2WO_4 ,
 - wolframian (VI) amonu (II) - $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$,
 - wolframian sodu – Na_2WO_4 ,
 - wodorowolframian amonu - $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 - metawolframian amonu - $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
 - chlorek wolframu(VI) - WCl_6 .

Jako wyjściowy TiO_2 do preparatyki fotokatalizatorów modyfikowanych bardzo często przez badaczy stosowany jest przez badaczy komercyjny $\text{TiO}_2\text{-P 25}$ firmy Evonic.

II. Część doświadczalna

5. Cel pracy

Celem pracy doktorskiej było spreparowanie nowych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, wykazujących zwiększoną aktywność fotokatalityczną w porównaniu z TiO_2 podczas rozkładu zanieczyszczeń organicznych zawartych w wodzie, pod wpływem wzbudzenia światłem z zakresu widzialnego jak i ultrafioletowego.

Do preparatyki nowych fotokatalizatorów zastosowano jako źródło TiO_2 ditlenek tytanu w postaci bieli tytanowej pochodzący z Zakładów Chemicznych Police S.A. oraz do metody zol-żel, jako prekursor TiO_2 stosowano ortotytanian tetraizopropylu. Jako źródło WO_3 do preparatyki stosowano następujące prekursory: ditlenek wolframu, kwas wolframowy i metawolframian amonu. W celu uzyskania fotoaktywnych kompozytów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, stosowano kilka metod ich preparatyki, między innymi: impregnację powierzchniową, metodę mielenia prekursorów w młynie kulowym i metodę zol-żel.

W pracy po raz pierwszy zastosowano ditlenek wolframu jako prekursor do otrzymywania WO_3 . Dotychczas nie było doniesień literaturowych na temat stosowania tego prekursora do preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$.

Do badania fotoaktywności stosowano kilka rodzajów modelowych zanieczyszczeń organicznych m. in. fenol, kwasy humusowe i barwniki organiczne.

Postawiony problem badawczy dotyczył optymalizacji procesu preparatyki aktywnych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, a mianowicie: wyboru odpowiedniej metody modyfikacji TiO_2 , zastosowania odpowiedniego prekursora wolframowego a następnie zbadaniu wpływu ilości domieszki WO_3 w stosunku do TiO_2 na aktywność fotokatalityczną $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$.

Dodatkowo celem pracy było przeprowadzenie charakterystyki materiałowej otrzymanych fotokatalizatorów i określenie wpływu ich struktury fizyko-chemicznej na aktywność fotokatalityczną.

Do charakterystyki właściwości spreparowanych fotokatalizatorów zastosowano następujące techniki badawcze: XRD, UV-Vis/DR, BET, FTIR, SEM, TEM, potencjał zeta i wielkość cząstek oraz badania fotoluminescencji i tworzenia rodników OH.

6. Stosowane surowce i odczynniki

6.1. Dytlenek tytanu

6.1.1. TiO_2 – biel tytanowa (Z. Ch Police S. A.)

Do preparatyki stosowano TiO_2 w postaci kwasu metatytanowego ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) uzyskanego z Zakładów Chemicznych Police S.A. Materiał ten produkuje się metodą siarczanową i stanowi on uwodniony ditlenek tytanu, który pobierany jest z linii produkcyjnej za filtrami Moora, przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed procesem kalcynacji [62]. Ze względu na proces produkcyjny, może zawierać pozostałości kwasu siarkowego i zanieczyszczenia pochodzące z roztwarzanej rudy tytanowej (ilmenit, szlaka tytanowa).

Stosowany kwas metatytanowy składa się z następujących faz: 11,5% anataz, 3,5% rutyl i 85% to postać amorficzna. Zmierzona powierzchnia właściwa tego materiału wynosiła około $275 \text{ m}^2/\text{g}$.

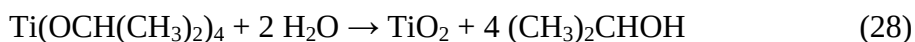
6.1.2. Ortotytanian tetraizopropylu

Ortotytanian tetraizopropylu (TIP) stosowany był jako prekursor TiO_2 w preparatyce fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ metodą zol-żel.

TIP jest łatwopalną cieczą o wzorze $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, tworzącą równie łatwopalne opary, drażniącą oczy, wykorzystywaną w syntezie organicznej. Otrzymywany jest w wyniku działania izopropanolem na czterochlorek tytanu, co przedstawia poniższa reakcja



W reakcji z wodą prowadzi do powstawania ditlenku tytanu, co stanowi podstawę procesu zol-żel otrzymywania TiO_2 , według reakcji:

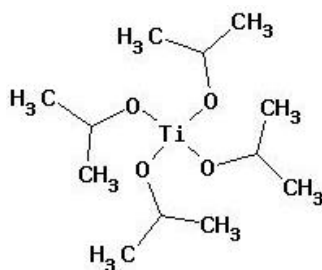


Wzór strukturalny ortotytanianu tetraizopropylu (TIP) przedstawia rysunek 17, natomiast jego właściwości fizykochemiczne podano w tabeli 1.

Do badań zastosowano TIP produkowany przez firmę Merck.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne TIP-u

Dane fizykochemiczne	
Rozpuszczalność w wodzie	(20°C) Hydroliza
Temperatura topnienia	18 - 20°C
Masa molowa	284,22 g/mol
Gęstość	0,967 g/cm ³ (20°C)
Wartość pH	7 (H ₂ O, 20 °C)
Temperatura wrzenia	232°C (1013 hPa)
Temperatura zapłonu	56°C
Współczynnik załamania światła	1,4678 (20°C, 589 nm)



Rysunek 17. Wzór strukturalny ortotytanianu tetraizopropylu [225].

6.2. Prekursory WO₃

6.2.1. Dytlenek wolframu (WO₂)

WO₂ jest brunatnym ciałem stałym, niepalnym, nierozpuszczalnym w wodzie i kwasach, rozpuszczalnym w nadtlenku wodoru. Jest trwały w powietrzu, ale w wysokich temperaturach około 500°C utlenia się do trójtlenku wolframu. Krystalizuje w układzie jednoskośnym. Jego układ krystalograficzny zbliżony jest do rutylu, składa się ze zniekształconych oktaedrów [WO₆] z naprzemiennie występującymi wiązaniami W–W. Każdy centralny wolfram ma konfigurację elektronową 2 d, która nadaje materiałowi wysokie przewodnictwo elektryczne. Otrzymywany jest przez redukcję trójtlenku wolframu (WO₃) wodorem lub amoniakiem. Wybrane właściwości fizykochemiczne WO₂ przedstawia tabela 2.

Do badań zastosowano ditlenek wolframu produkowany przez firmę Sigma-Aldrich.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne ditlenku wolframu

Dane fizykochemiczne	
Rozpuszczalność w wodzie	nierozpuszczalny
Temperatura topnienia	1700°C (rozkład)
Masa molowa	215,84 g/mol
Gęstość	10,8 g/cm ³

6.2.2. Kwas wolframowy

Jest to związek nieorganiczny z grupy kwasów tlenowych, zawierający wolfram na VI stopniu utlenienia. Występuje pod postacią amorficznego żółtego lub żółto-szarawego proszku, nierozpuszczalnego w wodzie i kwasach, za wyjątkiem kwasu fluorowodorowego. Łatwo rozpuszczalny w wodorotlenkach alkalicznych i amoniaku. Jest monohydratem tritlenku wolframu $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tworzy sole, wolframiany, które mogą występować naturalnie, np. wolframit (wolframian żelaza i manganu) oraz szelit (wolframian wapnia). Jego masa molowa wynosi 249,85 g/mol. Otrzymywany jest przez rozkład minerału zawierającego wolframian wapnia za pomocą kwasu solnego. Stosowany jest w przemyśle tekstylnym, w produkcji włókien wolframowych oraz mas plastycznych.

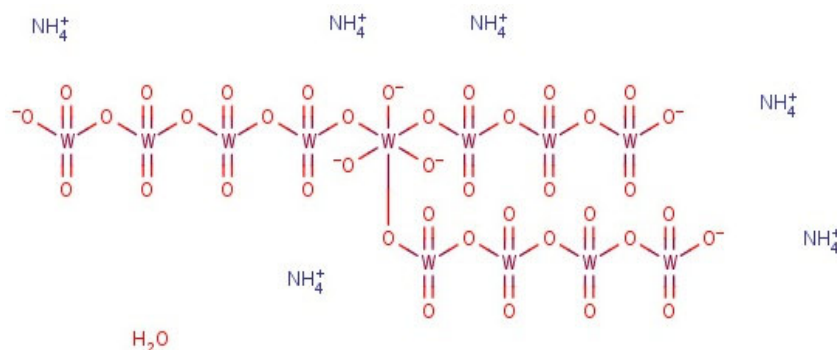
Do preparatyki fotokatalizatorów wykorzystano kwas wolframowy firmy Sigma - Aldrich.

6.2.3. Metawolframian amonu

Jest to krystaliczne ciało stałe, beżowej barwy, rozpuszczalne w wodzie o wzorze $\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}$, którego budowę przedstawia rysunek 18, a właściwości fizykochemiczne przedstawiono w tabeli 3. Do badań zastosowano metawolframian amonu firmy Sigma - Aldrich.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne metawolframianu amonu

Dane fizykochemiczne	
Temperatura topnienia	100°C
Masa molowa	2938,41 g/mol
Gęstość	1,05 g/cm ³ (20°C)



Rysunek 18. Budowa cząsteczki metawolframanu amonu

6.3. Odczynniki chemiczne stosowane do preparatyki fotokatalizatorów

6.3.1. Nadtlenek wodoru (H_2O_2)

H_2O_2 to przezroczysta, bezbarwna, syropowata ciecz, mieszająca się z wodą w każdym stosunku, rozpuszczalna w wielu rozpuszczalnikach organicznych o wzorze H_2O_2 . W roztworach wodnych ulega dysocjacji tworząc jony wodorowe oraz HO_2^- , nadając jej słabo kwaśny odczyn. Czysty nadtlenek wodoru jest bardzo nietrwały i ulega egzotermicznemu rozkładowi (często wybuchowemu) na wodę i tlen pod wpływem temperatury, kontaktu z niektórymi metalami (np. manganem), tlenkami metali, promieniami UV czy niektórymi enzymami (kataloza, peroksydoza) oraz pod wpływem światła UV. Jest silnym utleniaczem, w czasie reakcji utleniania może mieć miejsce albo przeniesienie tlenu do współregenta (np. $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$) lub też przekazanie elektronów (np. $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). W większości przypadków zachowuje się jak utleniacz w stosunku do innych substancji chemicznych, jednak w niektórych sytuacjach może też wykazywać słabe właściwości redukujące.

W badaniach stosowano 30% nadtlenek wodoru firmy Scharlau.

6.3.2. Alkohol etylowy

Alkohol etylowy, potocznie nazywany etanolem, jest to związek organiczny z grupy alkoholi o wzorze $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. W temperaturze pokojowej jest bezbarwną, łatwo palną cieczą o charakterystycznej woni i piekącym smaku. Na powietrzu pali się słabo widocznym niebieskawym płomieniem. Miesza się z wodą w dowolnym stosunku i jako taki jest stosowany jako średnio polarny rozpuszczalnik organiczny. Mieszanina 95,6% etanolu z wodą jest popularnie nazywana spirytusem. Jest to mieszanina azeotropowa i dlatego też w wyniku prostej destylacji nie można uzyskać etanolu o stężeniu 100%.

Do celów spożywczych otrzymywany jest w wyniku fermentacji alkoholowej, natomiast do celów przemysłowych jest często produkowany poprzez bezpośrednią syntezę z gazu syntezowego, która prowadzi do czystszej chemicznie etanolu. Do badań zastosowano alkohol etylowy produkowany przez firmę POCh Gliwice.

6.4. Modelowe zanieczyszczenia organiczne

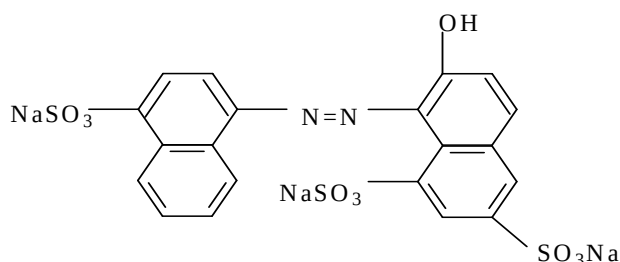
6.4.1. Barwniki organiczne

Barwniki stosowane do testów fotokatalitycznych były wyprodukowane przez firmę Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o.

6.4.1.1. Pąs Kwasowy

Barwnik ten występuje jako zanieczyszczenie w ściekach po barwieniu materiałów z przemysłu tekstylnego [226].

Strukturę chemiczną barwnika przedstawia rysunek 19, natomiast jego charakterystykę tabela 4.



Rysunek 19. Wzór strukturalny Pąsu Kwasowego

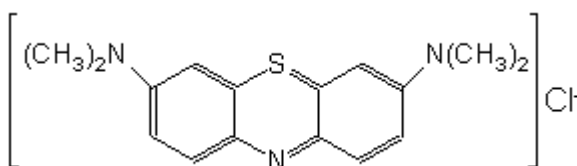
Tabela 4. Charakterystyka Pąsu Kwasowego

Dane fizykochemiczne	
Wzór chemiczny	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$
Masa cząsteczkowa [g/mol]	604,46
Rozpuszczalność w wodzie	dobra

6.4.1.2. Błękit Metylenowy

Jest to barwnik tiazynowy, którego nazwa chemiczna brzmi: chlorek 3,6 bis dimetyloaminofenotiazoniowy, $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Barwnik ten jest substancją krystaliczną o barwie ciemnoniebieskiej, rozpuszczalną w wodzie, alkoholu etylowym, chloroformie, nierozpuszczalną w eterze. Wykazuje działanie antyseptyczne. Znajduje

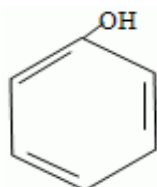
zastosowanie do barwienia papieru, preparatów mikroskopowych w analityce medycznej, jako wskaźnik redoks oraz jako antyseptyk stosowany miejscowo lub doustnie [220]. Wzór strukturalny Błękitu Metylenowego przedstawiono na rysunku 20.



Rysunek 20. Wzór strukturalny Błękitu Metylenowego

6.4.2. Fenol

Fenol jest bezbarwną substancją krystaliczną o charakterystycznym ostro słodkawym zapachu, dobrze rozpuszczalną w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Na skutek utlenienia kryształy fenolu przyjmują zabarwienie różowe lub brunatne. Posiada własności antyseptyczne, jest toksyczny i powoduje oparzenia skóry. Dla organizmu ludzkiego jest silną trucizną działającą na centralny system nerwowy, powoduje uszkodzenie nerek, wątroby i trzustki, w wyniku porażenia dróg oddechowych może nastąpić śmierć. Związek ten zaliczany jest do jednofunkcyjnych pochodnych węglowodorów aromatycznych. W cząsteczce występuje grupa hydroksylowa bezpośrednio związana z pierścieniem aromatycznym. Przemysłowo otrzymywany jest przez wydzielanie ze smoły węglowej, czy stapianie kwasu benzenosulfonowego lub jego soli z wodorotlenkiem sodu lub potasu i zakwaszanie powstałych fenolanów. Jest bardzo cennym surowcem w syntezie organicznej, który wykorzystuje się do produkcji leków, barwników, materiałów wybuchowych, farb, lakierów, tworzyw sztucznych oraz wielu innych związków. Jako zanieczyszczenie przedostaje się do wód wraz ze ściekami przemysłowymi, pochodzącymi przede wszystkim z rafinerii ropy naftowej, garbarni, a także zakładów koksowniczych [227]. Charakterystykę fizykochemiczną fenolu przedstawia tabela 5, natomiast jego wzór strukturalny rysunek 21.



Rysunek 21. Wzór strukturalny fenolu

Tabela 5. Właściwości fizykochemiczne fenolu [228].

Dane fizykochemiczne	
Masa molowa	94,11 g/mol
Temperatura topnienia	40,9°C
Temperatura wrzenia	181,75°C
Gęstość	1,07 g/cm ³ (20°C)
Rozpuszczalność w H ₂ O	87 g/ cm ³ (25°C)

6.4.3. Kwasy humusowe

Kwasy humusowe stanowią mieszaninę wielkocząsteczkowych policyklicznych związków organicznych o zmiennym składzie (w zależności od składu materii organicznej, zwierzęcej lub roślinnej z której powstają), co nie pozwala na identyfikację ich struktury. Mogą tworzyć kompleksy z metalami ciężkimi oraz innymi zanieczyszczeniami organicznymi, takimi jak pestycydy, insektycydy oraz herbicydy.

Są głównym składnikiem substancji humusowych, występujących w próchnicy glebowej i naturalnych wodach powierzchniowych, przez co mogą tworzyć trichloropochodne metanu (tzw. THMy) w trakcie procesu dezynfekcji wód.

Do badania fotoaktywności zastosowano wodne roztwory kwasów humusowych Leonardite firmy International Humic Substances Society (IHSS), o następującym składzie: C – 63,81 %, H – 3,70%, O – 31,27%, N – 1,23%.

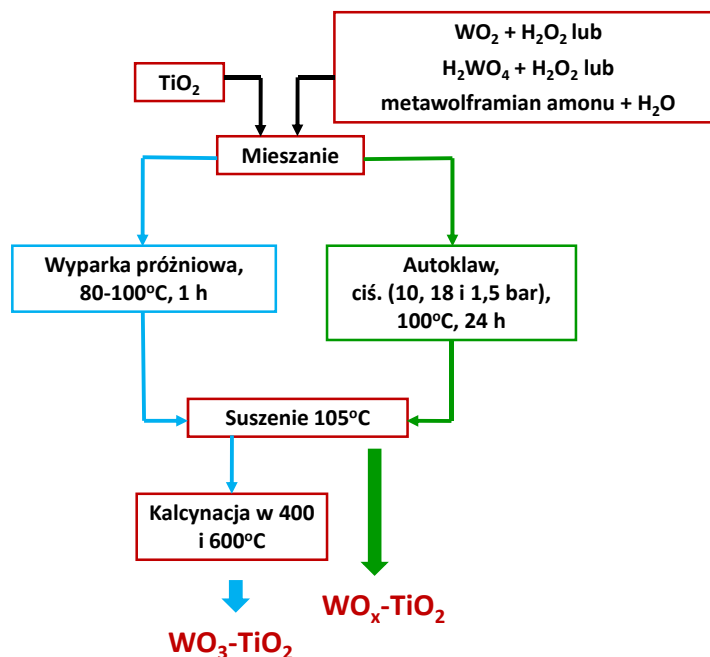
7. Preparatyka fotokatalizatorów

Fotokatalizatory WO₃-TiO₂ otrzymywano poprzez domieszkowanie prekursorów wolframowych do proszkowej pulpy tytanowej (TiO₂) bądź też do prekursora TiO₂ (tetraizopropylu ortotytanianu) w metodzie zol-żel. Zastosowano następujące metody preparatyki: impregnację powierzchniową, mielenie w młynie kulowym oraz zol-żel.

7.1. Impregnacja powierzchniowa

Impregnacja powierzchniowa jest jedną z najczęściej stosowanych metod wykorzystywanych do modyfikacji ditlenku tytanu. W wyniku tej metody domieszkuje się do TiO₂ różnego rodzaju związki w celu zwiększenia jego fotoaktywności. Istota metody polega na mieszanii TiO₂ i roztworu odpowiedniego prekursora stosowanego do modyfikacji [202, 229, 230, 231, 232].

Preparatykę fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ metodą impregnacji powierzchniowej przedstawiono schematycznie na rysunku 22.



Rysunek 22. Schemat preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ metodą impregnacji powierzchniowej

W przypadku metody impregnacji powierzchniowej fotokatalizatory preparowano na dwa sposoby, a mianowicie przy użyciu wyparki próżniowej i autoklawu ciśnieniowego.

W obu przypadkach odpowiednią ilość prekursora wolframowego w przeliczeniu na 4g TiO_2 rozpuszczono w odpowiedniej ilości rozpuszczalnika, którym dla WO_2 i H_2WO_4 był nadtlenek wodoru (30%), natomiast dla metawolframianu amonu była to woda destylowana. Tak przygotowane roztwory mieszano z TiO_2 i przenoszono do kolby wyparki próżniowej lub naczynia autoklawu ciśnieniowego. W wyparce zawiesinę mieszano w temperaturze 80°C przez godzinę, a następnie w 100°C do odparowania rozpuszczalnika. W autoklawie zawiesinę ogrzewano w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Ciśnienia jakie wytworzyły roztwory zależały od stosowanego prekursora i rozpuszczalnika. Otrzymane próbki suszono w 105°C przez 24 godziny. Dodatkowo próbki z wyparki próżniowej kalcynowano w piecu mufowym w temperaturach 400 i 600°C w atmosferze powietrza przez godzinę.

Tą samą metodą otrzymano WO_3 z WO_2 i H_2O_2 bez dodatku TiO_2 , a także przeprowadzono modyfikacje wyjściowego TiO_2 z dodatkiem H_2O_2 .

Za pomocą metody impregnacji powierzchniowej w wyparce próżniowej spreparowano fotokatalizatory zawierające odpowiednio: 1, 3, 5, 10, 30, 50 i 90% wagowych teoretycznej zawartości WO_3 w stosunku do TiO_2 . W przypadku kwasu wolframowego i metawolframianu amonu, spreparowano jedynie próbki w których stosunek wagowy WO_3 do TiO_2 wynosił 3%.

Stosując metodę impregnacji powierzchniowej w autoklawie dla wszystkich prekursorów wolframowych spreparowano fotokatalizatory z 3% zawartością WO_3 .

7.2. Mielenie w młynie kulowym

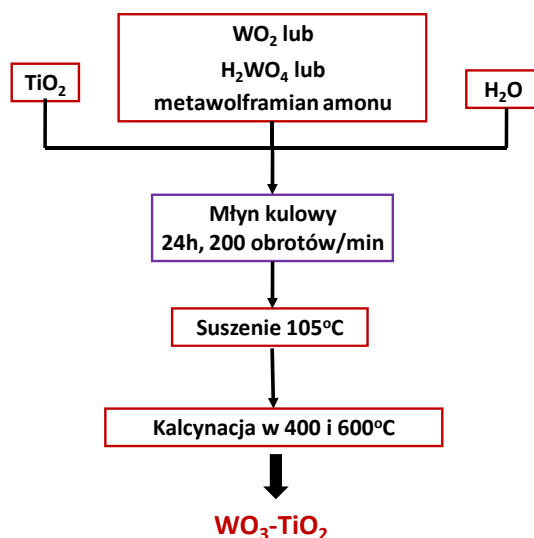
Metoda mielenia substratów w młynie kulowym cieszy się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem. Mechanizm tej metody polega na wykorzystaniu energii mechanicznej do przyspieszania reakcji chemicznych, znacznego rozdrobnienia materiałów do zakresu nano, zmian fazowych i struktury materiału [233, 234, 235, 236].

Znane są z literatury metody modyfikacji TiO_2 za pomocą mielenia w młynie kulowym. Indris i współpracownicy badali wpływ czasu mielenia na wielkość cząstek ditlenku tytanu uzyskali zmniejszenie wielkości cząstek z rozmiarów rzędu mikrometra do 20 nanometrów w wyniku mielenia w czasie 4 godzin [237].

Amade i współpracownicy badali tworzenie defektów sieci krystalicznej TiO_2 w wyniku jego mielenia. Udowodnili, że powstawanie defektów, głównie Ti^{3+} w sieci międzywęzłowej TiO_2 oraz wzrost szybkości poruszania się jonów powodują zwiększanie jego aktywności fotokatalitycznej [238].

Metodę mielenia w młynie kulowym zastosowali także Schifu i współpracownicy do preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [203]. W wyniku modyfikacji uzyskali próbki charakteryzujące się zwiększoną absorpcją promieniowania w zakresie widzialnym oraz zwiększoną fotoaktywnością, na skutek poprawy separacji fotogenerowanych nośników ładunku.

Na rysunku 23 przedstawiono schemat preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ za pomocą metody mielenia prekursorów w młynie kulowym.



Rysunek 23. Schemat preparatyki fotokatalizatorów WO₃-TiO₂ metodą mielenia prekursorów w młynie kulowym

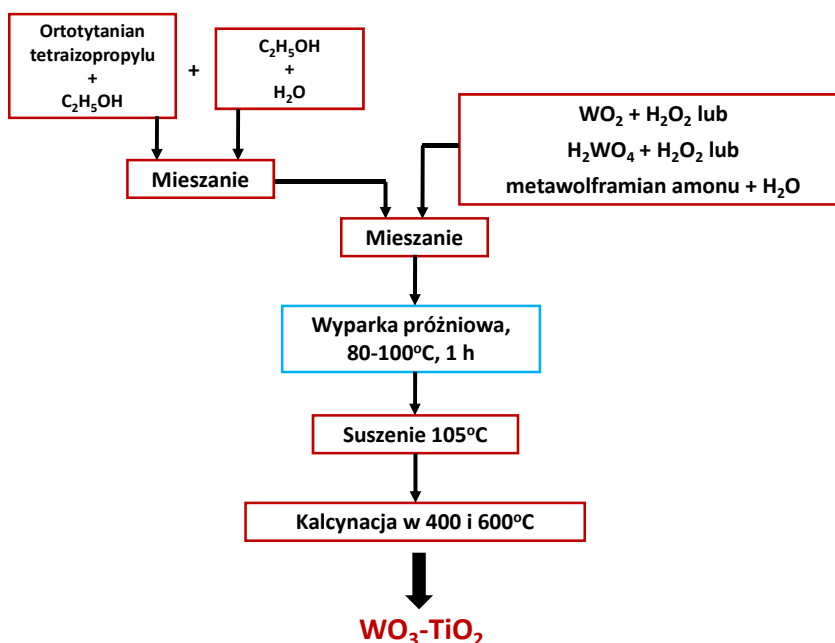
Do preparatyki fotokatalizatorów WO₃-TiO₂ za pomocą mielenia wykorzystano młyn kulowy RETSCH PM 100 z pojemnikiem mielącym wykonanym z dwutlenku cyrkonu o pojemności 50 ml. W pojemniku tym umieszczono 5g TiO₂, odpowiednią ilość proszkowego prekursora, około 10 ml H₂O i kulki mielące o średnicy 5 mm również wykonane z ZrO₂. Proces mielenia prowadzony był przez 24 godziny z przerwaniami pięciominutowymi co 30 minut. Po zmieleniu otrzymaną substancję suszono przez 24 godziny w temperaturze 105°C. Część materiału pozostawiono w stanie surowym do badań, a pozostałą część kalcynowano w piecu muflowym w temperaturach 400 i 600°C przez godzinę. Wzrost temperatury do pożądanego poziomu wynosił 2°C na 1 minutę. W ten sam sposób przeprowadzono modyfikację wyjściowego TiO₂ bez dodatku prekursora wolframowego.

W przypadku prekursora ditlenku wolframu ilość domieszki wynosiła: 1, 3, 5 i 10% wagowych powstałego teoretycznie WO₃ w stosunku do TiO₂. Dla pozostałych prekursorów spreparowano jedynie próbki z domieszką WO₃ w TiO₂ w ilości 3%.

7.3. Metoda zol-żel

Metodę zol-żel krótko opisano w punkcie 3.1. Ditlenek tytanu – właściwości, otrzymywanie, zastosowanie.

Schemat preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ metodą zol-żel przedstawiono na rysunku 24.



Rysunek 24. Schemat preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ metodą zol-żel

W przypadku metody zol-żel jako prekursor ditlenku tytanu zastosowano ortotytanian tetraizopropylu (TIP). TIP rozpuszczono w etanolu i przeprowadzono jego hydrolizę za pomocą roztworu etanolu w wodzie. Do powstałego osadu wkraplano roztwór odpowiedniego prekursora, następnie po wymieszaniu zawiesinę umieszczono w kolbie wyparki próżniowej i mieszano w temperaturze 80°C przez godzinę, po czym w 100°C odparowano rozpuszczalnik. Powstały proszek suszono w 105°C przez 24 godziny, następnie część materiału kalcynowano w 400 i 600°C , podobnie jak w przypadku innych metod preparatyki. Ilość domieszki prekursora wolframowego w przeliczeniu na WO_3 wynosiła we wszystkich przypadkach 3% w stosunku do powstającego z TIPu TiO_2 .

Przedstawioną metodę preparatyki stosowano używając jako prekursory wolframowe kwas wolframowy i metawolframian amonu. W przypadku WO_2 , TIP rozpuszczano w izopropanolu i do tej mieszaniny wkraplano roztwór $\text{WO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. Kolejne etapy preparatyki przeprowadzano według opisanej wcześniej procedury.

8. Metody charakterystyki fotokatalizatorów

8.1. Dyfrakcja Rentgenowska (XRD)

Do badania składu fazowego fotokatalizatorów stosowano metodę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD (ang. X-ray diffraction). W metodzie tej wiązka monochromatycznego promieniowania pada na próbkę pod kątem θ i ulega odbiciu. Detektor umieszczony pod kątem 2θ w stosunku do wiązki padającej wyłapuje promieniowanie odbite i mierzy ich intensywność. Struktura powstających w tym procesie obrazów interferencyjnych (rentgenogramy) wynika ze struktury kryształu. Natężenia promieni ugiętych pozwalają obliczyć tzw. względne amplitudy strukturalne, z których uzyskuje się dane o strukturze kryształu stosując odwrotną transformację Fouriera.

Analizę wybranych próbek w postaci proszkowej prowadzono w dyfraktometrze X'Pert PRO firmy Philips, stosując promieniowanie lampy $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,541874 \text{ nm}$), bądź $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 0,17889 \text{ nm}$). Dyfraktogram wykonano w zakresie kątowym 2θ od 10 do 80° . Poszczególne refleksy na otrzymanych dyfraktogramach przypisano odpowiednim fazom porównując ich położenie z wzorcami z kart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

8.2. Spektroskopia UV-Vis/DR

Metoda spektroskopii UV-Vis polega na pomiarze absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie ultrafioletowym i widzialnym. Cząstki substancji naświetlanych są wzbudzane ze stanu podstawowego i wzrasta energia elektronów powłok zewnętrznych tych cząstek. Spektroskopię tego typu wykorzystuje się do oznaczania zawartości substancji absorbujących, zwłaszcza związków organicznych, które zawierają wiązania wielokrotne oraz związki metali przejściowych. Może być także stosowana do identyfikacji substancji.

Spektroskopia UV-Vis/DR wykorzystywana jest do wyznaczania widm absorpcyjnych promieniowania metodą odbiciową. Do badań zastosowano spektrofotometr UV-Vis (Jasco V-530, Japonia) wyposażony w kulę fotometryczną do wykonywania widm dyfuzyjno-refleksyjnych. Widma absorpcyjne mierzono w zakresie $250\text{--}800 \text{ nm}$, natomiast jako substancję wzorcową zastosowano baru siarczan (VI) BaSO_4 .

Reflektancję zmierzoną w zakresie długości fali $250\text{--}800 \text{ nm}$ wykorzystano do wyznaczenia energii pasma wzbronionego badanych fotokatalizatorów. W tym celu zastosowano równanie Kubelka-Munka:

$$F(R) = (1-R)^2 / 2R$$

gdzie:

$F(R)$ – współczynnik absorpcji promieniowania

R – refleksyjność

Z powyższego równania wyznacza się współczynnik absorpcji promieniowania $F(R)$. Następnie tworzy się wykres zależności energii odpowiadającej poszczególnym długościom fali w stosunku do kwadratu odwrotności iloczynu energii i współczynnika absorpcji $(F(R)*E)^{0.5}$. Następnie prowadzi się styczną, której dopasowanie jest najbardziej zbliżone do krzywej zmian energii. Przekształcając równanie wykreślonej prostej otrzymujemy wartość energii pasma wzbronionego badanego półprzewodnika.

8.3. Spektroskopia FTIR/DRS

Metodą stosowaną do identyfikacji grup powierzchniowych fotokatalizatorów była spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera. W metodzie tej wykorzystuje absorpcję lub emisję promieniowania ze środkowego zakresu podczerwieni (długość fali 2.5-50 μm), związaną ze wzbudzeniami drgań cząsteczek wchodzących w skład próbki. W związku z tym, że wszystkie cząsteczki w danej próbce na skutek selektywnej absorpcji promieniowania podczerwonego wykazują pewne drgania, można im przypisać określone wiązania lub grupy funkcyjne. Które dają pasma w podczerwieni w określonym obszarze widma.

Badania prowadzono w spektrofotometrze FTIR (Jasco FT/IR-4200, Japonia) dokonując pomiarów w zakresie od 4000 do 500 cm^{-1} stosując szybkość skanowania 50 skanów/minutę oraz rozdzielczość widma 4 cm^{-1} .

8.4. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM)

W metodzie tej strumień ukierunkowanych elektronów, linia po linii omiata powierzchnie badanej próbki. Pod wpływem wiązki elektronów próbka emituje różne sygnały (m.in. elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie), które są rejestrowane za pomocą odpowiednich detektorów, a następnie przetwarzane na obraz próbki lub widmo promieniowania rentgenowskiego.

Dzięki zastosowaniu sprzężonej z SEM mikroanalizy EDS możliwe jest prowadzenie jakościowej i ilościowej analizy rozkładu pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki. W przypadku analizy jakościowej identyfikowane są wszystkie pierwiastki w widmie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, natomiast w analizie ilościowej automatycznie skanowany jest mikroobszar powierzchni próbki (analiza punktowa) lub większy obszar (tzw. mapping).

Do pomiarów wykorzystywano skaningowy mikroskop elektronowy firmy JEOL.

8.5. Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM)

W metodzie tej wykorzystuje się wiązkę elektronów, która przechodząc przez preparat tworzy obraz jego struktury wewnętrznej. Źródłem elektronów jest katoda wolframowa, natomiast cały system oświetlający składa się z trójelektrodowej wyrzutni elektronów zawierającej katodę, cylinder Wehnelta oraz anodę. Katoda charakteryzuje się wysokim ujemnym potencjałem w stosunku do uziemionej anody. Napięcie przyspieszające w mikroskopie transmisyjnym wynosi od 20 do 100 kV. Wyrzutnia elektronowa współpracuje z soczewką magnetyczną, zwaną kondensorem. Kondensor może stanowić układ podwójny składający się z soczewki krótkoogniskowej i długoogniskowej a jego zadaniem jest skupianie opuszczających działło elektronów. Powstająca w katodzie wiązka elektronów prześwietla preparat, a następnie trafia w obręb działania pól soczewek elektronowych obiektywu i projektora. Powiększająca soczewka obiektywu wytwarza obraz pośredni w płaszczyźnie przedmiotowej drugiej soczewki (projektora), której zadaniem jest wytworzenie obrazu końcowego rejestrowanego i wyświetlanego na ekranie. Mikroskop elektronowy pracuje w warunkach wysokiej próżni. W badaniach morfologii fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ zastosowano wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy FEI Tecnai F20.

8.6. Wielkość cząstek – metoda DLS (Dynamic Light Scattering)

Wykorzystując proces zwany dynamicznym rozpraszaniem światła (Dynamic Light Scattering – DLS) dokonano pomiaru wielkości cząstek przy użyciu analizatora Zetasizer Nano - ZS. Dynamiczne rozpraszanie światła, zwane też spektroskopią z korelacją fotonową (Photon Correlation Spectroscopy – PCS) mierzy ruchy Brown'a i na tej podstawie oblicza wielkości cząstek. Analizuje się natężenie fluktuacji rozpraszanego światła laserowego jakim oświetlane są cząstki. Mała cząstka oświetlana światłem

laserowym będzie je rozpraszać we wszystkich kierunkach. Ustawiony w pobliżu cząstki ekran będzie oświetlany światłem rozproszonym.

W praktyce cząstki zawieszone w cieczy nie są nieruchome. W wyniku ruchów Brown'a, powstających na skutek przypadkowych zderzeń cząstek z otaczającym je roztworem znajdują się nieustannie w ruchu. Istotną dla DLS cechą ruchów Brown'a jest to, że małe cząstki poruszają się szybciej a duże wolniej. Zależność między wielkością cząstki i jej prędkością na skutek ruchów Brown'a określona jest równaniem Stokes'a-Einstein'a.

Skoro cząstki stale się poruszają, jarzący się obraz także będzie ruchomy. Nakładanie się fal rozpraszanych na poruszających się cząstkach światła będących w fazie lub w przeciwfazie będzie widoczne w postaci zmiany natężenia obszarów jasnych i ciemnych – lub innymi słowy natężenie będzie wydawało się fluktuować. System Zetasiser Nano mierzy współczynnik natężenia fluktuacji a następnie wykorzystuje go do wyznaczania średniej wielkości cząstek [239].

Stosując odpowiedniego rodzaju algorytmy i przekształcenia zmian intensywności światła rozproszonego za pomocą cząstek, można wykonać wykres rozkładu ich wielkości (procentowy udział cząstek w zależności od ich rozmiaru). Dodatkowo, stosując różnego rodzaju przekształcenia, wyniki pomiarów wielkości cząstek można również przedstawiać biorąc pod uwagę objętość zajmowaną przez cząstki oraz udział procentowy poszczególnych frakcji.

W celu stabilizacji cząstek i zapobieganiu procesom ich zlepiania i sedymentacji podczas pomiarów jako dyspergatora używano środka powierzchniowo czynnego Calgon.

8.7. Potencjał elektrokinetyczny powierzchni cząstek – potencjał zeta

Potencjał zeta to potencjał elektryczny, istniejący na granicy faz (adsorpcyjnej i dyfuzyjnej) cząsteczki, która znajduje się w małej odległości od powierzchni [241].

Cząsteczki koloidalne rozproszone w roztworze ze względu na swoje właściwości jonowe i cechy dipolarne są naładowane elektrycznie, co wpływa na dystrybucje jonów o znaku przeciwnym powodując zwiększenie ich koncentracji w sąsiedztwie cząstki.

Każda cząsteczka rozproszona w roztworze otoczona jest przez jony naładowane przeciwnie, tzw. warstwa nieruchoma. Na zewnątrz tej warstwy znajdują się różnorodne jony o przeciwnych polarnościach, tworząc "chmurę". Dlatego na granicy faz cząsteczka-ciecz występuje podwójna warstwa elektryczna. Składa się ona z części wewnętrznej -

jonów związanych stosunkowo mocno z powierzchnią, oraz zewnętrznej w której dystrybucja jonów jest przypadkowa. Potencjał w tym obszarze spada do zera wraz z odległością od cząsteczki. Jeśli do roztworu zostanie przyłożone zewnętrzne napięcie, cząsteczki z warstwy nieruchomej i dyfundowanej będą przyciągane przez elektrodę o przeciwnej polarności. Potencjał w obszarze między „obwódką” jonów wokół cząsteczki a otaczającym roztworem nazywany jest potencjałem zeta.

Do pomiarów zastosowano Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), wykorzystujący kombinację elektroferazy i techniki LDV (Laser Doppler Velocimetry). Metoda ta mierzy prędkość ruchu cząstek w cieczy po włączeniu pola elektrycznego. Znając prędkość cząstki i natężenie pola elektrycznego oraz lepkość i stałą dielektryczną, można wyznaczyć potencjał zeta, którego znajomość pozwala ocenić czy cząstki w cieczy będą miały skłonność do flokulacji.

W prowadzonych badaniach pomiar potencjału zeta prowadzono w aparacie Zetasizer Nano po uprzednim przygotowaniu zawiesiny fotokatalizatora w ultraczystej wodzie z dodatkiem niejonowego środka powierzchniowo czynnego Tritonu jako dyspergatora.

8.8. Powierzchnia właściwa BET

Wartość powierzchni właściwej wyznaczono metodą BET (Brunauer, Emmett, Teller), która polega na pomiarze ilości zaadsorbowanego azotu w temperaturze ciekłego azotu na powierzchni badanych próbek. Następnie wykorzystując izotermę adsorpcji określa się wielkość powierzchni właściwej. Przed pomiarem próbkę ogrzewano i odgazowywano. Do badań zastosowano aparat Quadrasorb SI (Quantachrome Instruments Company, U.S.A.).

