

Imię i nazwisko autora rozprawy: **Izabela Wysocka**  
Dyscyplina naukowa: **Technologia Chemiczna**

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: *Badanie właściwości fotokatalitycznych, biobójczych i magnetycznych tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami mono- i bimetalicznymi Pt, Ag, Cu, Au oraz Pd*

Tytuł rozprawy w języku angielskim: *Investigation on photocatalytic, biocidal and magnetic properties of titanium(IV) oxide modified with mono- and bimetallic nanoparticles of Pt, Ag, Cu, Au and Pd*

Promotor

Promotor pomocniczy

*podpis*

*podpis*

dr hab. Christian Jungnickel,  
prof. nadzw. PG

dr hab. inż. Anna Zielińska-Jurek

Gdańsk, 2018



## Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń .....	9
Objaśnienie skrótów.....	9
Objaśnienie oznaczeń.....	10
1. Wprowadzenie .....	11
2. Omówienie literatury przedmiotu .....	13
2.1. Mechanizm wzbudzenia i sposoby modyfikacji tlenku tytanu(IV) .....	13
2.2. Wybrane właściwości nanocząstek metali .....	17
2.2.1. Otrzymywanie nanocząstek metali .....	17
2.2.2. Wykorzystanie rezonansu plazmonu powierzchniowego do opisu właściwości nanocząstek metali.....	18
2.2.3. Modyfikacja powierzchniowa tlenku tytanu(IV) nanocząstkami metali szlachetnych .....	20
2.2.4. Właściwości biobójcze nanocząstek metali oraz tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami metali.....	27
2.3. Wpływ sposobu otrzymywania fotokatalizatorów tlenku tytanu(IV) modyfikowanych nanocząstkami metali szlachetnych oraz półszlachetnych na właściwości fizykochemiczne oraz aktywność fotokatalityczną .....	30
2.4. Aktywność nanokompozytów TiO <sub>2</sub> modyfikowanych nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi .....	39
2.5. Wybrane czynniki limitujące przemysłowe zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej. Wykorzystanie właściwości magnetycznych w separacji fotokatalizatora ..	43
3. Podsumowanie omówienia literatury.....	47
4. Cel i zakres pracy.....	49
5. Część doświadczalna .....	51
5.1. Stosowane odczynniki .....	51
5.2. Preparatyka fotokatalizatorów TiO <sub>2</sub> .....	53

5.2.1.	Preparatyka nanokompozytów TiO <sub>2</sub> modyfikowanych nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi platyny, srebra oraz miedzi.....	53
5.2.2.	Preparatyka fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych.....	54
5.3.	Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów .....	55
5.3.1.	Właściwości absorpcyjne .....	55
5.3.2.	Powierzchnia właściwa BET.....	56
5.3.3.	Skład powierzchniowy metodą XPS .....	56
5.3.4.	Analiza mikroskopowa STEM .....	56
5.3.5.	Analiza XRD składu fazowego.....	57
5.3.6.	Właściwości magnetyczne.....	57
5.3.7.	Stabilność fotokatalizatorów magnetycznych .....	57
5.4.	Aktywność fotokatalityczna.....	58
5.4.1.	Fotokatalityczna degradacja fenolu .....	58
5.4.2.	Fotokatalityczna degradacja fenolu z wykorzystaniem diod LED .....	59
5.4.3.	Fotokatalityczna degradacja toluenu .....	60
5.4.4.	Fotokatalityczna degradacja 2-propanolu .....	61
5.4.5.	Generowanie wodoru .....	62
5.4.6.	Fotokatalityczna degradacja modelowych zanieczyszczeń obecnych w płynie pozabiegowym z wydobycia gazu z formacji łupkowych .....	62
5.5.	Mechanizm reakcji fotokatalitycznej.....	63
5.5.1.	Wydajność kwantowa utleniania fenolu w zakresie UV-Vis .....	63
5.5.2.	Aktywność fotokatalityczna –analiza reaktywnych form tlenu .....	64
5.5.3.	Generowanie rodników hydroksylowych.....	64
5.6.	Właściwości biobójcze .....	65
5.6.1.	Aktywność biobójcza w fazie wodnej.....	65
5.6.2.	Minimalne stężenie hamujące wzrost mikroorganizmów (MIC) .....	65
5.6.3.	Strefy zahamowania wzrostu .....	66

5.6.4.	Aktywność biobójcza w fazie gazowej .....	66
5.7.	Charakterystyka płynu pozabiegowego.....	67
6.	Wyniki badań i dyskusja .....	69
6.1.	Fotokatalizatory $\text{TiO}_2$ modyfikowane nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi Pt, Cu, Ag .....	69
6.1.1.	Charakterystyka fotokatalizatorów $\text{TiO}_2$ modyfikowanych nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi Pt, Cu oraz Ag .....	69
6.1.2.	Aktywność fotokatalityczna w fazie gazowej.....	78
6.1.3.	Aktywność fotokatalityczna w fazie wodnej .....	81
6.1.4.	Wydajność kwantowa w reakcji utleniania fenolu .....	87
6.1.5.	Wykorzystanie diod LED jako alternatywnego źródła promieniowania .....	89
6.1.6.	Aktywność biobójcza .....	90
6.1.7.	Podsumowanie .....	94
6.2.	Wpływ wielkości cząstek platyny oraz srebra na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą nanokompozytów Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ .....	96
6.2.1.	Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów .....	96
6.2.2.	Aktywność fotokatalityczna .....	101
6.2.3.	Aktywność biobójcza .....	102
6.2.4.	Podsumowanie .....	103
6.3.	Niemodyfikowane fotokatalizatory o właściwościach magnetycznych .....	104
6.3.1.	Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów .....	104
6.3.2.	Aktywność fotokatalityczna .....	105
6.3.3.	Podsumowanie .....	111
6.4.	Fotokatalizatory magnetyczne modyfikowane nanocząstkami Pt, Pd, Cu oraz Au ....	112
6.4.1.	Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów .....	112
6.4.2.	Aktywność fotokatalityczna .....	116
6.4.3.	Identyfikacja produktów pośrednich utleniania fenolu.....	117
6.4.4.	Generowanie rodników hydroksylowych.....	120