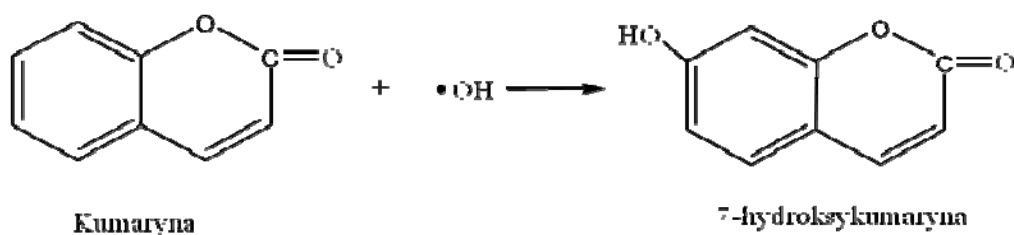
8.9. Oznaczanie tworzenia rodników $\text{OH}^\bullet$ metodą spektroskopii fluorescencyjnej

Do pomiaru szybkości tworzenia rodników hydroksylowych $\text{OH}^\bullet$ w roztworze zastosowano metodę spektroskopii fluorescencyjnej, przy użyciu kumaryny.

Reakcja tworzenia wspomnianych rodników $\text{OH}^\bullet$ polega na tym, że powstałe po fotowzbudzeniu dziury elektronowe utleniają jony wodorotlenkowe lub cząsteczki wody zaadsorbowane na powierzchni katalizatora i powstają silnie utleniające rodniki hydroksylowe, które biorą udział w rozkładzie zanieczyszczeń zawartych w badanym roztworze. Uważa się, że są one głównym czynnikiem utleniającym w reakcjach

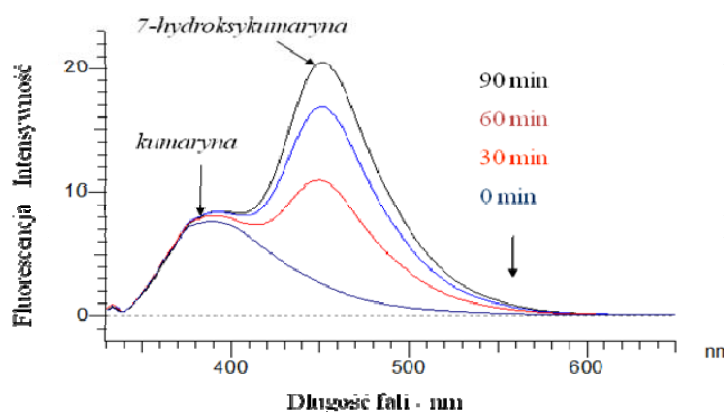
fotokatalitycznych z powodu ich wysokiej reaktywności i pomimo niezwykle krótkiego okresu żywotności (około 10^{-8} s).

Metoda pomiaru rodników $\text{OH}^\bullet$ za pomocą spektroskopii fluorescencyjnej polega na tym, że rodniki wytworzone na powierzchni fotokatalizatorów w czasie naświetlania wodnego roztworu zawierającego kumarynę, reagują z nią, tworząc 7-hydroksykumarynę, która jest związkiem wysoce fluorescencyjnym i można oznaczyć ją metodą spektrofluorescencyjną. Reakcję tworzenia 7-hydroksykumaryny przedstawiono na rysunku 25.



Rysunek 25. Tworzenie 7-hydroksykumaryny w reakcji rodników $\text{OH}^\bullet$ z kumaryną

Wzrost intensywności fluorescencji wraz z czasem naświetlania roztworu świadczy o wzroście ilości generowanych rodników na powierzchni fotokatalizatorów. Przykładowe zmiany widma fluorescencji przedstawiono na rysunku 26. Podczas pomiarów długość fali wzbudzenia wynosiła 332 nm, natomiast widmo emisji mierzono w zakresie 350-600 nm, przy czym maximum występowało przy długości fali 460 nm.



Rysunek 26. Przykładowe widmo emisyjne fluorescencji 7-hydroksykumaryny

Pomiar rodników polegał na przygotowaniu zawiesiny fotokatalizatora w roztworze kumaryny, którą poddano naświetlaniu promieniowaniem UV-Vis lub Vis.

Próbki do pomiaru fluorescencji pobierano co 10 minut przez okres 90 minut i mierzono fluorescencję roztworu w aparacie HITACHI F-2500.

8.10. Pomiary rekombinacji nośników ładunku metodą fotoluminescencji

Zjawisko fotoluminescencji polega na tym, że atomy, cząsteczki lub ciała stałe w wyniku padania na nie promieniowania o odpowiedniej długości fali ulegają wzbudzeniu. Wzbudzenie to jest jednak nietrwałe i cząstki powracają do stanu podstawowego emitując przy tym promieniowanie elektromagnetyczne [240].

Dokonując pomiaru widm fotoluminescencji półprzewodników, można uzyskać informacje o zachodzącym zjawisku rekombinacji nośników ładunku elektron⁻/dziura⁺ [241]. W prowadzonych badaniach wykonano widma emisji fotoluminescencji w przystawce do pomiarów w temperaturze ciekłego azotu do spektrofotometru Hitachi F-2500 (Japonia). Próbki umieszczano w kwarcowych rurkach zanurzonych w naczyniu Dewara wypełnionym ciekłym azotem. Przez 30 minut termostatowano próbkę, po czym następował pomiar emisji promieniowania w zakresie długości fali $\lambda=350-600$ nm. Wzbudzenie następowało przy długości fali $\lambda = 330$ nm.

W przypadku pomiaru fotoluminescencji próbek stałych może dochodzić do rozpraszania promieniowania i wzrostu intensywności widm, nie ma to jednak związku z fotoluminescencją próbek. Aby wyeliminować ten problem zastosowano odpowiednie filtry optyczne.

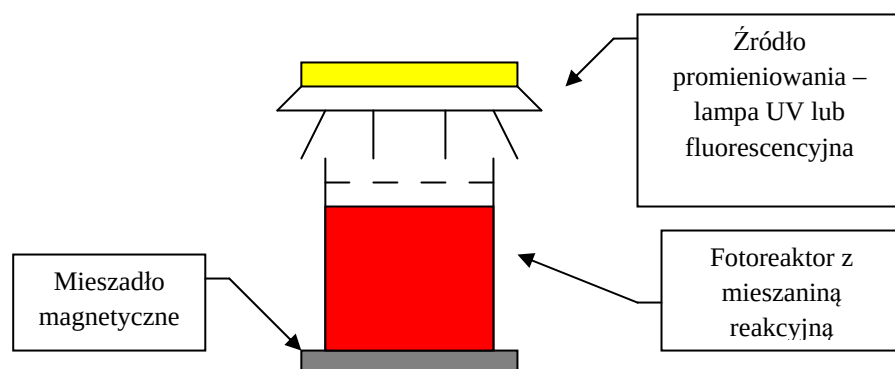
9. Fotokatalityczne utlenianie modelowych związków organicznych

9.1. Aparatura stosowana do testów fotokatalitycznych

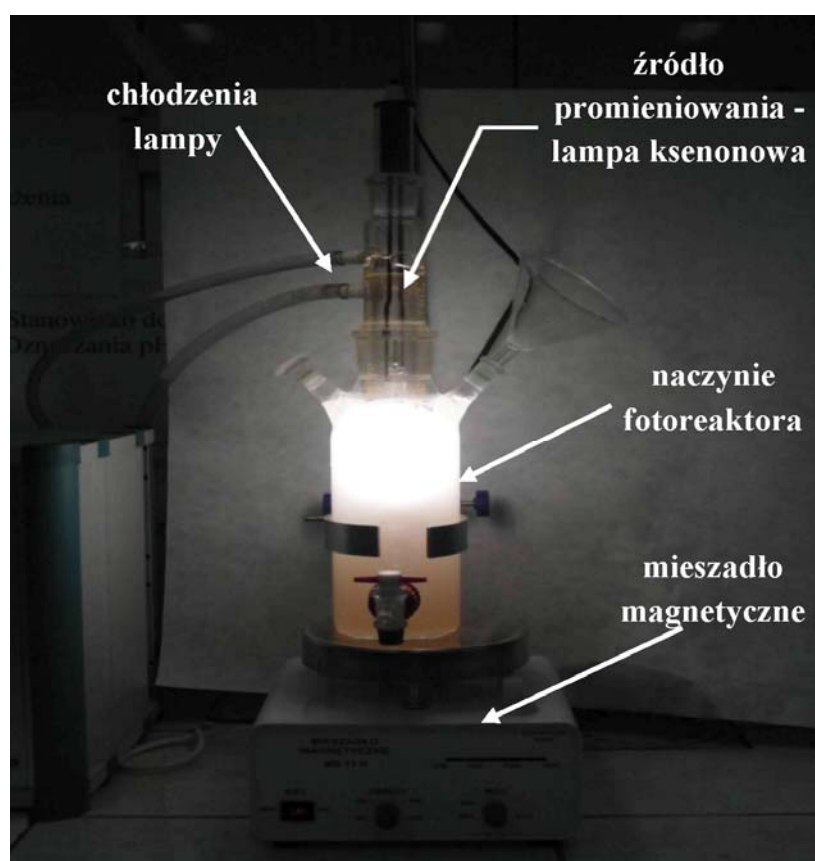
Proces fotokatalitycznego rozkładu prowadzono w zlewce o pojemności 0,5 dm³, w której umieszczono wodny roztwór z modelowym zanieczyszczeniem i fotokatalizator. Mieszaninę reakcyjną w zlewce mieszano na mieszadle magnetycznym. Od góry roztwór naświetlany był lampą UV lub fluorescencyjną. Charakterystyka źródeł promieniowania zostanie omówiona w punkcie 9.2.

Przed badaniami fotokatalitycznymi prowadzony był proces adsorpcji modelowych zanieczyszczeń na powierzchni fotokatalizatora. W tym celu mieszaninę reakcyjną mieszano na mieszadle magnetycznym w komorze bez dostępu światła. Schemat aparatury do testów fotokatalitycznych przedstawiono na rysunku 27.

Do badania aktywności spreparowanych fotokatalizatorów stosowano również fotoreaktor laboratoryjny RS 2 firmy Heraeus przedstawiony na rysunku 28, który wyposażono w lampę emitującą głównie promieniowanie w zakresie widzialnym z niewielką ilością UV. W przypadku tego typu badań nie prowadzono wstępnej adsorpcji zanieczyszczeń, roztwór bezpośrednio po dodaniu fotokatalizatora naświetlano.



Rysunek 27. Schemat aparatury do badań fotokatalitycznego rozkładu modelowych roztworów zanieczyszczeń



Rysunek 28. Schemat fotoreaktora RS 2 firmy Heraeus

Zbadano również tzw. „żywość fotokatalizatorów”, tzn. wykonano testy ich fotoaktywności w kolejnych cyklach rozkładu modelowych zanieczyszczeń. Proces ten

polegał na naświetlaniu przez określony czas zawiesiny fotokatalizatora w badanym roztworze, następnie po uzyskaniu całkowitej mineralizacji dodano do roztworu kolejną jego porcję o określonym stężeniu i ponownie prowadzono proces fotokatalitycznego rozkładu.

Jako modelowe zanieczyszczenia stosowano roztwory fenolu, kwasów humusowych i barwników organicznych takich jak Pąs Kwasowy i Błękit Metylenowy. W tabeli 6 podano stężenia roztworów dla poszczególnych zanieczyszczeń i rodzajów źródeł promieniowania oraz czasy prowadzenia procesów adsorpcji i naświetlania.

Tabela 6. Parametry prowadzenia procesów adsorpcji i fotorozkładu zanieczyszczeń

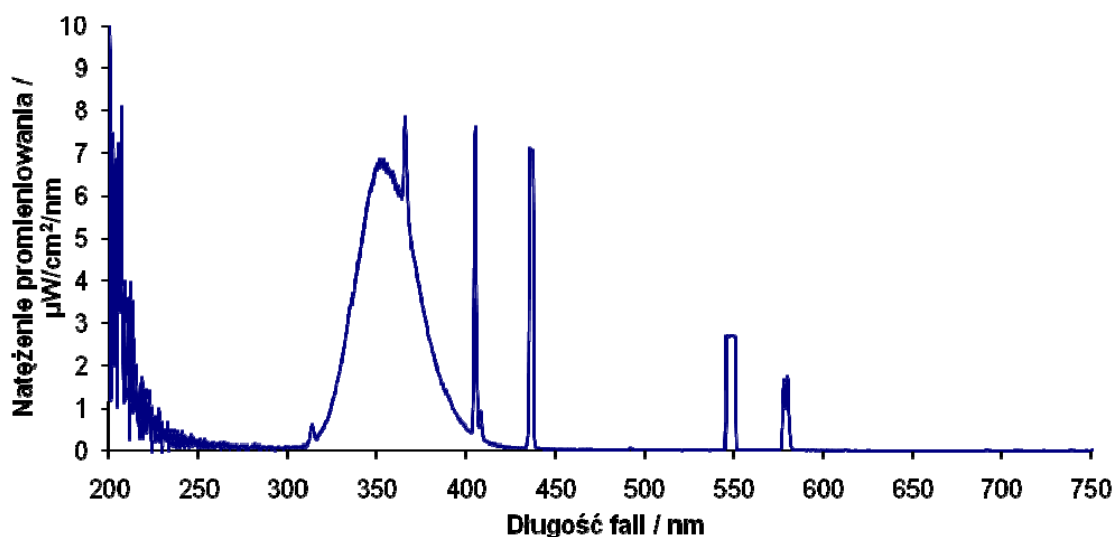
Modelowe zanieczyszczenie	Stężenie początkowe - C ₀ [mg/dm ³]			Wstępna adsorpcja / godz.			Naświetlanie / godz.		
	UV-Vis	Vis	RS 2	UV-Vis	Vis	RS 2	UV-Vis	Vis	RS 2
Pąs Kwasowy (AR)	30	10	10	3	3	Nie prowadzono	10	20	5
Błękit Metylenowy (BM)	25					Nie prowadzono			24
Kwasy humusowe (HA)	20		Nie badano			Nie badano			Nie badano
Fenol			Nie badano	1	1	Nie badano			Nie badano

9.2. Charakterystyka widmowa lamp

Natężenie promieniowania emitowanego przez każde ze stosowanych źródeł było mierzone z użyciem miernika LB-901 wyposażonego w zewnętrzne czujniki do pomiaru promieniowania ultrafioletowego PD204AB (Macam Photometrics Ltd) i pyranometru do pomiaru natężenia promieniowania w zakresie widzialnym CM3 (Kipp & Zonen). Na podstawie pomiaru napięcia panującego na zewnętrznych czujnikach oraz cyfrowych danych kalibracyjnych zapamiętanych w pamięci urządzenia podczas jego wzorcowania obliczane jest natężenie promieniowania. Widma emisyjne poszczególnych źródeł promieniowania wykonano za pomocą miernika USB4000 (Ocean Optics, USA).

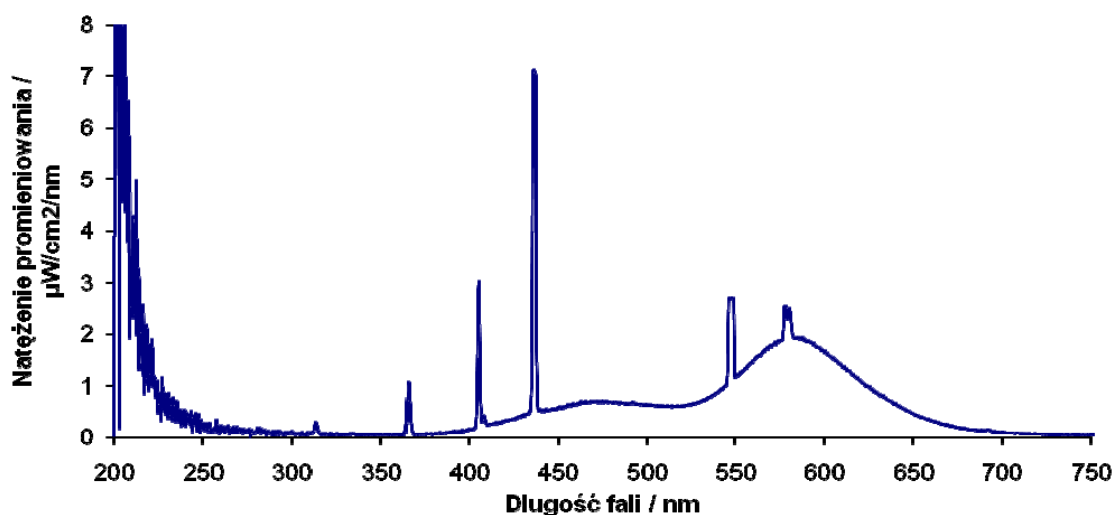
W badaniach aktywności próbek fotokatalizatorów źródło promieniowania UV stanowiło 6 lamp firmy Philips o mocy 20W każda, emitujących promieniowanie w zakresie UV o natężeniu 154 W/m², a w zakresie Vis o natężeniu 100 W/m².

Przy omawianiu wyników to źródło promieniowania będzie określone umownie jako UV-Vis, a charakterystykę widma emitowanego przez to źródło przedstawia rysunek 29.



Rysunek 29. Charakterystyka widma emitowanego przez lampy UV-Vis

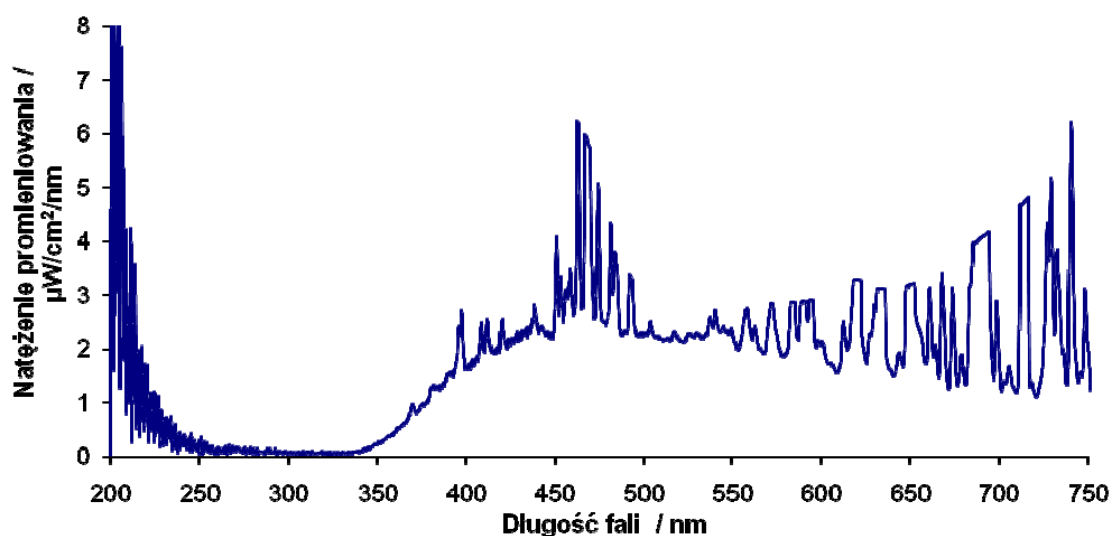
Źródło promieniowania Vis stanowiły 4 lampy fluorescencyjne firmy Philips o mocy 18W każda, emitujące promieniowanie w zakresie Vis o natężeniu $42 \text{ W}/\text{m}^2$ i UV $0,8 \text{ W}/\text{m}^2$. W związku z tym, że lampa fluorescencyjna emitowała głównie promieniowanie z zakresu widzialnego, w pracy umownie to źródło promieniowania będzie określone jako Vis. Charakterystykę widmową lampy przedstawia rysunek 30.



Rysunek 30. Charakterystyka widma emitowanego przez lampy fluorescencyjne (Philips)

W przypadku stosowania fotoreaktora Heraeus jako źródło promieniowania zastosowano zanurzeniową lampę ksenonową, generującą promieniowanie w zakresie $\lambda = 300 - 700 \text{ nm}$. W celu odcięcia dolnego zakresu promieniowania poniżej 380 nm,

zastosowano rurę zanurzeniową ze specjalnego rodzaju szkła. Natężenie promieniowania UV i Vis emitowanego przez lampę wynosiło odpowiednio 3,1 i 400 W/m², a jej widmo emisyjne przedstawia rysunek 31.



Rysunek 31. Charakterystyka widma emitowanego przez lampę ksenonową w reaktorze RS2

10. Metody badania rozkładu modelowych roztworów zanieczyszczeń

10.1. Spektroskopia UV-Vis

Do pomiaru zmian stężenia modelowych roztworów zanieczyszczeń organicznych stosowano metodę spektroskopii UV-Vis, która została opisana w punkcie 8.2.

Stężenia badanych roztworów oznaczano na podstawie krzywej kalibracji wykonanej uprzednio dla roztworów wzorcowych o znanym stężeniu podczas pomiaru odpowiedniej długości fali (absorbancji) charakterystycznej dla danego związku chemicznego.

10.2. Oznaczanie ogólnego węgla organicznego (OWO)

Próbki pobierane w trakcie procesów rozkładu modelowych roztworów zanieczyszczeń organicznych poddano analizie zmian ogólnego węgla organicznego (OWO). Badania prowadzono przy użyciu analizatorów Multi N/C 2000 i multi N/C 3100 firmy Jena.

Metoda pomiaru polegała na określeniu w pierwszej kolejności zawartości węgla nieorganicznego (NW). Do próbki dozowany był kwas ortofosforowy o stężeniu 10%,

który przekształcał zawarte w niej węglany i wodorowęglany do CO₂. Ilość powstałego CO₂ analizowana była przez detektor w podczerwieni. W kolejnym etapie aparat oznaczał całkowitą zawartość węgla przez spalenie próbki w piecu w temperaturze 850°C w obecności katalizatora CeO₂. W takich warunkach zachodzą procesy utleniania oraz pirolizy, prowadzące w efekcie do powstania CO₂, który jest analizowany za pomocą detektora w podczerwieni.

Różnica zawartości węgla ogólnego (OW) i nieorganicznego (NW) daje wartość ogólnego węgla organicznego (OWO) w analizowanej próbce:

$$OWO = OW - NW$$

10.3. **Badania fluorescencji kwasów humusowych**

Metodą stosowaną do badania zmian w budowie kwasów humusowych podczas ich rozkładu fotokatalitycznego była spektroskopia fluorescencyjna.

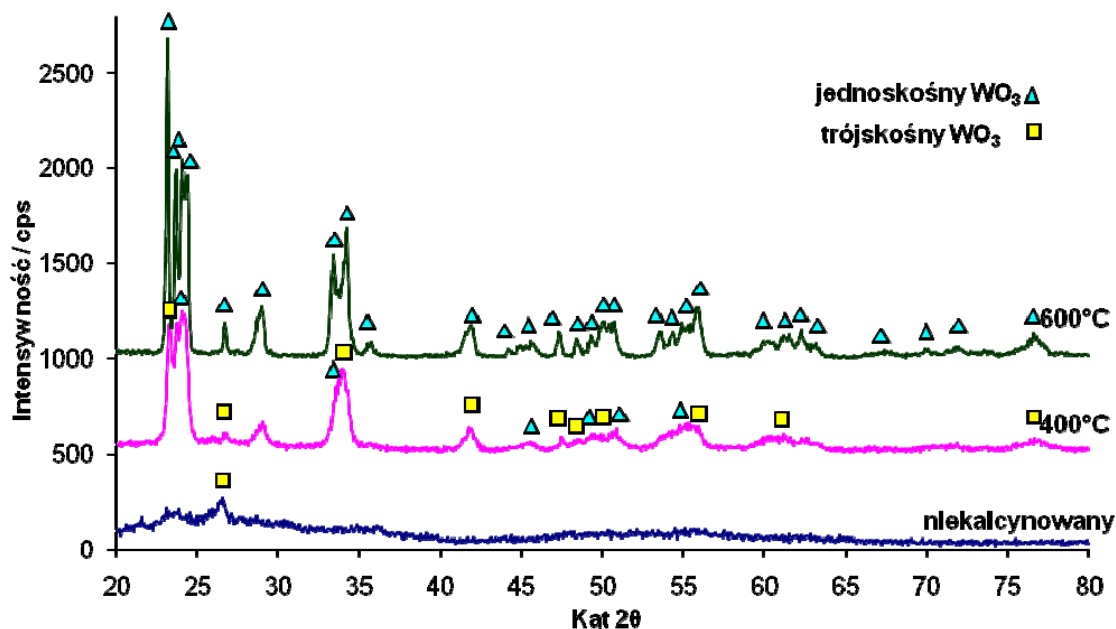
Z przeglądu literatury wybrano parametry, dla których można najlepiej obserwować fluorescencję kwasów humusowych [242]. Badanie widm fluorescencji wykonano metodą synchroniczną w zakresie $\lambda = 330 - 600$ nm, różnica między długością fali ekstynkcji, a emisji wynosiła $\Delta\lambda=318$ nm.

11. Omówienie wyników

11.1. Charakterystyka fotokatalizatorów

11.1.1. Skład fazowy (XRD)

Na rysunku 32 przedstawiono dyfraktogramy próbek WO_3 spreparowanego przez rozpuszczenie WO_2 w H_2O_2 i poddanego obróbce termicznej w 400 i 600°C.

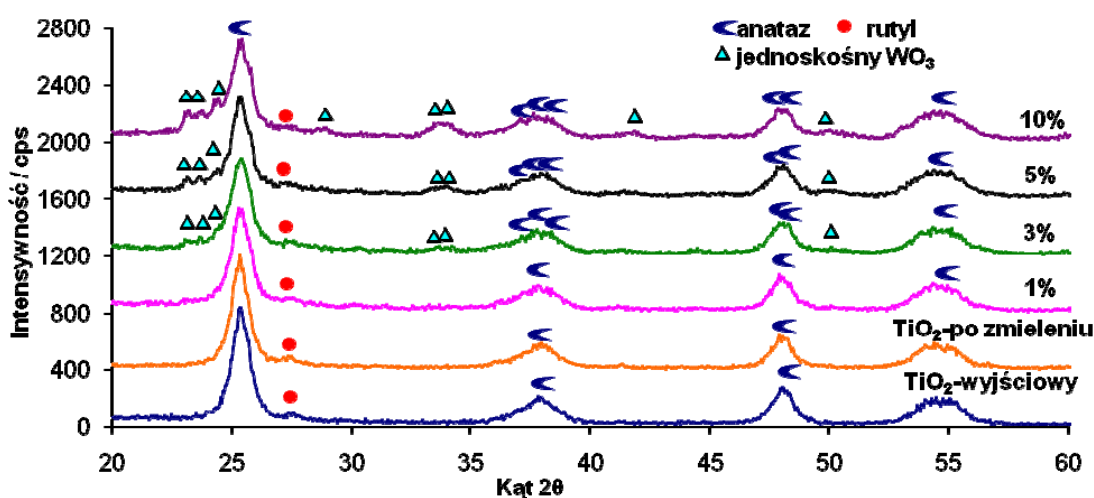


Rysunek 32. Dyfraktogramy spreparowanego WO_3

Jak wynika z analizy XRD na przedstawionym dyfraktogramie niekalcynowanego WO_3 próbka wykazała charakter amorficzny i zaobserwowano jedynie nieznaczny udział wykrywalnego trójtlenku wolframu w formie trójskośnej. W przypadku próbek poddanych działaniu temperatury w 400 i 600°C następuje krystalizacja WO_3 w układzie jedno i trójskośnym. W próbce kalcynowanej w 400°C dominowała faza trójskośna z niewielkim udziałem fazy jednoskośnej, natomiast w 600°C WO_3 występował jedynie w formie jednoskośnej. Najprawdopodobniej faza trójskośna w wyniku działania temperatury uległa przemianie do jednoskośnej. Identyfikacja efektu uzyskano w wyniku kalcynacji wyjściowego WO_2 , bez wcześniejszego rozpuszczania w 30% H_2O_2 .

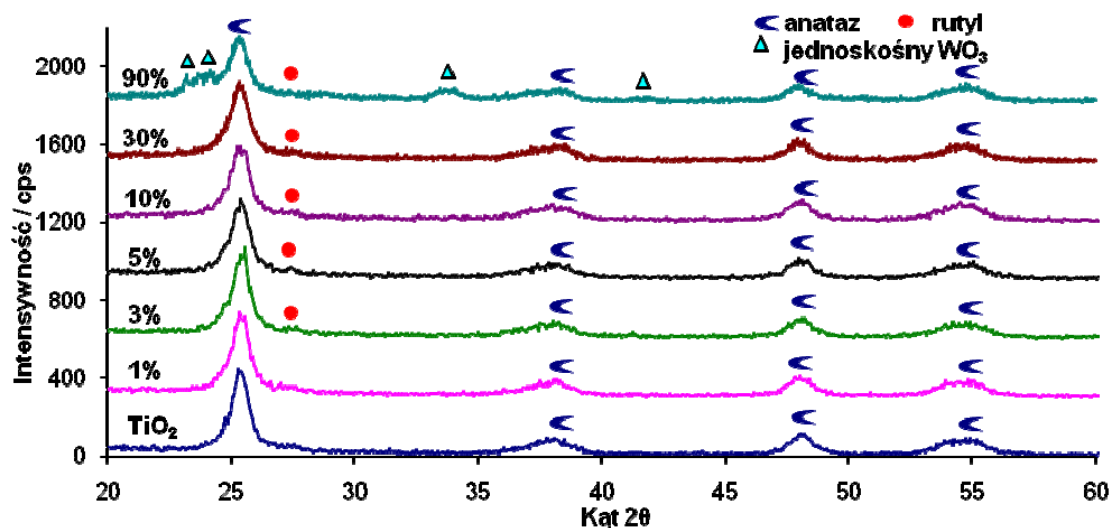
W przypadku fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z WO_2 za pomocą impregnacji lub przez mielenie prekursorów w młynie kulowym bez ich obróbki termicznej również nie zaobserwowano faz krystalicznych pochodzących od WO_3 . Faza WO_3 w spreparowanych fotokatalizatorach $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ była widoczna po ich kalcynacji w 400°C, dla różnych ilości domieszkowanego WO_3 , w zależności od metody ich

preparatyki. Na rysunkach 33 i 34 przedstawiono dyfraktogramy spreparowanych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ z różną ilością domieszkowanego WO_3 , kalcynowane w 400°C , otrzymane metodą impregnacji powierzchniowej i mielenia w młynie kulowym. W przypadku impregnacji powierzchniowej w ilości 50% dodawanego WO_3 do TiO_2 , wyniki przedstawiono na osobnym wykresie (rysunek 35) ze względu na wykonanie pomiarów przy zastosowaniu lampy kobaltowej, natomiast we wszystkich innych przypadkach stosowana była lampa miedziowa.

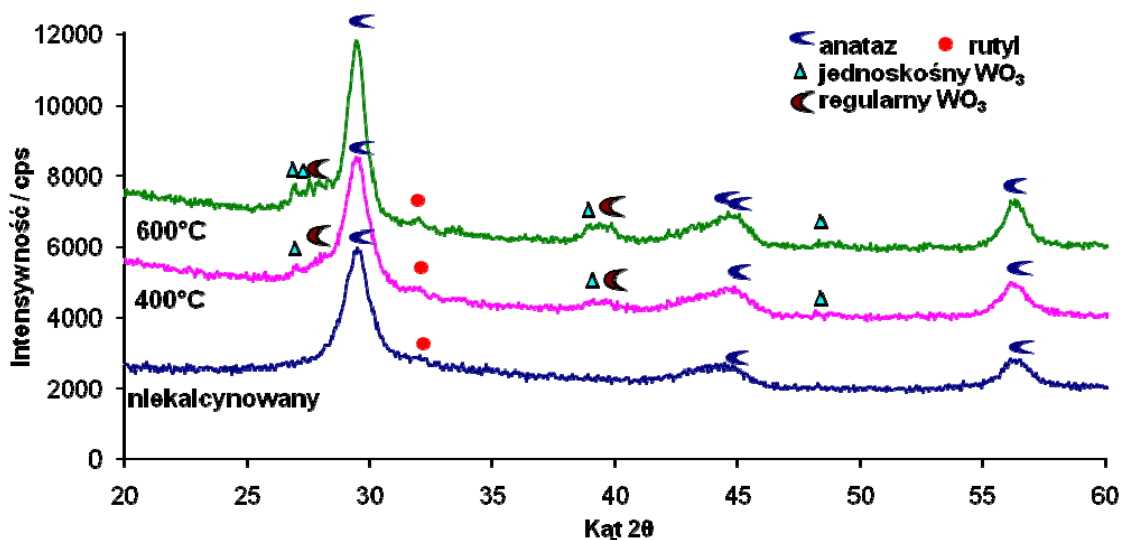


Rysunek 33. Dyfraktogramy fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych za pomocą metody mielenia w młynie kulowym i kalcynacji w 400°C

W wyniku modyfikacji TiO_2 za pomocą WO_2 w młynie kulowym i kalcynacji próbek w 400°C , na dyfraktogramach zaobserwowano pojawianie się faz pochodzących od jednoskośnego WO_3 spreparowanych fotokatalizatorów, przy ilości domieszki od 3% wagowych w przeliczeniu na powstający WO_3 . W wyniku zwiększania temperatury kalcynacji próbek do 600°C , faza jednoskośnego WO_3 zanikała, co mogło być spowodowane wzrostem naprężeń w sieci krystalicznej TiO_2 a to z kolei może prowadzić do zastępowania jonów tytanu jonami wolframu. W wyniku zmielenia TiO_2 i jego kalcynacji w 600°C , znacznie wzrósł udział fazy rutyłowej.



Rysunek 34. Dyfraktogramy fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej i kalcynacji w 400°C

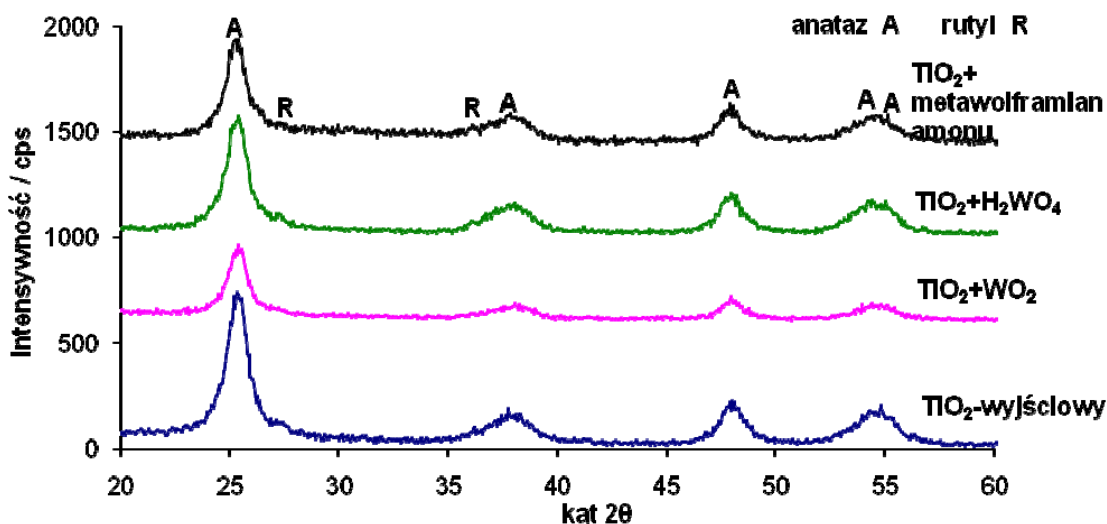


Rysunek 35. Dyfraktogramy fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-50\%}$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej

W przypadku stosowania do preparatyki metody impregnacji powierzchniowej zaobserwowano pojawianie się faz jednoskośnego i regularnego WO_3 na dyfraktogramach próbek kalcynowanych w 400°C , dopiero gdy ilość wprowadzonego prekursora wolframowego wynosiła 50%. Wzrost temperatury kalcynacji do 600°C powodował wzrost krystaliczności zarówno faz pochodzących od WO_3 , jak i TiO_2 . Fakt, iż pomimo stosowania dużych dawek prekursora wolframowego do modyfikacji ditlenku tytanu, nie obserwowano na dyfraktogramach faz pochodzących od trójtlenku wolframu, jest spowodowany tym, że przy mniejszych ilościach stosowanego prekursora,

WO_3 jest dobrze rozproszony na powierzchni TiO_2 jako faza amorficzna. Ten sam efekt uzyskali między innymi Sapuareahman i Tian [209, 210].

Kolejny rysunek przedstawia dyfraktogramy fotokatalizatorów spreparowanych za pomocą metody impregnacji w wyparce z różnych prekursorów wolframowych, domieszkowanych w ilości 3% teoretycznie wytworzonego WO_3 w stosunku do TiO_2 .



Rysunek 36. Dyfraktogramy fotokatalizatorów TiO_2 i WO_3 - TiO_2 sprapraowanych z różnych prekursorów WO_3 metodą impregnacji w wyparce próżniowej

Jak wynika z powyższych dyfraktogramów, w wyniku domieszkowania TiO_2 związkami wolframu, nie zaobserwowano faz pochodzących od WO_3 . Tak jak wspomniano wcześniej, zbyt mała dawka prekursora powodowała, że powstały WO_3 osadzał się w formie amorficznej na powierzchni TiO_2 . Również w przypadku impregnacji w autoklawie, mielenia w młynie kulowym i metody zol-żel nie obserwowano faz pochodzących od WO_3 dla małych ilości domieszek prekursorów wolframowych.

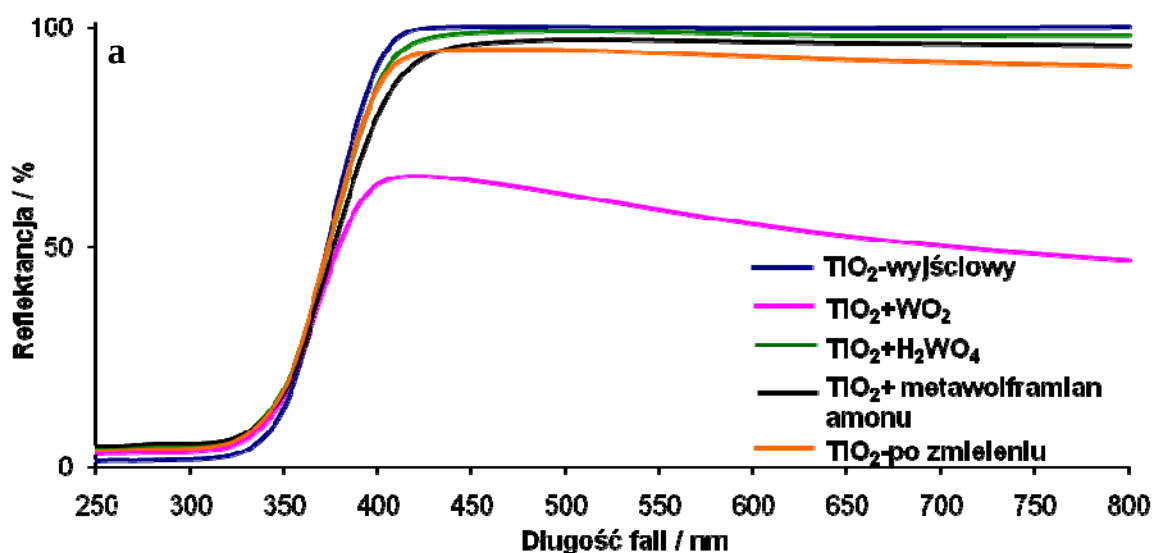
Domieszkowanie prekursorów wolframowych do TiO_2 metodą impregnacji powierzchniowej powoduje dobrą dyspersję cząstek WO_3 na powierzchni TiO_2 . Faza WO_3 jest widoczna na dyfraktogramach rentgenowskich dopiero przy ilości domieszki około 50%. Natomiast w metodzie domieszkowania za pomocą mielenia substratów w młynie kulowym najprawdopodobniej nie uzyskuje się tak dobrej dyspersji prekursora wolframowego i powstały WO_3 przyłącza się do cząsteczek TiO_2 , mogąc tym samym szybciej ulegać krystalizacji, w związku z tym faza pochodząca od WO_3 jest widoczna już przy ilości domieszki 3%. Dobra dyspersja prekursora wolframowego na powierzchni TiO_2 może przyczynić się do spowolnienia jego krystalizacji.