6.4.5. Aktywność fotokatalityczna w obecności zmiataczy ładunków.....	121
6.4.6. Podsumowanie.....	124
7. Wnioski.....	126
Literatura:.....	128
Spis rysunków.....	136
Spis tabel .....	138
Streszczenie.....	139
Abstract .....	141
Spis dorobku naukowego .....	143

## **Podziękowania**

Dziękuję moim promotorom **Pani dr hab. inż. Annie Zielińskiej-Jurek** oraz **Panu dr hab. Christianowi Jungnickel** za życzliwość, opiekę merytoryczną, cenne wskazówki oraz wieloletnią współpracę.

Dziękuję **Pani prof. Ewie Kowalskiej** oraz **Panu prof. Bunsho Ohtani** za życzliwe przyjęcie w laboratorium w Sapporo, owocne dyskusje oraz możliwość przeprowadzenia badań.

Dziękuję **Pani dr hab. inż. Agacie Markowskiej-Szczupak** oraz **Panu dr inż. Piotrowi Szweda** za owocną współpracę w zakresie pomiarów aktywności biobójczej.

Dziękuję **Panu prof. dr hab. inż. Janowi Hupce** za przyjęcie do zespołu Katedry Technologii Chemicznej, życzliwość oraz cenne wskazówki.

Dziękuję **Panu dr inż. Jackowi Ryłowi** oraz **Panu dr inż. Marcinowi Łapińskiemu** za owocną współpracę w zakresie analizy składu powierzchniowego.

Dziękuję **Panu dr hab. inż. Tomaszowi Klimczukowi** oraz **mgr inż. Judycie Strychalskiej** za pomoc w pomiarze właściwości magnetycznych.

Dziękuję **Panu dr Grzegorzowi Nowaczykowi** za współpracę w zakresie analiz mikroskopowych.

Dziękuję pozostałym **Pracownikom** oraz **Doktorantom Katedry Technologii Chemicznej** za życzliwość, współpracę oraz wyjątkową atmosferę.

Dziękuję **mojemu partnerowi Jackowi, Rodzicom** oraz **Siostrze** za nieustającą troskę, pomoc, motywację oraz zrozumienie dla mojej pasji na każdym etapie studiów doktoranckich.

*Praca naukowa współfinansowana przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu: „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” nr POKL.04.01.01-00-368/09*

*Badania finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektów badawczych BG1/EKOŁUPKI/13, Pol-Nor/207659/23/2013 oraz Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu SONATA-12 2016/23/D/ST5/01021.*



## Wykaz skrótów i oznaczeń

### Objaśnienie skrótów

CB - pasmo przewodnictwa (ang. *conduction band*)

ChZT - chemiczne zapotrzebowanie tlenu [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]

CTAB - bromek heksadecylotrimetyloamoniowy

EDX - mikroanaliza składu chemicznego (ang. *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

FB - piroliza płomieniowa (ang. *flame pyrolysis*)

HAD - heksadecylamina

IEP - punkt izoelektryczny (ang. *isoelectric point*)

IUPAC - Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LED - dioda elektroluminescencyjna (ang. *light emitting diodes*)

LSPR - zlokalizowany rezonans plazmonu powierzchniowego (ang. *localized surface plasmon resonance*)

Me - metal

NOM - naturalnie występująca materia organiczna (ang. *natural organic matter*)

O/W - mikroemulsja typu olej w wodzie

O<sub>x</sub> - forma utleniona

P25 – komercyjny tlenek tytanu(IV) o strukturze krystalicznej anatazu (73 -85%), rutylu (14 – 17%) oraz zawartości fazy amorficznej (0-13%) w zmiennych proporcjach

PVA – alkohol poli(winyłowy)

PVP- poli(winylopirolidon)

PZC - punkt zerowego ładunku (ang. *point of zero charge*)

Re - forma zredukowana

ROS - reaktywne formy tlenu (ang. *reactive oxygen species*)

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

ST-01 - komercyjny tlenek tytanu(IV) o strukturze krystalicznej anatazu

TBT - butanolan tytanu(IV)

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

TEOS - tetraetoksylian

TIP - izopropanolan tytanu(IV)

TDS - sucha pozostałość [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] (ang. *total dissolved solids*)

TSS - zawiesina ogólna [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] (ang. *total suspended solids*)

UV - promieniowanie z zakresu ultrafioletu

VB - pasmo walencyjne (ang. *valence band*)

Vis - promieniowanie z zakresu widzialnego

W/O - mikroemulsja typu woda w oleju

### **Objaśnienie oznaczeń**

$e$  - elektron

$E_f$  - poziom Fermiego

$E_g$  - szerokość przerwy wzbronionej [eV]

$h^+$  - luka elektronowa [-]

$h\nu$  - kwant promieniowania [eV]

$M_s$  - nasycenie magnetyczne [ $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ]

OD - gęstość optyczna [-]

$\phi$  - praca wyjścia [eV]

$\phi_M$  - praca wyjścia metalu [eV]

$\phi_{SB}$  - bariera Schottky'ego [eV]

$\phi_{SC}$  - praca wyjścia półprzewodnika [eV]

$\lambda$  - długość fali [nm]

$\chi$  - powinowactwo elektronowe [eV]

## 1. Wprowadzenie

Na przestrzeni ostatnich lat fotokataliza heterogeniczna stanowi przedmiot licznych prac naukowych oraz wdrożeniowych. Ze względu na wysoką aktywność fotokatalityczną, stabilność chemiczną, termiczną, dostępność oraz cenę najszerzej stosowanym półprzewodnikiem jest tlenek tytanu(IV). Procesy fotokatalityczne z wykorzystaniem tlenku tytanu(IV) charakteryzują się wysoką wydajnością, nioselektywnością oraz mineralizacją zanieczyszczeń do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.

Pomimo wielu zalet TiO<sub>2</sub>, istnieje szereg czynników ograniczających przemysłowe zastosowanie procesów fotokatalitycznych. Pierwszym z nich jest dobór źródła światła. Tlenek tytanu(IV) aktywowany jest promieniowaniem z zakresu ultrafioletu ( $\lambda \leq 388$  nm) [1]. Stwarza to konieczność stosowania bardziej energochłonnych źródeł światła, które charakteryzują się wysokimi kosztami eksploatacyjnymi oraz są nieprzyjazne dla środowiska. Rozwiązaniem tego zagadnienia może być otrzymywanie fotokatalizatora aktywnego pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Pozwoliłoby to na wykorzystanie energii słonecznej oraz mniej energochłonnych źródeł promieniowania z zakresu UV i Vis, np. diod LED.

Tlenek tytanu(IV) aktywny w zakresie promieniowania widzialnego otrzymuje się w wyniku modyfikacji powierzchniowej nanocząstkami metali szlachetnych oraz półszlachetnych, domieszkowania jonami metali lub niemetalu, sensybilizacji barwnikami lub kompleksami metali oraz sprzęgania z innymi półprzewodnikami o niższej wartości przerwy wzbronionej [2–5]. Aktywacja modyfikowanego TiO<sub>2</sub> pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego możliwa jest w wyniku wzbudzenia rezonansu plazmonu powierzchniowego lub utworzenia nowych pasm energetycznych w strukturze objętościowej półprzewodnika. Dodatkowo, funkcjonalizacja powierzchni fotokatalizatora nanocząstkami metali m.in. miedzi czy srebra, pozwala na otrzymanie nanomateriałów o właściwościach biobójczych. W literaturze przedmiotu omawiany jest wpływ ilości stosowanego modyfikatora na właściwości powierzchniowe oraz aktywność fotokatalityczną nanokompozytów. Jednak stosowana ilość metalu do modyfikacji powierzchni półprzewodnika jest wysoka i zawiera się często w zakresie od 1% do 10% wagowych. Istotnym jest, aby otrzymać fotokatalizator o wysokiej aktywności fotokatalitycznej, jednocześnie przy obniżonych kosztach preparatyki. Ponadto, zbyt duża

zawartość metalu osadzonego na powierzchni tlenku tytanu(IV) może wpływać na zmniejszenie aktywności fotokatalitycznej w wyniku obniżenia stopnia hydroksylacji powierzchni półprzewodnika oraz agregacji cząstek metali, które pełnią rolę miejsc rekombinacji nośników ładunku, par elektron-dziura [6].

Kolejnym czynnikiem ograniczającym technologiczne zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej jest separacja fotokatalizatora oraz jego krotność wykorzystania w oczyszczaniu wód i ścieków. Stosowane obecnie koagulacja, flokulacja, sedymentacja oraz ultrafiltracja [7–13] są mało efektywne lub mogą generować wysokie koszty związane z odzyskiem ultradrobnych cząstek fotokatalizatora [8,12]. Alternatywą dla wyżej wymienionych metod może okazać się separacja magnetyczna. Otrzymanie fotokatalizatora o właściwościach magnetycznych pozwoliłoby na efektywną separację z wykorzystaniem pola magnetycznego. Głównymi zaletami tego procesu jest brak konieczności stosowania dodatkowych odczynników chemicznych oraz szybkość separacji.

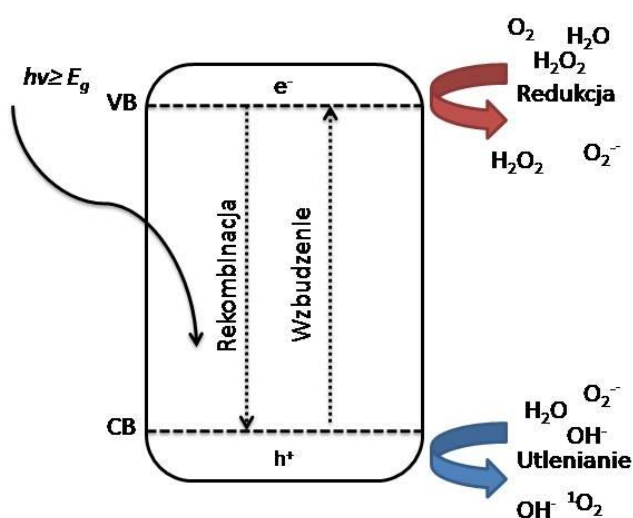
Mineralizacja zanieczyszczeń jest z reguły oczekiwanym etapem fotokatalitycznej degradacji. W literaturze mało uwagi poświęcono analizie produktów pośrednich utleniania zanieczyszczeń, mimo iż powstające produkty pośrednie mogą być bardziej toksyczne od wyjściowych związków, stąd pożądana jest znajomość mechanizmu reakcji, a także czynników wpływających na jej przebieg. W zależności od rodzaju fotokatalizatora degradacja zanieczyszczeń organicznych może zachodzić poprzez generowanie różnych produktów pośrednich. Możliwe ścieżki fotokatalitycznej degradacji zależą od właściwości fizykochemicznych fotokatalizatora m.in. od struktury krystalicznej, powierzchni właściwej, wielkości cząstek oraz modyfikacji powierzchniowej, sposobu domieszkowania i parametrów środowiska reakcji [13–21].