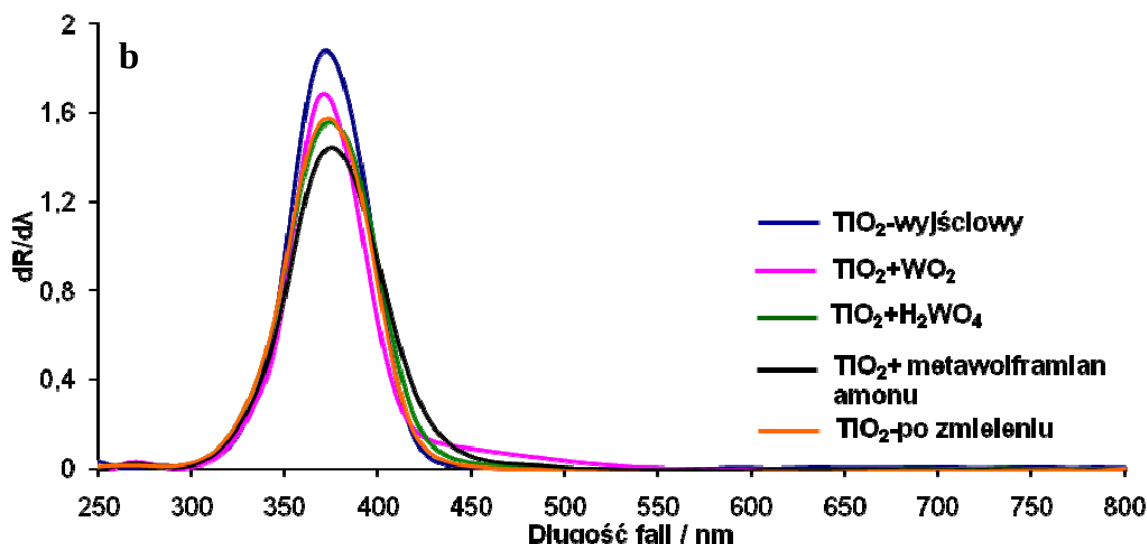
11.1.2. Spektroskopia UV-Vis/DR

Fotokatalizatory TiO_2 charakteryzują się tym, że wykazują absorpcję promieniowania w zakresie UV, natomiast w zakresie widzialnym następuje całkowite odbicie padającego światła.

Wykonano pomiary spreparowanych fotokatalizatorów metodą spektroskopii UV-Vis/DR. Próbki naświetlane były promieniowaniem z zakresu UV-Vis i mierzono procent odbicia padającego promieniowania. Otrzymane wyniki przedstawione zostały w postaci widm reflektancji w funkcji długości fali. Za pomocą programu komputerowego dokonano transformacji widma do pierwszej pochodnej. Otrzymane maksimum na pierwszej pochodnej widma UV-Vis/DR wskazywało na długość fali, przy której następuje maksymalna absorpcja.

Na rysunku 37 przedstawiono widma UV-Vis/DR i ich pierwsze pochodne dla TiO_2 oraz $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (3% WO_3) otrzymanych z różnych prekursorów w metodzie mielenia w młynie kulowym. Na wykresach przedstawiono również wpływ prekursora wolframowego, jego ilości, a także metody modyfikacji TiO_2 i temperatury kalcynacji spreparowanych fotokatalizatorów na kształt widm reflektancji i pierwszych pochodnych tych widm.



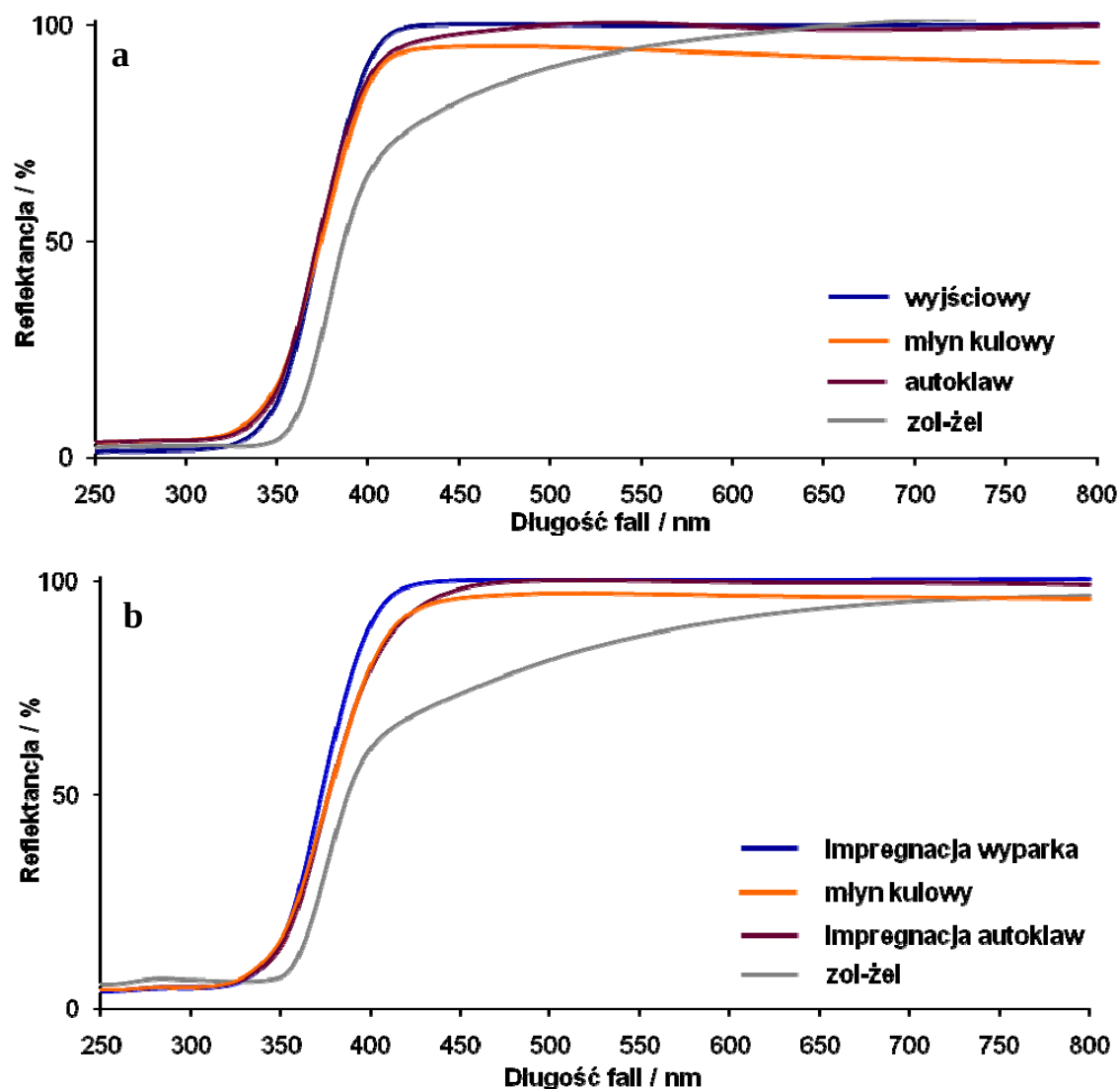


Rysunek 37. (a) widma UV-Vis/DR niekalcynowanych fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych metodą mielenia w młynie kulowym z różnych prekursorów wolframowych, oraz (b) pierwsze pochodne tych widm

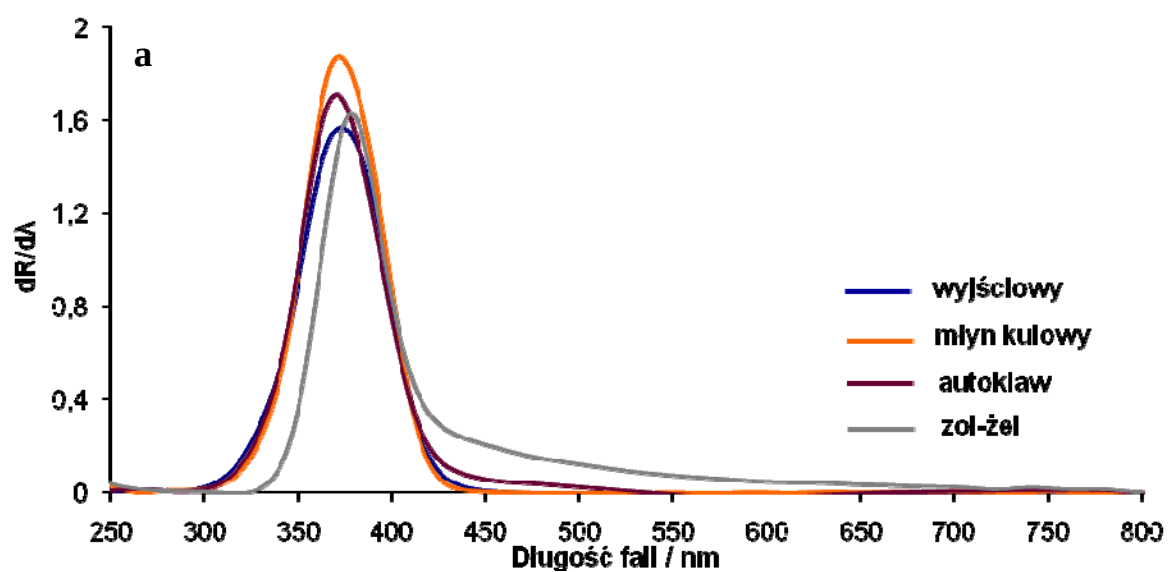
Domieszkowanie prekursorów wolframowych do TiO_2 spowodowało obniżenie reflektancji, czyli wzrost absorpcji promieniowania w zakresie powyżej 400 nm. Największą absorpcję promieniowania zanotowano dla fotokatalizatorów spreparowanych z WO_2 , co było spowodowane szarą barwą próbki.

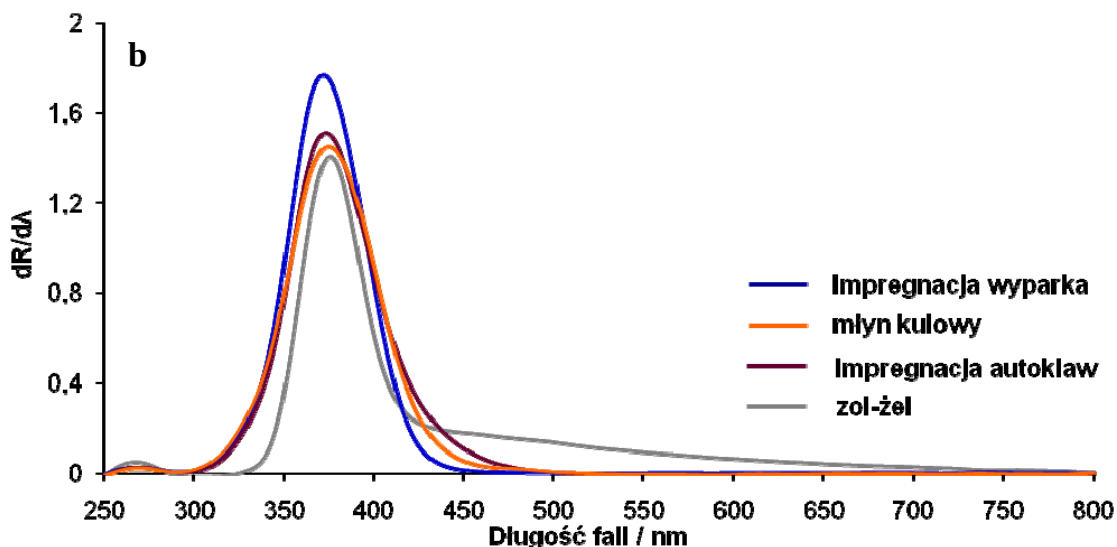
Jak wynika z przedstawionych pierwszych pochodnych widm reflektancji nie zaobserwowano przesunięcia maximum absorpcji promieniowania w kierunku fal dłuższych, jedynie dla próbki spreparowanej z WO_2 zaobserwowano pojawianie się dodatkowego pasma w zakresie 420 – 525 nm.

Wpływ metody modyfikacji fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ na absorpcję promieniowania w zakresie UV-Vis dla prekursora metawolframianu amonu przedstawiono na rysunku 38, a pierwsze pochodne tych widm na rysunku 39.



Rysunek 38. Widma UV-Vis/DR fotokatalizatorów spreparowanych za pomocą różnych metod: (a) TiO_2 i (b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ z metawolframanu amonu





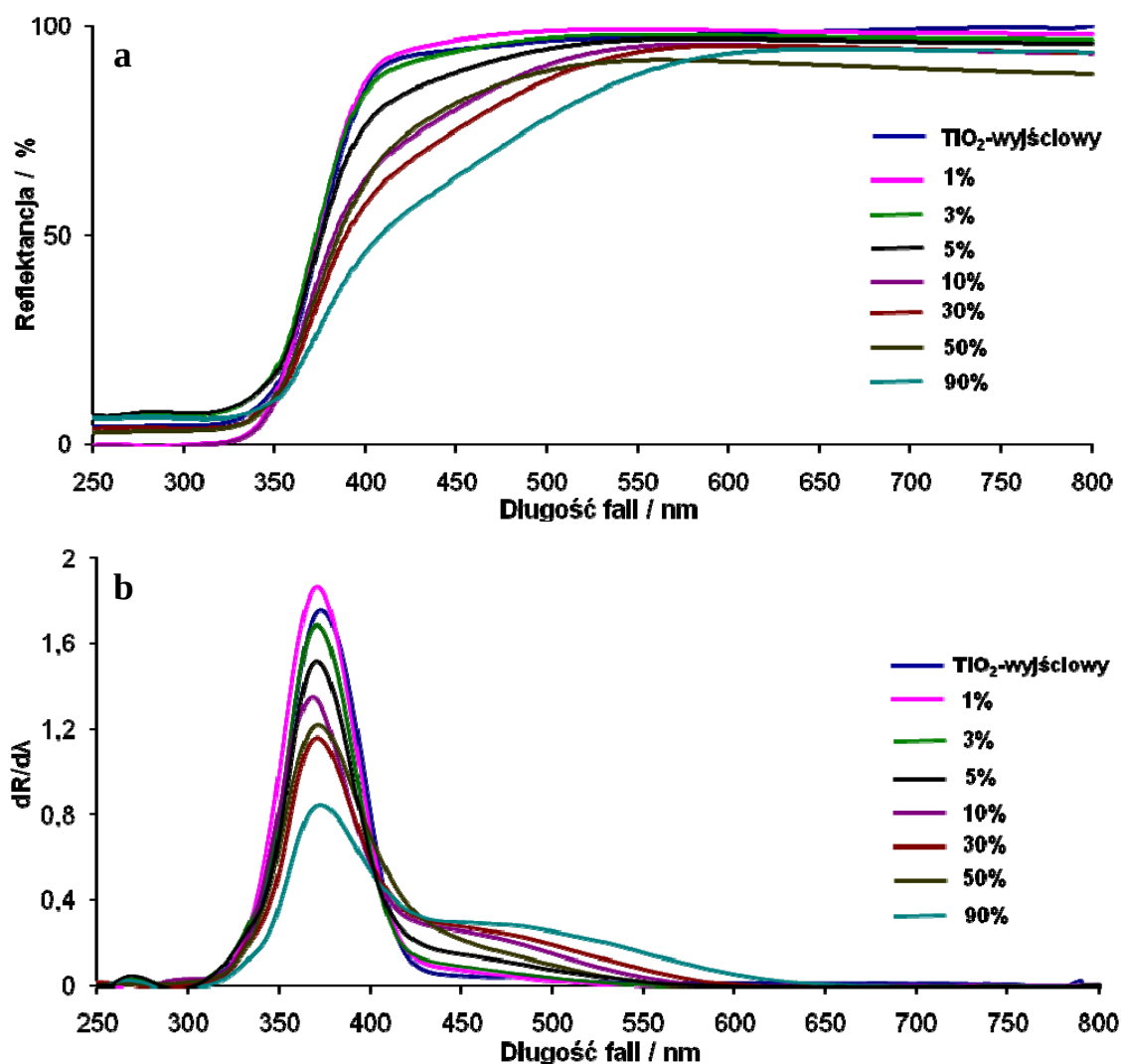
Rysunek 39. Pierwsze pochodne widm UV-Vis/DR fotokatalizatorów spreparowanych za pomocą różnych metod: (a) TiO_2 i (b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ z metawolframanu amonu

Porównując widma UV-Vis/DR fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych różnymi metodami, uzyskano wyraźne zwiększenie absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym (400 – 700 nm) dla TiO_2 spreparowanego metodą zol-żel i nieznacznie dla TiO_2 mielonego w młynie kulowym w zakresie do 520 nm.

W wyniku domieszkowania metawolframanu amonu do TiO_2 w ilości 3% teoretycznie powstającego WO_3 , zaobserwowano wzrost absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym do 500 nm, a w przypadku metody zol-żel do 750 nm.

Jak wynika z pierwszych pochodnych widm refleksyjności wyznaczonych dla TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych za pomocą różnych metod, nie zaobserwowano wyraźnych zmian położenia maksimum absorpcji promieniowania. Wyjątek stanowi metoda zol-żel, w przypadku której uzyskano przesunięcie maksimum w kierunku wyższych długości fal, zarówno dla powstałego w wyniku hydrolizy TiO_2 oraz dla TiO_2 modyfikowanego metawolframanem amonu.

Na rysunku 40 przedstawiono widma UV-Vis/DR wyznaczone dla próbek TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji powierzchniowej w wyparce próżniowej z WO_2

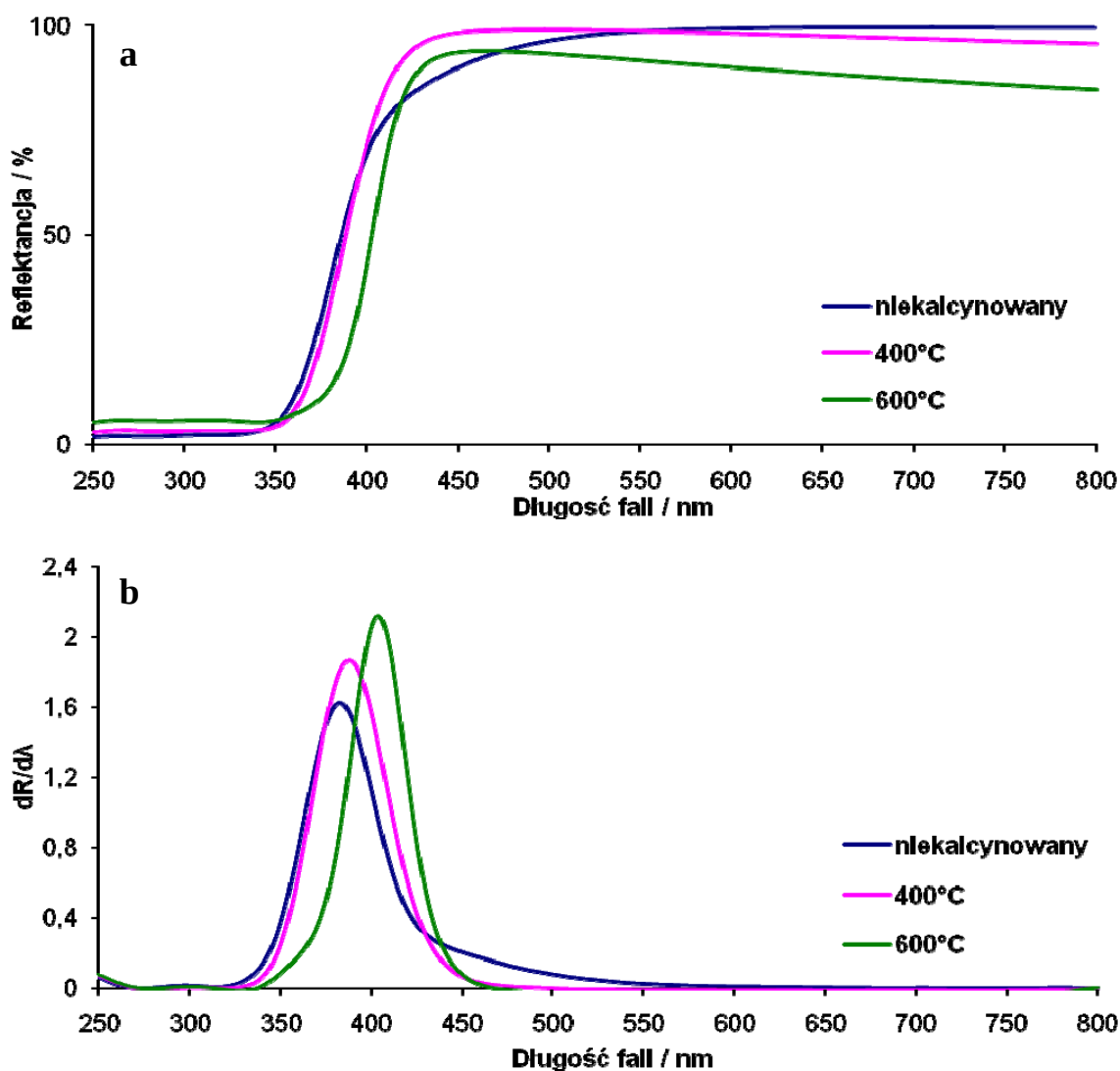


Rysunek 40. Widma UV-Vis/DR fotokatalizatorów (a) TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej z WO_2 oraz (b) pierwsze pochodne tych widm

Wraz ze wzrostem ilości domieszkowanego prekursora uzyskano zwiększenie absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym. Analizując pierwsze pochodne tych widm nie zanotowano jednak znacznych różnic w położeniu maksimum absorpcji dla spreparowanych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$. Natomiast zaobserwowano pojawianie się dodatkowego pasma od 420 nm do wyższych długości fal, którego intensywność i szerokość rosły wraz ze wzrostem ilości prekursora.

Zbadano wpływ temperatury kalcynacji spreparowanych fotokatalizatorów na ich zdolność do absorpcji promieniowania UV-Vis.

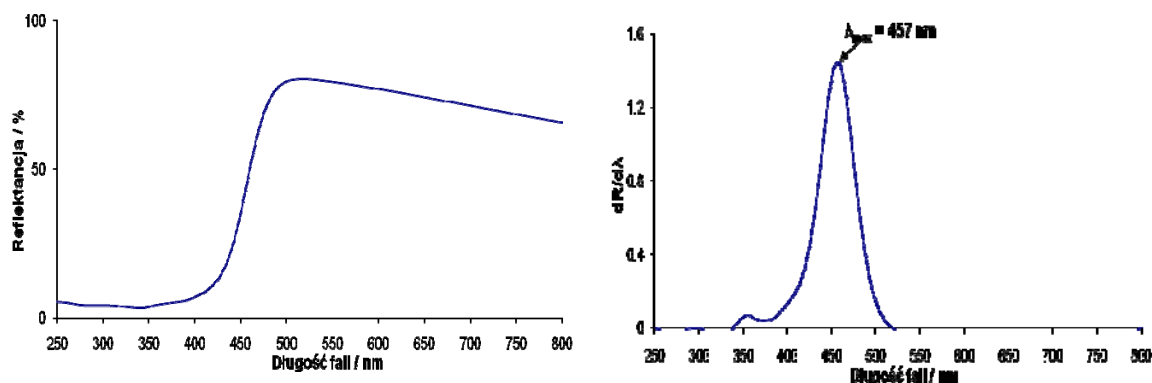
Przykładowe widma UV-Vis/DR i ich pierwsze pochodne dla fotokatalizatorów spreparowanych z kwasu wolframowego z domieszka w ilości 3% teoretycznie powstałego WO_3 , za pomocą metody zol-żel przedstawiono na rysunku 41.



Rysunek 41. (a) widma UV-Vis/DR oraz (b) pierwsze pochodne widm wyznaczonych dla fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych metodą zol-żel z H_2WO_4 i kalcynowanych w 400 i 600°C

Wzrost temperatury kalcynacji próbek spowodował wzrost absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym, oraz jak wynika z pierwszych pochodnych widm uzyskano przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych.

Wykonano również pomiary absorpcji promieniowania dla próbki WO_3 otrzymanego z WO_2 przez kalcynację 600°C. Widmo UV-Vis i jego pierwszą pochodną przedstawiono na rysunku 42.



Rysunek 42. Widmo reflektancji i jego pierwsza pochodna wyznaczone dla próbki WO₂ kalcynowanej w 600°C

Jak wynika z powyższych rysunków, kształt widma UV-Vis próbki WO₃ jest podobny do tych otrzymanych dla próbek TiO₂ domieszkowanego prekursorami wolframowymi i kalcynowanymi 600°C. W obu przypadkach obserwuje się wyraźne zwiększenie absorpcji w zakresie 500- 800 nm. W przypadku próbki WO₃ wyraźne maximum absorpcji zanotowano dla $\lambda_{\max} = 487$ nm.

Wykorzystując metodę Kubelka-Munka według procedury opisanej w punkcie 8.2 wyznacza się wartość energii pasma wzbronionego fotokatalizatorów.

Wartości E_g wyznaczone dla wyjściowego TiO₂ i jego modyfikacji przedstawia tabela 7, natomiast dla fotokatalizatorów WO₃-TiO₂ modyfikowanych różnymi prekursorami wolframowymi tabela 8.

Tabela 7. Wartości energii pasma wzbronionego (E_g) wyznaczone dla wyjściowego TiO₂ i jego modyfikacji

Fotokatalizator	Temperatura kalcynacji	E_g [eV]
TiO ₂ -wyjściowy	niekalcynowany	3,33
	400°C	3,31
	600°C	3,28
TiO ₂ -młyn kulowy	niekalcynowany	3,24
	400°C	3,25
	600°C	3,19
TiO ₂ -zol-żel	niekalcynowany	3,24
	400°C	3,20
	600°C	3,1
TiO ₂ +H ₂ O ₂ -autoklaw	niekalcynowany	3,25

Tabela 8. Wartości energii pasma wzbronionego (E_g) wyznaczone dla fotokatalizatorów WO_3 - TiO_2 -3% spreparowanych za pomocą różnych metod i z różnych prekursorów wolframowych

Fotokatalizator	Temperatura kalcynacji	Prekursor wolframowy		
		H_2WO_4	metawolframian amonu	WO_2
		E_g [eV]		
WO_3 - TiO_2 -impregnacja-wyparka próżniowa	niekalcynowany	3,39	3,23	3,20
	400°C	3,32	3,19	3,21
	600°C	3,28	3,17	3,19
WO_3 - TiO_2 -młyn kulowy	niekalcynowany	3,23	3,2	3,24
	400°C	3,21	3,20	3,19
	600°C	3,18		3,24
WO_3 - TiO_2 -zol-żel	niekalcynowany	3,24	3,2	3,37
	400°C	3,2	3,03	3,08
	600°C	2,98	3,05	2,98
WO_3 - TiO_2 -impregnacja-autoklaw	niekalcynowany	3,39	3,21	3,32

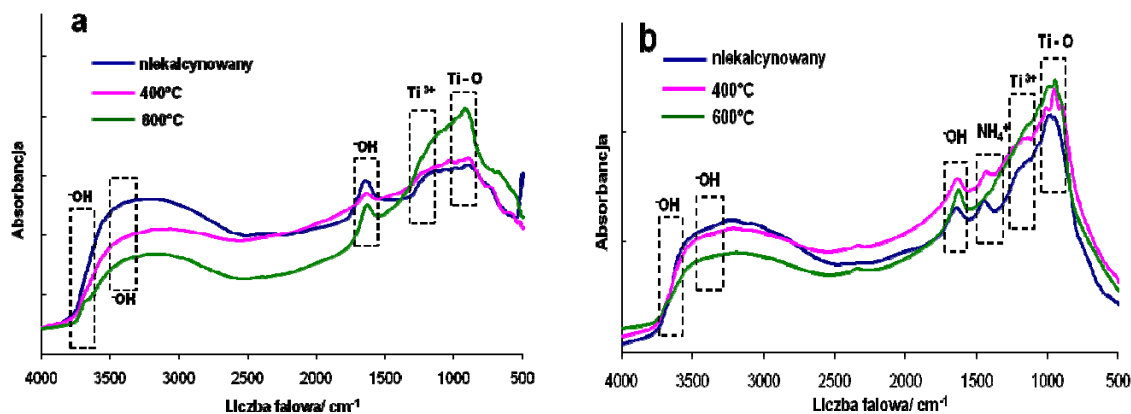
W przypadku modyfikacji wyjściowego ditlenku tytanu, uzyskano nieznaczne obniżenie wartości E_g wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji.

Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku fotokatalizatorów WO_3 - TiO_2 . Zmiany wartości energii pasma wzbronionego były najbardziej widoczne w przypadku metody zol-żel i stosowanych prekursorów H_2WO_4 i WO_2 .

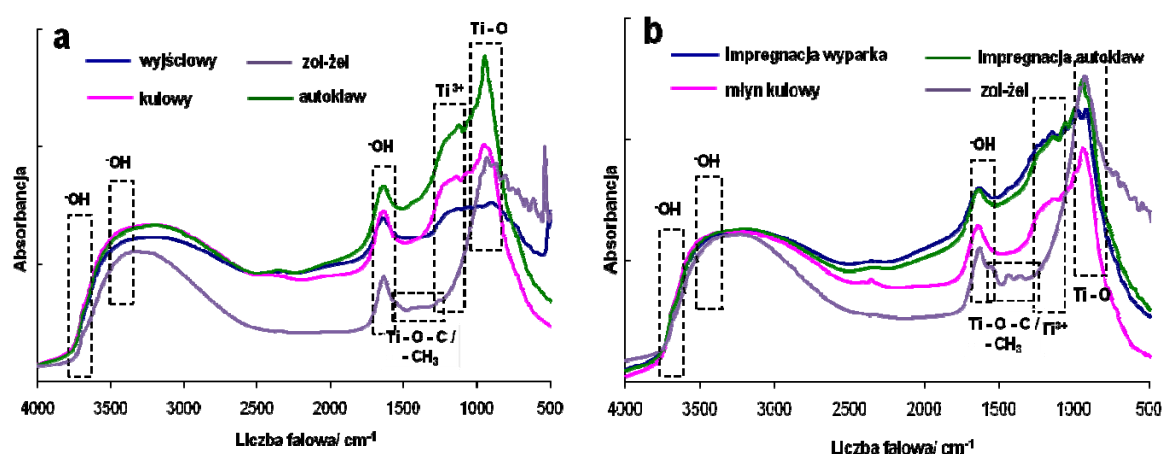
Modyfikacje TiO_2 prekursorami wolframowymi, nie spowodowały znacznych zmian wartości długości fali przy której zachodzi maksimum absorpcji promieniowania w porównaniu z wyjściowym niemodyfikowanym TiO_2 , w związku z tym nie uzyskano także znacznych zmian wartości energii pasma wzbronionego modyfikowanych próbek. Nieznaczne obniżenie E_g następuje w przypadku kalcynacji próbek, prawdopodobnie w wyniku postępującej krystalizacji anatazu (na podstawie wyników z XRD). Metoda zol-żel preparatyki TiO_2 prowadzi do powstania fotokatalizatora o mniejszych wartościach E_g niż w przypadku zastosowania komercyjnego TiO_2 i jest korzystniejsza do preparatyki fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym.

11.1.3. Spektroskopia FTIR/DRS

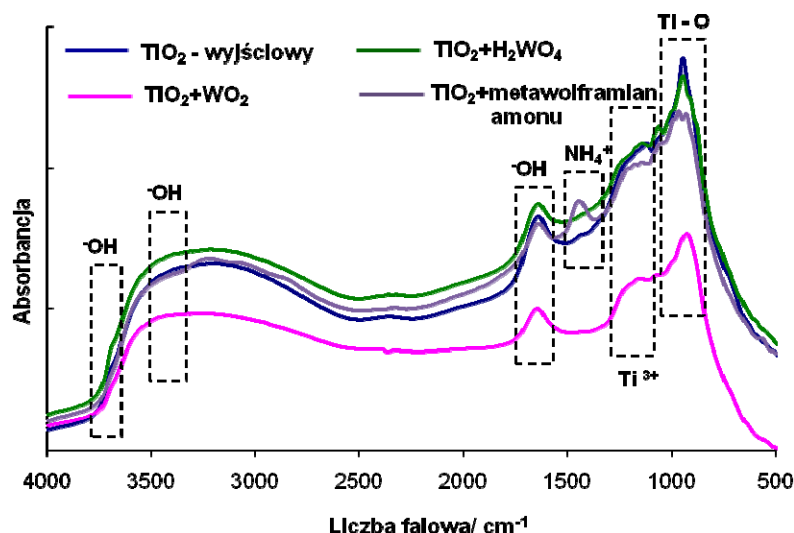
Na rysunku 43 – 45 przedstawiono porównanie widm FTIR fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ - 3% spreparowanych różnymi metodami i z różnych prekursorów wolframowych.



Rysunek 43. Widma FTIR/DRS wykonane dla fotokatalizatorów a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -3% spreparowanych z metawolframianu amonu metodą impregnacji w wyparce próżniowej, wyjściowych i kalcynowanych w 400 oraz 600°C



Rysunek 44. Widma FTIR/DRS wykonane dla fotokatalizatorów spreparowanych za pomocą różnych metod: a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -3% spreparowane z H_2WO_4



Rysunek 45. Widma FTIR/DRS wykonane dla fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z różnych prekursorów wolframowych metodą impregnacji w autoklawie ciśnieniowym

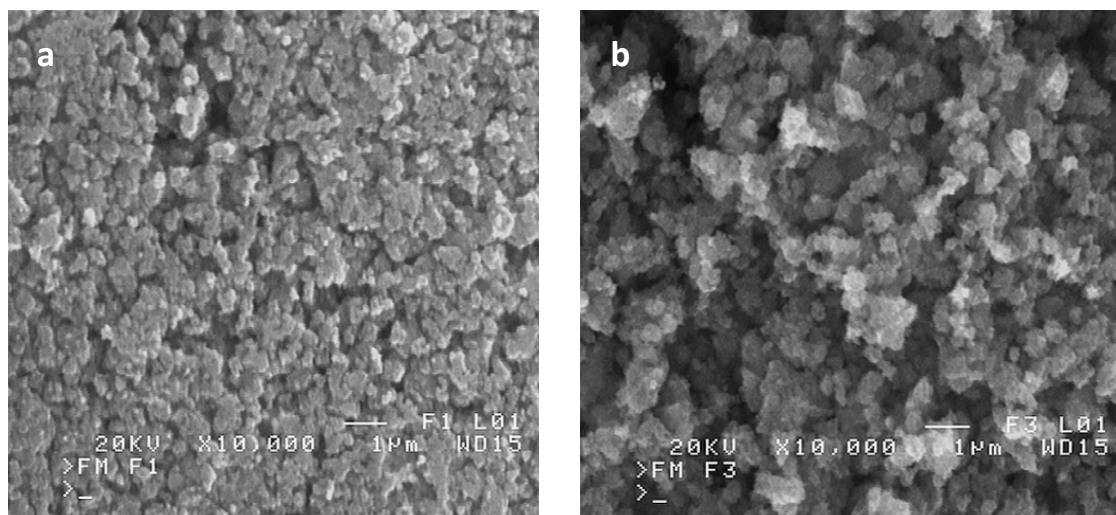
Na widmach FTIR badanych fotokatalizatorów widocznych jest kilka pasm. Najbardziej rozległe pasmo położone w zakresie liczby falowej $2500 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ pochodzi od zaadsorbowanej wody i grup hydroksylowych. W jego skład wchodzi pik położony w okolicy liczby falowej 3695 cm^{-1} odpowiadający drganiom rozciągającym grup hydroksylowych chemisorbowanych na powierzchni defektów sieci krystalicznej oraz pik w zakresie $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, pochodzący od grupy hydroksylowej zdysocjowanej wody oraz wody molekularnej niezaadsorbowanej. Dodatkowo przy 1620 cm^{-1} występują grupy OH, a pik pochodzi od drgań zginających wody molekularnej [243, 244].

Na widmach FTIR wyjściowego TiO_2 zaobserwowano dość duży pik przy liczbie falowej około $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Najprawdopodobniej pasmo to pochodzi od jonów Ti^{3+} z siarczanu tytanu TiO-SO_4 . Jednak wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji próbek zmniejszała się intensywność tego piku i pojawiał się nowy pik przy liczbie falowej około $700 - 1000$ pochodzący od Ti^{4+} powstałego w wyniku utleniania TiO^{3+} [245]. W przypadku próbek TiO_2 modyfikowanych prekursorami wolframowymi otrzymanych na bazie komercyjnego TiO_2 sytuacja wyglądała podobnie. W metodzie zol-żel otrzymywania TiO_2 pasmo od jonów Ti^{3+} nie występuje. Natomiast widoczne są pasma pochodzące od organicznego prekursora TiO_2 . Występują one przy liczbach falowych 1546 i 1447 cm^{-1} (od kompleksów TiO_2 z octanem) i 1343 cm^{-1} pochodzący od grup metylowych [246].

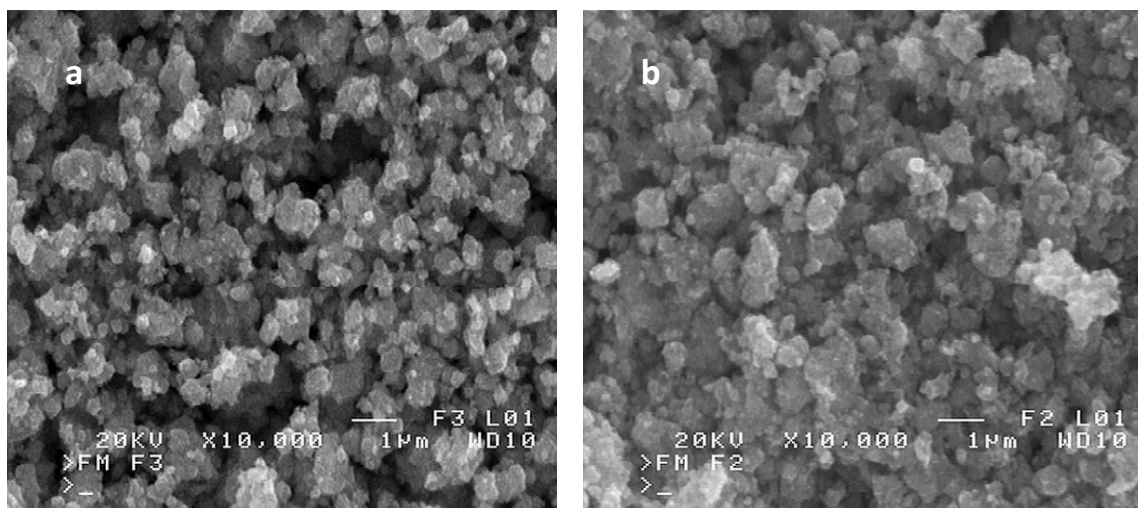
W wyniku domieszkowania prekursora wolframowego w postaci metawolframianu amonu (rysunek 43) na widmach FTIR zaobserwowano pojawienie się dodatkowych pasm w zakresie liczby falowej 1445 cm^{-1} przypisywanych drganiom zginającym grup amonowych NH_4^+ , z których między innymi zbudowany jest prekursor [247]. W wyniku wzrostu temperatury obróbki termicznej do 600°C obserwuje się zanik grup amonowych przy 1445 cm^{-1} . Na rysunku 43 widoczny jest także spadek intensywności pasm przy liczbie falowej ok. 3300 cm^{-1} wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji fotokatalizatorów, zarówno wyjściowego TiO_2 jak i jego modyfikacji. Można więc powiedzieć, że następuje ubytek grup hydroksylowych na powierzchni fotokatalizatorów. Spadek intensywności piku przy 3300 cm^{-1} był jednak mniejszy w przypadku próbek modyfikowanych prekursorem wolframowym niż w przypadku wyjściowego TiO_2 .

11.1.4. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa z mikroanalizą EDS

W celu zbadania morfologii fotokatalizatorów TiO_2 i jego modyfikacji za pomocą prekursorów wolframowych wykonano zdjęcia skaningowym mikroskopem elektronowym. Na rysunkach 46-49 zaprezentowano zdjęcia SEM wybranych fotokatalizatorów (dla różnych prekursorów WO_3 , różnej ilości WO_3 , metody preparatyki i temperatury kalcynacji).