Otrzymanie nowego typu materiału na bazie  $\text{TiO}_2$  o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej w zakresie światła UV-Vis pozwoli w sposób niedrogi i proekologiczny na usuwanie ksenobiotyków oraz patogenów z wody, ścieków, a także powietrza. Ponadto nowe, stabilne fotokatalizatory o właściwościach magnetycznych pozwolą na szybką oraz efektywną separację nanokompozytu z oczyszczanej cieczy. Dzięki znajomości mechanizmu reakcji fotokatalitycznej będzie możliwe dobranie odpowiednich parametrów i kontrola przebiegu reakcji fotokatalitycznej.

## 2. Omówienie literatury przedmiotu

### 2.1. Mechanizm wzbudzenia i sposoby modyfikacji tlenku tytanu(IV)

Zgodnie z definicją IUPAC termin fotokataliza odnosi się do zmiany szybkości lub zainicjowania reakcji chemicznej w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego na substancję zwaną fotokatalizatorem. W procesie fotokatalizy heterogenicznej wykorzystywane są głównie półprzewodniki m.in. tlenek tytanu(IV), tlenek cynku(II), siarczek kadmu czy tantal(V) potasu. Schemat obrazujący mechanizm fotokatalizy heterogenicznej przedstawiono na Rysunku 1.



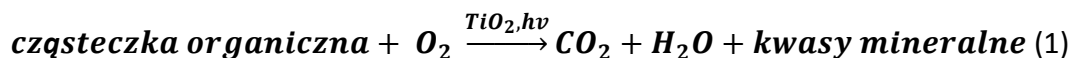
Rysunek 1. Schemat wzbudzenia cząstki tlenku tytanu(IV) pod wpływem promieniowania UV [rysunek własny wg.[1,22]]

Wzbudzenie półprzewodnika następuje w wyniku absorpcji kwantu promieniowania o energii równej lub wyższej niż szerokość jego przerwy wzbronionej ( $E_g$ ). Na skutek wzbudzenia następuje przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego (VB) do pasma przewodnictwa (CB), generując odpowiednio wzbudzony elektron ( $e^-$ ) oraz nieobsadzony poziom energetyczny zwany luką elektronową ( $h^+$ ). Powstałe nośniki ładunków w wyniku oddziaływań kulombowskich mogą ulegać rekombinacji w sieci krystalicznej powodując fluorescencję oraz wydzielanie ciepła, lub migrować na powierzchnię fotokatalizatora i brać udział w reakcjach typu redoks z cząsteczkami wody, anionami hydroksylowymi, tlenem cząsteczkowym oraz związkami nieorganicznymi i organicznymi. Na skutek tych reakcji generowane są reaktywne formy tlenu (ROS): rodniki hydroksylowe ( $OH\cdot$ ), anionorodniki

tlenowe ( $O_2^-$ ), tlen singletowy ( $^1O_2$ ) oraz nadtlenek wodoru ( $H_2O_2$ ) charakteryzujące się wysokim potencjałem utleniającym [1,2,22–24].

Opisany powyżej mechanizm wzbudzenia cząstki  $TiO_2$  jest szeroko opisywany w literaturze. Jednak proces utleniania oraz rola poszczególnych reaktywnych form tlenu nie są do końca wyjaśnione. Jako kluczowe utleniacze opisywane są rodniki hydroksylowe, anionorodniki ponadtlenkowe oraz tlen singletowy. Wpływ poszczególnym reaktywnych form tlenu na mechanizm reakcji fotokatalitycznej badany jest na drodze analizy aktywności fotokatalitycznej w środowisku beztlenowym lub w obecności tzw. zmiataczy anionorodników ponadtlenkowych ( $O_2^-$ ): cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu, dysmutazy ponadtlenkowej [25–28]; rodników hydroksylowych ( $\cdot OH$ ): alkoholi tert-butyłowego, metylowego i izopropylowego [25–29]; zmiataczy elektronów ( $e^-$ ): azotanu(V) srebra, azotanu(V) miedzi(II), nadsiarczanu potasu [26,27]; luk elektronowych ( $h^+$ ): szczawianu amonu, kwasu mrówkowego, rodanków, wersenianu sodu, jodku potasu [25–28,30] oraz tlenu singletowego ( $^1O_2$ ) z zastosowaniem tlenku deuteru [27].