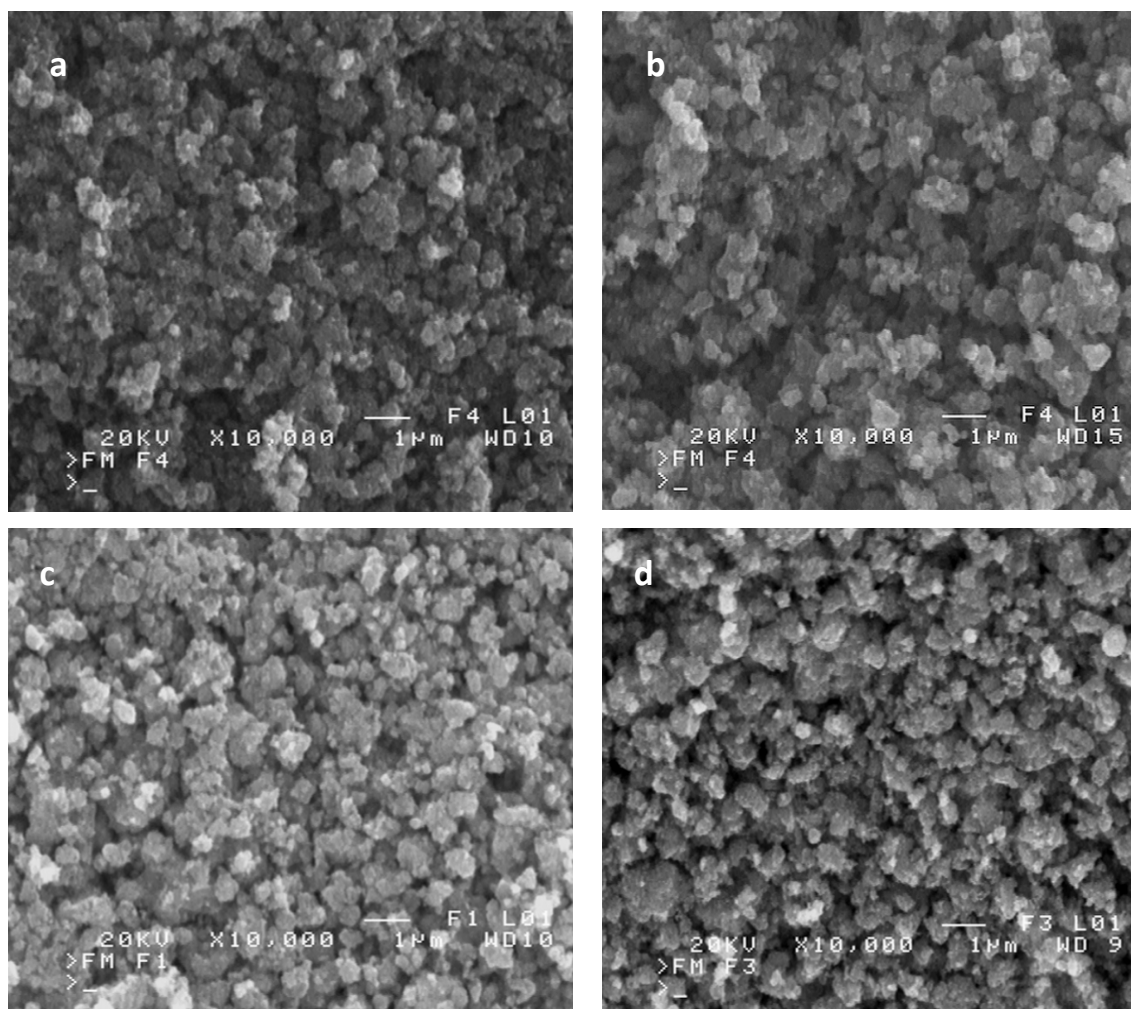
Rysunek 46. Zdjęcia SEM wykonane dla: a) TiO_2 i b) TiO_2 - 600°C



Rysunek 47. Zdjęcia SEM wykonane dla fotokatalizatora $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanego z metawolframianu amonu metodą impregnacji powierzchniowej: a) niekalcynowanego i b) kalcynowanego w 600°C

Przedstawione na rysunku 46 zdjęcia SEM wskazują, że cząsteczki wyjściowego niekalcynowanego TiO_2 są pozlepiane i tworzą aglomeraty o nieregularnych kształtach, wielkości około 500 nm i powyżej. Natomiast w wyniku kalcynacji w 600°C cząstki ulegają krystalizacji, zmniejsza się tendencja do tworzenia aglomeratów i można dokładniej określić ich wielkość, która wynosi około 300-500 nm.

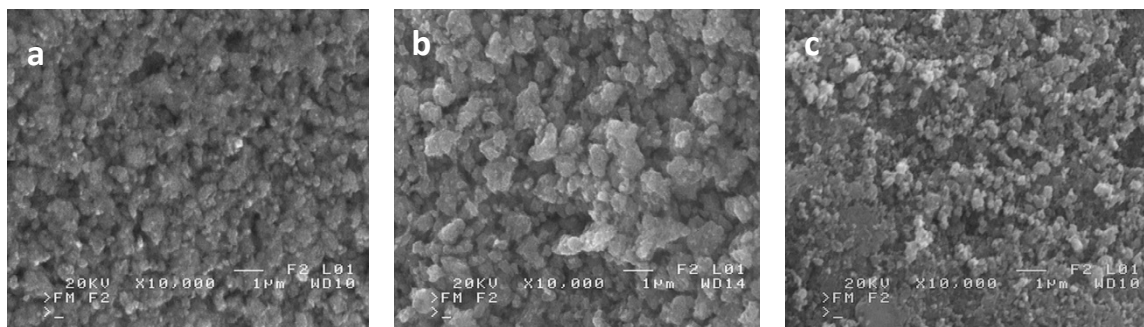
W wyniku domieszkowania prekursora wolframowego w postaci metawolframianu amonu, w przypadku próbek niekalcynowanego $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, cząstki miały zbliżoną do siebie wielkość i można było ją określić (200-400 nm), ponieważ nie ulegały one aglomeracji w takim stopniu jak w przypadku wyjściowego TiO_2 (rysunek 47). Zaobserwowano również znaczny udział cząstek małych o średnicy poniżej 200 nm, jednak kalcynacja w 600°C spowodowała, iż cząstki te zlepiały się w większe skupiska i zmniejszył się udział cząstek mniejszych.



Rysunek 48. Zdjęcia SEM kompozytów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji powierzchniowej w wyparce próżniowej z WO_2 domieszkowanym w ilości: a) 3%, b) 10%, c) 50% i d) 90%, w przeliczeniu na powstały teoretycznie WO_3 a następnie kalcynowanych w 600°C .

W wyniku domieszkowania WO_2 do TiO_2 i kalcynacji próbek w 600°C zmniejszyła się tendencja cząstek do tworzenia aglomeratów. Można również zaobserwować nieznaczne zmniejszenie wielkości cząstek modyfikowanych i kalcynowanych fotokatalizatorów w porównaniu z wyjściowym i kalcynowanym w 600°C TiO_2 .

Zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem ilości prekursora wolframowego stosowanego do modyfikacji spadała zdolność cząstek fotokatalizatorów do aglomeracji.



Rysunek 49. Zdjęcia SEM niekalcynowanych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z H_2WO_4 metodą: a) impregnacji w autoklawie, b) impregnacji w wyparce próżniowej i c) mielenia w młynie kulowym

Jak wynika z powyższych zdjęć przedstawiających strukturę powierzchni fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych za pomocą różnych metod z kwasu wolframowego, cząstki były pozlepiane w mniejszym stopniu aniżeli wyjściowy, niekalcynowany TiO_2 . Porównując metody impregnacji powierzchniowej zanotowano, iż cząstki spreparowane w autoklawie ciśnieniowym mają mniejsze średnice (około 200 – 300 nm), aniżeli cząstki spreparowane w wyparce próżniowej (około 500 nm). Natomiast w przypadku metody mielenia prekursorów w młynie kulowym uzyskano cząstki o średnicach około 100 – 300 nm.

Dla wybranych próbek fotokatalizatorów wykonano również pomiary składu chemicznego próbki za pomocą metody EDS. Procent wagowy udziału poszczególnych pierwiastków w próbce przedstawiono w tabeli 9, bez uwzględnienia zawartości tlenu.

Tabela 9. Skład chemiczny wybranych próbek fotokatalizatorów podany w % wagowych

Skład chemiczny	Fotokatalizator			
	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-600}$	$\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%-600}$	$\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-50\%-600}$
Siarka	4,2	0,8	1,2	0,51
Tytan	95,8	98,12	92,7	60,38
Wolfram	—	—	6,6	39,09

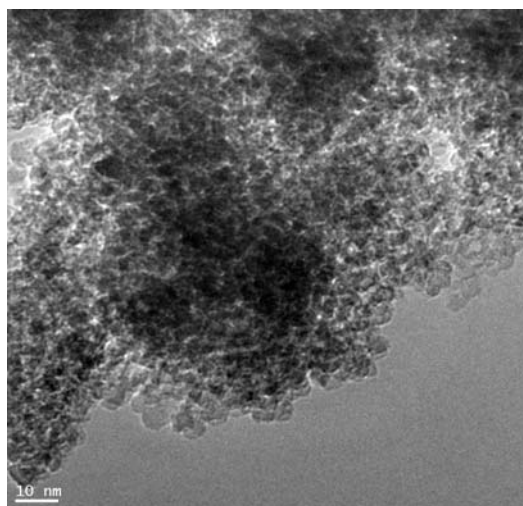
Wyniki mikroanalizy składu chemicznego fotokatalizatorów wskazują na dużą zawartość w nich siarki, oprócz podstawowego pierwiastka tworzącego półprzewodnik

a mianowicie tytanu. Siarka pochodzi z procesu produkcyjnego TiO_2 w którym do roztworu rudy tytanowej (ilmenit, szlaka tytanowa) wykorzystuje się kwas siarkowy.

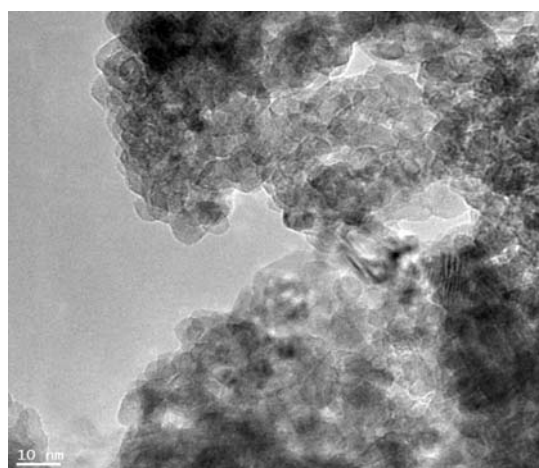
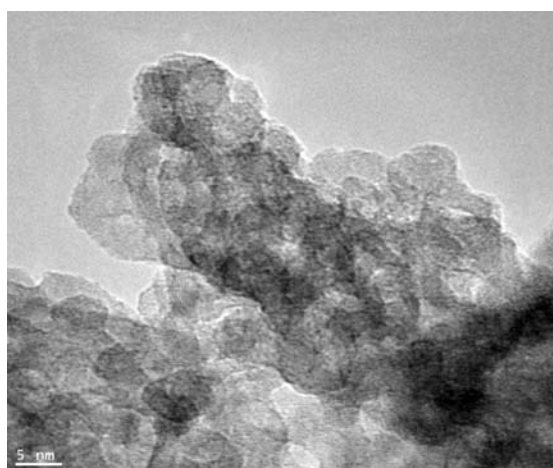
W przypadku wyjściowego, niemodyfikowanego TiO_2 , siarka stanowi około 4% wagowych, jednak w wyniku obróbki termicznej ilość ta spada poniżej 1%, na skutek uwalniania jej do atmosfery w postaci SO_2 . Natomiast w przypadku próbek domieszkowanych za pomocą WO_2 i kalcynowanych w 600°C , EDS wskazał także na obecność wolframu w próbkach. Ilość ta wynosiła odpowiednio 6 i 39% w próbkach o teoretycznej zawartości WO_3 , 3 i 50 %.

11.1.5. Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa

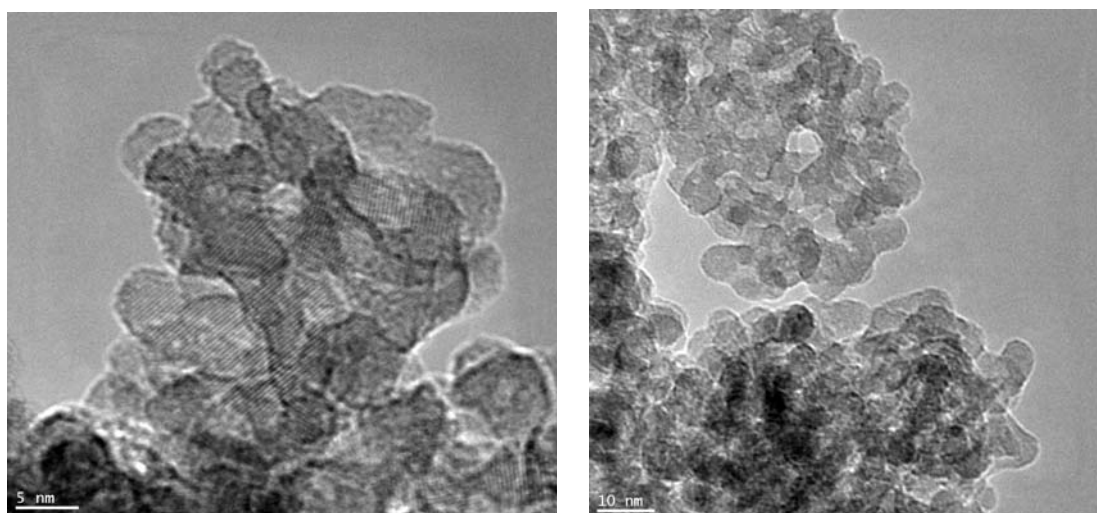
Zdjęcia TEM wykonane dla wybranych fotokatalizatorów przedstawiono na rysunkach 50 – 53.



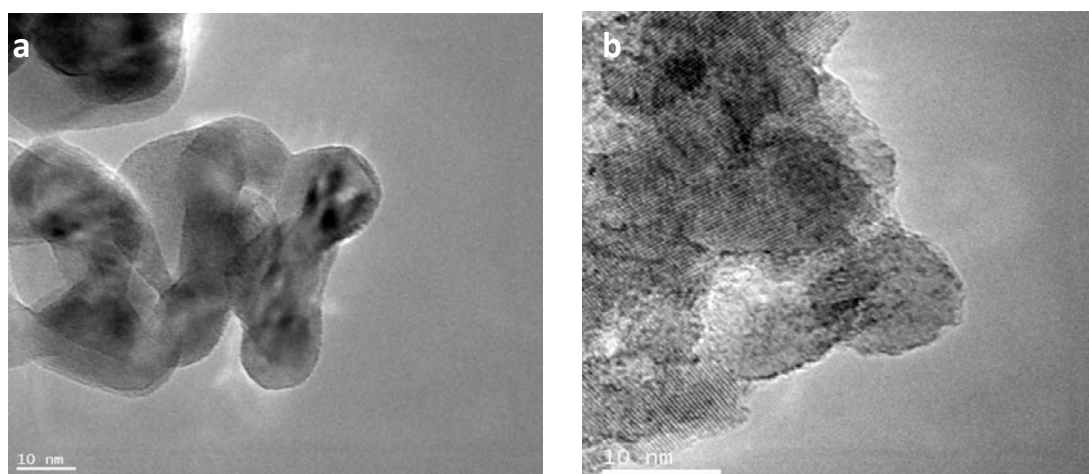
Rysunek 50. Zdjęcie TEM wyjściowego TiO_2



Rysunek 51. Zdjęcia TEM $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanego z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym i kalcynacji w 400°C



Rysunek 52. Zdjęcia TEM wykonane dla $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-10\%}$ spreparowanego z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym i kalcynacji w 400°C



Rysunek 53. Zdjęcia TEM fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji powierzchniowej w wyparce próżniowej z WO_2 domieszkowanym w ilości: a) 3% i b) 50%, w przeliczeniu na powstały teoretycznie WO_3 a następnie kalcynowanych w 600°C .

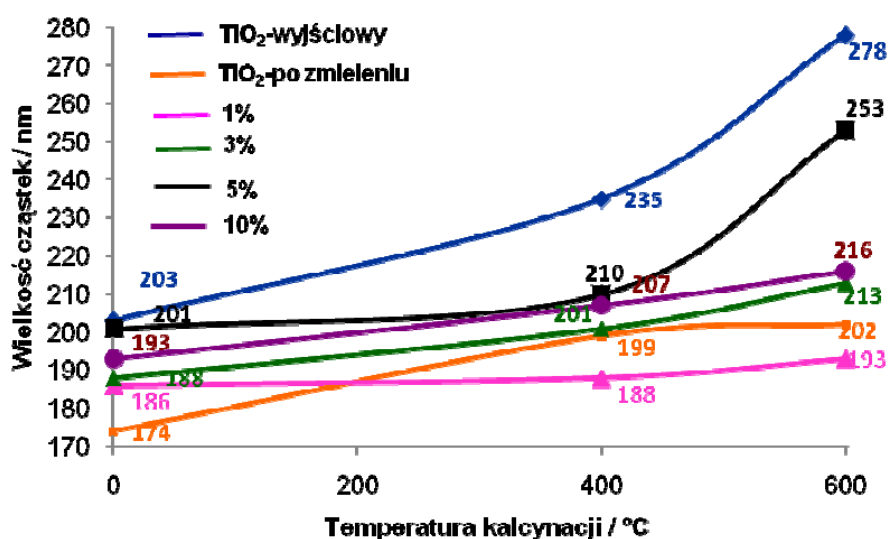
Przedstawione zdjęcia TEM wykonane dla wyjściowego TiO_2 (rysunek 50) wskazują, że cząstki mają średnice poniżej 10 nanometrów. W wyniku domieszkowania do niego prekursora wolframowego w postaci WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym i kalcynacji próbki w 400°C , cząstki nieznacznie ulegały spiekaniu i wzrastała ich wielkość (rysunek 51). Widoczna była struktura krystaliczna pochodząca od anatazu, otoczona warstwą amorficznego materiału, który stanowił niewykryształizowany w 400°C TiO_2 , lub amorficzny WO_3 . Zwiększenie dawki prekursora wolframowego do 10% teoretycznej zawartości WO_3 w $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, spowodowało wzrost procesu krystalizacji i na zdjęciu widoczne są kryształy o wyraźnych i regularnych kształtach.

W przeważającej części jest to anataz, ale nie wykluczone, że przy nadmiarze prekursora wolframowego ulega on krystalizacji, dlatego też ilość krystalitów generalnie ulega zwiększeniu w porównaniu z próbkami o mniejszej zawartości prekursora wolframowego.

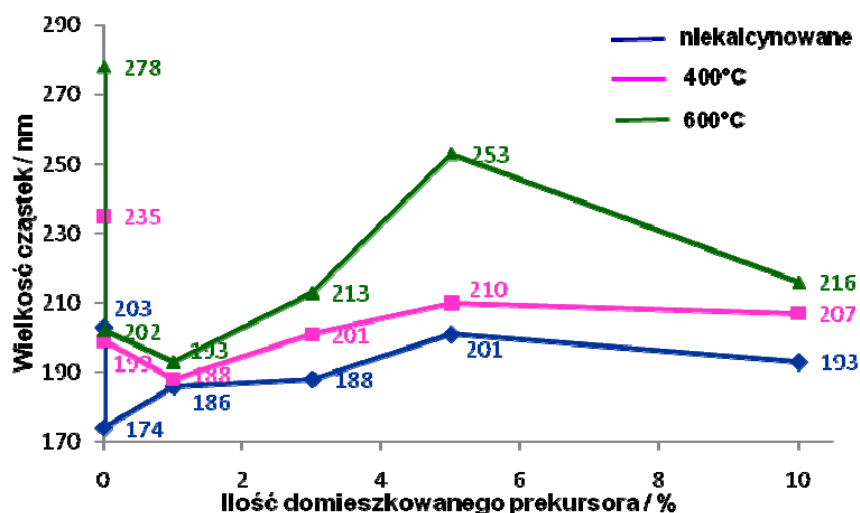
Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku stosowania do preparatyki fotokatalizatorów metodę impregnacji powierzchniowej w wyparce próżniowej i kalcynację próbek w 600°C (rysunek 53). Wielkość cząstek nieznacznie rosła, co mogło być spowodowane pojawianiem się krystalicznego anatazu i wzrostem wielkości jego krystalitów. Powierzchnia kryształów, podobnie jak w przypadku metody mielenia w młynie kulowym, pokryta jest warstwą amorficzną, jednak wzrost ilości prekursora wolframowego stosowanego do modyfikacji powoduje, iż zmniejsza się jej udział.

11.1.6. Wielkość cząstek

Na rysunkach 54 – 55 przedstawiono średnie wielkości cząstek fotokatalizatorów: TiO_2 oraz $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z WO_2 w młynie kulowym.



Rysunek 54. Wpływ temperatury kalcynacji fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym na ich średnią wielkość cząstek

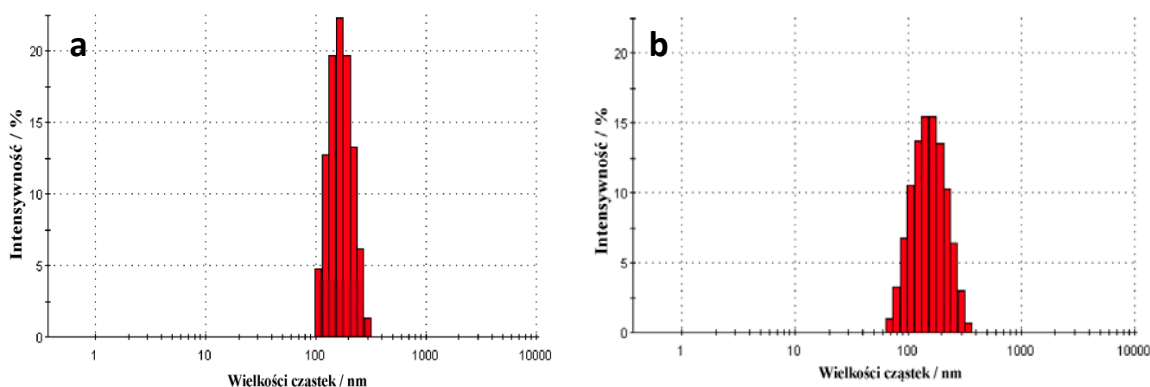


Rysunek 55. Wpływ ilości domieszkowanego prekursora wolfrامowego na średnią wielkość cząstek fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym

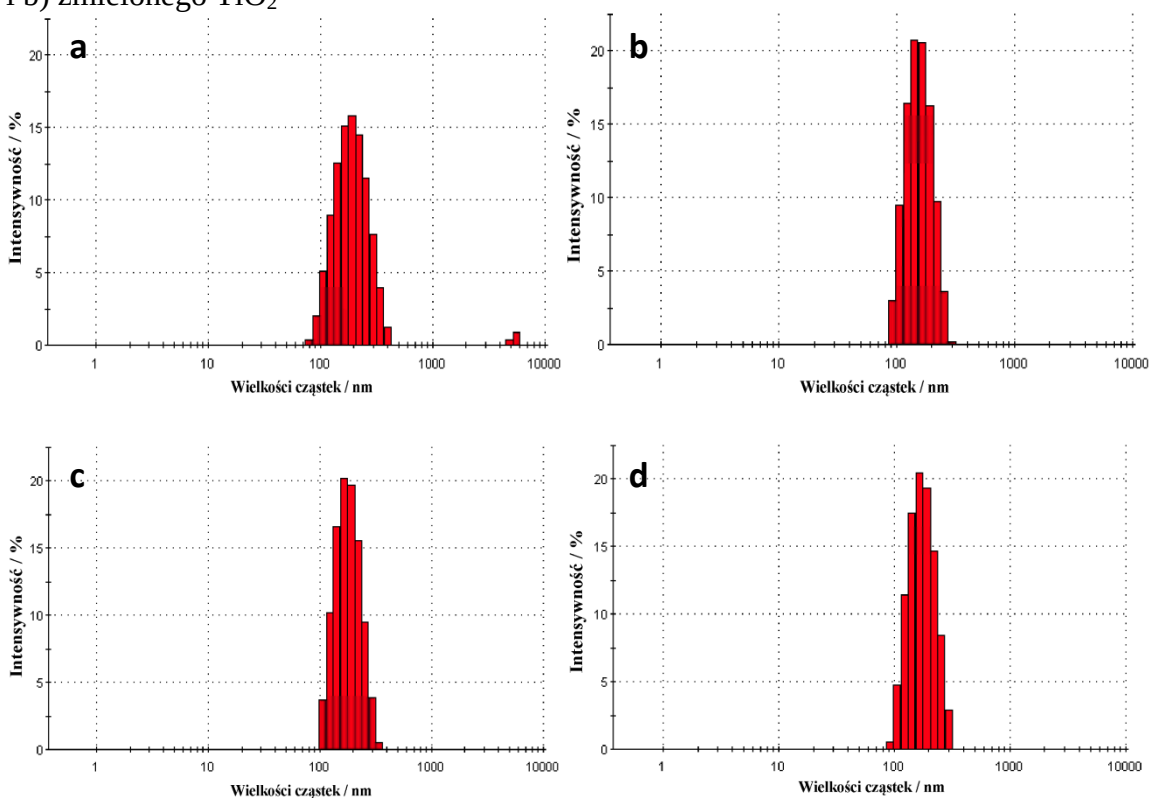
Mielenie TiO_2 w młynie kulowym spowodowało znaczne zmniejszenie wielkości jego cząstek, natomiast domieszkowanie prekursora wolfrامowego prowadziło do ponownego zwiększania wielkości cząstek. Generalnie można powiedzieć, że wraz ze wzrostem ilości WO_2 stosowanego do modyfikacji ditlenku tytanu, wielkość cząstek nieznacznie rosła, do poziomu 5% teoretycznie powstałego WO_3 , a następnie nieznacznie malała.

Wzrost temperatury kalcynacji próbek spowodował zwiększanie wielkości cząstek na skutek wzrostu krystalitów anatazu. Fakt ten można potwierdzić wynikami badań XRD, z których wynika że wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji wzrastała krystaliczność anatazu zawartego w próbkach. W przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych prekursorem wolfrامowym tempo wzrostu wielkości cząstek było mniejsze, niż dla TiO_2 , a dla domieszki WO_3 1%, cząstki kalcynowanego $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ były mniejsze niż dla TiO_2 po zmieleniu i kalcynacji. Świadczy to o tym, że dodatek prekursora wolfrامowego może hamować wzrost kryształów anatazu. Poprzez zmielenie TiO_2 w młynie kulowym także można uzyskać zmniejszenie tempa wzrostu wielkości cząstek podczas kalcynacji. Jedynie próbka $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ domieszkowanego z 5% WO_2 , kalcynowana w 600°C wykazała dużo większą średnią wielkość cząstek (253 nm) w porównaniu z pozostałymi modyfikacjami TiO_2 .

Na rysunkach 56 i 57 przedstawiono rozkład wielkości cząstek wybranych fotokatalizatorów (mierzony po intensywności światła).



Rysunek 56. Rozkład wielkości cząstek niekalcynowanych: a) wyjściowego i b) zmielonego TiO_2



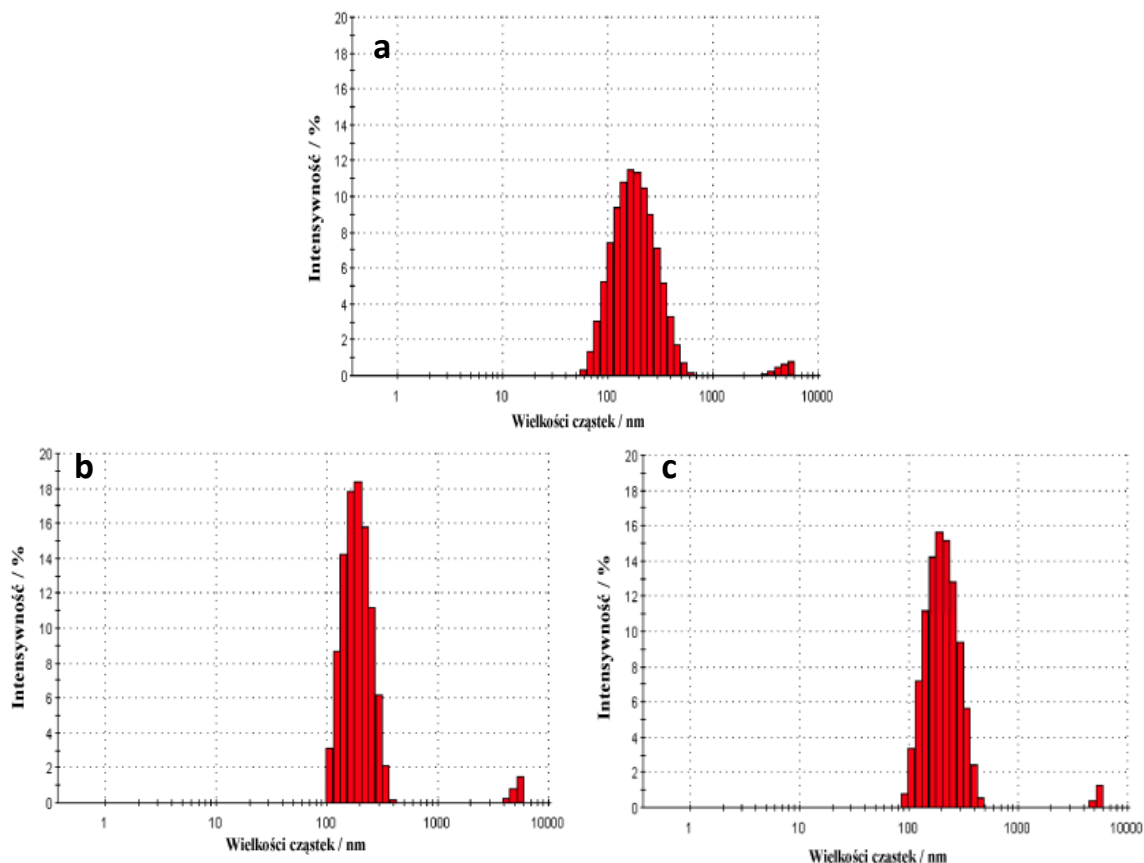
Rysunek 57. Rozkład wielkości cząstek niekalcynowanych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$: a) 1%, b) 3%, c) 5% i d) 10%, spreparowanych metodą mielenia z prekursora WO_2

Jak wynika z przedstawionych wyżej wykresów w przypadku wyjściowego TiO_2 (rysunek 56) średni rozkład wielkości cząstek to 100-200 nm. W wyniku zmielenia cząstki TiO_2 ulegają rozdrobnieniu (zwiększa się udział frakcji poniżej 100 nm) i aglomeracji, co powoduje, że rozkład wielkości cząstek mieści się w zakresie od 60 do 400 nm.

W przypadku próbek modyfikowanych prekursorem wolframowym metodą mielenia w młynie kulowym (rysunek 57) generalnie wzrost ilości tego prekursora do 5% teoretycznie powstającego WO_3 powodował zmniejszenie udziału cząstek poniżej 100 nm oraz zwiększenie udziału cząstek powyżej 200 nm. Jednak w przypadku próbki

z domieszką 10% WO_3 nie zwiększał się już udział cząstek większych a zakres wielkości cząstek ponownie rozszerzył się i na histogramach pojawiały się cząstki poniżej 100 nm.

Na rysunku 58 przedstawiono wpływ temperatury obróbki termicznej na rozkład wielkości cząstek fotokatalizatorów spreparowanych metodą mielenia w młynie kulowym.

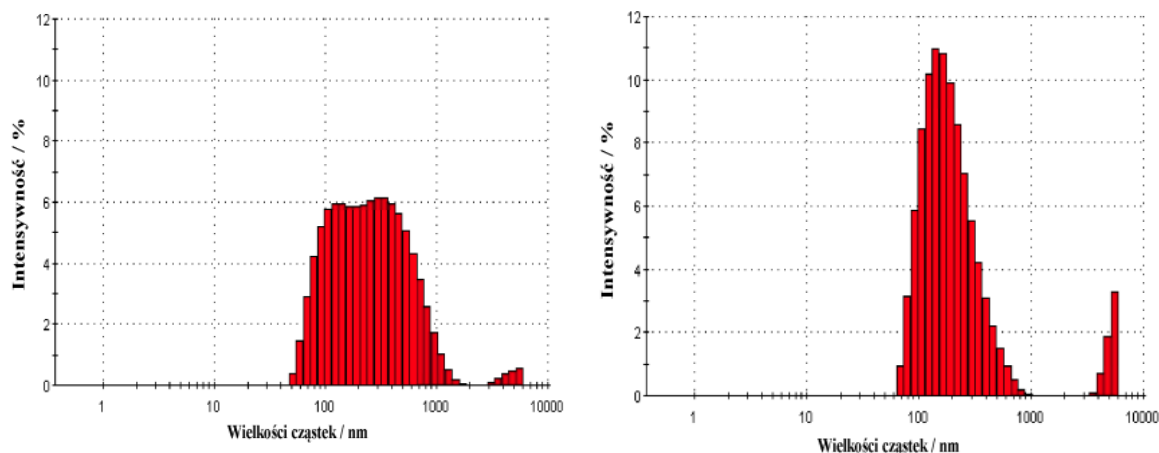


Rysunek 58. Wpływ temperatury kalcynacji na rozkład wielkości cząstek fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z metawloframianu amonu: a) niekalcynowanych, b) kalcynowanych w 400°C i c) 600°C

Wzrost temperatury kalcynacji próbek fotokatalizatorów spowodował zmniejszenie zakresu wielkości cząstek w porównaniu z próbką niekalcynowaną (cząstki w zakresie 50 – 700 nm). W przypadku temperatury 400°C średni zakres rozkładu cząstek wynosił 100 – 400 nm, natomiast w 600°C na skutek zlepiania cząstek zakres rozkładu ich wielkości ponownie nieznacznie się rozszerzył 90 – 500 nm. Histogramy wskazują również na obecność bardzo dużych cząstek, w zakresie około 20 – 50 μm . Najprawdopodobniej jest to spowodowane tworzeniem się aglomeratów w czasie procesu preparatyki. Również w trakcie dokonywania pomiaru wielkości cząstek może dochodzić do tworzenia aglomeratów i sedymentacji większych pozlepianych już cząstek.

Zmierzono także wielkości cząstek WO_3 spreparowanego przez rozpuszczenie WO_2 w H_2O_2 i odparowanie rozpuszczalnika w wyparce próżniowej. Wartości średniej

wielkości cząstek wynosiły 184, 192 i 204 nm odpowiednio dla próbki niekalcynowanej i kalcynowanej w 400 i 600°C. Na rysunku 59 przedstawiono rozkład wielkości cząstek spreparowanego WO_3 .



Rysunek 59. Wpływ temperatury kalcynacji na rozkład wielkości cząstek fotokatalizatora WO_3 spreparowanego przez rozpuszczenie WO_2 w H_2O_2 : a) niekalcynowany i b) kalcynowany w 400°C

Zakres wielkości cząstek dla niekalcynowanego jak i kalcynowanego WO_3 jest bardzo podobny. Różnice pojawiają się jednak w udziale procentowym cząstek poszczególnych frakcji. W przypadku próbki niekalcynowanej zanotowano bardzo dużą ilość cząstek w zakresie 50 – 1100 nm, jednak wzrost temperatury kalcynacji do 400°C spowodował zwężenie tego zakresu do 60 – 1000 nm. Dalsze zwiększanie temperatury do 600°C, spowodowało ponowne rozszerzenie zakresu wielkości cząstek do 50-1100 nm.

Podobnie jak w przypadku fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ tutaj również pojawiły się duże cząstki w zakresie 20 – 50 μm .

Podsumowując, można powiedzieć, że w wyniku zastosowania do preparatyki metody mielenia w młynie kulowym uzyskano bardzo dobre rozdrobnienie cząstek i znaczne ich zróżnicowanie (duża ilość cząstek o małych i dużych średnicach). Dodatek prekursora wolframowego do 5% teoretycznej zawartości WO_3 spowodował wzrost wielkości cząstek wyjściowego TiO_2 , natomiast dalsze zwiększanie domieszki powodowało obniżenie wielkości cząstek. Zwiększanie temperatury obróbki termicznej również spowodowało wzrost wielkości cząstek spreparowanych fotokatalizatorów.

11.1.7. Potencjał elektrokinetyczny powierzchni cząstek

Do charakterystyki fotokatalizatorów zastosowano pomiary potencjału elektrokinetycznego powierzchni ich cząstek. W tabelach 10 i 11 przedstawiono wartości potencjałów zeta zmierzonych dla wybranych fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$.

Tabela 10. Wartości potencjałów elektrokinetycznych zmierzone dla TiO_2 i jego modyfikacji bez dodatku prekursorów wolframowych

Fotokatalizator	Temperatura kalcynacji	Potencjał Zeta ξ [mV]
TiO_2 -wyjściowy	niekalcynowany	+ 12
	400°C	+ 8,6
	600°C	+ 9,8
TiO_2 -młyn kulowy	niekalcynowany	+ 10
	400°C	+ 2,8
	600°C	-11
$\text{TiO}_2\text{+H}_2\text{O}_2$ -autoklaw	niekalcynowany	-12,5

Tabela 11. Wartości potencjałów zeta zmierzone dla fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -3% spreparowanych różnymi metodami i dla zastosowanych różnych prekursorów wolframowych

Fotokatalizator	Temperatura kalcynacji	Prekursor wolframowy		
		H_2WO_4	metawolframian amonu	WO_2
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -impregnacja-wyparka	niekalcynowany	-15,3	—	-10,3
	400°C	-9,3	—	-15,4
	600°C	-30,2	—	-23,9
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -młyn kulowy	niekalcynowany	-4,7	-52,5	+10,1
	400°C	-16,8	-47	+8,4
	600°C	-25,5	-55,5	-44,1
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -impregnacja-autoklaw	niekalcynowany	-17	—	—

Jak wynika z przedstawionych powyżej danych, potencjał zeta wyjściowego TiO_2 (+12 mV) w wyniku obróbki termicznej obniża swoją wartość. W 600°C uzyskał on wartość -9,8 mV natomiast po zmieleniu i kalcynacji w 600°C wartość ta obniżyła się nawet do -11 mV, podobnie w wyniku modyfikacji w autoklawie ciśnieniowym wartość ta była dużo niższa od tej zmierzonej dla wyjściowego TiO_2 i wynosiła -12,5 eV.

Domieszkowanie prekursorów wolframowych do TiO_2 również spowodowało obniżenie potencjału elektrokinetycznego powierzchni cząstek do wartości ujemnych. Jedynie $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ otrzymany z prekursora WO_2 przez zmielenie w młynie kulowym wykazał dodatnie wartości potencjału zeta, co mogło być wynikiem jego niedokładnego wymieszania. Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji modyfikowanych próbek ditlenku tytanu, uzyskano zmniejszenie wartości potencjału zeta. Dodatek prekursorów wolframowych do TiO_2 i zwiększanie temperatury obróbki termicznej spreparowanych fotokatalizatorów spowodowały, iż potencjał powierzchni cząstek uzyskiwał znacznie mniejsze wartości, prawdopodobnie wskutek tworzenia się WO_3 , dla którego potencjał ma wartość ujemną. Najbardziej widoczny efekt obniżenia potencjału elektrokinetycznego zanotowano dla próbek spreparowanych przy użyciu metawolfamianu amonu jako prekursora wolframowego.

He i współpracownicy także uzyskali zmianę ładunku powierzchni cząstek w wyniku domieszkowania WO_3 do TiO_2 , w związku z czym punkt izoelektryczny TiO_2 (PZC) przesunął się z 6,4 do 3 [214].

Podsumowując można stwierdzić iż modyfikacja TiO_2 prekursorami wolframowymi spowodowała obniżenie potencjału elektrokinetycznego powierzchni cząstek spreparowanych fotokatalizatorów. Zmianę ładunku elektrycznego cząstek obserwowano również wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji próbek. Było to najprawdopodobniej spowodowane obecnością faz WO_3 , dla którego wartość potencjału zeta jest ujemna. Największy efekt zmiany potencjału uzyskano w przypadku stosowania jako prekursora metawolfamianu amonu.

11.1.8. Powierzchnia właściwa BET

Wartości wyznaczonych powierzchni właściwych dla wybranych fotokatalizatorów przedstawiono w tabeli 12 i 13.

Tabela 12. Powierzchnia właściwa BET wyjściowego TiO₂ i jego modyfikacji bez dodatku prekursora wolfrامowego

Fotokatalizator	Temperatura kalcynacji	S _{BET} [m ² /g]
TiO ₂ -wyjściowy	niekalcynowany	275
	400°C	172
	600°C	51
TiO ₂ -młyn kulowy	niekalcynowany	241
	400°C	—
	600°C	56
TiO ₂ -zol-żel	niekalcynowany	285
	400°C	—
	600°C	26
TiO ₂ +H ₂ O ₂ -autoklaw	niekalcynowany	262

Tabela 13. Powierzchnia właściwa fotokatalizatorów WO₃-TiO₂-3% spreparowanych z różnych prekursorów wolframowych i różnych metod preparatyki

Fotokatalizator	Temperatura kalcynacji	Prekursor wolframowy		
		Powierzchnia właściwa S _{BET} [m ² /g]		
		H ₂ WO ₄	metawolframian amonu	WO ₂
WO ₃ -TiO ₂ -impregnacja-wyparka	niekalcynowany	253	110	212
	400°C	162	—	186
	600°C	54	96	66
WO ₃ -TiO ₂ -młyn kulowy	niekalcynowany	222	106	222
	400°C	—	—	125
	600°C	63	81	54
WO ₃ -TiO ₂ -zol-żel	niekalcynowany	243	310	—
	400°C	—	—	—
	600°C	36	—	—
WO ₃ -TiO ₂ -impregnacja-autoklaw	niekalcynowany	265	138	—

Modyfikacja wyjściowego TiO₂ zarówno bez, jak i z dodatkiem prekursorów wolframowych spowodowała zmniejszenie jego powierzchni właściwej, a wzrost temperatury kalcynacji do 600°C powodował dalszy spadek powierzchni. Było to spowodowane wzrostem wielkości cząstek. Dodatek prekursorów wolframowych do TiO₂ spowodował jednak, iż w wyniku wzrostu temperatury obróbki termicznej

powierzchnia właściwa BET zmniejszała się wolniej. Pomimo modyfikacji TiO_2 w autoklawie ciśnieniowym bez domieszki WO_3 , jego powierzchnia właściwa nadal miała wysoką wartość. Modyfikacja TiO_2 w autoklawie ciśnieniowym zarówno bez jak i z dodatkiem prekursora wolframowego spowodowała mniejszy spadek powierzchni BET niż w przypadku innych metod modyfikacji.

Porównując wpływ stosowanego prekursora wolframowego na wartość powierzchni właściwej BET otrzymanych fotokatalizatorów, można zauważyć iż zastosowanie metawolframianu amonu powoduje największy spadek tej powierzchni, jednak tylko w przypadku próbek niekalcynowanych, dla kalcynowanych próbek wartości te są większe niż dla innych prekursorów. Wartości powierzchni właściwej BET zmierzone dla fotokatalizatorów otrzymanych przez domieszkowanie kwasu wolframowego i ditlenku wolframu są zbliżone.

Zbadano również wpływ ilości prekursora wolframowego na wielkość powierzchni właściwej BET na przykładzie niekalcynowanych fotokatalizatorów spreparowanych z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym. Wyniki przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Powierzchnia właściwa niekalcynowanych fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych w młynie kulowym oraz TiO_2 z dodatkiem WO_2 jako prekursora wolframowego

TiO_2 - wyjściowy	TiO_2 – młyn kulowy	WO_3-TiO_2 [% WO_3]			
		1	3	5	10
275	241	238	222	226	219

Jak wynika z przedstawionych danych, modyfikacja TiO_2 przez zmielenie spowodowała zmniejszenie jego powierzchni właściwej, natomiast wzrost ilości domieszkowanego prekursora wolframowego w postaci WO_2 spowodował dalsze, choć nieznaczne obniżanie wartości BET.

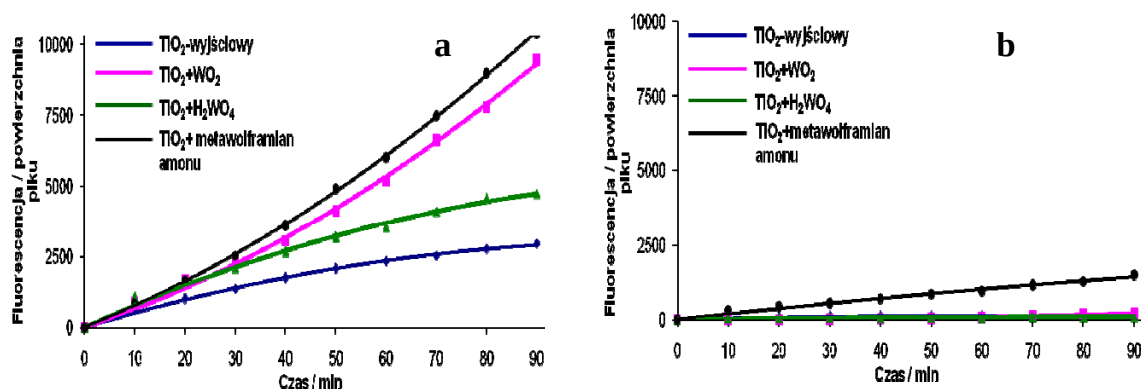
Podobne wyniki uzyskali Lu i współpracownicy [212], którzy spreparowali fotokatalizatory WO_3/TiO_2 za pomocą metody impregnacji z metawolframianu amonu. Wraz ze wzrostem ilości prekursora wolframowego od 5 do 30%, wartość powierzchni właściwej BET powoli spadała z 195 do 98 m^2/g . Autorzy sugerowali, że zjawisko to było spowodowane dyspersją WO_3 na powierzchni TiO_2 .

Generalnie można powiedzieć, że dodatek prekursorów wolframowych do TiO_2 spowodował obniżenie jego powierzchni właściwej BET, co jak się później okazało miało wpływ na zmniejszenie adsorpcji na powierzchni fotokatalizatorów niektórych modelowych zanieczyszczeń. Kalcynacja próbek spowodowała wzrost wielkości cząstek (wynika z poprzednich badań) i dalsze obniżenie powierzchni właściwej BET.

11.1.9. Spektroskopia Fluorescencyjna – tworzenie rodników $\text{OH}^\bullet$

Na kolejnych wykresach zaprezentowane zostaną wybrane wyniki przedstawiające wpływ metody preparatyki, zastosowanego prekursora wolframowego i jego dawki oraz temperatury obróbki termicznej fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ na zdolność tworzenia rodników $\text{OH}^\bullet$ na ich powierzchni pod wpływem promieniowania UV-Vis i Vis.

Na rysunku 60 przedstawiono szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ otrzymanych z różnych prekursorów wolframowych metodą impregnacji w wyparce próżniowej, pod wpływem promieniowania: a) UV-Vis i b) Vis

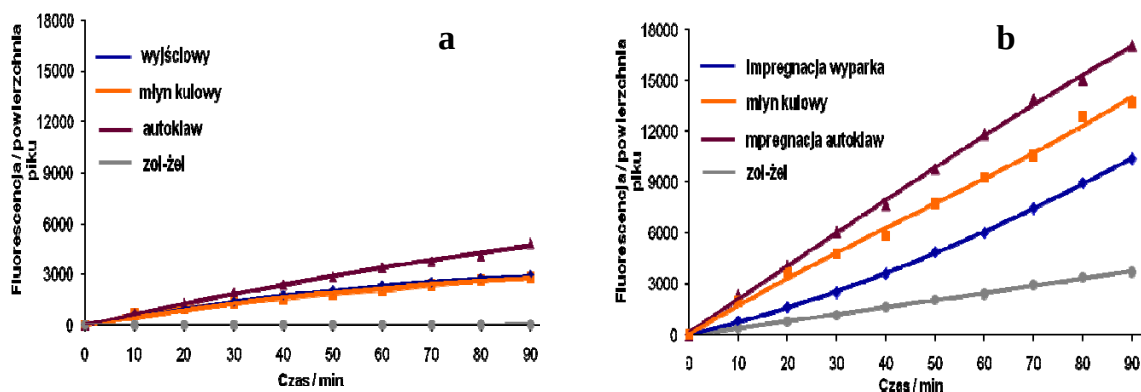


Rysunek 60. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni fotokatalizatorów TiO_2 i niekalcynowanych $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej z różnych prekursorów wolframowych, a) pod wpływem promieniowania UV-Vis i b) Vis

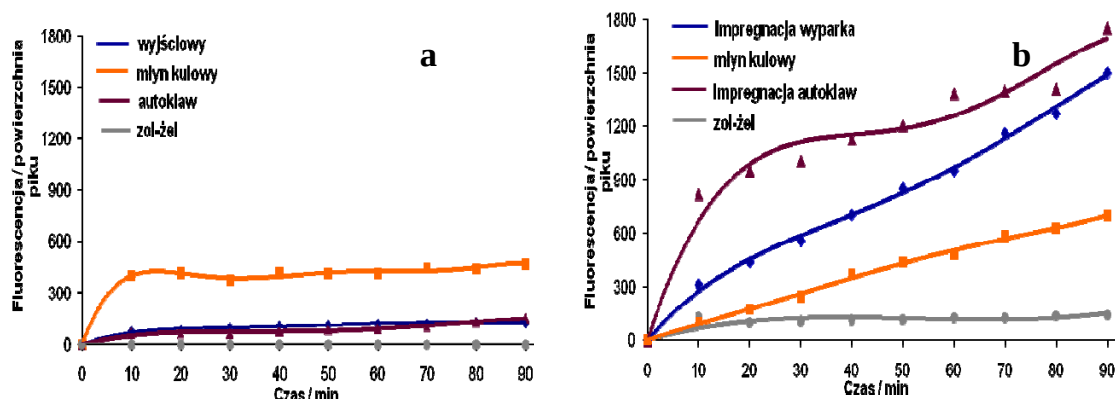
Jak wynika z przedstawionych powyżej wykresów modyfikacja wyjściowego TiO_2 za pomocą prekursorów wolframowych spowodowała wzrost zdolności tworzenia rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów, pod wpływem promieniowania UV-Vis. Największą zdolność do generowania rodników wykazywały próbki spreparowane z metawolframianu amonu. Pod wpływem promieniowania Vis tylko $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ otrzymany z metawolframianu amonu wykazał aktywność w kierunku

tworzenia rodników $\text{OH}^\bullet$, jednak była ona dużo mniejsza (około 10-krotnie) niż pod wpływem promieniowania UV-Vis.

Na rysunkach 61 i 62 przedstawiono wpływ metody modyfikacji fotokatalizatorów na szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na ich powierzchni pod wpływem stosowania jako źródła światła lamp emitujących promieniowanie z zakresu UV-Vis i Vis.



Rysunek 61. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni niekalcynowanych fotokatalizatorów: a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$, spreparowanych za pomocą różnych metod z metawolframianu amonu pod wpływem promieniowania UV-Vis

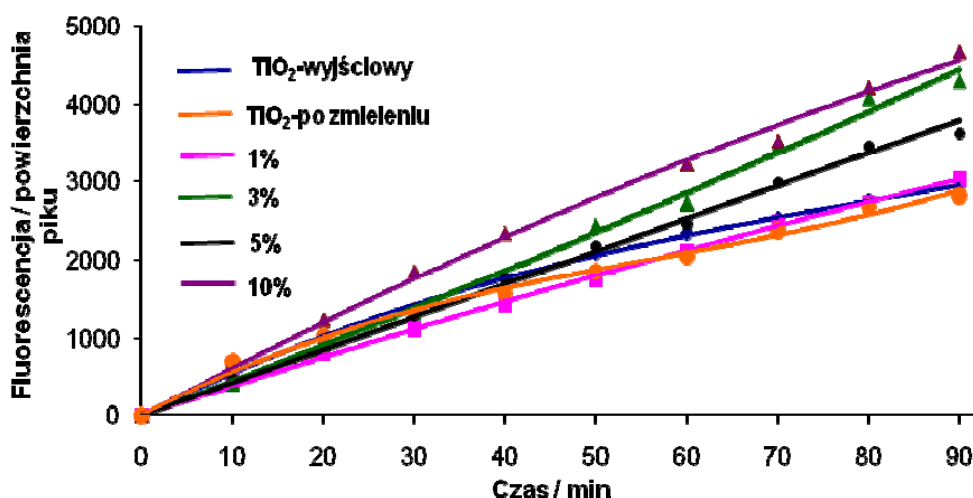


Rysunek 62. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni niekalcynowanych fotokatalizatorów: a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$, spreparowanych za pomocą różnych metod z metawolframianu amonu pod wpływem promieniowania Vis

Największą zdolność generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ uzyskano dla próbek $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji powierzchniowej w autoklawie, zarówno pod wpływem promieniowania UV jak i Vis, jednakże pod wpływem światła widzialnego szybkość generowania rodników była około 10-krotnie mniejsza. W przypadku TiO_2 modyfikacja w autoklawie spowodowała nieznaczny wzrost szybkości tworzenia rodników $\text{OH}^\bullet$ na jego powierzchni pod wpływem promieniowania UV, jednakże szybkość ta była dużo mniejsza niż dla $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanego z metawolframianem amonu.

W przypadku światła widzialnego, TiO_2 nie wykazał zdolności generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ wraz z czasem naświetlania. Nieznaczna ilość rodników na powierzchni TiO_2 pod wpływem naświetlania Vis powstała jedynie po jego zmieleniu w młynie kulowym.

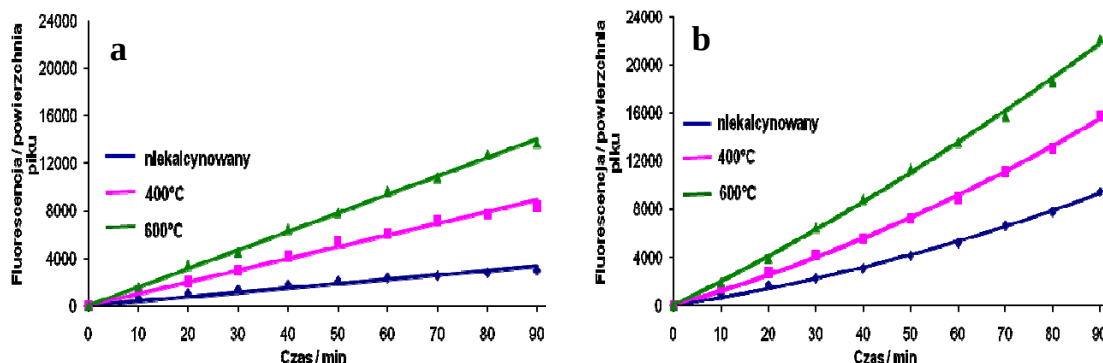
Zbadano wpływ ilości prekursora wolframowego stosowanego do modyfikacji, na tworzenie rodników $\text{OH}^\bullet$ w na przykładzie prekursora WO_2 i metody mielenia w młynie kulowym. Wyniki uzyskane przez naświetlanie roztworów promieniowaniem UV-Vis przedstawiono na rysunku 63.



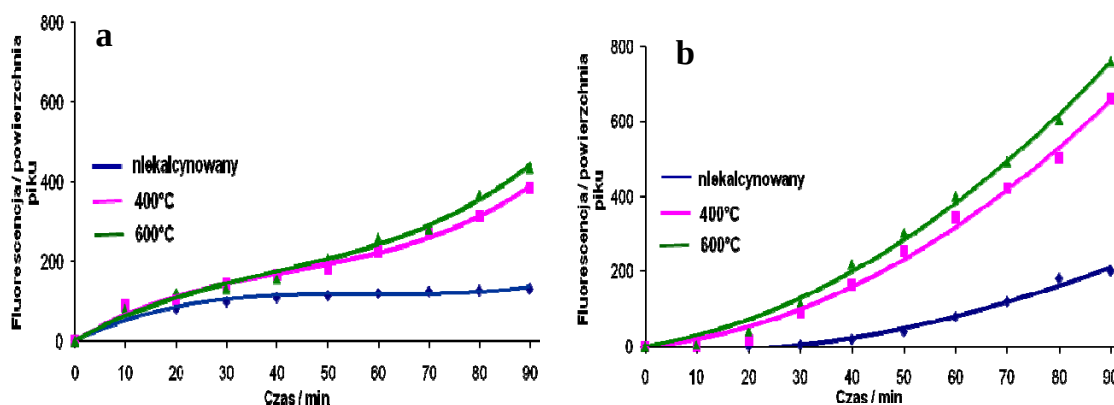
Rysunek 63. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ pod wpływem promieniowania UV-Vis na powierzchni niekalcynowanych fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym

Wraz ze wzrostem ilości prekursora wolframowego stosowanego do modyfikacji TiO_2 , wzrastała zdolność spreparowanych fotokatalizatorów do generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na ich powierzchni.

Rysunki 64 i 65 przedstawiają wpływ temperatury kalcynacji fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej z WO_2 na szybkość tworzenia rodników $\text{OH}^\bullet$ na ich powierzchni pod wpływem promieniowania UV-Vis i Vis.



Rysunek 64. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni fotokatalizatorów a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z WO_2 metodą impregnacji w wyparce próżniowej pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis



Rysunek 65. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni fotokatalizatorów a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z WO_2 metodą impregnacji w wyparce próżniowej pod wpływem promieniowania z zakresu Vis

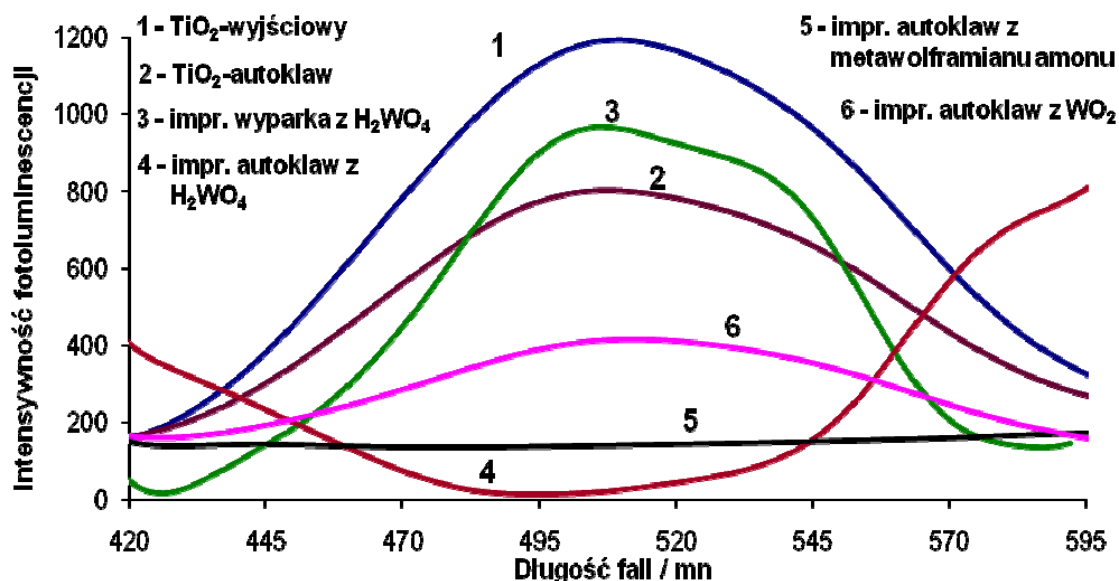
Wzrost temperatury kalcynacji spowodował wzrost szybkości tworzenia rodników $\text{OH}^\bullet$, zarówno dla TiO_2 jak i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ przy czym szybkość generowania rodników na $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ była większa niż na TiO_2 .

Podsumowując można powiedzieć, iż modyfikacja TiO_2 za pomocą prekursorów wolframowych spowodowała wzrost ilości rodników OH tworzących się na powierzchni fotokatalizatorów pod wpływem promieniowania UV i Vis. Wzrost temperatury kalcynacji próbek powodował wzrost kryształów anatazu (na podstawie badań XRD), co najprawdopodobniej przyczyniło się do wzrostu ilości tworzących się rodników OH na powierzchni próbek. Największy efekt separacji ładunków i tym samym największą zdolność do generowania rodników OH w przypadku porównania metod preparatyki uzyskano poprzez modyfikację TiO_2 za pomocą H_2O_2 w autoklawie ciśnieniowym, natomiast w przypadku porównania prekursorów wolframowych najwyższą fotoaktywność

w kierunku generowania rodników OH wykazał TiO_2 modyfikowany za pomocą metawolframianu amonu.

11.1.10. Fotoluminescencja

Na rysunku 66 przedstawiono widma fotoluminescencji dla wybranych fotokatalizatorów.



Rysunek 66. Widma fotoluminescencji fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z różnych prekursorów metodą impregnacji powierzchniowej w wyparce próżniowej i autoklawie

Domieszkowanie WO_3 do TiO_2 spowodowało pojawienie się dodatkowego pików na widmie fotoluminescencji przy długości fali λ równej około 530 nm (krzywa 3 – wykres 63). Modyfikacja TiO_2 w autoklawie (z dodatkiem H_2O_2) spowodowała obniżenie widma fotoluminescencji (krzywa 2). Podobny efekt (jednak nieco mniejszy) uzyskano poprzez impregnację powierzchniową TiO_2 prekursorem wolframowym, którym był H_2WO_4 w wyparce próżniowej. Świadczy to o tym, że zarówno H_2O_2 jak i WO_3 skutecznie hamują proces rekombinacji par elektron/dziura. Wzmocniony efekt hamowania rekombinacji (separacji nośników ładunku) uzyskano stosując impregnację powierzchniową TiO_2 za pomocą prekursora wolframowego, tj. WO_2 , H_2WO_4 lub metawolframianu amonu i H_2O_2 w autoklawie ciśnieniowym (krzywa 4, 5 i 6). Zatem można wnioskować, że zaszła synergia separacji nośników ładunku poprzez połączenie procesu modyfikacji za pomocą H_2O_2 i impregnacji powierzchniowej prekursorami wolframowymi w autoklawie ciśnieniowym.

11.2. Fotokatalityczny rozkład modelowych zanieczyszczeń organicznych

11.2.1. Pąs Kwasowy

Jednym ze związków organicznych stosowanych do badania fotokatalitycznego rozkładu był barwnik Pąs Kwasowy (PK). W tabeli 15 przedstawiono procent rozkładu PK w wyniku prowadzenia procesu wstępnej adsorpcji oraz adsorpcji i dalszego naświetlania przy zastosowaniu fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ z domieszką 3%.

W przypadku próbek dla których zanotowano krótki czas usuwania barwnika, w tabeli zaprezentowano również czas po jakim uzyskano jego całkowite usunięcie z roztworu. Dla fotokatalizatorów, które charakteryzowały się znaczną adsorpcją barwnika na powierzchni fotokatalizatorów, w tabeli w nawiasach podano także czas po jakim zaobserwowano usunięcie barwnika z ich powierzchni.

Przeprowadzono badania dla fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ otrzymanych z różnych prekursorów wolframowych na drodze różnych metod modyfikacji i różnych temperatur obróbki termicznej. Jako źródło promieniowania stosowano lampy UV oraz lampę fluorescencyjną.

Tabela 15.		Rozkład Pąsu Kwasowego (PK) na fotokatalizatorach TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$									
Fotokatalizator		Metoda preparatyki	Usunięcie PK w procesie wstępnej adsorpcji / %			Adsorpcja i fotokatalityczny rozkład PK (czas rozkładu barwnika na powierzchni fotokatalizatora)					
			niekalcynowane	400°C	600°C	niekalcynowane		400°C		600°C	
						UV-Vis	Vis	UV-Vis	Vis	UV-Vis	Vis
TiO_2		wyjściowy	31,2	14,2	4,4	100-7h (11h)	100-11h (20h)	100-8h (9h)	100-19h (21h)	100-7h (7,5)	100-21h (22h)
		kulowy	33,1	16,4	5,4	100-5,5h (6,5h)	100-12h (14h)	100-6h	100-22h	100-6,5h	88,5
		zol-żel	0	0	0	100-5,5h (6,5h)	100-13h	100-6h (6,5h)	100-12h	100-7h (8h)	97,4
		autokław	35,28	—	—	100-4,5h (6h)	100-6h (15h)	—	—	—	—
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$	kat. z H_2WO_4	impregnacja - wyparka	34,3	17,5	1	100-4,5h (5h)	100-9h (13h)	100-9h (9,5h)	84,1	100-9h (10h)	75,9
		kulowy	26,9	13,4	0,2	100-6h (6,5)	100-12h (17h)	100-9,5h (10,5)	77,2	100-13h	56,4
		zol-żel	5,4	1,5	0	100-9h (10h)	100-19h	100-7h (7h)	77	100-13h	24,4
		impregnacja - autokław	32,7	—	—	100-4,5h	100-8h (12h)	—	—	—	—
	kat. z metawolframanu	impregnacja - wyparka	0	0	0	100-6,5h (7h)	98,5	100-10,5h (12h)	80	91,8	49
		kulowy	2	1,9	3,2	100-6,5h (7,5h)	16,3	100-10h (10,5h)	84,6	93,1	54,8
		zol-żel	0	0	0	15,3	0	61,5	4,5	86,7	19
		impregnacja - autokław	0	—	—	100-6h (7h)	77,7	—	—	—	—
	kat. z WO_2	impregnacja - wyparka	15,8	7,7	0	100-7h (9h)	100-14h (18h)	100-7h	92	86,5	86
		kulowy	32,4	16,1	0	100-6h (6,5h)	100-11h (14h)	100-10,5h (13h)	88,3	100-13h	32,1
		impregnacja - autokław	16,4	—	—	100-6h (6,5h)	100-10h (13)	—	—	—	—

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli, uzyskano wysoki stopień usunięcia barwnika z roztworów w wyniku prowadzenia procesu wstępnej adsorpcji zarówno na fotokatalizatorach TiO_2 jak i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$. Jedynie modyfikacja za pomocą metawolframianu amonu spowodowała obniżenie zdolności adsorpcyjnych spreparowanych próbek. Także wzrost temperatury obróbki termicznej fotokatalizatorów powodował zmniejszenie adsorpcji barwnika na ich powierzchni. Zaadsorbowany PK powodował, że próbka przybierała czerwoną barwę, jednak w wyniku naświetlania zawiesiny fotokatalizatora w roztworze barwnika próbka odzyskiwała swój kolor dzięki degradacji zaadsorbowanego PK.

Zarówno w przypadku wyjściowego TiO_2 jak i jego modyfikacji za pomocą prekursorów wolframowych poprzez połączenie procesu adsorpcji i fotokatalitycznego rozkładu uzyskano całkowitą redukcję barwnika w roztworze pod wpływem promieniowania UV-Vis i Vis stosując fotokatalizatory niekalcynowane. Wyjątek stanowiły próbki spreparowane z metawolframianu amonu, dla których aktywność była znacznie mniejsza. Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji próbek spadała ich zdolność do adsorpcji PK, co spowodowało, że, wydłużał się czas rozkładu barwnika i zmniejszał się procent jego usunięcia. Spadek fotoaktywności był szczególnie widoczny w przypadku stosowania jako źródła promieniowania, sztucznego światła widzialnego, co mogło być spowodowane większą energią emitowaną przez lampy UV aniżeli przez lampy fluorescencyjne.

Porównując fotoaktywność TiO_2 modyfikowanego różnymi prekursorami wolframowymi najwyższą zdolność usuwania barwnika z roztworu uzyskano dla próbek domieszkowanych kwasem wolframowym, głównie dlatego, że wykazały one duże zdolności adsorpcyjne.

W przypadku porównania metod preparatyki fotokatalizatorów, dla modyfikacji TiO_2 bez dodatku prekursorów wolframowych największą aktywność zarówno pod wpływem promieniowania UV-Vis jak i Vis uzyskano dla próbki modyfikowanej nadtlutkiem wodoru w autoklawie. Natomiast dla próbek domieszkowanych za pomocą H_2WO_4 , największą aktywność podczas rozkładu barwnika pod wpływem obu rodzajów promieniowania uzyskano stosując metodę impregnacji powierzchniowej, zarówno w wyparce próżniowej jak i autoklawie. Pomimo, iż fotokatalizatory spreparowane metodą zol-żel, zarówno bez jak i z dodatkiem prekursora wolframowego charakteryzowały się słabą adsorpcją PK, to w wyniku naświetlania uzyskano znaczne usunięcie tego barwnika z roztworu.

Rozpatrując wpływ temperatury obróbki termicznej fotokatalizatorów na adsorpcję i fotokatalityczny rozkład PK zanotowano, iż próbki niekalcynowane, zarówno TiO_2 jak i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ wykazały największe zdolności adsorpcyjne PK. Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji wielkość adsorpcji barwnika na powierzchni fotokatalizatorów malała, prawdopodobnie wskutek ich mniejszej powierzchni właściwej BET.

W przypadku TiO_2 kalcynacja w 600°C spowodowała wzrost szybkości dekoloryzacji roztworu PK, czas dekoloryzacji na tej próbce, pod wpływem promieniowania UV-Vis był krótszy niż dla TiO_2 wyjściowego, który wykazał dużą adsorpcję oraz dla TiO_2 kalcynowanego w 400°C .

W przypadku promieniowania widzialnego najkrótszy czas dekoloryzacji PK zanotowano dla próbki niekalcynowanego TiO_2 głównie z powodu dużej adsorpcji barwnika na jego powierzchni, ponieważ szybkość rozkładu PK na kalcynowanych próbkach TiO_2 z pominięciem adsorpcji była porównywalna z niekalcynowanym TiO_2 .

W przypadku próbek $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ kalcynacja przyczyniła się do pogorszenia ich zdolności fotokatalitycznych w kierunku rozkładu PK.

Podsumowując otrzymane wyniki można stwierdzić, że w przypadku fotorozkładu pod wpływem promieniowania widzialnego adsorpcja modelowego zanieczyszczania, oraz absorpcja promieniowania widzialnego mają korzystny wpływ na szybkość rozkładu tego barwnika. Dlatego też niekalcynowany fotokatalizator $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ wykazał lepszą fotoaktywność rozkładu PK pod wpływem UV-Vis i Vis, aniżeli TiO_2 .

Przeprowadzono badania wpływu ilości prekursora wolframowego stosowanego do modyfikacji ditlenku tytanu na aktywność fotokatalityczną i zdolności adsorpcyjne powstałych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ względem PK.

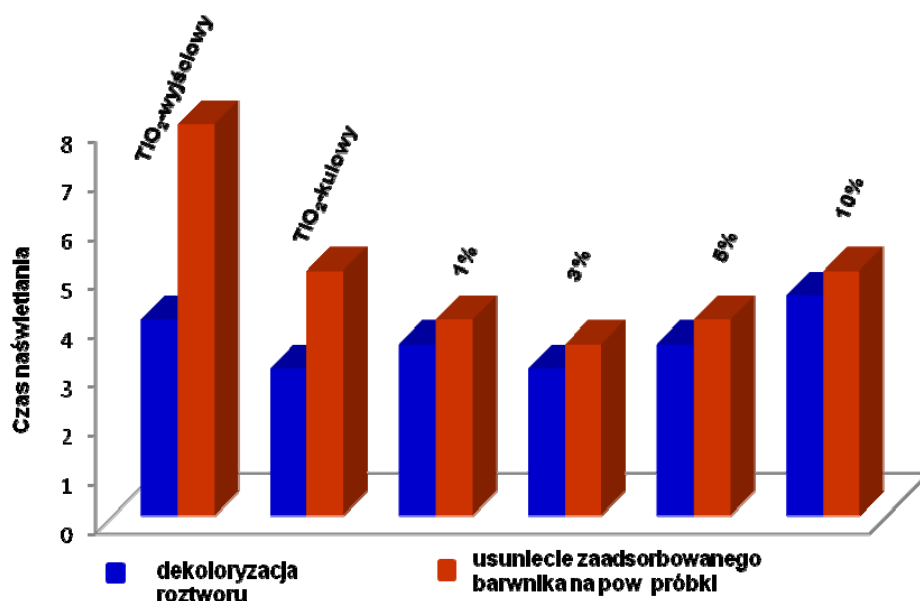
W tabeli 16 przedstawiono wpływ teoretycznej ilości WO_3 powstałego z prekursora wolframowego w fotokatalizatorach $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ na adsorpcję barwnika PK, natomiast rysunek 67 przedstawiona wpływ ilości WO_3 w fotokatalizatorach $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ na czas całkowitego rozkładu PK pod wpływem naświetlania UV-Vis i Vis. Jako prekursor wolframowy zastosowano WO_2 , a metodą preparatyki było mielenie w młynie kulowym.

Tabela 16. Wpływ ilości domieszkowanego prekursora wolframowego na adsorpcję PK.

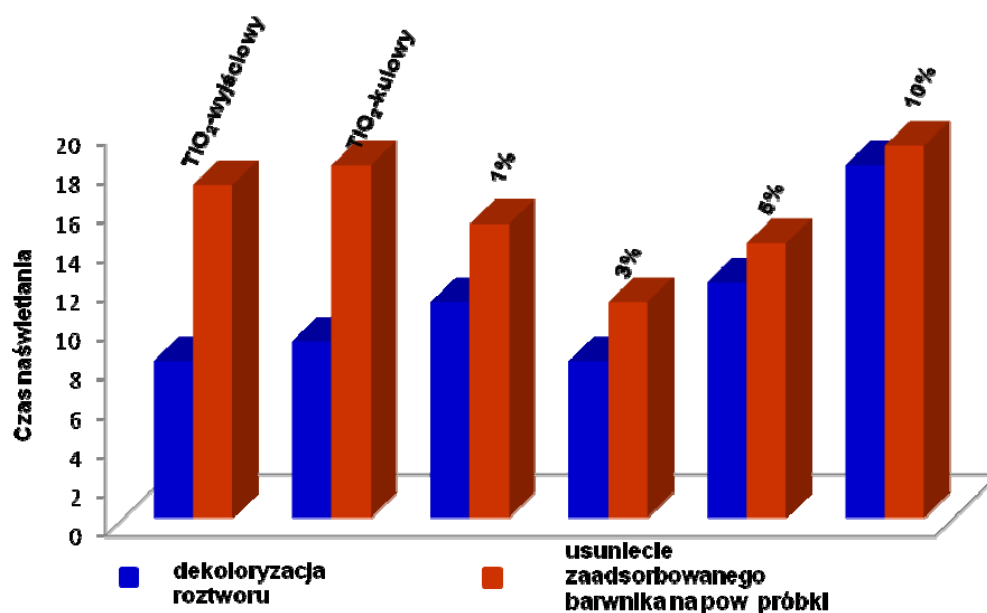
Fotokatalizator		Usunięcia PK w wyniku adsorpcji [3h] / %	Ilość zaadsorbowanego PK [mg PK/g kat.]
TiO ₂	wyściowy	31	96
	młyn kulowy	33	101
WO ₃ -TiO ₂	1%	39	120
	3%	32	100
	5%	26	80
	10%	28	87

Jak wynika z danych zawartych w tabeli, samo zmielenie TiO₂ w młynie kulowym spowodowało zwiększenie procentu usunięcia barwnika z roztworu. Dodatkowo domieszkowanie niewielkich ilości (1-3%) prekursora wolframowego, poprawiało zdolności adsorpcyjne, jednak przy zbyt dużej ilości domieszki (> 3%) zanotowano spadek adsorpcji barwnika w porównaniu z wyjściowym niemodyfikowanym TiO₂.

W celu określenia wpływu zdolności adsorpcyjnych fotokatalizatorów WO₃-TiO₂ na ich fotoaktywność poniżej zaprezentowano wykresy (rysunek 67 – 68) określające różnice pomiędzy czasem dekoloryzacji i usunięcia z powierzchni fotokatalizatora



Rysunek 67. Wpływ ilości domieszkowanego prekursora wolframowego na czas rozkładu PK pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis po jego wstępnej adsorpcji na powierzchni fotokatalizatorów.

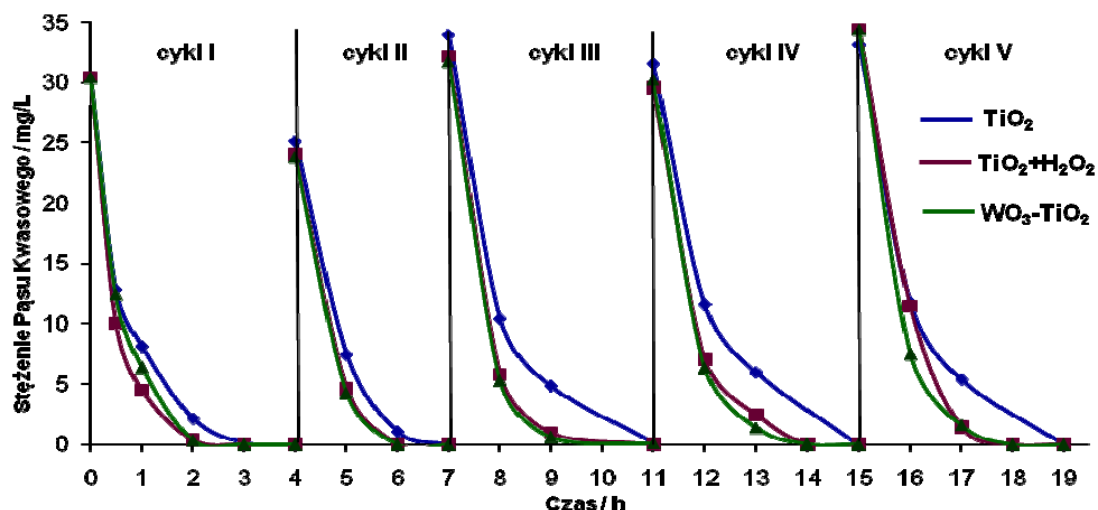


Rysunek 68. Wpływ ilości domieszkowanego prekursora wolframowego na czas rozkładu PK pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu Vis po jego wstępnej adsorpcji na powierzchni fotokatalizatorów.

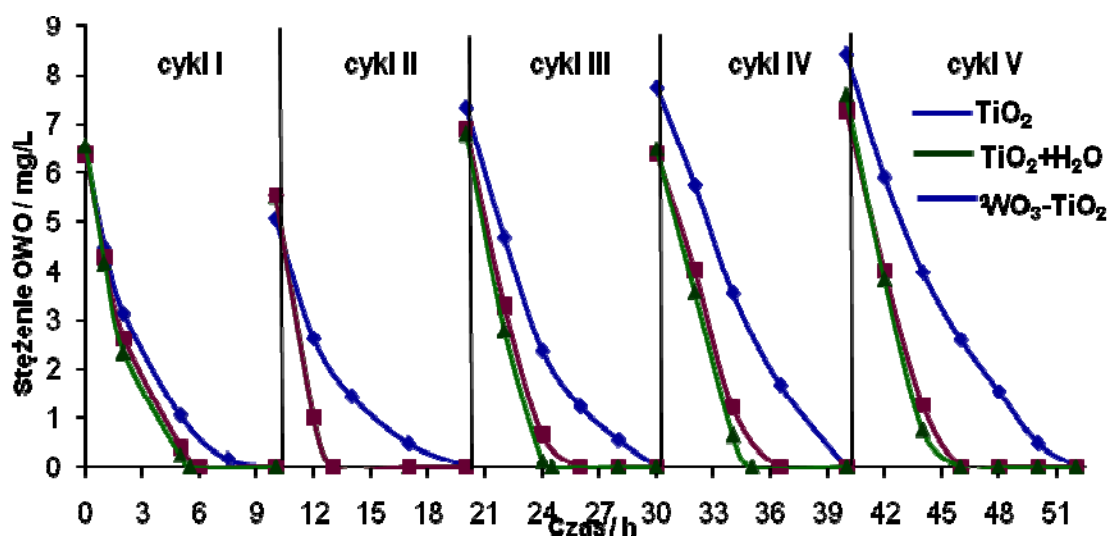
WO₃-TiO₂ z domieszką 3% wagowych prekursora wolframowego w postaci WO₂ okazał się najskuteczniejszym fotokatalizatorem charakteryzującym się najkrótszym czasem dekoloryzacji barwnika i zarazem najszybszym jego usunięciem z powierzchni. zarówno pod wpływem promieniowania UV-Vis jak i Vis. Dalszy wzrost domieszki WO₃ powyżej 3% powodował obniżanie fotoaktywności spreparowanych próbek fotokatalizatorów.

Porównując czas usuwania PK z powierzchni fotokatalizatorów zanotowano, iż proces ten trwał dłużej dla wyjściowego TiO₂ niż dla próbek modyfikowanych prekursorem wolframowym.

Przeprowadzono badania tzw. „żywności” fotokatalizatorów, a więc powtarzalności wyników ich fotokatalitycznego działania w kilku następujących po sobie cyklach. Wyniki dekoloryzacji i usuwania OWO z roztworu barwnika PK dla fotokatalizatorów: wyjściowego TiO₂ oraz jego modyfikacji za pomocą H₂WO₄ i H₂O₂ w autoklawie ciśnieniowym przedstawiono na rysunkach 69 i 70.