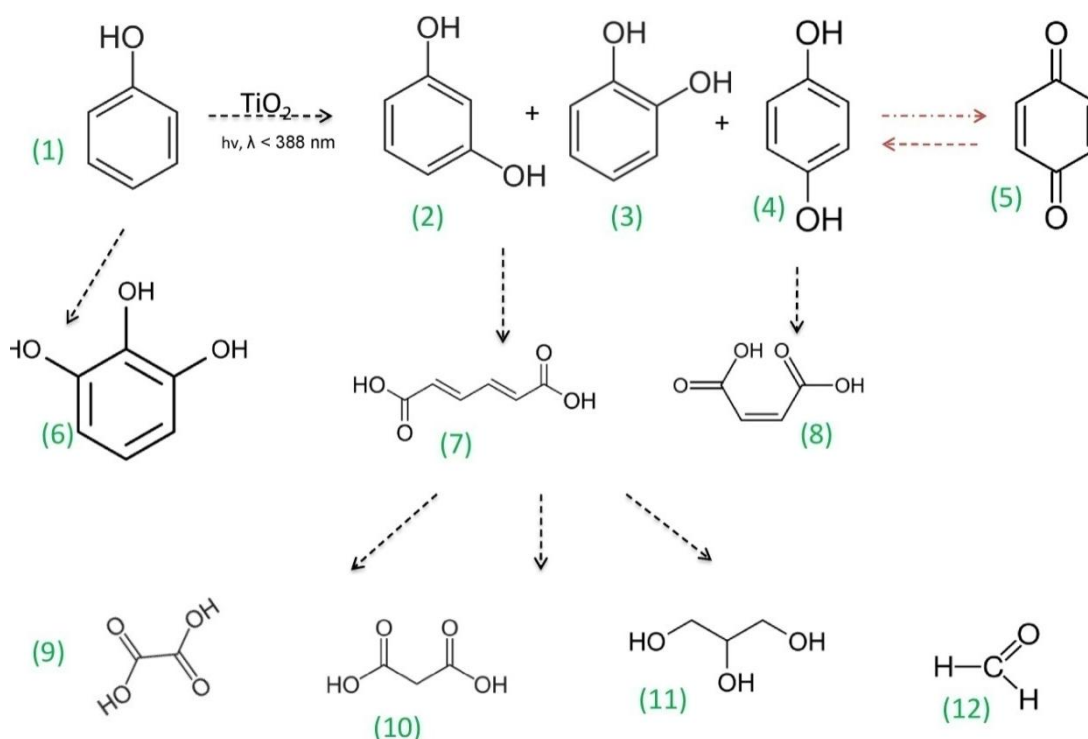
Ogólnie, reakcję fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń organicznych można zapisać [1-2]:



Powyższa zależność wskazuje na całkowitą mineralizację związków organicznych. Jednak możliwe ścieżki fotokatalitycznej degradacji zależne są od struktury krystalicznej, modyfikacji powierzchniowej, domieszkowania, pH, obecności jonów nieorganicznych, wilgotności oraz naturalnie występującej materii organicznej w wodzie (NOM) [13–21,31,32]. Podczas reakcji fotokatalitycznej mineralizacja jest ostatnim etapem utleniania. Obecność produktów pośrednich fotoutleniania zanieczyszczeń powinna być dokładnie monitorowana, ponieważ powstające związki organiczne mogą być bardziej toksyczne od substratów poddawanych degradacji.

Na Rysunku 2 przedstawiono produkty pośrednie fotokatalitycznej degradacji fenolu. Pierwszym etapem reakcji jest atak rodnika hydroksylowego na pierścień aromatyczny (1) i powstanie produktów pierścieniowych: 1,3-dihydroksybenzenu (rezorcyny (2)), 1,2-dihydroksybenzenu (pirokatechiny (3)), oraz pary 1,4-dihydroksybenzenu (hydrochinonu (4)) i cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu (p-benzochinonu (5)) pozostających w równowadze [16,33–35]. W środowisku beztlenowym lub o wysokim zasoleniu możliwe jest również

powstawanie związków o trójpodstawionym pierścieniu takich jak: 1,2,3-benzotriol (6) lub produktów dimeryzacji pierścienia (2-hydroksybenzofenonu, 2,2'-dihydroksybifenylu) [16,36]. Kolejnym etapem jest otwarcie pierścienia z wytworzeniem alifatycznych związków takich jak: kwas mukonowy (7) lub maleinowy (8). W dalszym etapie reakcji generowane są kolejne związki alifatyczne ulegające degradacji do związków o krótszych łańcuchach: kwas szczawiowy (9), malonowy (10), glicerol (11) oraz formaldehyd (12) [33–35]. Poszczególne etapy utleniania związków organicznych mogą być zróżnicowane w zależności od zastosowanego fotokatalizatora oraz parametrów m.in. pH, zawartości tlenu rozpuszczonego oraz zasolenia [35].



Rysunek 2. Produkty pośrednie degradacji fenolu [16,33]

Ze względu na wartość przerwy wzbronionej (3,0-3,2 eV) [37] tlenek tytanu(IV) aktywowany jest promieniowaniem z zakresu UV. Stwarza to konieczność stosowania energochłonnych lamp, które są drogie w utrzymaniu i nieprzyjazne dla środowiska. W związku z tym, w ostatnich latach większość prac prowadzonych w dziedzinie fotokatalizy heterogenicznej ukierunkowanych jest na otrzymanie fotokatalizatorów wykazujących aktywność pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Fotokatalizator aktywny w zakresie Vis można otrzymać w wyniku [2,4,38–47]:

a. **Domieszkowania jonami metali przejściowych**

W wyniku domieszkowania powstają nowe stany energetyczne pomiędzy pasmem przewodnictwa oraz pasmem walencyjnym  $\text{TiO}_2$ . Aktywność fotokatalityczna w zakresie promieniowania widzialnego związana jest z migracją/transferem elektronów z powłoki  $d$  metalu do pasma walencyjnego lub przewodnictwa tlenku tytanu(IV).

b. **Domieszkowania niemetalami**

Wyróżnia się dwa sposoby domieszkowania niemetalami. W pierwszym z nich domieszka zastępuje atomy tlenu (domieszkowanie zastępcze), natomiast w drugim wbudowuje się w strukturę międzywęzłową (domieszkowanie międzywęzłowe). W wyniku domieszkowania powstają nowe stany energetyczne położone poniżej pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ . Powstające wakancje tlenowe, zarówno na powierzchni, jak i w strukturze półprzewodnika, pełnią podwójną rolę: zwiększają absorpcję promieniowania z zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni, oraz pełnią rolę miejsc aktywnych fotokatalizatora.

c. **Sensybilizacji barwnikami**

Do sensybilizacji stosowane są barwniki, które wykazują zdolność absorpcji promieniowania widzialnego na skutek występowania układów chromoforowych. W efekcie wzbudzenia powstaje kationorodnik organiczny. Wzbudzone elektrony są transportowane do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ . W trakcie procesu barwnik ulega degradacji.

d. **Sensybilizacji kompleksami metali**

Powierzchniowy kompleks metalu pełni rolę centrum separacji ładunków, natomiast  $\text{TiO}_2$  pełni rolę pułapki.

e. **Sprzęgania z innymi półprzewodnikami o niższej przerwie wzbronionej**

W wyniku wzbudzenia półprzewodnika o niższej wartości  $E_g$  następuje międzycząsteczkowy transfer elektronów do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ .

f. **Funkcjonalizacji powierzchni anionami fluoru, siarki oraz politlenków metali**

W wyniku wymiany ugrupowań  $-\text{OH}$  tlenku tytanu(IV) na wyżej wymienione aniony następuje zmiana transferu ładunku na powierzchni kontaktu  $\text{TiO}_2$ -woda. Efekt tego typu funkcjonalizacji silnie zależy od pH.



### g. **Modyfikacji nanocząstkami metali szlachetnych**

Nanocząstki metali pełnią rolę aktywatora na skutek wzbudzenia plazmonu powierzchniowego oraz bardziej efektywnej separacji nośników ładunku poprzez generowanie bariery Schottky'ego na granicy faz metal-półprzewodnik.

Osadzanie nanocząstek metali na powierzchni  $\text{TiO}_2$  jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod zwiększenia aktywności tlenku tytanu(IV) w zakresie promieniowania UV-Vis. W porównaniu do innych metod takich jak: sensybilizacja barwnikami czy domieszkowanie niemetalami modyfikacja powierzchniowa  $\text{TiO}_2$  nanocząstkami metali pozwala na uzyskanie stabilnego nanokompozytu, który można wykorzystać wielokrotnie w procesie fotokatalitycznym. Efekt synergiczny oddziaływań  $\text{TiO}_2$  oraz nanocząstek metali zależy głównie od właściwości fizykochemicznych nanocząstek metali.

## **2.2. Wybrane właściwości nanocząstek metali**

Metale w postaci nanocząstek zyskują coraz większe zainteresowanie ze względu na unikalne właściwości w porównaniu do metali w postaci rudy, czy odizolowanych atomów. Nanocząstki metali w zależności od kształtu, wielkości oraz otaczającego medium charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami optycznymi, elektrycznymi oraz magnetycznymi. Dzięki temu znajdują szerokie zastosowanie w elektronice, farmacji, katalizie, przemyśle kosmetycznym, optoelektronice oraz medycynie [48–50].

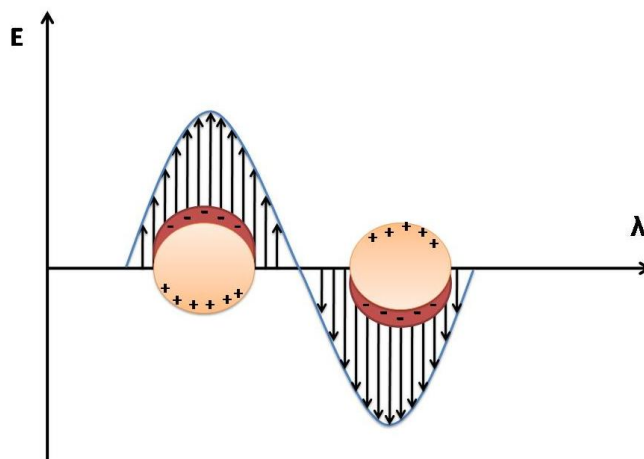
### **2.2.1. Otrzymywanie nanocząstek metali**

Właściwości fizykochemiczne nanocząstek: kształt oraz wielkość są zależne od metody preparatyki, które dzieli się na dwie główne grupy: metody *top-down* oraz *bottom-up*. Metody *top-down* polegają na rozdrabnianiu materiału makroskopowego, a metody *bottom-up* na budowie atom po atomie struktury. Do grupy metod *top-down* zalicza się mielenie, litografię oraz obróbkę z wykorzystaniem wiązki jonów oraz laserów o dużej mocy. Natomiast do grupy metod *bottom-up* zalicza się m.in. osadzanie z fazy gazowej (chemiczne oraz fizyczne), osadzanie wspomagane plazmą, stałoprądowe wyładowanie jarzeniowe, rozpylanie magnetronowe, próżniowe osadzanie z łuku elektrycznego, epitaksję z wiązki molekularnej oraz związków metaloorganicznych, metody koloidalne, zol-żel, osadzanie elektrolityczne [48,51].