Rysunek 69. Rozkład PK na fotokatalizatorach TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z H_2WO_4 i H_2O_2 w autoklawie ciśnieniowym z podczas pięciu cykli naświetlania promieniowaniem UV-Vis



Rysunek 70. Usuwanie OWO z roztworu PK na fotokatalizatorach TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z H_2WO_4 i H_2O_2 w autoklawie ciśnieniowym promieniowaniem UV-Vis

Jak wynika z przedstawionych wykresów, w pięciu następujących po sobie cyklach wszystkie badane fotokatalizatory zapewniły bardzo dobrą powtarzalność rozkładu PK i redukcję OWO. Fotoaktywność TiO_2 modyfikowanego w autoklawie ciśnieniowym za pomocą H_2O_2 i H_2WO_4 utrzymywała się na podobnym poziomie we wszystkich badanych cyklach, zarówno w przypadku dekoloryzacji jak i mineralizacji, dzięki czemu czas usuwania barwnika z roztworu w poszczególnych cyklach był krótszy, aniżeli w przypadku TiO_2 .

Badania rozkładu Pasu Kwasowego na fotokatalizatorach TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ prowadzono również przy użyciu fotoreaktora firmy Herreus, w którym źródło światła emitowało promieniowanie w zakresie Vis z niewielkim dodatkiem UV. Charakterystykę widmową lampy przedstawiono na rysunku 31, na stronie 58. Proces rozkładu prowadzony był bez wstępnej adsorpcji. W tabelach 17 i 18 przedstawiono wyniki dekoloryzacji PK po godzinie naświetlania, oraz jego mineralizacji mierzonej za pomocą OWO po 5 godzinach naświetlania.

Tabela 17. Dekoloryzacja i mineralizacja PK na niekalcynowanych fotokatalizatorach TiO_2 w reaktorze firmy Herreus

Fotokatalizator	Dekoloryzacja / %	Redukcja OWO / %
TiO_2 -wyjściowy	93	84
TiO_2 -młyn kulowy	92	70
$\text{TiO}_2\text{+H}_2\text{O}_2$ -autoklaw	99	74

Tabela 18. % usunięcia PK i OWO z roztworu na niekalcynowanych fotokatalizatorach $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ modyfikowanych za pomocą różnych prekursorów wolframowych

Fotokatalizator	Dekoloryzacja / %			Redukcja OWO / %		
	H_2WO_4	metawolframian amonu	WO_2	H_2WO_4	metawolframian amonu	WO_2
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ - impregnacja-wyparka	92	23	94	82	0	65
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -młyn kulowy	82	21	79	88	12	67
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ - impregnacja-autoklaw	99	21	79	100	0	80

TiO_2 niemodyfikowany okazał się być dobrym fotokatalizatorem w kierunku rozkładu i mineralizacji PK pod wpływem naświetlania sztucznym światłem, z przewagą w zakresie widzialnym. W testowanym reaktorze wykazał on po godzinie naświetlania dekoloryzację PK na poziomie 93% i mineralizację około 85%.

Modyfikacja TiO_2 za pomocą H_2O_2 w autoklawie ciśnieniowym przyczyniła się do poprawy stopnia dekoloryzacji PK, po godzinie naświetlania w reaktorze firmy Herreus uzyskano niemal 100% odbarwienie roztworu. Modyfikacja ta nie poprawiła jednak stopnia mineralizacji PK. W przypadku zastosowania do modyfikacji H_2O_2

i H_2WO_4 oraz metody impregnacji w autoklawie ciśnieniowym uzyskano po 5-ciu godzinach naświetlania w reaktorze 100% mineralizacji PK.

Najlepszym prekursorem wolframowym wpływającym na poprawę rozkładu i mineralizacji PK na TiO_2 okazał się być H_2WO_4 . Stosowanie metawolframian amonu nie wpłynęło korzystnie na poprawę fotoaktywności TiO_2 , wyniki wskazują wręcz na jej pogorszenie. Porównując metody modyfikacji, stwierdzono iż impregnacja w autoklawie była najskuteczniejszą metodą modyfikacji TiO_2 .

Podsumowując można stwierdzić, że w przypadku usuwania Pąsu Kwasowego, domieszkowanie WO_3 do TiO_2 spowodowało poprawę jego fotoaktywności. Barwnik ten dobrze adsorbował się na powierzchni zarówno TiO_2 jak i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, co zwiększyło skuteczność jego usuwania z roztworów i aktywność w wyniku zachodzącej fotokatalizy na powierzchni próbek. Najlepszym prekursorem stosowanym do modyfikacji TiO_2 okazał się H_2WO_4 , natomiast najlepszą metodą impregnacja z dodatkiem H_2O_2 w autoklawie ciśnieniowym. Wysoka fotoaktywność uzyskanych w ten sposób fotokatalizatorów utrzymywała się w kilku następujących po sobie cyklach fotorozkładu

11.2.1.1. Błękit Metylenowy

Wykonano pomiary fotoaktywności TiO_2 i spreparowanych próbek dla barwnika Błękitu Metylenowego (BM).

W tabeli 19 przedstawiono wyniki z pomiarów adsorpcji BM na powierzchni fotokatalizatorów oraz jego fotokatalitycznego rozkładu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis i Vis. Zaprezentowano wyniki dla wyjściowego TiO_2 oraz jego modyfikacji różnymi metodami, bez i z domieszką prekursorów wolframowych w ilości 3% WO_3 .

Tabela 19.		Rozkład	Błękitu	Metylenowego	(BM)	na	fotokatalizatorach	TiO ₂	i	WO ₃ -TiO ₂	
Fotokatalizator		Metoda preparatyki	Usunięcie BM w procesie wstępnej adsorpcji / %			Adsorpcja i fotokatalityczny rozkład BM / %					
			niekalcynowane	400°C	600°C	niekalcynowane		400°C		600°C	
						UV-Vis	Vis	UV-Vis	Vis	UV-Vis	Vis
TiO ₂		wyjściowy	0	0	0	5,8	9,6	56,8	32,2	97,2	30,4
		kulowy	0	0	0	77,3	16	95,8	34,4	66,3	29,9
		zol-żel	0	0	0,3	61,3	36,4	74,7	36,8	91,4	46,4
		autoklaw	0,7	————	————	77,5	85,6	————	————	————	————
WO ₃ -TiO ₂	kat. z H ₂ WO ₄	impregnacja - wyparka	0,2	0	0	99,8	10,9	98,3	27,8	72,8	57,2
		kulowy	0	0	0,6	76,4	15,7	71,1	19,25	43,86	5,86
		zol-żel	3,27	0	1,1	5,86	74,4	87,1	37,8	45,3	52,5
		impregnacja - autoklaw	0	————	————	89	10,6	————	————	————	————
	kat. z metawolframanu amonu	impregnacja - wyparka	82	4,17	7	100-4h	98,6	47,5	89,7	17,2	98,2
		kulowy	53,4	13,2	19,1	97,5	97	60,9	85,6	31,2	99
		zol-żel	35,8	15,2	21,7	69,7	98,5	35,6	94,4	37,9	98,1
		impregnacja - autoklaw	34,2	————	————	76,5	97,8	————	————	————	————
	kat. z WO ₂	impregnacja - wyparka	0	0	0	43,1	10,6	43,2	27	46,8	34,9
		kulowy	0	0	0,2	37	12,7	66,2	10,7	52,5	43
		impregnacja - autoklaw	0,7	————	————	42,7	(0) ; 27,4	————	————	————	————

Jak wynika z danych zawartych w tabeli niekalcynowany TiO_2 wykazał słabe zdolności adsorpcyjne i fotokatalityczne względem BM. Natomiast modyfikacja wyjściowego TiO_2 przyczyniła się do wzrostu jego fotoaktywności, zarówno w przypadku stosowania jako źródła światła promieniowania z zakresu UV-Vis jak i Vis. W przypadku wyjściowego komercyjnego ditlenku tytanu i TiO_2 spreparowanego za pomocą metody zol-żel, wzrost temperatury obróbki termicznej do 600°C powodował wzrost aktywności próbek, co było spowodowane najprawdopodobniej wzrostem krystaliczności anatazu, natomiast w przypadku TiO_2 zmielonego i kalcynowanego w 600°C znacznie wzrastał udział fazy rutowej, co powodowało obniżenie aktywności próbki.

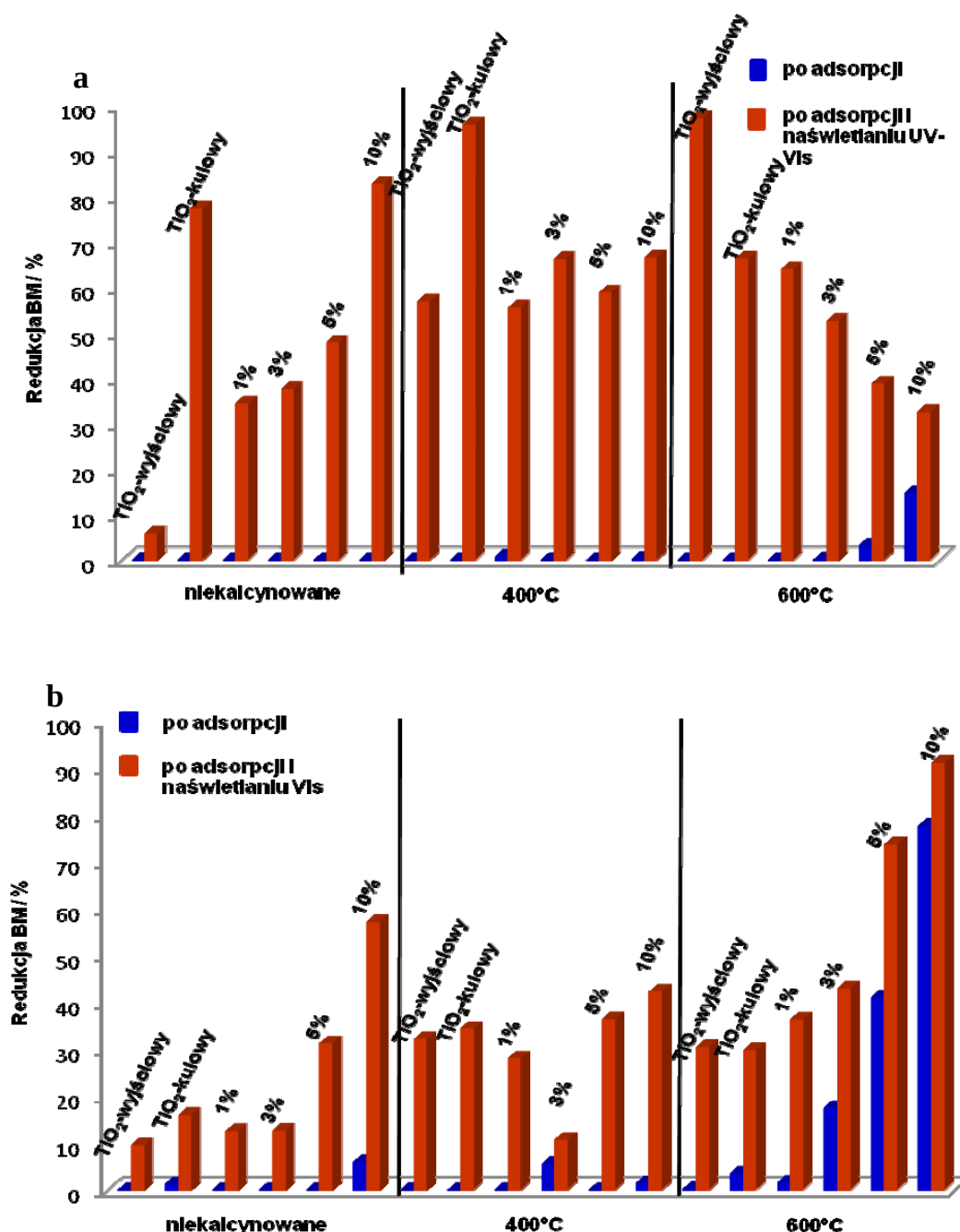
Domieszkowanie prekursorów wolframowych do TiO_2 wpłynęło na zwiększenie jego fotoaktywności. W przypadku próbek domieszkowanych różnymi metodami za pomocą metawolframianu amonu uzyskano znaczny wzrost adsorpcji barwnika na ich powierzchni, co wpłynęło na poprawę dekoloryzacji BM z roztworu podczas połączonego procesu adsorpcji i naświetlania promieniowaniem UV-Vis oraz Vis. Wzrost temperatury kalcynacji próbek spowodował zmniejszenie adsorpcji barwnika, a także obniżenie ich fotoaktywności pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis. W przypadku promieniowania z zakresu Vis dla grupy fotokatalizatorów modyfikowanych metawolframianem amonu sytuacja wyglądała nieco inaczej. Pomimo znacznego obniżenia adsorpcji barwnika na powierzchni próbek kalcynowanych, stopień dekoloryzacji roztworu utrzymywał się na wysokim poziomie i zanotowano niemal całkowite jego usunięcie z roztworu.

Stosując jako prekursor WO_3 kwas wolframowy, zanotowano, iż wzrost temperatury obróbki termicznej spowodował spadek aktywności próbek w przypadku stosowania jako źródła światła promieniowania UV-Vis, natomiast pod wpływem naświetlania promieniowaniem Vis wzrastała fotoaktywność próbek.

Zastosowanie do modyfikacji TiO_2 nowego prekursora wolframowego w postaci WO_2 wpłynęło korzystnie na jego fotoaktywność, jednak w porównaniu z kwasem wolframowym stanowiącym prekursor WO_3 , fotoaktywność ta była mniejsza.

Porównując metody preparatyki, można stwierdzić iż najwyższą fotoaktywność wśród wszystkich stosowanych prekursorów wykazywały próbki spreparowane metodą impregnacji powierzchniowej zarówno w wyparce jak i w autoklawie.

Na rysunku 71 przedstawiono wpływ ilości domieszkowanego prekursora wolframowego w postaci WO_2 na usuwanie BM z roztworu w wyniku procesu wstępnej adsorpcji i naświetlania.



Rysunek 71. Wpływ ilości WO₂ domieszkowanego do TiO₂ i temperatur kalcynacji fotokatalizatorów spreparowanych przez mielenie w młynie kulowym na zdolność do adsorpcji i fotokatalitycznego rozkładu BM pod wpływem promieniowania a) UV-Vis i b) Vis

Jak wynika z wykresów, w przypadku wyjściowego TiO₂ zanotowano wzrost fotoaktywności wraz ze wzrostem temperatury jego kalcynacji. Stosowanie modyfikacji przez zmielenie oraz dodatek prekursora wolframowego, również wpłynęło pozytywnie na zwiększenie fotoaktywności TiO₂. Wraz ze wzrostem ilości domieszkowanego prekursora WO₂ także zanotowano wzrost fotoaktywności, która polepszyła się dodatkowo po kalcynacji próbek w 400°C. Dalsze zwiększanie temperatury

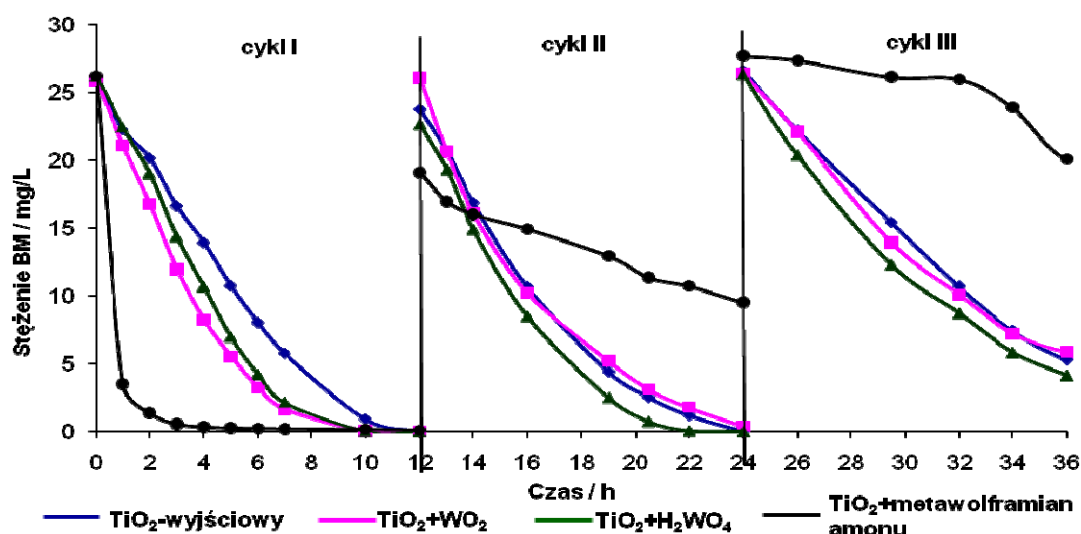
kalcynacji próbek do 600°C spowodowało, że wraz ze wzrostem ilości domieszkowanego do TiO_2 prekursora wolframowego zwiększała się ilość BM usuniętego z roztworu w wyniku adsorpcji.

W przypadku promieniowania z zakresu widzialnego, aktywność fotokatalizatorów do rozkładu BM wzrastała wraz ze wzrostem ilości prekursora i temperatury obróbki termicznej. Za efekt ten odpowiedzialny był wzrost procesu adsorpcji barwnika na fotokatalizatorze.

Można wnioskować, że decydującą rolę w procesie rozkładu BM pod wpływem promieniowania UV-Vis pełnią powstające w wyniku naświetlania rodniki OH, dlatego też kalcynacja prowadząca do wzrostu tworzenia rodników na powierzchni fotokatalizatorów powoduje zwiększenie ich fotokatalitycznej aktywności.

Natomiast w przypadku promieniowania widzialnego, wzrost ilości prekursora wolframowego w stosunku do TiO_2 prowadzi do wzrostu absorpcji promieniowania z zakresu Vis oraz w przypadku BM, także do zwiększenia jego adsorpcji na powierzchni $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ w porównaniu z wyjściowym TiO_2 . Te czynniki decydują o aktywności fotokatalizatorów modyfikowanych prekursorem wolframowym w świetle widzialnym.

Na rysunku 72 przedstawiono zmiany stężenia Błękitu Metylenowego pod wpływem promieniowania UV-Vis w trzech następujących po sobie cyklach fotokatalitycznego rozkładu przy użyciu fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z różnych prekursorów wolframowych metodą impregnacji w wyparce próżniowej.



Rysunek 72. Zmiany stężenia BM w trzech następujących po sobie procesach jego fotokatalitycznego rozkładu pod wpływem promieniowania UV-Vis.

Jak wynika z rysunku umieszczonego powyżej, zanotowano wzrost aktywności próbek modyfikowanych prekursorem wolframowym w porównaniu z wyjściowym TiO_2 , ale głównie w pierwszym cyklu rozkładu w przypadku wszystkich stosowanych prekursorów. W przypadku stosowania H_2WO_4 i H_2O_2 do modyfikacji aktywność fotokatalizatora była wysoka w czasie trwania wszystkich cykli naświetlania.

Powtarzalność procesów rozkładu barwnika w ciągu dwóch pierwszych dwunastogodzinnych cykli naświetlania jest zbliżona dla TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z WO_2 i H_2WO_4 . Dopiero w trzecim cyklu nastąpiło obniżenie aktywności tych fotokatalizatorów. W przypadku prekursora w postaci metawolframianu amonu uzyskano znaczny spadek stężenia w ciągu pierwszych dwóch godzin pierwszego cyklu, następnie proces stabilizował się i usuwanie BM przebiegało powoli. Najprawdopodobniej w tym etapie proces adsorpcji przeważał nad procesem fotokatalizy. Natomiast w kolejnych cyklach usuwanie barwnika znacznie spadało i nie zanotowano gwałtownych zmian stężenia, tak więc można przypuszczać, że proces adsorpcji nie zachodził, natomiast za usuwanie BM odpowiadał proces fotokatalizy. Generalnie aktywność fotokatalityczna zmniejszała się w kolejnych cyklach, a w przypadku $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ otrzymanego z metawolframianu amonu mamy do czynienia głównie z procesem adsorpcji BM.

Rozkład Błękitu Metylenowego na wybranych fotokatalizatorach badano również w fotoreaktorze RLS 2 firmy Herreus. Podobnie jak w przypadku Pasu Kwasowego, nie prowadzono procesu wstępnej adsorpcji barwnika, roztwór naświetlano wraz z fotokatalizatorem, bezpośrednio po umieszczeniu w reaktorze.

W tabeli 20 przedstawiono stopień dekoloryzacji i mineralizacji BM po 24 godzinach naświetlania, na wybranych niekalcynowanych fotokatalizatorach TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$.

Tabela 20. Dekoloryzacja i mineralizacja BM z roztworu zastosowaniem fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$

Fotokatalizator		Dekoloryzacja / %	Redukcja OWO / %
TiO_2	TiO_2 -wyjściowy	92	56
	$\text{TiO}_2\text{+H}_2\text{O}_2$ -autoklaw	71	42
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -impregnacja-wyparka z:	WO_2	68	54
	H_2WO_4	72	46
	metawolframianu amonu	100	48
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ -impregnacja-autoklaw z:	WO_2	75	39
	H_2WO_4	88	66
	metawolframianu amonu	99	75

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli w przypadku usuwania BM z roztworu, jedynie modyfikacja wyjściowego TiO_2 za pomocą metawolframianu amonu spowodowała poprawę usuwania barwnika. Za efekt ten odpowiedzialny jest najprawdopodobniej proces adsorpcji zachodzący w ciągu pierwszej godziny kontaktu roztworu z fotokatalizatorem.

Analizując zmiany OWO w naświetlanych roztworach, zanotowano zwiększoną redukcję w porównaniu z wyjściowym TiO_2 jedynie dla próbek modyfikowanych kwasem wolframowym i metawolframianem amonu w autoklawie. W przypadku tego drugiego, podobnie jak podczas dekoloryzacji roztworu, uzyskano znaczne zmniejszenie OWO po pierwszej godzinie procesu, a więc można przypuszczać, że w tym przypadku za usunięcie ogólnego węgla organicznego w głównej mierze odpowiada proces adsorpcji.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż TiO_2 wykazał słabą aktywność w stosunku do rozkładu Błękitu Metylenowego. W wyniku jego modyfikacji za pomocą H_2WO_4 i metawolframianu amonu uzyskano poprawę aktywności, przy czym w przypadku domieszkowania metawolframianu amonu uzyskano także wzrost adsorpcji BM na powierzchni spreparowanych fotokatalizatorów. Poprawa aktywności była szczególnie widoczna pod wpływem światła widzialnego. W przypadku zastosowanego prekursora metawolframianu amonu uzyskano niemal całkowite odbarwienie roztworu. Najskuteczniejszą metodą modyfikacji okazała się metoda zol - żel.

11.2.1.2. Fenol

Do badania fotoaktywności spreparowanych próbek, poza barwnikami organicznymi wykorzystywano również roztwór fenolu. Stosowanie go jako modelowego zanieczyszczenia pozwalało wykluczyć wpływ fotokatalizy sensybilizowanej, ponieważ był to roztwór bezbarwny i wpływ procesu adsorpcji na fotoaktywność próbek, ponieważ nie adsorbował się on na ich powierzchni.

W tabeli 21 porównano wyniki rozkładu fenolu przy użyciu fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ modyfikowanych różnymi prekursorami wolframowymi, różnymi metodami, oraz kalcynowanych w różnych temperaturach.

Tabela 21. Rozkład fenolu na fotokatalizatorach TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$

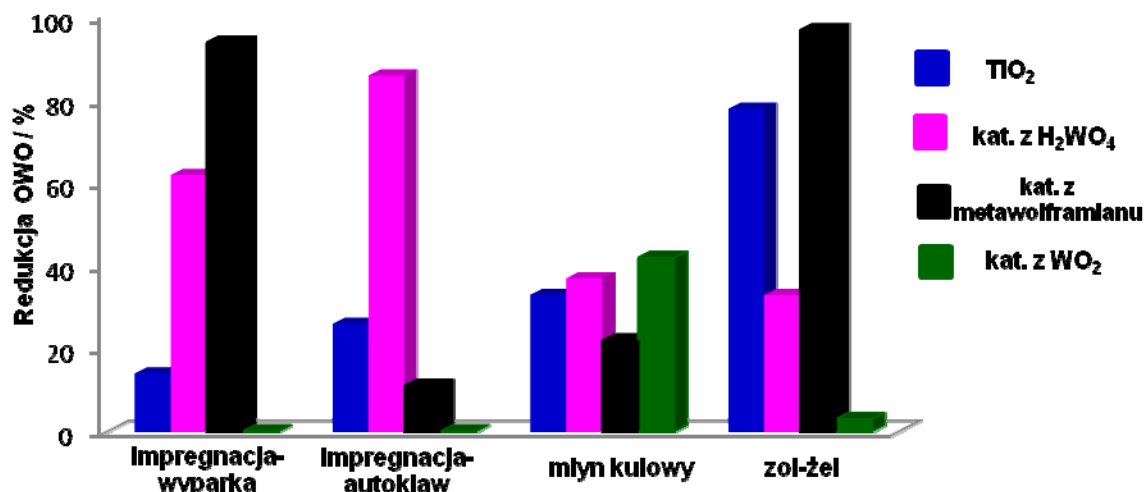
Fotokatalizator		Metoda preparatyki	Rozkład fenolu / %					
			niekalcynowane		400°C		600°C	
			UV-Vis	Vis	UV-Vis	Vis	UV-Vis	Vis
TiO_2		wyjściowy	40,2	17,3	57,6	15,9	97,1	24,3
		kulowy	56,3	14,7	100 (9h)	12,2	100 (8h)	21,1
		zol-żel	97,3	33,6	87,1	25,6	80,7	23,5
		autoklaw	79,1	20,6	—	—	—	—
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$	kat. z H_2WO_4	impregnacja - wyparka	100 (9h)	17,4	66,8	66	90,9	17,6
		kulowy	47,1	15,1	38	16,4	57,1	16,2
		zol-żel	48,7	15,4	69,4	6,2	77,5	8,1
		impregnacja - autoklaw	99,6	97,6	—	—	—	—
	kat. z metawolframianu amonu	impregnacja - wyparka	56,6	0	79	0	28,6	0
		kulowy	69,6	0	69,1	0	27	0
		zol-żel	58,8	0	78,1	0	25,8	0
		impregnacja - autoklaw	77,5	0	—	—	—	—
	kat. z WO_2	impregnacja - wyparka	34,02	15,9	54	25	67,3	15,9
		kulowy	62,1	13,7	40,6	9	74	6,7
		zol-żel	20,9	13,3	53,7	6,9	73	7,6
		impregnacja - autoklaw	63,5	24,4	—	—	—	—

Zarówno mielenie w młynie kulowym wyjściowego TiO_2 (bez dodatku prekursorów wolframowych) jak i kalcynacja oraz modyfikacja w autoklawie ciśnieniowym korzystnie wpłynęły na jego fotoaktywność zarówno pod wpływem promieniowania w zakresie UV-Vis jak i Vis. Bardzo wysoką skutecznością usuwania fenolu uzyskano także dla próbek TiO_2 otrzymanego metodą zol-żel. Domieszkowanie prekursorów wolframowych również spowodowało zwiększenie stopnia usunięcia fenolu z roztorów.

W przypadku próbek niekalcynowanych najlepsze wyniki uzyskano stosując do modyfikacji metodę impregnacji powierzchniowej zarówno w wyparce próżniowej jak i w autoklawie ciśnieniowym oraz prekursor H_2WO_4 . Najmniejszą fotoaktywność pod wpływem promieniowania UV-Vis i Vis wykazywały próbki modyfikowane za pomocą WO_2 . W przypadku stosowania jako prekursora wolframowego metawolframianu amonu zanotowano jedynie aktywność fotokatalizatorów pod wpływem promieniowania z przewagą UV, natomiast pod wpływem sztucznego światła słonecznego próbki nie wykazywały fotoaktywności w kierunku usuwania fenolu. W świetle widzialnym najbardziej aktywny był katalizator TiO_2 otrzymany metodą zol-żel i kalcynowany zarówno w 400 jak i 600°C. Również wyjściowy TiO_2 kalcynowany w 600°C był bardziej aktywny w świetle widzialnym, niż jego modyfikacje z prekursorami wolframowymi.

Porównując wpływ temperatury obróbki termicznej próbek modyfikowanych prekursorami wolframowymi na ich fotoaktywność generalnie można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji rosła aktywność fotokatalizatorów wskutek wzrostu tworzenia rodników OH na ich powierzchni.

Badano również fotoaktywność próbek w kierunku usuwania ogólnego węgla organicznego (OWO) podczas fotodegradacji fenolu. Na wykresie 73 przedstawiono wyniki usuwania (OWO) z roztworów, przy użyciu niekalcynowanych fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych według różnych metod i z różnych prekursorów wolframowych. Wyniki zaprezentowano dla źródła promieniowania UV-Vis, ponieważ pod wpływem promieniowania Vis uzyskano niewielką redukcję OWO, maksymalnie 7% wagowych dla próbek modyfikowanych kwasem wolframowym.



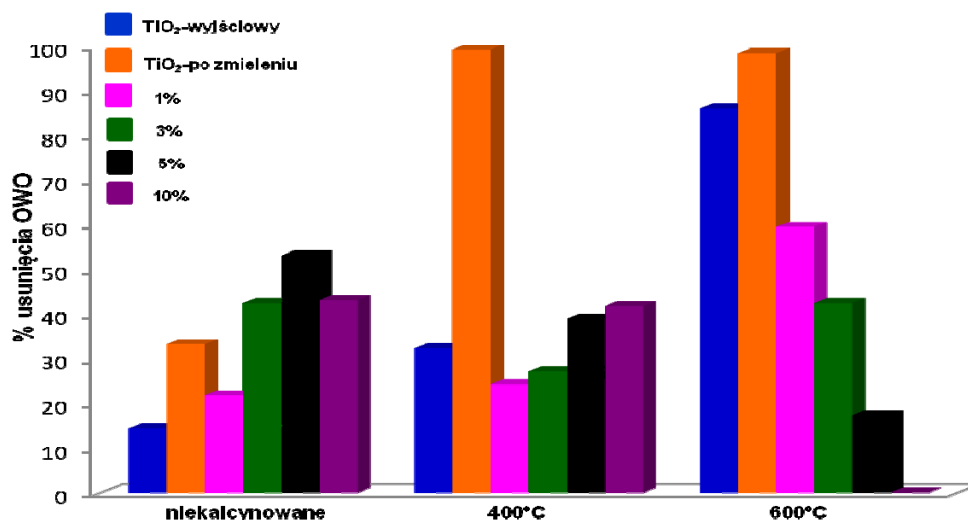
Rysunek 73. Redukcja OWO podczas fotokatalitycznego rozkładu fenolu przy użyciu fotokatalizatorów TiO₂ i WO₃-TiO₂-3% niekalcynowanych spreparowanych za pomocą różnych metod i różnych prekursorów wolframowych pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis

Jak wynika z powyższego wykresu, wyjściowy TiO₂ wykazywał słabą fotoaktywność w kierunku redukcji OWO z roztworu fenolu. Aktywność ta nieznacznie wzrastała po modyfikacji TiO₂ za pomocą H₂O₂ w autoklawie ciśnieniowym oraz po zmieleniu w młynie kulowym. Metoda zol-żel okazała się być najlepszą do preparatyki TiO₂ o wysokiej fotoaktywności w procesie rozkładu fenolu.

Modyfikacja TiO₂ za pomocą H₂WO₄ również przyczyniła się do wzrostu jego fotoaktywności w kierunku mineralizacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis. Najlepsze wyniki dla tego prekursora uzyskano stosując do modyfikacji TiO₂ metodę impregnacji powierzchniowej, szczególnie w autoklawie ciśnieniowym. W przypadku stosowania jako prekursora metawolframanu amonu, najwyższą fotoaktywnością pozwalającą na całkowite usunięcie OWO z roztworu fenolu uzyskano dla próbek spreparowanych za pomocą metody impregnacji w wyparce próżniowej i metody zol-żel. Przyczyną tak dużej aktywności próbek był fakt iż wykazywały one także dużą aktywność w procesie tworzenia rodników OH pod wpływem promieniowania UV-Vis

Prekursor WO₂ okazał się być najmniej efektywnym prekursorem do modyfikacji TiO₂ w kierunku mineralizacji fenolu, chociaż poprzez zmielenie WO₂ i TiO₂ uzyskano większy stopień mineralizacji fenolu w porównaniu w wyjściowym TiO₂

Porównano wpływ ilości WO_2 domieszkowanego do TiO_2 na jego aktywność. Wyniki przedstawiono na rysunku 74.



Rysunek 74. Wpływ ilości WO_2 domieszkowanego do TiO_2 oraz temperatur kalcynacji na aktywność fotokatalizatorów WO_3 - TiO_2 spreparowanych metoda mielenia w młynie kulowym w kierunku mineralizacji fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis

Wraz ze wzrostem ilości prekursora WO_2 domieszkowanego do TiO_2 wzrastał stopień usunięcia OWO z roztworu fenolu w przypadku fotokatalizatorów niekalcynowanych i kalcynowanych w 400°C, natomiast w przypadku próbek kalcynowanych w 600°C, wzrost ilości zastosowanego do modyfikacji WO_2 powodował obniżanie ich fotoaktywności. Znaczny wzrost aktywności zanotowano dla TiO_2 modyfikowanego jedynie przez zmielenie, bez dodatku prekursora wolframowego. Aktywność tej próbki rosła wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji i znacznie przewyższała aktywność próbek WO_3 - TiO_2 .

Generalnie można powiedzieć, że w przypadku rozkładu fenolu wyjściowy TiO_2 oraz jego modyfikacje bez dodatku prekursorów wolframowych wykazywały dobrą fotoaktywność pod wpływem promieniowania UV-Vis i niewielką pod wpływem Vis. Aktywność ta rosła wraz ze wzrostem temperatury obróbki termicznej próbek (za wyjątkiem TiO_2 spreparowanego metodą zol-żel).

W przypadku modyfikacji prekursorem wolframowym uzyskano poprawę fotoaktywności próbek, przy czym najlepszym prekursorem okazał się kwas wolframowy, natomiast metodą impregnacja powierzchniowa i zol-żel. W przypadku stosowania metawolframianu amonu uzyskano poprawę fotoaktywności próbek jedynie pod wpływem promieniowania UV-Vis.

11.2.1.3. Kwasy Humusowe

Kolejnym rodzajem modelowego zanieczyszczenia organicznego stosowanego do badań fotoaktywności spreparowanych próbek fotokatalizatorów były wodne roztwory kwasów humusowych (KH).

W tabeli 22 zaprezentowano wyniki redukcji OWO z roztworu kwasów humusowych w procesie wstępnej adsorpcji oraz całkowitego procesu adsorpcji i naświetlania stosując fotokatalizatory TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ - 3% spreparowane różnymi metodami, z różnych prekursorów wolframowych i kalcynowane w temperaturach 400 i 600°C. W przypadku próbek dla których zanotowano krótszy niż maksymalny (13 godz. prowadzenia procesu = 3 godz. adsorpcji + 10 godz. naświetlania) czas usuwania OWO z roztworów KH, w tabeli zaprezentowano również czas po jakim uzyskano jego całkowite usunięcie.

Tabela 22. Redukcji OWO z roztworu KH na fotokatalizatorach TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$

Fotokatalizator		Metoda preparatyki	Redukcji OWO w procesie wstępnej adsorpcji / %			Redukcji OWO po adsorpcji i naświetlaniu (czas całkowitej redukcji OWO z roztworu KH) / %					
			niekalcynowane	400°C	600°C	niekalcynowane		400°C		600°C	
						UV-Vis	Vis	UV-Vis	Vis	UV-Vis	Vis
TiO ₂		wyjściowy	36	32,3	12,7	96,7	79,1	80,9	70	100-10h	67,3
		kulowy	23	29	10,6	76,1	58,6	89,6	66,6	98	50,8
		zol-żel	3,6	12,1	0,7	58	21,1	49	27	48,1	30,4
		autokław	40,2	————	————	100-10h	83,7	————	————	————	————
WO ₃ -TiO ₂	kat. z H ₂ WO ₄	impregnacja - wyparka	39,7	31	0	100-9h	81	93,3	69,9	88,8	26
		kulowy	13,5	14,5	0,8	99,4	67,5	76,3	75,1	72,1	35,7
		zol-żel	1,3	1,6	0	30	9,1	41,7	18,1	5,4	0
		impregnacja - autokław	38,4	————	————	100-10h	62,2	————	————	————	————
	kat. z metawolframianu amonu	impregnacja - wyparka	37	0	0	92,6	28,4	1,7	0	0	0
		kulowy	0	0	0	5,9	0	0	0	0	0
		zol-żel	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		impregnacja - autokław	0	————	————	0	0	————	————	————	————
	kat. z WO ₂	impregnacja - wyparka	28,1	32,3	12,6	100-9h	87,5	98,4	84,7	94,6	62,7
		kulowy	28,2	23,7	0	85,3	65,7	77,2	43,5	31,5	0
		zol-żel	0	5,3	0	0	11,7	71,7	24,2	60,1	16,1
		impregnacja - autokław	40,6	————	————	100-12h	56,7	————	————	————	————

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli, zarówno w przypadku wyjściowego TiO_2 oraz jego modyfikacji prekursorami wolframowymi zanotowano wysoki stopień redukcji OWO z roztworów kwasów humusowych w wyniku prowadzonego procesu adsorpcji. Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji próbek stopień adsorpcji obniżał się. Stosowanie do modyfikacji metody zol-żel spowodowało że próbki nie usuwały OWO z roztworów w wyniku procesu adsorpcji, albo, że to usunięcie miało minimalną wartość. Również modyfikacja TiO_2 za pomocą metawolframianu amonu spowodowała całkowity zanik adsorpcji KH na powierzchni próbek fotokatalizatorów.

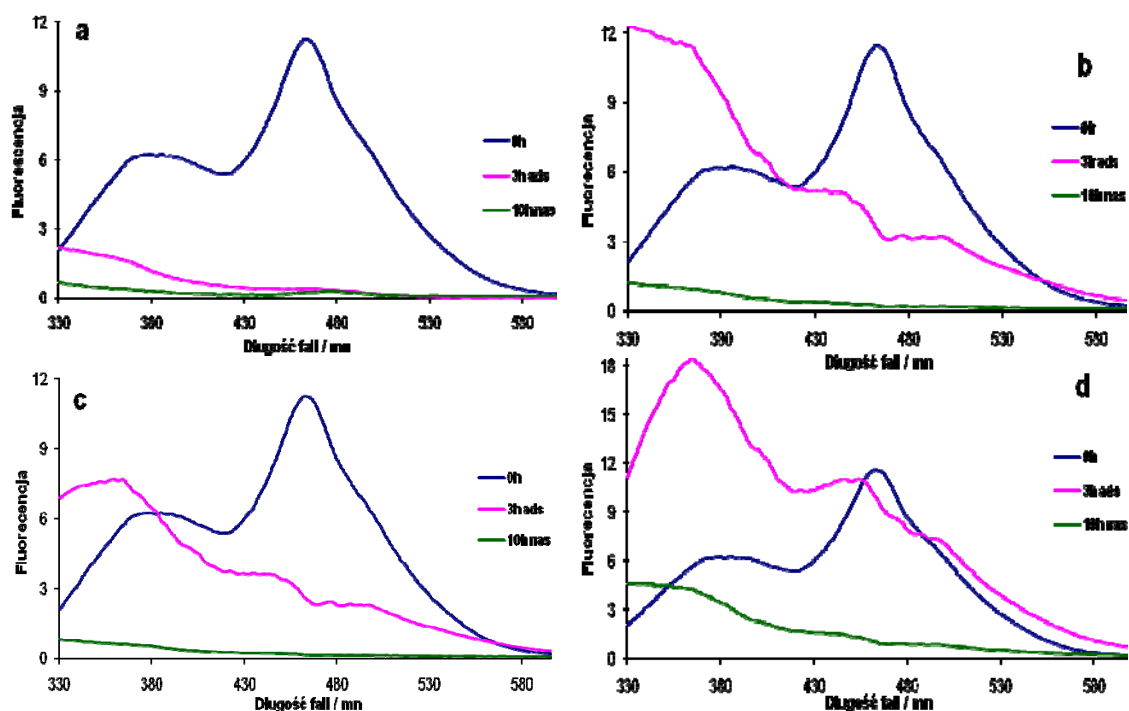
W wyniku połączenia procesów wstępnej adsorpcji i naświetlania uzyskano wysoki stopień redukcji KH z roztworów zarówno dla wyjściowego TiO_2 jak i próbek modyfikowanych, stosując promieniowaniem UV-Vis i Vis. Poprawę fotoaktywności zanotowano dla próbki modyfikowanej kwasem wolframowym i ditlenkiem wolframu, przy czym WO_2 był nieznacznie bardziej aktywny. Pomimo faktu, iż wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji obniżała się zdolność adsorpcyjna KH na powierzchni fotokatalizatorów to stopień ich mineralizacji w połączonych procesach adsorpcji i naświetlania utrzymywał się na wysokim poziomie. W przypadku promieniowania z zakresu widzialnego zanotowano obniżenie fotoaktywności wszystkich grup fotokatalizatorów wraz ze wzrostem temperatury obróbki termicznej próbek, co było prawdopodobnie spowodowane obniżeniem ich zdolności adsorpcyjnych. W przypadku stosowania jako prekursora wolframowego metawolframianu amonu nie uzyskano poprawy fotoaktywności spreparowanych próbek, jedynie niekalcynowane fotoaktywizatory $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowane metodami impregnacji w wyparce próżniowej i przez mielenie w młynie kulowym wykazywały w niewielkim stopniu aktywność w kierunku redukcji OWO w roztworze.

Porównując wpływ metody preparatyki fotokatalizatorów na ich aktywność można zauważyć, że domieszkowanie prekursora wolframowego do TiO_2 za pomocą impregnacji w wyparce próżniowej i autoklawie ciśnieniowym korzystnie wpływa na ich aktywność w kierunku usuwania KH z roztworu w połączonych procesach adsorpcji i naświetlania, dzięki czemu uzyskuje się znaczne skrócenie czasu ich usunięcia, co jest szczególnie widoczne przy zastosowaniu jako źródła promieniowania lampy UV-Vis. Wysoką fotoaktywność wykazywały również próbki spreparowane przez mielenie w młynie kulowym, zarówno bez jak i z domieszką prekursora wolframowego pod wpływem promieniowania UV-Vis i Vis.

W wyniku porównania prekursorów wolframowych stosowanych do modyfikacji TiO_2 , okazuje się, że najskuteczniej na poprawę jego fotoaktywności wpływa modyfikacja za pomocą H_2WO_4 i WO_2 .

W przypadku fotokatalizatorów spreparowanych metodą mielenia w młyńnie kulowym nie zanotowano znacznego wzrostu adsorpcji KH na ich powierzchni w porównaniu z wyjściowym TiO_2 i próbkami spreparowanymi przez impregnację w wyparce próżniowej, jednak w wyniku naświetlania osiągnięto podobny stopień mineralizacji, co we wspomnianych wyżej fotokatalizatorach.

Na rysunku 75 przedstawiono zmiany w budowie KH w wyniku naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis, dla wybranych fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej



Rysunek 75. Widma fluorescencji KH zmierzone podczas ich fotokatalitycznego rozkładu pod wpływem promieniowania UV-Vis na fotokatalizatorach: a) TiO_2 oraz $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ kalcynowanych w 600°C, spreparowanych z: b) H_2WO_4 i c) WO_2 oraz d) WO_2

Na widmach fluorescencyjnych kwasów humusowych przed procesem adsorpcji i naświetlania widoczne są dwa wyraźne piki. Według literatury odpowiada im w zakresie 420-550 nm obecność policyklicznych makrocząsteczek, natomiast w zakresie 330-420 nm, obecność mniej rozbudowanych cząsteczek o mniejszych

masach cząsteczkowych, takich jak aldehydy, ketony, alkohole i kwasy karboksylowe [248].

Jak wynika z wykresów przedstawiających fluorescencję KH w roztworze z niekalcynowanym fotokatalizatorem TiO_2 , już proces wstępnej adsorpcji prowadzony przed naświetlaniem powodował znaczne obniżenie pików fluorescencji zarówno w zakresie mniejszych cząstek (330-420 nm) jak i makrocząstek (420-550 nm). W wyniku naświetlania zanotowano dalsze obniżanie widma fluorescencji.

W przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych uzyskano obniżenie intensywności pików pochodzącego od cząstek policyklicznych, jednak w wyniku adsorpcji wzrosła intensywność pików pochodzących od cząstek o mniejszych rozmiarach, można więc wnioskować, że adsorbowały się one w mniejszym stopniu. W wyniku naświetlania uzyskano całkowity rozkład cząstek obu frakcji.

Wzrost temperatury kalcynacji próbek spowodował, iż w wyniku adsorpcji pik fluorescencyjny pochodzący od makrocząstek przesunął się w kierunku mniejszych długości fali, natomiast wzrastała fluorescencja w zakresie związków prostszych. W wyniku naświetlania cząstki w zakresie 420-550 nm ulegały degradacji, natomiast fluorescencja cząstek w zakresie 330-420 nm znacznie się obniżała, pomimo to efekt tego obniżenia był mniej wyraźny aniżeli przy zastosowaniu fotokatalizatorów niekalcynowanych.

Podsumowując ten etap badań należy powiedzieć, że wyjściowy TiO_2 jak i jego modyfikacje prekursorami wolframowymi charakteryzowały się wysoką fotoaktywnością w kierunku rozkładu kwasów humusowych w roztworze. Ten rodzaj zanieczyszczenia, podobnie jak omawiany wcześniej barwnik Pąs Kwasowy dobrze adsorbował się na powierzchni próbek, co niewątpliwie wpłynęło korzystnie na zwiększenie ich fotoaktywności. Najskuteczniejszą metodą preparatyki okazała się impregnacja powierzchniowa w wyparce i autoklawie ciśnieniowym, natomiast prekursorami kwas wolframowy i ditlenek wolframu.

12. Wnioski

1. Domieszkowanie prekursorów wolframowych do TiO_2 spowodowało poprawę jego aktywności w kierunku rozkładu różnego rodzaju zanieczyszczeń takich jak barwniki, kwasy humusowe czy fenol pod wpływem promieniowania z zakresu UV. Pod wpływem promieniowania widzialnego uzyskano poprawę aktywności fotokatalitycznej jedynie dla barwników i kwasów humusowych.
2. Analizując metody preparatyki i aktywności uzyskanych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ najlepsze właściwości uzyskano dla próbek modyfikowanych za pomocą metody impregnacji powierzchniowej.
3. Stosowanie jako prekursora metawolframianu amonu powoduje zmianę potencjału elektrokinetycznego powierzchni cząstek bardziej, aniżeli H_2WO_4 i WO_2 , dlatego też na jego powierzchni lepiej adsorbuje się BM, a nie adsorbują się PK i KH. Modyfikacja TiO_2 metawolframianem amonu przyczyniła się do wzrostu tworzenia rodników OH an powierzchni fotokatalizatorów. Za pomocą tego prekursora wolframowego osiągnięto najlepsze właściwości separujące nośników ładunku w $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, co korzystnie wpłynęło na poprawę jego aktywności w kierunku rozkładu fenolu a także BM.
4. H_2WO_4 oraz WO_2 są doskonałymi prekursorami do modyfikacji TiO_2 w kierunku rozkładu PK i KH.
5. Metoda mielenia prekursorów w młynie kulowym może znacznie poprawić jego aktywność fotokatalityczną w kierunku rozkładu fenolu.
6. Stosowanie metody impregnacji powierzchniowej jest skuteczne do preparatyki próbek $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ aktywnych do rozkładu związków na powierzchni fotokatalizatorów, takich jak np. PK, BM lub kwasy humusowe.
7. Porównując metody impregnacji powierzchniowej w wyparce i autoklawie ciśnieniowym można stwierdzić, że metoda w autoklawie ciśnieniowym jest bardziej korzystna niż w wyparce próżniowej ponieważ prowadzi do mniejszej redukcji powierzchni właściwej BET.
8. Metoda zol-żel prowadzi do preparatyki fotokatalizatorów o małych cząstkach i dużej powierzchni właściwej. Spreparowane w ten sposób fotokatalizatory wykazują dużą aktywność w kierunku rozkładu fenolu.

13. Spis rysunków

Rysunek 1. Schemat fotowzbudzenia półprzewodnika [13]	7
Rysunek 2. Mechanizm fotokatalitycznego rozkładu barwnika pod wpływem promieniowania (a) UV i (b) widzialnego [26].....	11
Rysunek 3. Mechanizm fotokatalitycznej degradacji fenolu [34].....	12
Rysunek 4. Mechanizm fotokatalitycznego rozkładu kwasów humusowych (HA) pod wpływem promieniowania widzialnego [42].....	13
Rysunek 5. Położenie pasm energetycznych kilku półprzewodników w kontakcie z wodnym roztworem elektrolitu o pH=1 [43].	14
Rysunek 6. Formy krystalograficzne TiO_2 występujące w przyrodzie a) anataz b) rutyl, c) brukit [50].....	15
Rysunek 7. Zmiany stanów energetycznych w TiO_2 domieszkowanym jonami metali [101].....	20
Rysunek 8. Przeniesienie elektronów i przesunięcie poziomów Fermiego w układzie międzyfazowym metal/półprzewodnik	22
Rysunek 9. Struktura WO_3 w układzie krystalograficznym a) trójskośnym i b) heksagonalnym [173].	26
Rysunek 10. Widma UV-Vis/DR fotokatalizatorów: a) TiO_2 , b) WO_3 i c) WO_x/TiO_2 [188]	27
Rysunek 11. Schemat wzbudzenia elektronów w układzie fotokatalizatorów WO_3 - TiO_2	28
Rysunek 12. Schemat separacji ładunków w fotokatalizatorach TiO_2 , WO_3 i WO_3 - TiO_2	29
Rysunek 13. Widma fotoluminescencji fotokatalizatorów TiO_2 i WO_x - TiO_2 [191]	30
Rysunek 14. Dyfraktogramy fotokatalizatorów: wyjściowego TiO_2 (a) i jego modyfikacji prekursorem wolframowym w ilości 0,5% (b), 1% (c) i 4% (d) [210]	31
Rysunek 15. Wykres zmiany potencjału zeta w funkcji pH dla fotokatalizatora WO_3 - TiO_2 [214] .	33
Rysunek 16. Wpływ domieszki prekursora wolframowego i temperatury kalcynacji na wielkość cząstek fotokatalizatorów WO_3/TiO_2 [220]	34
Rysunek 17. Wzór strukturalny ortotytanianu tetraizopropylu [225].	38
Rysunek 18. Budowa cząsteczki metawolframianu amonu	40
Rysunek 19. Wzór strukturalny Pąsu Kwasowego	41
Rysunek 20. Wzór strukturalny Błękitu Metylenowego	42
Rysunek 21. Wzór strukturalny fenolu	42
Rysunek 22. Schemat preparatyki fotokatalizatorów WO_3 - TiO_2 metodą impregnacji powierzchniowej	44

Rysunek 23. Schemat preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ metodą mielenia prekursorów w młynie kulowym.....	46
Rysunek 24. Schemat preparatyki fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ metodą zol-żel	47
Rysunek 25. Tworzenie 7-hydroksykumaryny w reakcji rodników $\text{OH}^\bullet$ z kumaryną.....	53
Rysunek 26. Przykładowe widmo emisyjne fluorescencji 7-hydroksykumaryny	53
Rysunek 27. Schemat aparatury do badań fotokatalitycznego rozkładu modelowych roztworów zanieczyszczeń.....	55
Rysunek 28. Schemat fotoreaktora RS 2 firmy Heraeus.....	55
Rysunek 29. Charakterystyka widma emitowanego przez lampy UV-Vis	57
Rysunek 30. Charakterystyka widma emitowanego przez lampy fluorescencyjne (Philips).....	57
Rysunek 31. Charakterystyka widma emitowanego przez lampę ksenonową w reaktorze RS2	58
Rysunek 32. Dyfraktogramy spreparowanego WO_3	60
Rysunek 33. Dyfraktogramy fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych za pomocą metody mielenia w młynie kulowym i kalcynacji w 400°C	61
Rysunek 34. Dyfraktogramy fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej i kalcynacji w 400°C	62
Rysunek 35. Dyfraktogramy fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-50\%}$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej	62
Rysunek 36. Dyfraktogramy fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ sprapraowanych z różnych prekursorów WO_3 metodą impregnacji w wyparce próżniowej	63
Rysunek 37. (a) widma UV-Vis/DR niekalcynowanych fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych metodą mielenia w młynie kulowym z różnych prekursorów wolframowych, oraz (b) pierwsze pochodne tych widm	65
Rysunek 38. Widma UV-Vis/DR fotokatalizatorów spreparowanych za pomocą różnych metod: (a) TiO_2 i (b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ z metawolframianu amonu.....	66
Rysunek 39. Pierwsze pochodne widm UV-Vis/DR fotokatalizatorów spreparowanych za pomocą różnych metod: (a) TiO_2 i (b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ z metawolframianu amonu.....	67
Rysunek 40. Widma UV-Vis/DR fotokatalizatorów (a) TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej z WO_2 oraz (b) pierwsze pochodne tych widm	68
Rysunek 41. (a) widma UV-Vis/DR oraz (b) pierwsze pochodne widm wyznaczonych dla fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych metodą zol-żel z H_2WO_4 i kalcynowanych w 400 i 600°C	69
Rysunek 42. Widmo reflektancji i jego pierwsza pochodna wyznaczone dla próbki WO_2 kalcynowanej w 600°C	70

- Rysunek 43. Widma FTIR/DRS wykonane dla fotokatalizatorów a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z metawolframanu amonu metodą impregnacji w wyparce próżniowej, wyjściowych i kalcynowanych w 400 oraz 600°C 72
- Rysunek 44. Widma FTIR/DRS wykonane dla fotokatalizatorów spreparowanych za pomocą różnych metod: a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowane z H_2WO_4 72
- Rysunek 45. Widma FTIR/DRS wykonane dla fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z różnych prekursorów wolframowych metodą impregnacji w autoklawie ciśnieniowym 73
- Rysunek 46. Zdjęcia SEM wykonane dla: a) TiO_2 i b) $\text{TiO}_2\text{-600}^\circ\text{C}$ 74
- Rysunek 47. Zdjęcia SEM wykonane dla fotokatalizatora $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanego z metawolframanu amonu metodą impregnacji powierzchniowej: a) niekalcynowanego i b) kalcynowanego w 600°C 75
- Rysunek 48. Zdjęcia SEM kompozytów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji powierzchniowej w wyparce próżniowej z WO_2 domieszkowanym w ilości: a) 3%, b) 10%, c) 50% i d) 90%, w przeliczeniu na powstały teoretycznie WO_3 a następnie kalcynowanych w 600°C. 76
- Rysunek 49. Zdjęcia SEM niekalcynowanych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z H_2WO_4 metodą: a) impregnacji w autoklawie, b) impregnacji w wyparce próżniowej i c) mielenia w młynie kulowym 77
- Rysunek 50. Zdjęcie TEM wyjściowego TiO_2 78
- Rysunek 51. Zdjęcia TEM $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanego z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym i kalcynacji w 400°C 78
- Rysunek 52. Zdjęcia TEM wykonane dla $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-10\%}$ spreparowanego z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym i kalcynacji w 400°C 79
- Rysunek 53. Zdjęcia TEM fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metodą impregnacji powierzchniowej w wyparce próżniowej z WO_2 domieszkowanym w ilości: a) 3% i b) 50%, w przeliczeniu na powstały teoretycznie WO_3 a następnie kalcynowanych w 600°C. 79
- Rysunek 54. Wpływ temperatury kalcynacji fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym na ich średnią wielkość cząstek 80
- Rysunek 55. Wpływ ilości domieszkowanego prekursora wolframowego na średnią wielkość cząstek fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym 81
- Rysunek 56. Rozkład wielkości cząstek niekalcynowanych: a) wyjściowego i b) zmielonego TiO_2 82
- Rysunek 57. Rozkład wielkości cząstek niekalcynowanych fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$: a) 1%, b) 3%, c) 5% i d) 10%, spreparowanych metodą mielenia z prekursora WO_2 82
- Rysunek 58. Wpływ temperatury kalcynacji na rozkład wielkości cząstek fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z metawolframanu amonu: a) niekalcynowanych, b) kalcynowanych w 400°C i c) 600°C 83

Rysunek 59. Wpływ temperatury kalcynacji na rozkład wielkości cząstek fotokatalizatora WO_3 spreparowanego przez rozpuszczenie WO_2 w H_2O_2 : a) niekalcynowany i b) kalcynowany w 400°C	84
Rysunek 60. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni fotokatalizatorów TiO_2 i niekalcynowanych $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych metodą impregnacji w wyparce próżniowej z różnych prekursorów wolframowych, a) pod wpływem promieniowania UV-Vis i b) Vis	89
Rysunek 61. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni niekalcynowanych fotokatalizatorów: a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$, spreparowanych za pomocą różnych metod z metawolframanu amonu pod wpływem promieniowania UV-Vis.....	90
Rysunek 62. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni niekalcynowanych fotokatalizatorów: a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$, spreparowanych za pomocą różnych metod z metawolframanu amonu pod wpływem promieniowania Vis.....	90
Rysunek 63. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ pod wpływem promieniowania UV-Vis na powierzchni niekalcynowanych fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z WO_2 metodą mielenia w młynie kulowym	91
Rysunek 64. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni fotokatalizatorów a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z WO_2 metodą impregnacji w wyparce próżniowej pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis	92
Rysunek 65. Szybkość generowania rodników $\text{OH}^\bullet$ na powierzchni fotokatalizatorów a) TiO_2 i b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z WO_2 metodą impregnacji w wyparce próżniowej pod wpływem promieniowania z zakresu Vis	92
Rysunek 66. Widma fotoluminescencji fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych z różnych prekursorów metodą impregnacji powierzchniowej w wyparce próżniowej i autoklawie	93
Rysunek 67. Wpływ ilości domieszkowanego prekursora wolframowego na czas rozkładu PK pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis po jego wstępnej adsorpcji na powierzchni fotokatalizatorów.....	98
Rysunek 68. Wpływ ilości domieszkowanego prekursora wolframowego na czas rozkładu PK pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu Vis po jego wstępnej adsorpcji na powierzchni fotokatalizatorów.	99
Rysunek 69. Rozkład PK na fotokatalizatorach TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z H_2WO_4 i H_2O_2 w autoklawie ciśnieniowym z podczas pięciu cykli naświetlania promieniowaniem UV-Vis	100
Rysunek 70. Usuwanie OWO z roztworu PK na fotokatalizatorach TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ spreparowanych z H_2WO_4 i H_2O_2 w autoklawie ciśnieniowym promieniowaniem UV-Vis	100
Rysunek 71. Wpływ ilości WO_2 domieszkowanego do TiO_2 i temperatur kalcynacji fotokatalizatorów spreparowanych przez mielenie w młynie kulowym na zdolność do adsorpcji i fotokatalitycznego rozkładu BM pod wpływem promieniowania a) UV-Vis i b) Vis	105
Rysunek 72. Zmiany stężenia BM w trzech następujących po sobie procesach jego fotokatalitycznego rozkładu pod wpływem promieniowania UV-Vis.....	106

Rysunek 73. Redukcja OWO podczas fotokatalitycznego rozkładu fenolu przy użyciu fotokatalizatorów TiO_2 i $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-3\%}$ niekalcynowanych spreparowanych za pomocą różnych metod i różnych prekursorów wolframowych pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis 112

Rysunek 74. Wpływ ilości WO_2 domieszkowanego do TiO_2 oraz temperatur kalcynacji na aktywność fotokatalizatorów $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ spreparowanych metoda mielenia w młynie kulowym w kierunku mineralizacji fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis 113

Rysunek 75. Widma fluorescencji KH zmierzone podczas ich fotokatalitycznego rozkładu pod wpływem promieniowania UV-Vis na fotokatalizatorach: a) TiO_2 oraz $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ kalcynowanych w 600°C , spreparowanych z: b) H_2WO_4 i c) WO_2 oraz d) WO_2 117

14. Spis tabel

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne TIP-u	38
Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne ditlenku wolframu.....	39
Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne metawolframianu amonu	39
Tabela 4. Charakterystyka Pąsu Kwasowego	41
Tabela 5. Właściwości fizykochemiczne fenolu [228].	43
Tabela 6. Parametry prowadzenia procesów adsorpcji i fotorozkładu zanieczyszczeń	56
Tabela 7. Wartości energii pasma wzbronionego (E_g) wyznaczone dla wyjściowego TiO_2 i jego modyfikacji	70
Tabela 8. Wartości energii pasma wzbronionego (E_g) wyznaczone dla fotokatalizatorów WO_3 - TiO_2 -3% spreparowanych za pomocą różnych metod i z różnych prekursorów wolframowych	71
Tabela 9. Skład chemiczny wybranych próbek fotokatalizatorów podany w % wagowych	77
Tabela 10. Wartości potencjałów elektrokinetycznych zmierzone dla TiO_2 i jego modyfikacji bez dodatku prekursorów wolframowych	85
Tabela 11. Wartości potencjałów zeta zmierzone dla fotokatalizatorów WO_3 - TiO_2 -3% spreparowanych różnymi metodami i dla zastosowanych różnych prekursorów wolframowych ...	85
Tabela 12. Powierzchnia właściwa BET wyjściowego TiO_2 i jego modyfikacji bez dodatku prekursora wolframowego	87
Tabela 13. Powierzchnia właściwa fotokatalizatorów WO_3 - TiO_2 -3% spreparowanych z różnych prekursorów wolframowych i różnych metod preparatyki	87
Tabela 14. Powierzchnia właściwa niekalcynowanych fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych w młynie kulowym oraz z dodatkiem WO_2 jako prekursora wolframowego	88
Tabela 15. Rozkład Pąsu Kwasowego (PK) na fotokatalizatorach TiO_2 i WO_3 - TiO_2 (%)	95
Tabela 16. Wpływ ilości domieszkowanego prekursora wolframowego na adsorpcję PK.	98
Tabela 17. Dekoloryzacja i mineralizacja PK na niekalcynowanych fotokatalizatorach TiO_2 w reaktorze firmy Herreus	101
Tabela 18. % usunięcia PK i OWO z roztworu na niekalcynowanych fotokatalizatorach WO_3 - TiO_2 -3% modyfikowanych za pomocą różnych prekursorów wolframowych	101
Tabela 19. Rozkład Błękitu Metylenowego (BM) na fotokatalizatorach TiO_2 i WO_3 - TiO_2 (%) ...	103
Tabela 20. Dekoloryzacja i mineralizacja BM z roztworu zastosowaniem fotokatalizatorów TiO_2 i WO_3 - TiO_2 -3%	108
Tabela 21. Rozkład fenolu na fotokatalizatorach TiO_2 i WO_3 - TiO_2 (%)	110
Tabela 22. Redukcji OWO z roztworu KH na fotokatalizatorach TiO_2 i WO_3 - TiO_2 (%).....	115

Streszczenie pracy

Celem pracy doktorskiej było przeprowadzenie modyfikacji ditlenku tytanu związkami wolframu w kierunku otrzymania fotokatalizatorów o wysokiej aktywności fotokatalitycznej podczas rozkładu zanieczyszczeń organicznych zawartych w wodzie i ściekach, głównie pod wpływem promieniowania widzialnego. Modyfikacja miała na celu otrzymanie kompozytu $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$. WO_3 jest półprzewodnikiem o energii pasma wzbronionego około 2,8 eV. Jego domieszkowanie do TiO_2 lepszą separację nośników ładunku oraz możliwość fotowzbudzenia powstałego kompozytu $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ promieniowaniem z zakresu widzialnego.

Preparatykę $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ przeprowadzono za pomocą kilku różnych metod m.in.: mokrej impregnacji w wyparce próżniowej, impregnację w autoklawie ciśnieniowym, mielenie substratów w młynie kulowym oraz metodę zol-żel. W celu lepszego zbadania procesów i wyjaśnienia mechanizmów działania fotokatalizatorów przeprowadzono ich charakterystykę materiałową przy użyciu różnych technik analitycznych takich jak: XRD, SEM, TEM, FTIR, UV-Vis/DR, fotoluminescencja, pomiar tworzenia rodników OH na powierzchni fotokatalizatorów metodą fluorescencji, pomiar potencjału zeta oraz wielkości cząstek metodą DLS.

Jako materiał wyjściowy do preparatyki fotokatalizatorów zastosowano TiO_2 w postaci tzw. „pulpy tytanowej” z której otrzymuje się biel tytanową, produkowaną przez Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A. W przypadku metody zol-żel prekursorem TiO_2 był ortotytanian tetraizoropropylu. Natomiast jako prekursory związków wolframu zastosowano: ditlenek wolframu, kwas wolframowy i metawolframian amonu.

W wyniku przeprowadzonych modyfikacji ditlenku tytanu uzyskano zwiększenie jego fotoaktywności zarówno pod wpływem promieniowania widzialnego jak i ultrafioletowego, głównie podczas rozkładu barwników organicznych i kwasów humusowych. W przypadku rozkładu fenolu zwiększyła się fotoaktywność TiO_2 jedynie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Najlepszymi prekursorami wolframowymi poprawiającymi aktywność TiO_2 w kierunku rozkładu Pąsu Kwasowego i kwasów humusowych były kwas wolframowy oraz WO_2 i metoda mokrej impregnacji, zarówno w autoklawie jak i w wyparce próżniowej. Metawolframian amonu przyczynił się do bardzo dobrej separacji nośników ładunku i dużego wzrostu rodników OH na powierzchni fotokatalizatorów. Ponadto w największym stopniu zmienił ładunek powierzchniowy cząstek fotokatalizatorów, co skutkowało zwiększeniem adsorpcji Błękitu Metylenowego i jego lepszym usunięciem w łączonych procesach adsorpcji i fotokatalitycznego rozkładu.

Abstract

The main aim of the PhD thesis was modification of titanium dioxide with tungsten compounds in order to obtain photocatalysts with high photocatalytic activity under UV-Vis light irradiation during organic pollutants decomposition contained in water and wastewater. The modification was focused on preparation $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ composites. WO_3 is a semiconductor with band gap energy of 2.8 eV. Doping WO_3 to TiO_2 leads to a better separation of charge carriers and gives a possibility to photoinduce prepared $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ composite with visible light irradiation.

$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ composites were prepared using several methods: wet impregnation in vacuum evaporator, impregnation in a pressure reactor, grinding of substrates in a ball mill and a sol-gel method. The material characteristics were carried out using several analytical techniques (XRD, SEM, TEM, FTIR, UV-Vis/DR, photoluminescence, fluorescence to observe the OH radicals formation on the surface of photocatalysts, zeta potential measurements and particle size distribution using DLS method) in order to investigate and understand their influence on the mechanisms and yield of the photocatalytic reactions.

Titanium pulp (produced titanium white by „POLICE” S.A. Chemical Factory) was used as the starting material in the process of photocatalysts preparation. In the case of sol-gel method the titanium isopropoxide was used as a TiO_2 precursor. Tungsten dioxide, tungstic acid and ammonium m-tungstate were used as the precursors of tungsten compounds.

The enhanced photoactivity of titanium dioxide during organic dyes and humic acids decomposition under both visible and UV light radiation was possible to observe as a result of TiO_2 modification. In the case of phenol decomposition the improvement of photoactivity was possible to observe in the UV range only. Tungstic acid and WO_2 were found to be the best tungstic precursors which led to improve activity of TiO_2 during Acid Red and humic acids decomposition. It was also noted that wet impregnation method in both, the autoclave and vacuum evaporator were the most effective in $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ photocatalysts preparation. Ammonium m-tungstate caused very effective charge carriers separation and high increase of OH radicals number formed on the surface of photocatalysts after excitation. Furthermore, using this precursor led to change the surface charge of the photocatalyst particles what resulted in a higher adsorption of Methylene Blue on their surface and increased effectiveness of Methylene Blue removal in combined adsorption and photocatalytic decomposition processes.

Dorobek naukowy

Publikacje:

1. B. Tryba, **M. Piszcz**, B. Grzmil, A. Pattek-Janczyk, A. W. Morawski, „*Photodecomposition of dyes on Fe-C-TiO₂ photocatalysts under UV radiation supported by photo-Fenton process*”; Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 111–119;
2. **M. Piszcz**, B. Tryba, B. Grzmil A. W. Morawski, „*Photocatalytic removal of phenol under UV irradiation on WO_x-TiO₂ prepared by sol-gel method*”; Catalysis Letters 128 (2009) 190-196;
3. B. Tryba, **M. Piszcz**, A. W. Morawski, „*Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ composites*”; International Journal of Photoenergy – Volume 2009 (2009), Article ID 297319, 7 pages;
4. B. Tryba, **M. Piszcz**, A. W. Morawski, „*Photocatalytic and self-cleaning properties of Ag-doped TiO₂*”; The Open Materials Science Journal 4 (2010) 5-8;
5. B. Tryba, **M. Piszcz**, A. Pattek-Janczyk, A. W. Morawski, „*Decomposition of Acid Red on rutile type TiO₂ modified with FeC₂O₄*”; Journal of Photocatalysis Science 1 (2010) 11-17,
6. B. Tryba, P. Brożek, **M. Piszcz**, A. W. Morawski, „*New photocatalyst for decomposition of humic acids in photocatalysis and photo Fenton processes*”; Polish Journal of Chemical Technology 13 (2011) 8-14
7. B. Tryba, **M. Piszcz**, A. W. Morawski, „*Photocatalytic degradation of Methylene Blue on WO₃-TiO₂ photocatalysts*”; Journal of Photocatalysis Science; 2 (2011) 87-95
8. B. Tryba, M. Piszcz, T. Tsumura, M. Toyoda, A. W. Morawski, „*Activity of TiO₂ photocatalyst modified with H₂WO₄ for degradation of organic compounds in water*”; Journal of Advanced Oxidation Technologies; 15 (2012) 9-20
9. B. Tryba, M. Piszcz, E. Borowiak-Paleń, B. Grzmil, A. W. Morawski, „*Photocatalytic decomposition of humic acids with using TiO₂ modified by tungsten dioxide*”; Polish Journal of Chemical Technology; 14 (2012) 54-61

Pozostałe publikacje:

10. **M. Piszcz**, „*Fotokatalityczny rozkład związków organicznych pod wpływem TiO₂ modyfikowanego tlenkami wolframu*”; Wydawnictwo Tekst, Bydgoszcz, pod patronatem Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie.

Konferencje naukowe:

1. **M. Piszcz**, B. Tryba, B. Grzmil A. W. Morawski, „*Photocatalytic removal of phenol under UV irradiation on WO_x-TiO₂ prepared by sol-gel method*”; Catalysis for Society, XL Annual Polish Conference on Catalysis; Polska, Kraków 11- 15 maja 2008,
2. **M. Piszcz**, B. Tryba, E. Kusiak, J. Choina, M. Janus, A. W. Morawski, „*Rozkład Pąsu Kwasowego na katalizatorach TiO₂ domieszkowanych WO_x*”; 51. Zjazd PTChem I SITPchem; Polska, Opole 07-11 wrzesień 2008,
3. E. Kusiak, M. Janus, J. Choina, **M. Piszcz**, B. Tryba, J. Choina, A. W. Morawski, „*Wysoka aktywność fotokatalityczna nowego fotokatalizatora modyfikowanego węglem (TiO₂/C)*”; 51. Zjazd PTChem I SITPchem; Polska, Opole 07-11 wrzesień 2008,

4. J. Choina, M. Janus, E. Kusiak, **M. Piszcz**, B. Tryba, A. W. Morawski, „*Usuwanie barwników organicznych z wody przy zastosowaniu modyfikowanego azotem fotokatalizatora (TiO₂/N) pod promieniowaniem UV i widzialnym*”; 51. Zjazd PTChem I SITPchem; Polska, Opole 07-11 wrzesień 2008,
5. **M. Piszcz**, B. Tryba, A. W. Morawski, „*Photocatalytic decomposition of Reactive Black 5 on TiO₂ modified by silver*”; 6 th YoungChem 2008 International Congress of Young Students; Polska, Kraków 15-19 październik 2008,
6. B. Tryba, **M. Piszcz**, A. W. Morawski, „*Photocatalytic activity of WO₃-TiO₂ composites*”; International Conference and Training Workshop on Powering a Greener Future: Nanomaterials and Solar Energy Conversion Solar'09; Egypt, Luxor, 10-14 styczeń 2009,
7. B. Tryba, **M. Piszcz**, P. Brożek, A. W. Morawski, „*Rozkład zanieczyszczeń organicznych w procesie fotokatalizy i foto-Fentona*”; VI Kongres Technologii Chemicznej; Polska, Warszawa, 21-25 czerwiec 2009,
8. B. Tryba, **M. Piszcz**, P. Brożek, A. Pattek-Janczyk, A. W. Morawski, „*Decomposition of organic compounds on TiO₂ modified with ferrous oxalate via photocatalysis and photo-Fenton*”; 6th World Congress on Oxidation Catalysis; Francja, Lille, 5-10 lipiec 2009,
9. **M. Piszcz**, B. Tryba, A. W. Morawski, „*Photodecomposition of dyes on WO₃ - TiO₂ photocatalysts under Vis irradiation*”; Catalysis for a Sustainable World; Hiszpania; Salamanca, 30 sierpień – 4 wrzesień 2009,
10. **M. Piszcz**, B. Tryba, A. W. Morawski, „*Zastosowanie fotokatalizatorów WO₃-TiO₂ do degradacji barwników z wody pod wpływem naświetlania promieniami z zakresu widzialnego*”; XLII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne; Polska; Kraków; 15 –17 marzec 2010 „Nowe procesy katalityczne”,
11. **M. Piszcz**, B. Tryba, A. W. Morawski, „*Photoactivity of WO₃-TiO₂ composites under UV and visible light irradiation*”; 6th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA6); Czech Republic; Prague; 13-16 czerwiec 2010.
12. **M. Piszcz**, B. Tryba, A. W. Morawski, „*Zastosowanie fotokatalizatorów TiO₂ i WO₃-TiO₂ do degradacji Błękitu Metylenowego pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego*”, XLIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne; Polska; Kraków; 16 –18 marzec 2011,
13. **M. Piszcz**, B. Tryba, A. W. Morawski, „*Zastosowanie fotokatalizatorów TiO₂ i WO₃-TiO₂ do usuwania kwasów humusowych z wody*”, I Symposium: "Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu (TiO₂ - Szczecin 2011)"; Polska; Szczecin; 9-10 maj 2011,
14. B. Tryba, **M. Piszcz**, A. W. Morawski, „*Activity of TiO₂-WO₃ photocatalyst for degradation of organic compounds in water*”; Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces; Polska; Gdańsk; 4-8 lipiec 2011

Wniosek patentowy:

„Preparatyka fotokatalizatora wolframowego na nośniku z TiO₂”; nr. ewid. projektu 42 S 09; B. Tryba, **M. Piszcz**, A.W. Morawski

Grant badawczy:

„Preparatyka i badanie aktywności fotokatalitycznej katalizatorów ditlenku tytanu modyfikowanych związkami wolframu” Nr. NN209 200 538

Stypendia, nagrody, wyróżnienia:

1. Stypendium „*Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie*”, Poddziałanie 8.2.2 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013; otrzymane z Wojewódzkiego Urzędu Pracy w roku 2009, edycja I i II
2. Stypendium naukowe Prezydenta Miasta Szczecina uzyskane za prowadzenie badań w preferowanych dyscyplinach naukowych i specjalnościach badań naukowych - rok 2010 i 2011

Bibliografia

- 1 J. Wąsowski, A. Piotrkowska, *Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania*, Ochrona Środowiska, 85 (2002) 27 – 32
- 2 J. Nawrocki, *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody*, Ochrona Środowiska 1999, nr 3, 31–36
- 3 O. Legrini, E. Oliveros, E. Braun, *Photochemical processes for water treatment*, Chemical Reviews, 93 (1993) 671-698
- 4 J. Prousek, *Advance oxidation process for water treatment. Part I: Chemical process. Part II: Photochemical process*, Chem. Listy 90, (1996), pp.229 – 237, 307, 315
- 5 F. Wang, D. W. Smith, M. Gamal El-Din, *Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment- a review*, Journal of Environmental Engineering and Science 2 (2003) 413-427
- 6 B. Grzybowska – Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 1993
- 7 Z. Sarbak, *Kataliza w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004
- 8 J.M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today 53 (1999) 115–129
- 9 J.M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*, Topics in Catalysis 34 (2005) 49-65
- 10 M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahneman, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews 95 (1995) 69-96
- 11 A. Fujishima, X. Zang, D. A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports 63 (2008) 515-582.
- 12 G. Tian, H. Fu, L. Jing, C. Tian, *Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area*, Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 1122–1130
- 13 E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, M. Grätzel, *Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO₂ of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species*, New Journal of Chemistry 15 (1991) 351
- 14 M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Banos, J. Gimenez, S. Espulgas: „*Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*”, Applied Catalysis B: Environmental 47 (2004) 219–256
- 15 R.W. Matthews, *An adsorption water purifier with in situ photocatalytic regeneration*, Journal of Catalysis 113 (1988) 549.
- 16 A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chemical Reviews 95 (1995) 735.
- 17 S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, M. A. Hashib, *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*, Journal of Environmental Management 92 (2011) 311-330
- 18 V. K. Gupta, R. Jain, A. Nayak, S. Agarwal, M. Shrivastava, *Removal of the hazardous dye - Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface*, Materials Science and Engineering C 31 (2011) 1062–1067
- 19 B. Zielińska, J. Grzechulska, A. W. Morawski, *Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 157 (2003) 65–70

-
- 20 S. A. Ibrahim, N. S. Ridhuan, S. Sreekantan, *Degradation of Methyl Orange using TiO₂ as Photocatalyst*, Enabling Science and Nanotechnology 1341 (2011) 123-127
- 21 G. Tian, H. Fu, L. Jing, C. Tian, *Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area*, Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 1122-1130
- 22 H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, Jean-Marie Herrmann, *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) In water by UV-irradiated titania*, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 75-90
- 23 K. C. Nasr, L. Vinodgopal, S. Fisher, A.K. Hotchandani, P.V. Chattopadhyay, Kamat, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8436
- 24 F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, Appl. Catal. B: Environ. 15 (1998) 147
- 25 G.A. Epling, C. Lin, *Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light* Chemosphere 46 (2002) 561
- 26 J. Zhao, C. Chen, W. Ma, *Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation*, Topics in Catalysis 35 (2005) 269
- 27 G.A. Epling, C. Lin, *Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system*, Chemosphere 46 (2002) 937
- 28 A.R. Khataee, M.B. Kasiri, *Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 328 (2010) 8-26
- 29 C. G. Silva, W. Wang, J. L. Faria, *Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 314-324
- 30 K. Bubacz, J. Choina, D. Dolat, A.W. Morawski, *Methylene Blue and phenol photocatalytic degradation on nanoparticles of anatase TiO₂*, Polish Journal of Environmental Studies 19 (2010) 685
- 31 Q. Zhang, L. Gao, *Preparation of nanocrystalline TiO₂ powders for photocatalytic oxidation of phenol*, Research on Chemical Intermediates 35 (2009) 281
- 32 S. Liu, N. Jaffrezic, C. Guillard, *Size effects in liquid-phase photo-oxidation of phenol using nanometer-sized TiO₂ catalysts*, Applied Surface Science 255 (2008) 2704-2709
- 33 A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase*, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 97-113
- 34 A. Sobczykński, Ł. Duczmal, W. Zmudziński, *Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213 (2004) 225-230
- 35 R.A. Alvarez-Puebla, C. Valenzuela-Calahorra, J.J. Garrido, *Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation: a molecular modeling approach*, Science of the Total Environment 358 (2006) 243-254
- 36 Y. Cho, W. Choi, *Visible light-induced reactions of humic acids on TiO₂*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 129-135
- 37 S. Liu, M. Lim, R. Fabris, C. Chow, K. Chiang, M. Drikas, R. Amal, *Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process – Fractionation and molecular weight characterisation studies*, Chemosphere 72 (2008) 263-271.
- 38 C.A. Murray, S.A. Parsons, *Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes*, Chemosphere 54 (2004) 1017-1023