Powszechnie stosowaną metodą otrzymywania nanocząstek metali jest metoda chemicznej redukcji. Redukcję przeprowadza się w fazie wodnej stabilizowanej surfaktantem lub związkiem polimerowym, w układzie mikroemulsyjnym, w odwróconych micelach, dendrymerach lub substancjach porowatych. Jony metali są redukowane za pomocą związków o wysokim potencjale redukcyjnym, m.in. borowodorkiem sodu, hydrazyną, bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym (CTAB), kwasem askorbinowym lub cytrynianem sodu. Jako stabilizator najczęściej stosowano poli(winylopirolidon) (PVP), alkohol poli(winylowy) (PVA), CTAB, cytrynian sodu, które zapobiegają aglomeracji nanocząstek metali. Oprócz metody preparatyki na właściwości otrzymywanych cząstek koloidalnych ma wpływ prekursor metalu, temperatura reakcji oraz pH [52–59].

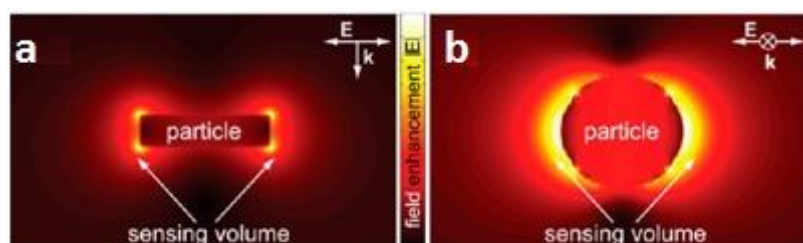
### **2.2.2. Wykorzystanie rezonansu plazmonu powierzchniowego do opisu właściwości nanocząstek metali**

Nanocząstki metali bloku d (Ag, Au, Cu, Pt i Pd), wykazują zdolność do absorbowania światła z zakresu widzialnego oraz bliskiej podczerwieni, co wynika z występowania zjawiska rezonansu plazmonu powierzchniowego. Terminem zlokalizowany rezonans plazmonu powierzchniowego (LSPR z ang. *Localized Surface Plasmon Resonance*) określa się oscylacyjne drgania swobodnych elektronów cząstki metalu. W wyniku naświetlania nanocząstek promieniowaniem o częstotliwości rezonansowej swobodne elektrony wprawiane są w drgania (Rysunek 3). Jeżeli częstotliwość wzbudzającej fali jest taka sama jak częstotliwość oscylacji to cząstka zostaje wprawiona w drgania oscylacyjne. Naprzemienne oscylujące ładunki powstałego dipola emitują fale elektromagnetyczne o różnej częstotliwości.



Rysunek 3. Schemat wzbudzenia plazmonowego nanocząstki metalu [wg [4]]

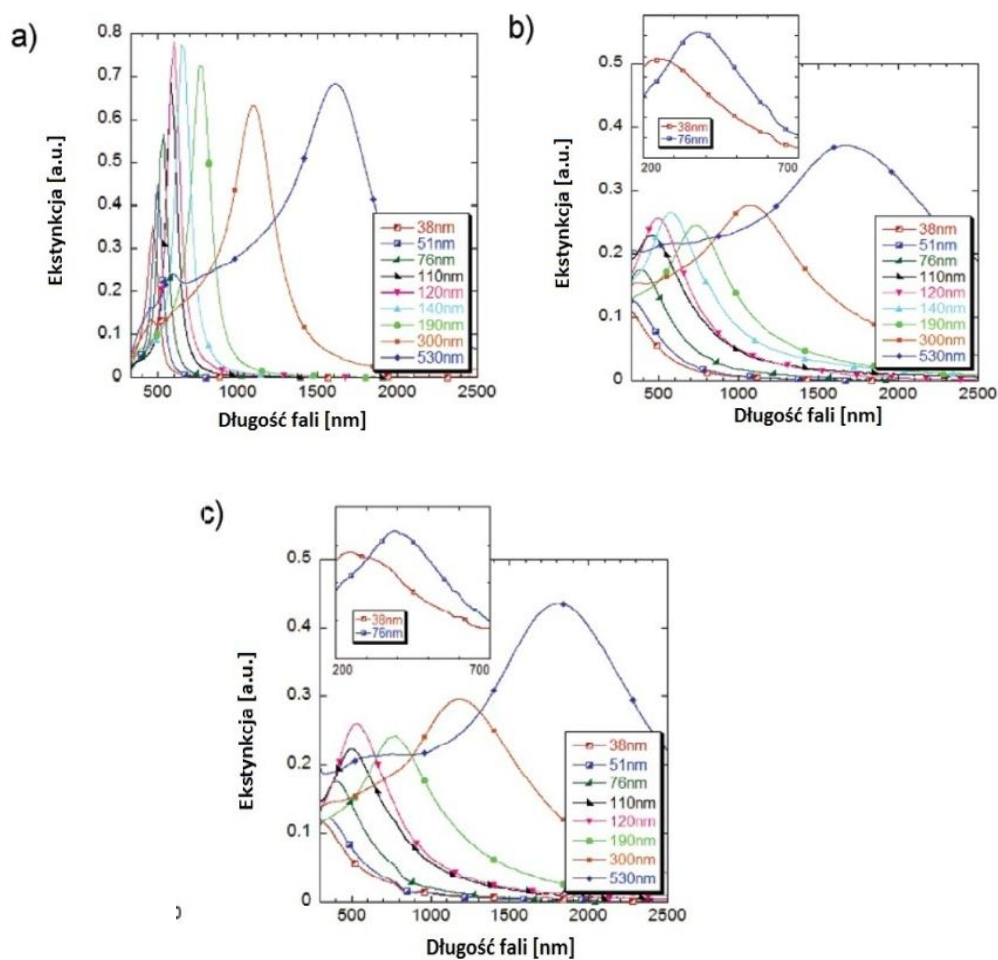
Powrót cząstki do stanu podstawowego ze stanu wzbudzonego może zachodzić radiacyjnie lub nieradiacyjnie. Tłumienie radiacyjne polega na emisji fotonu, natomiast tłumienie nieradiacyjne polega na tłumieniu oscylacji każdego elektronu z przeniesieniem ładunku. Elektron może zostać przeniesiony między pasmami lub w obrębie jednego pasma [3,4,60–62]. Zjawisko LSPR inicjuje lokalne zmiany pola elektrycznego (Rysunek 4). Zwiększone pole elektryczne występujące w pobliżu cząstki początkowo zanika wykładniczo, następnie obserwuje się liniowy zanik [62].