- 39 C.S. Uyguner, M.Bekbolet, *Photocatalytic degradation of natural organic matter: Kinetic considerations and light intensity dependence*, International Journal of Photoenergy 6 (2004) 73-80
- 40 L. M. Pan, M. Ji, B. Lu, X. Wang, L. Zhao, *Degradation of humic acid by TiO₂ nonutubes/UV/O₃*, International Conference of Environmental Science and Information Application Technology 2009, vol. II Proceedings p. 654-657
- 41 S. Liu, M. Lim, R. Fabris, C. Chow, K. Chiang, M. Drikas, R. Amal, *Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process – Fractionation and molecular weight characterisation studies*, Chemosphere 72 (2008) 263–271
- 42 Y. Cho, W. Choi, *Visible light-induced reactions of humic acids on TiO₂*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 129–135
- 43 M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature 141 (2001) 338-344
- 44 S. Hong S. Chan, T. Yeong Wu, J. Ching Juan, Ch. Yang The, *Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 86 (2011) 1130–1158
- 45 C.-H. Wu, *Comparison of azo dye degradation efficiency using UV/single semiconductor and UV/coupled semiconductor systems*, Chemosphere 57 (2004) 601–608
- 46 H. R. Pouretedal, A. Kadkhodaie, *Synthetic CeO₂ nanoparticle catalysis of Methylene Blue photodegradation: Kinetics and mechanism*, Chinese Journal of Catalysis 31 (2010) 1328-1334
- 47 J. Tolia, Z. V. P. Murthy, M. Chakraborty, *Application of mechanochemically synthesised ZnS nanoaprticles in photo-catalytic oxidation of phenol*, Reserch Journal of Chemistry and Environment 15 (2011) 223-228
- 48 H. Wang, J. Xie, M. Duan, *ZnO Crystals of special morphologies: Preparation by hydrothermal method and photocatalytic properties*, Chinese Journal of Inorganic Chemistry 27 (2011) 321-326
- 49 A. Dodd, A. McKinley, M. Saunders, T. Tsuzuki, *Mechanochemical synthesis of nanocrystalline SnO₂–ZnO photocatalysts*, Nanotechnology 17 (2006) 692–698
- 50 O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33–177
- 51 M. Calatayud, A. Markovits, C. Minot, *Restoring the band gap of metal oxide surfaces by redox adsorption*, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 709 (2004) 87-96
- 52 G. Shipra Mital, Tripathi Manoj, *A review of TiO₂ nanoparticles*, Chinese Science Bulletin 56 (2011) 1639-1657
- 53 T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell, *Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: I. Intrinsic electronic equilibrium*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1043-1056
- 54 N. Serpone, *Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?*, Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 24287-24293
- 55 S. Banerjee, J. Gopal, P. Muraleedharan, A. K. Tyagi, B. Rai, *Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy*, Current Science 90 (2006) 1378-1383
- 56 A. Dorian. A. H. Hanaor, Charles C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, Journal of Materials Science 46 (2011) 855–874
- 57 T. Alapi, P. Sipos, I. Ilisz, G. Wittmann, Z. Ambrus, I. Kiricsi, K. Mogyorósi, A. Dombi, *Synthesis and characterization of titania photocatalysts: The influence of pretreatment on the activity*, Applied Catalysis A: General 303 (2006) 1–8

- 58 M.A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, M. Shokri, *Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles*, Desalination 278 (2011) 10–17
- 59 C. Su, B.-Y. Hong, C.-M. Tseng, *Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*, Catalysis Today 96 (2004) 119–126
- 60 F. Amano, T. Yasumoto, O. Omar Prieto Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, Yoshihiro Terada, Bunsho Ohtani, *Highly active titania photocatalyst particles of controlled crystal phase, size, and polyhedral shapes*, Topics in Catalysis 53 (2010) 455–461
- 61 She Li Guang, Li. LiPing, J. Zheng, *Understanding the defect chemistry of oxide nanoparticles for creating new functionalities: A critical review*, Science China Chemistry 54 (2011) 876–886
- 62 <http://www.tytanpol.com/> - z dnia 05.10.2011
- 63 A. Przepiera, J. Sosnowski, *Możliwości udoskonalenia siarczanowej technologii produkcji ditlenku tytanu*, Przemysł Chemiczny 77/9 (1998), 328–334
- 64 D. Wang, L. Xiao, Q. Luo, X. Li, Jing An, Y. Duan, *Highly efficient visible light TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300°C*, Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 150–159
- 65 J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, L. Zhang, *Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation*, Chemical Communications 19 (2001) 1942
- 66 J. Wang, J. Yu, Z. Liu, Z. He, R. Cai, *A simple new way to prepare anatase TiO₂ hydrosol with high photocatalytic activity*, Semiconductor Science and Technology 20 (2005) 36–39
- 67 D. M. Blake, *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*, National Renewable Energy Laboratory, 2001
- 68 J. M. Herrmann, M. Lacroix, *Environmental photocatalysis in action for green chemistry*, Kinetics and Catalysis 51 (2010) 793–800
- 69 J. Jeni, S. Kanmani, *Solar nanophotocatalytic decolorisation of reactive dyes using titanium dioxide*, Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering 8 (2011) 15–24
- 70 P. Wongkalasin, S. Chavadej, T. Sreethawong, *Photocatalytic degradation of mixed azo dyes in aqueous wastewater using mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystal synthesized by a modified sol-gel process*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 384 (2011) 519–528
- 71 Z. Yigit, H. Inan, *A study of the photocatalytic oxidation of humic acid on anatase and mixed-phase anatase-rutile TiO₂ nanoparticles*, Water, Air, & Soil Pollution: Focus 9 (2009) 237–243
- 72 A. I. Gomes, J. C. Santos, V. J.P. Vilar, Rui A.R. Boaventura, *Inactivation of Bacteria E. coli and photodegradation of humic acids using natural sunlight*, Applied Catalysis B: Environmental 88 (2009) 283–291
- 73 J. Dziedzic, D. Wodka, P. Nowak, P. Warszyński, C. Simon, I. Kumakiri, *Photocatalytic degradation of the humic species as a method of their removal from water – comparison of UV and artificial sunlight irradiation efficiency*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 45 (2010) 15–28
- 74 R. G. Nair, S. Paul, S.K. Samdarshi, *High UV/visible light activity of mixed phase titania: A generic mechanism*, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1901–1907
- 75 N. Balázs, D. F. Srankó, A. Dombi, P. Sipos, K. Mogyorósi, *The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. Part 2: The key synthesis parameters influencing the particle shape and activity*, Applied Catalysis B: Environmental 96 (2010) 569–576
- 76 A. Assadi, A. Eslami, *Comparison of phenol photodegradation by UV/H₂O₂ and photo-Fenton processes*, Environmental Engineering and Management Journal 9 (2010) 807

- 77 M. Faisal, M. Abu Tariq, and M. Muneer, *Semiconductor mediated photo catalyzed degradation of two selected pesticide derivatives, 4-cyanophenol and 4-aminophenol in aqueous suspension*, Science of Advanced Materials 3 (2011) 66–72
- 78 R. Rajeswari, S. Kanmani, *Comparative study on photocatalytic oxidation and photolytic zonation for the degradation of pesticide wastewaters*, Desalination and Water Treatment 19 (2010) 301–306
- 79 Dai K, Peng T, Chen H, et al. Photocatalytic degradation and mineralization of commercial methamidophos in aqueous titania suspension. Environmental Science and Technology 43 (2009) 1540–1545
- 80 A. Markowska-Szczupak, K. Ulfig, A.W. Morawski, *The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview*, Catalysis Today 169 (2011) 249–257
- 81 I. B. Ditta, A. Steele, C. Liptrot, J Tobin, H Tyler, H. M. Yates, D. W. Sheel, H. A. Foster, *Photocatalytic antimicrobial activity of thin surface films of TiO₂, CuO and TiO₂/CuO dual layers on Escherichia coli and bacteriophage T4*, Applied Microbiology and Biotechnology 79 (2008) 127–133
- 82 A. Markowska-Szczupak, K. Ulfig, B. Grzmil, A.W. Morawski, *A preliminary study on antifungal effect of TiO₂-based paints in natural indoor light*, Polish Journal of Chemical Technology 12 (2010) 53 – 57
- 83 T. T. Lim, P. S. Yap, M. Srinivasan, A. G. Fane, *TiO₂/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 41 (2011) 1173–1230
- 84 M. Khatamian, S. Hashemian, S.S abaei, *Preparation and photo-catalytic activity of nano-TiO₂-ZSM-5 composite*, Materials Science in Semiconductor Processing 13 (2010) 156–161
- 85 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*, Chemical Engineering Journal 163 (2010) 219–229
- 86 S. Mozia, A. Heciak, A. W. Morawski, *The influence of physico-chemical properties of TiO₂ on photocatalytic generation of C1–C3 hydrocarbons and hydrogen from aqueous solution of acetic acid*, Applied Catalysis B: Environmental 104 (2011) 21–29
- 87 S. Asal, M. Saif, H. Hafez, S. Mozia, A. Heciak, D. Moszyński, M.S.A. Abdel-Mottaleb, *Photocatalytic generation of useful hydrocarbons and hydrogen from acetic acid in the presence of lanthanide modified TiO₂*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2 0 1 1) 6 5 2 9 - 6 5 3 7
- 88 O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, *High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels*, Nano Letters 9 (2009) 731–737
- 89 S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, *Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons*, ACS NANO 4 (2010) 1259–1278
- 90 A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photo lysis of water as a semiconductor electrode*, Nature 238 (1972) 37–38
- 91 B. Seger, P. V. Kamat, *Fuel cell geared in reverse: Photocatalytic hydrogen production using a TiO₂/nafion/Pt membrane assembly with no applied bias*. Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 18946–18952
- 92 H. Yoshida, K. Hirao, J. Nishimoto, K. Shimura, S. Kato, H. Itoh, T. Hattori, *Hydrogen production from methane and water on platinum loaded titanium oxide photocatalysts*. Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 5542–5551
- 93 W. Yan, C.L. Zheng, Y.L. Liu, L.J. Guo, *A novel dual-bed photocatalytic water splitting system for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 7405 – 7409

-
- 94 I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, *Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 161 (2000) 205–212
- 95 S. Yang, W. Tang, Y. Ishikawa, Q. Feng, *Synthesis of titanium dioxide with oxygen vacancy and its visible-light sensitive photocatalytic activity*, Materials Research Bulletin 46 (2011) 531–537
- 96 K. Komaguchi, T. Maruoka, H. Nakano, I. Imae, Y. Ooyama, Y. Harima, *Electron-transfer reaction of oxygen species on TiO₂ nanoparticles induced by sub-band-gap illumination*, Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 1240–1245
- 97 H. Yu, H. Irie, K. Hashimoto, *Conduction band energy level control of titanium dioxide: Toward an efficient visible-light-sensitive photocatalyst*, Journal of the American Chemical Society 132 (2010) 6898–6899
- 98 G. Qin, Z. Sun, Q. Wu, L. Lin, M. Liang, S. Xue, *Dye-sensitized TiO₂ film with bifunctionalized zones for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol*, Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 599–604
- 99 R. Vinu, Sneha Poliseti, Giridhar Madras, *Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds*, Chemical Engineering Journal 165 (2010) 784–797
- 100 K. S. Yao, T. C. Cheng, S. J. Li, L.Y. Yang, K.C. Tzeng, C.Y. Chang, Y. Ko, *Comparison of photocatalytic activities of various dye-modified TiO₂ thin films under visible light*, Surface and Coatings Technology. 203 (2008) 922–924.
- 101 H. Zhang, G. Chen, D. W. Bahnemann, *Photoelectrocatalytic materials for environmental applications*, Journal of Materials Chemistry 19 (2009) 5089–5121
- 102 A.A. Ismail, D. W. Bahnemann, *Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms*, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 11686–11707
- 103 A. Fujishima, X. Zhang, *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*, Comptes Rendus Chimie 9 (2006) 750
- 104 S. Tieng, A. Kanaev, K. Chhor, *New homogeneously doped Fe(III)–TiO₂ photocatalyst for gaseous pollutant degradation*, Applied Catalysis A: General 399 (2011) 191–197
- 105 D. V. Wellia, Q. Chi Xu, M. A. Sk, K. H. Lim, T. M. Lib, T. T. Yang Tan, *Experimental and theoretical studies of Fe-doped TiO₂ films prepared by peroxo sol–gel method*, Applied Catalysis A: General 401 (2011) 98–105
- 106 Y. Liu, J.H. Wei, R. Xiong, C.X. Pan, J. Shi, *Enhanced visible light photocatalytic properties of Fe-doped TiO₂ nanorod clusters and monodispersed nanoparticles*, Applied Surface Science 257 (2011) 8121–8126
- 107 M. Lezner, E. Grabowska, A. Zaleska, *Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalyst*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 1 (2012) 193–200
- 108 C. Li, D. Zhang, Z. Jiang, Z. Yao, F. Jia, *Mo-doped titania films: preparation, characterization and application for splitting water*, New Journal of Chemistry 35 (2011) 423–429
- 109 L. Xingping, J. Rongying, L. Song, *Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of TiO₂/Mo–TiO₂*, Chinese Journal of Catalysis 31 (2010) 1381–1387
- 110 L. G. Devi, B. N. Murthy, *Characterization of Mo Doped TiO₂ and its Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible Light*, Catalysis Letters 125 (2008) 320–330
- 111 H. Li, G. Zhao, Z. Chen, G. Han, B. Song, *Low temperature synthesis of visible light-driven vanadium doped titania photocatalyst*, Journal of Colloid and Interface Science 344 (2010) 247–250

- 112 M. R. Bayati, F. Golestani-Fard, A. Z. Moshfegh, Photo-degradation of Methelyne Blue over V_2O_5 - TiO_2 , *Catalysis Letters* 134 (2010) 162–168
- 113 K. B. Jaimy, S. Ghosh, S. Sankar, K.G.K. Warriar, *An aqueous sol-gel synthesis of chromium(III) doped mesoporous titanium dioxide for visible light photocatalysis* *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 914–921
- 114 G. K. Larsen, R. Fitzmorris, J. Z. Zhang, Y. Zhao, *Structural, optical, and photocatalytic properties of $Cr:TiO_2$ nanorod array fabricated by oblique angle codeposition*, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 16892-16903
- 115 M. Chen, W. Oh, *Fabrication of $Cr/CNT/TiO_2$ composites and their photocatalytic activity under visible light*, *Fresenius Environmental Bulletin* 19 (2010) 2938-2946
- 116 V. Gombac, L. Sordelli, T. Montini, J. J. Delgado, A. Adamski, G. Adami, M. Cargnello, S. Bernal, P. Fornasiero, *CuO_x - TiO_2 photocatalysts for H_2 production from ethanol and glycerol solutions*, *Journal of Physical Chemistry A* 114 (2010) 3916–3925
- 117 Y. L. Wang, N. Wang, Z. Zhan, M. H. Woo, C. Y. Wu, P. Biswas, *Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on mesoporous silica supported Cu/TiO_2 catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 386–392
- 118 S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, D. D. Sun, *Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO_2 photocatalyst for hydrogen generation from water*, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5254- 5261
- 119 H. Bahrujia, M. Bowkera, P. R. Davies, F. Pedrono, *New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO_2* , *Applied Catalysis B* 107 (2011) 205-209
- 120 Y. Sohn, *Interfacial electronic structure and ion beam induced effect of anatase TiO_2 surface modified by Pd nanoparticles*, *Applied Surface Science* 257 (2010) 1692-1697
- 121 D. Zhang, *Chemical synthesis of Ni/TiO_2 nanophotocatalyst for UV/visible light assisted degradation of organic dye in aqueous solution*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 58 (2011) 312-318
- 122 G.G. Nakhate, V.S. Nikam, K.G. Kanade, S. Arbuj, B.B. Kale, J.O. Baeg, *Hydrothermally derived nanosized Ni-doped TiO_2 : A visible light driven photocatalyst for methylene blue degradation*, *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 976–981
- 123 H. Li, D. Wang, H. Fan, T. Jiang, X. Li, *Synthesis of ordered multivalent $Mn-TiO_2$ nanospheres with tunable size: A high performance visible-light photocatalyst*, *Nano Research* 4 (2011) 460-469
- 124 J. P. Xu, S. B. Shi, L. Li, J. F. Wang, L. Y. Lv, F. M. Zhang, Y. W. Du, *Effect of manganese ions concentration on the anatase – rutile phase transformation of TiO_2 films*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 511–515
- 125 C. Das, P. Roy, M. Yang, H. Jha, P. Schmuki, *Nb doped TiO_2 nanotubes for enhanced photoelectrochemical water-splitting*, *Nanoscale* 3 (2011) 3094-3096
- 126 M. Yang, D. Kim, H. Jha, K. Lee, J. Paul, P. Schmuki, *Nb doping of TiO_2 nanotubes for an enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells*, *Chemical Communications* 47 (2011) 2032–2034
- 127 S. Tada, R. Kikuchi, K. Urasaki, S. Satokawa, *Effect of reduction pretreatment and support materials on selective CO methanation over supported Ru catalysts*, *Applied Catalysis A: General* 404 (2011) 149– 154
- 128 M. A. Khan, D. H. Han, O. B. Yang, *Enhanced photoresponse towards visible light in Ru doped titania nanotube*. *Applied Surface Science* 255 (2009) 3687–3690
- 129 C. Wang, Y. Ao, P. Wang, J. Hou, J. Qian, S. Zhang, *Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium* *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 517–521

- 130 C. Wang, Y. Ao, P. Wang, J. Hou, J. Qian, *Photocatalytic performance of Gd ion modified titania porous hollow spheres under visible light*, Materials Letters 64 (2010) 1003–1006
- 131 Z. Bian, J. Zhu, S. Wang, Y. Cao, X. Qian, H. Li, *Self-assembly of active Bi₂O₃/TiO₂ visible photocatalyst with ordered mesoporous structure and highly crystallized anatase*, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 6258–6262
- 132 J. Zhu, J. Ren, Y. Huo, Z. Bian, Hexing Li, *Nanocrystalline Fe/TiO₂ visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route*, The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 18965–18969
- 133 S. Ghasemi, S. Rahimnejad, S. Rahman Setayesh, S. Rohani, M.R. Gholami, *Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared in an ionic liquid*, Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 1573–1578
- 134 V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *Catalysis with TiO₂/Gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration*, Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 4943–4950
- 135 X. Wang, R. A. Caruso, *Enhancing photocatalytic activity of titania materials by using porous structures and the addition of gold nanoparticles*, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 20–28
- 136 B. Cojocaru, Ș. Neațu, E. Sacaliuc-Pârvulescu, F. Lévy, V. I. Pârvulescu, H. Garcia, *Influence of gold particle size on the photocatalytic activity for acetone oxidation of Au/TiO₂ catalysts prepared by dc-magnetron sputtering*, Applied Catalysis B: Environmental 107 (2011) 140–149
- 137 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*, Applied Catalysis B: Environmental 101 (2011) 504–514
- 138 A. A. Ashkarran, S. M. Aghigh, M. Kaviani-pour, N. J. Farahani, *Visible light photo- and bioactivity of Ag/TiO₂ nanocomposite with various silver contents*, Current Applied Physics 11 (2011) 1048–1055
- 139 B. Tryba, M. Piszcz, J. Sremscek, A. W. Morawski, *„Photocatalytic and self-cleaning properties of Ag-doped TiO₂”*; The Open Materials Science Journal 4 (2010) 5–8
- 140 T. T. Tsai, W. P. Sung, W. Song, *Identification of indoor airborne microorganisms and their disinfection with combined nano-Ag/TiO₂ photocatalyst and ultraviolet light*, Environmental Engineering Science 28 (2011) 635–642
- 141 A. Zielińska, E. Kowalska, J. W. Sobczak, I. Łacka, M. Gazda, B. Ohtani, J. Hupka, A. Zaleska, *Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties bio- and photoactivity*, Separation and Purification Technology 72 (2010) 309–318
- 142 G. L. Chiarello, M. H. Aguirre, E. Selli, *Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂*, Journal of Catalysis 273 (2010) 182–190
- 143 B. Abida, L. Chirchi, S. Baranton, T. W. Napporn, H. Kochkar, J. M. Léger, A. Ghorbel, *Preparation and characterization of Pt/TiO₂ nanotubes catalyst for methanol electro-oxidation*, Applied Catalysis B: Environmental 106 (2011) Applied Catalysis B: Environmental
- 144 V. M. Daskalaki, P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *Production of peroxide species in Pt/TiO₂ suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming*, Chemical Engineering Journal 170 (2011) 433–439
- 145 A. V. Rupa, D. Divakar, T. Sivakumar, *Titania and noble metals deposited titania catalysts in the photodegradation of tartrazine*, Catalysis Letters 132 (2009) 259–267
- 146 E. Grabowska, H. Remita, A. Zaleska, *Photocatalytic activity of TiO₂ loaded with metal clusters*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 45 (2010) 29–38
- 147 P. Wang, P. S. Yap, T. T. Lim, *C–N–S tridoped TiO₂ for photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation*, Applied Catalysis A: General 399 (2011) 252–261

- 148 H. Gao, Y. Liu, C. Ding, D. Dai, G. Liu, *Synthesis, characterization, and theoretical study of N, S-codoped nano-TiO₂ with photocatalytic activities*, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials 18 (2011) 606-614
- 149 C. Han, M. Pelaez, V. Likodimos, A. G. Kontos, P. Falaras, K. O'Shea, D. D. Dionysiou, *Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ films for water treatment*, Applied Catalysis B: Environmental 107 (2011) 77–87
- 150 M. S. Kim, G. Liu, W. K. Nam, B. W. Kim, *Preparation of porous carbon-doped TiO₂ film by sol-gel method and its application for the removal of gaseous toluene in the optical fiber reactor*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 17 (2011) 223–228
- 151 J. Yu, G. Dai, Q. Xiang, M. Jaroniec, *Fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activity of carbon self-doped TiO₂ sheets with exposed (001) facets*, Journal of Materials Chemistry 50 (2011) 15-21
- 152 H. Li, D. Wang, H. Fan, P. Wang, T. Jiang, T. Xie, *Synthesis of highly efficient C-doped TiO₂ photocatalyst and its photo-generated charge-transfer properties*, Journal of Colloid and Interface Science 354 (2011) 175–180
- 153 H. Nishikiori, Y. Fukasawa, Y. Yokosuka, T. Fujii, *Nitrogen doping into titanium dioxide by the sol-gel method using nitric acid* Research on Chemical Intermediates 37 (2011) 869–881
- 154 P. Wang, T. Zhou, R. Wang, T. T. Lim, *Carbon-sensitized and nitrogen-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of sulfanilamide under visible-light irradiation*, Water Research 45 (2011) 5015 – 5026
- 155 H. Tian, L. Hu, C. Zhang, S. Chen, J. Sheng, L. Mo, W. Liu, S. Dai, *Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a highly crystallized mesoporous TiO₂ electrode modified by boron doping*, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 863-868
- 156 J. Ding, Y. Yuan, J. Xu, J. Deng, J. Guo, *TiO₂ Nanopowder Co-Doped with Iodine and Boron to Enhance Visible-Light Photocatalytic Activity*, Journal of Biomedical Nanotechnology 5 (2009) 1–7,
- 157 A. Zaleska, E. Grabowska, J. W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, *Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix*, Applied Catalysis B: Environmental 89 (2009) 469-475
- 158 A. Zaleska, J.W. Sobczak, E. Grabowska, J. Hupka, *Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light*, Applied Catalysis B: Environmental 78 (2008) 92-100
- 159 H. F. Yu, C. W. Wang, *Photocatalysis and characterization of the gel-derived TiO₂ and P-TiO₂ transparent thin films*, Thin Solid Films 519 (2011) 6453–6458
- 160 Y. Peng, J. He, Q. Liu, Z. Sun, W. Yan, Z. Pan, Y. Wu, S. Liang, W. Cheng, S. Wei, *Impurity concentration dependence of optical absorption for phosphorus-doped Anatase TiO₂*, Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 8184-8188
- 161 X. Hong, Z. Luo, J. D. Batteas, *Enhanced visible-light absorption and dopant distribution of iodine-TiO₂ nanoparticles synthesized by a new facile two-step hydrothermal method*, Journal of Solid State Chemistry 184 (2011) 2244–2249
- 162 Z. He, L. Zhan, F. Hong, S. Song, Z. Lin, J. Chen, M. Jin, *A visible light-responsive iodine-doped titanium dioxide nanosphere*, Journal of Environmental Sciences 23 (2011) 166–170
- 163 M. J., B. T., E. K., T. T., M. Toyoda, M. Inagaki, A.W. Morawski, *TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity under visible light*, Catalysis Letters 128 (2009) 36-39
- 164 M. Janus, J. Choina, A.W. Morawski, *Azo dyes decomposition on new nitrogen-modified anatase TiO₂ with high adsorptivity*, Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 1-5

-
- 165 J. He, Q. Luo, Q.Z. Cai, X.W. Li, D.Q. Zhang, *Microstructure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ composite films by plasma electrolytic oxidation*, Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 242–248
- 166 W. Smith, Y. P. Zhao, *Superior photocatalytic performance by vertically aligned core-shell TiO₂/WO₃ nanorod arrays*, Catalysis Communications 10 (2009) 1117–1121
- 167 W. Zeng, T. Liu, Z. Wang, *Sensitivity improvement of TiO₂-doped SnO₂ to volatile organic compounds*, Physica E 43 (2010) 633–638
- 168 E.M. El-Maghraby, *Effect of Sn ratio on the photocatalytic degradation of methylene blue and soot on TiO₂-SnO₂ nanostructured thin films*, Physica B 405 (2010) 2385–2389
- 169 S. Janitabar-Darzi, A. R. Mahjoub, *Investigation of phase transformations and photocatalytic properties of sol-gel prepared nanostructured ZnO/TiO₂ composites*, Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 805–808
- 170 C. Karunakaran, G. Abiramasundari, P. Gomathisankar, G. Manikandan, V. Anandi, *Preparation and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic disinfection of bacteria and detoxification of cyanide under visible light*, Materials Research Bulletin 46 (2011) 1586–1592
- 171 J.Y. Kim, C.S. Kim, H.K. Chang, T.O. Kim, *Effects of ZrO₂ addition on phase stability and photocatalytic activity of ZrO₂/TiO₂ nanoparticles*, Advanced Powder Technology 21 (2010) 141–144.
- 172 D. Zhang, F. Zeng, *Structural, photochemical and photocatalytic properties of zirconium oxide doped TiO₂ nanocrystallites*, Applied Surface Science 257 (2010) 867–871
- 173 T. Cao, Y. Li, C. Wang, Liming Wei, Changlu Shao, Yichun Liu, *Fabrication, structure, and enhanced photocatalytic properties of hierarchical CeO₂ nanostructures/TiO₂ nanofibers heterostructures*, Materials Research Bulletin 45 (2010) 1406–1412
- 174 B. Jiang, S. Zhang, X. Guo, B. Jin, Yupeng Tian, *Preparation and photocatalytic activity of CeO₂/TiO₂ interface composite film*, Applied Surface Science 255 (2009) 5975–5978
- 175 Q. Jin, T. Ikeda, M. Fujishima, H. Tada, *Nickel(II) oxide surface-modified titanium(IV) dioxide as a visible-light-active photocatalyst*, Chemical Communications 47 (2011) 8814–8816
- 176 C.J. Chen, C. H. Liao, K. C. Hsu, Y. T. Wu, J. C.S. Wu, *P-N junction mechanism on improved NiO/TiO₂ photocatalyst*, Catalysis Communications 12 (2011) 1307–1310
- 177 L. C. Chen, F. R. Tsai, S. H. Fang, Y. C. Ho, *Properties of sol-gel SnO₂/TiO₂ electrodes and their photoelectrocatalytic activities under UV and visible light illumination*, Electrochimica Acta 54 (2009) 1304–1311
- 178 A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Tom II, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2009, wydanie piąte zmienione i poprawione
- 179 M.J.G. Fait, H. J. Lunk, M. Feist, M. Schneider, J.N. Dann, T.A. Frisk, *Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate under non-reducing conditions Characterization by thermal analysis, X-ray diffraction and spectroscopic methods*, Thermochemica Acta 469 (2008) 12–22
- 180 H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, *“Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications*, Advanced Functional Materials 21 (2011) 2175
- 181 A.M. Gondal, M.N. Sayeed, A. Alarfaj, *Activity comparison of Fe₂O₃, NiO, WO₃, TiO₂ semiconductor catalysts in phenol degradation by laser enhanced photo-catalytic process*, Chemical Physics Letters 445 (2007) 325–330
- 182 M. Qamar, M.A. Gondal, K. Hayat, Z.H. Yamani, K. Al-Hooshani, *“Laser-induced removal of a dye C.I. Acid Red 87 using n-type WO₃ semiconductor catalyst”*, Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 584–589

- 183 M.A. Gondal, M.A. Dastageer, A. Khalil, *Synthesis of nano-WO₃ and its catalytic activity for enhanced antimicrobial process for water purification using laser induced photo-catalysis*, Catalysis Communications 11 (2009) 214–219
- 184 K. Sayama, H. Hayashi, T. Arai, M. Yanagida, T. Gunji, H. Sugihara, *Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxytungstic acid for the degradation of various organic compounds*, Applied Catalysis B: Environmental 94 (2010) 150–157
- 185 S.B. Sadale, K. Noda, K. Kobayashi, K. Matsushige, *Intricate photocatalytic decomposition behavior of gaseous methanol with nanocrystalline tungsten trioxide films in high vacuum*, Applied Surface Science 257 (2011) 10300–10305
- 186 F. Yang, Y. Takahashi, N. Sakai, T. Tatsuma, *Photocatalytic remote oxidation induced by visible light*, Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 18270–18274
- 187 D. Sánchez Martínez, A. Martínez-de la Cruz, E. López Cuéllar, *Photocatalytic properties of WO₃ nanoparticles obtained by precipitation in presence of urea as complexing agent*, Applied Catalysis A: General 398 (2011) 179–186
- 188 A. K. Leghari Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, *Comperative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst*, Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 781–791
- 189 J. He, Q.Z. Cai, D. Zhu, Q. Luo, D.Q. Zhang, X.W. Li, X. Zhao, W. Sun, *In-situ preparation of WO₃/TiO₂ composite film with increased photo quantum efficiency on titanium substrate*, Current Applied Physics 11 (2011) 98–100
- 190 M.R. Bayati, A.Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard, R. Molaei, *(WO₃)_x–(TiO₂)_{1–x} nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism*, Materials Chemistry and Physics 124 (2010) 203–207
- 191 X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, W.K. Ge, *Photocatalytic activity of WO_x–TiO₂ under visible light irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 141 (2001) 209–217
- 192 Q. Zhang, X.J. Li, F.B. LI, J. Chang, *Investigation on visible-light activity of WO_x/TiO₂ photocatalyst*, Chinese Journal of Chemical Physics 20 (2004) 507
- 193 M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, R. Molaei, *A photocatalytic approach in micro arc oxidation of WO₃–TiO₂ nano porous semiconductors under pulse current*, Materials Chemistry and Physics 128 (2011) 427–432
- 194 M. W. Xiao, L. S. Wang, X. J. Huang, Y. D. Wu, Zhi Dang, *Synthesis and characterization of WO₃/titanate nanotubes nanocomposite with enhanced photocatalytic properties*, Journal of Alloys and Compounds 470 (2009) 486–49
- 195 H. Song, H. Jiang, X. Liu, G. Meng, *Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 421–428
- 196 C. F. Lin, C. H. Wu, Z. N. Onn, *Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems*, Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 1033–1039
- 197 H. Yang, R. Shi, K. Zhang, Yuehua Hu, Aidong Tang, Xianwei Li, *Synthesis of WO₃/TiO₂ nanocomposites via sol–gel method*, Journal of Alloys and Compounds 398 (2005) 200–202
- 198 D. Ke, H. Liu, T. Peng, X. Liu, K. Dai, *Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles*, Materials Letters 62 (2008) 447–450
- 199 A. K. L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. ng Zhang, *One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity*, Applied Catalysis B: Environmental 91 (2009) 397–405

- 200 V. Iliev, D. Tomova, S. Rakovsky, A. Eliyas, G. Li Puma, *Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO_3/TiO_2 photocatalysts under UV and visible light irradiation*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 327 (2010) 51–57
- 201 S. Y. Chai, Y. J. Kim, W. I. Lee, *Photocatalytic WO_3/TiO_2 nanoparticles working under visible light*, Journal of Electroceramics 17 (2006) 909–912
- 202 F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayral; *Mesoporous TiO_2 -based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation*, Thin Solid Films 495 (2006) 272
- 203 C. Shifu, C. Lei, G. Shen, C. Gengyu, *The preparation of coupled WO_3/TiO_2 photocatalyst by ball milling*, Powder Technology 160 (2005) 198 – 202
- 204 J. He, Q. Luo, Q.Z. Cai, X.W. Li, D.Q. Zhang, *Microstructure and photocatalytic properties of WO_3/TiO_2 composite films by plasma electrolytic oxidation*, Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 242– 248
- 205 O.Lorret, D. Francova, G. Waldner, N. Stelzer, *W-doped titania nanoparticles for UV and visible-light photocatalytic reactions*, Applied Catalysis B: Environmental 91 (2009) 39–46
- 206 K Lv, J Li, X. Qing, W. Li, Qiyuan Chen, *Synthesis and photo-degradation application of WO_3/TiO_2 hollow spheres*, Journal of Hazardous Materials 189 (2011) 329–335
- 207 Ping Cheng, ChangSheng Deng, DaNian Liu, XiaMing Dai, *Titania surface modification and photovoltaic characteristics with tungsten oxide*, Applied Surface Science 254 (2008) 3391–3396
- 208 X. Li Yang, W. L. Dai, C. Guo, H. Chen, Y. Cao, H. Li, H. He, K Fan, *Synthesis of novel core-shell structured WO_3/TiO_2 spheroids and its application in the catalytic oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H_2O_2* , Journal of Catalysis 234 (2005) 438–450
- 209 Saepurahman, M.A. Abdullah, F.K. Chong, *Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation*, Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 451–458
- 210 H. Tian, Junfeng M, Kang Li, Jinjun Li, *Photocatalytic degradation of methyl orange with W-doped TiO_2 synthesized by a hydrothermal method*, Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 47–51
- 211 D. Su, J. Wang, Y.Tang, Cheng Liu, Lifei Liu, Xijiang Han, *Constructing WO_3/TiO_2 composite structure towards sufficient use of solar energy*, Chemical Communications 47 (2011) 4231–4233
- 212 G Lu, X Li, Z. Qu, Q. Zhao, H.Li, Y. Shen, Guohua Chen, *Correlations of WO_3 species and structure with the catalytic performance of the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde on WO_3/TiO_2 catalysts*, Chemical Engineering Journal 159 (2010) 242–246
- 213 K. K. Akurati, A. Vital, J. P. Dellemann, K. Michalowa, T. Graule, D. Ferri, A. Baiker, *Flame-made WO_3/TiO_2 nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity*, Applied Catalysis B: Environmental 79 (2008) 53–62
- 214 Jian He, Q. Z. Cai, Q. Luo, D. Q. Zhang, T. T. Tang, Y. F. Jiang, *Photocatalytic removal of methyl orange in an aqueous solution by a WO_3/TiO_2 composite film*, Korean Journal of Chemical Engineering 27 (2010) 435–43
- 215 K. A. Michalow, A. Vital, A. Heel, T. Graule, F. Reifler, A. Ritter, K. Zakrzewska, M. Rekas, *Photocatalytic activity of W-doped TiO_2 nanopowders*, Journal of Advanced Oxidation Technologies 11 (2008) 56–64
- 216 M. Piszcz, B. Tryba, B. Grzmil, A. W. Morawski, *Photocatalytic removal of phenol under UV irradiation on $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ prepared by sol–gel method*, Catalysis Letters 128 (2009) 190–196
- 217 A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, *N- and/or W-(co)doped TiO_2 -anatase catalysts: Effect of the calcinations treatment on photoactivity*, Applied Catalysis B: Environmental 95 (2010) 238–244

- 218 M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, A. Fuerte, J.C. Conesa, *Nanostructured Ti-W Mixed-Metal Oxides: Structural and Electronic Properties*, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 6075–6083.
- 219 S. A. K. Leghari, S. Sajjad, F. Chen, J. Zhang, *WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst*, Chemical Engineering Journal 166 (2011) 906–915
- 220 H. Yang, D. Zhang, L. Wang, *Synthesis and characterization of tungsten oxide-doped titania nanocrystallites*, Materials Letters 57 (2002) 674–678
- 221 T. Hathway, M. Rockafellow, Y. C. Oh, W. S. Jenks, *Photocatalytic degradation using tungsten-modified TiO₂ and visible light: Kinetic and mechanistic effects using multiple catalyst doping strategies*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 207 (2009) 197–203
- 222 Saepurahman, M.A. Abdullah, F.K. Chong, *Dual-effect of adsorption and photodegradation of Methylene Blue by tungsten-loaded titanium dioxide*, Chemical Engineering Journal 158 (2010) 418–425
- 223 B. Tryba, M. Piszcz, A. W. Morawski, *Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ composites*, International Journal of Photoenergy – Volume 2009 (2009), Article ID 297319
- 224 A. Kubacka, B. B. -Baeza, G. Colón, M. Fernández-García, *Doping level effect on sunlight-driven W,N-co-doped TiO₂-anatase photo-catalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation*, Applied Catalysis B: Environmental 93 (2010) 274–281
- 225 karta charakterystyki materiału
- 226 <http://www.boruta.com.pl> - z dnia 14.10.2011
- 227 <http://portalwiedzy.onet.pl/12011,...fenol,haslo.html> - z dnia 14.10.2011
- 228 Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej.
- 229 K. Joseph Antony Raj, York R. Smith, Vaidyanathan Subramanian, B. Viswanathan, *Structural studies of silica modified titania and its photocatalytic activity of 4-chlorophenol oxidation in aqueous medium*, Indian Journal of Chemistry Sec A (Inorganic, Bioinorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry) 49 (2010) 867–875
- 230 Y. Yalcin, M. Kilic, Z. Cinar, *The role of non-metal doping in TiO₂ photocatalysis*, Journal of Advanced Oxidation Technologies 13 (2010) 281–296
- 231 S. Shamailla, A. K. Leghari Sajjad, F. Chen, Jinlong Zhang, *Study on highly visible light active Bi₂O₃ loaded ordered mesoporous titania*, Applied Catalysis B: Environmental 94 (2010) 272–280
- 232 L. Li, Q. Shen, J. Cheng, Z. Hao, *Catalytic oxidation of NO over TiO₂ supported platinum clusters I. Preparation, characterization and catalytic properties*, Applied Catalysis B: Environmental 93 (2010) 259–266
- 233 C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science 46 (2001) 1–184
- 234 E. Gaffet, F. Bernard, J. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, *Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis*, Journal of Materials Chemistry 9 (1999) 305–314
- 235 S. Bégin-Colin, T. Girot, G. Le Caër, A. Mocellin, *Kinetics and mechanisms of phase transformations induced by ball-milling in anatase TiO₂*, Journal of Solid State Chemistry 149 (2000) 41–48
- 236 C.J. Lu, J. Zhang, Z.Q. Li, *Structural evolution of titanium powder during ball milling in different atmospheres*, Journal of Alloys and Compounds 381 (2004) 278–283
- 237 S. Indris, R. Amade, P. Heitjans, M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, W. Grünert, A. r Börger, Klaus Dieter Becker, *Preparation by High-Energy Milling, Characterization, and Catalytic Properties of Nanocrystalline TiO₂*, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 23274–23278

-
- 238 R. Amade, P. Heitjans, S. Indris, M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, *Defect formation during high-energy ball milling in TiO₂ and its relation to the photocatalytic activity*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 207 (2009) 231–235
- 239 Rodzina urządzeń Zetasizer Nano: *Instrukcja użytkownika* MAN0317 Wydana 2 maja 2004
240. <http://portalwiedzy.onet.pl/260,,,fotoluminescencja,haslo.html> z dnia 16.11.2011
241. H. Yamashita, Y. Ichihashi, S.G. Zhang, Y. Matsumura, Y. Souma, T. Tatsumi, M. Anpo, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 305.
- 242 C. Senem Uyguner, M. Bekbolet *Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy*, Catalysis Today 101 (2005) 267–274
- 243 A. J. Maira, J. M. Coronado, V. Augugliaro, K. L. Yeung, J. C. Conesa, J. Soria: *Fourier Transform Infrared Study of the Performance of Nanostructured TiO₂ Particles for the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene*, Journal of Catalysis 202 (2001) 413–420
- 244 R. G. Nair, S. Paul, S.K. Samdarshi, *High UV/visible light activity of mixed phase titania: A generic mechanism*, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1901–1907
- 245 Guskos N, Guskos A, Typek J, Berczynski P, Dolat D, Grzmil B, Morawski A., *Influence of annealing and rinsing on magnetic and photocatalytic properties of TiO₂*, Materials Science and Engineering B 177, 2012, 223–227
- 246 R. Sui, A. S. Rizkalla, P. A. Charpentier, *FTIR study on the formation of TiO₂ nanostructures in nupercritical CO₂*, The Journal of Physical Chemistry. B 2006, 110, 16212–16218
- 247 A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G0 Busca: *A Vibrational and Spectroscopic Study of WO₃/TiO₂-Al₂O₃ Catalyst Precursors*, Langmuir 14 (1998) 630–639
- 248 C. S. Uyguner, M. Bekbolet: *Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy*, Catalysis Today 101, 2005, s. 267–274