Rysunek 4. Lokalne zmiany pola elektrycznego cząstki we wzbudzonym stanie LSPR

Na rezonans plazmonu powierzchniowego nanocząstek ma wpływ rodzaj metalu, kształt, wielkość cząstek, stała dielektryczna, odległości między poszczególnymi cząstkami oraz właściwości otaczającego medium. Spośród nich najważniejszymi są kształt oraz wielkość cząstek, które wpływają głównie na długość fali, przy której LSPR występuje [3,4,53,60–64]. Na Rysunku 5 przedstawiono widma ekstynkcji dla nanodysków srebra, platyny oraz palladu o średnicach od 38 nm do 530 nm. Dla wszystkich analizowanych metali wraz ze wzrostem rozmiaru dysków obserwowane jest przesunięcie maksimum ekstynkcji w kierunku dłuższych fal [49]. Intensywność ekstynkcji dla srebra jest prawie dwa razy większa, niż dla palladu oraz platyny. Zgodnie z teorią Gustava Mie

na widmo ekstynkcji składają się widma absorpcji oraz rozpraszania. W zależności od struktury elektronowej oraz wielkości nanocząstek danego metalu udział absorpcji oraz rozpraszania jest inny. Wraz ze wzrostem wielkości nanocząstek metalu zmienia się stosunek ilości światła rozproszonego do zaabsorbowanego. Dla mniejszych nanocząstek rozpraszanie jest zwykle zaniedbywalne, dlatego też widmo ekstynkcji jest przypisane całkowicie absorpcji [49,63,65].

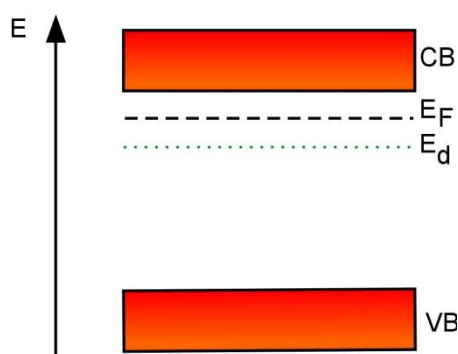


Rysunek 5. Widmo ekstynkcji nanodysków a) srebra, b) platyny oraz c) palladu [49]

### 2.2.3. Modyfikacja powierzchniowa tlenku tytanu(IV) nanocząstkami metali szlachetnych

Modyfikacja powierzchniowa oraz domieszkowanie półprzewodników ma na celu nie tylko aktywację półprzewodnika pod wpływem promieniowania Vis, ale również zwiększenie aktywności w zakresie promieniowania UV na skutek tworzenia defektów powierzchniowych oraz bariery Schottky'ego na granicy faz metal-półprzewodnik.

Tlenek tytanu(IV) jest nadmiarowym półprzewodnikiem typu „n”. W skład pasma walencyjnego tlenku tytanu(IV) wchodzi zhybrydyzowane orbitale 2p tlenu oraz 3d tytanu. Pasma przewodnictwa tworzy głównie orbital tytanu 3d oraz w niewielkim stopniu 2p tlenu. W sieci krystalicznej tlenku tytanu(IV) występują defekty punktowe, zwane wakancjami tlenowymi. Nadmiar elektronów w sieci krystalicznej tworzy nowy poziom energetyczny, tzw. poziom donorowy  $E_d$ , który jest zlokalizowany poniżej pasma przewodnictwa (CB) oraz poziomu Fermiego ( $E_F$ ) (Rysunek 6). Dla półprzewodnika znajdującego się w elektrolicie elektrony z poziomu donorowego migrują do elektrolitu do momentu, gdy potencjał półprzewodnika zostanie wyrównany z potencjałem elektrolitu. Przepływ elektronów z poziomu donorowego do elektrolitu nazywa się barierą potencjału Schottky’ego, której wytworzenie skutkuje zahamowaniem migracji elektronów z elektrolitu do półprzewodnika [3,66–70].



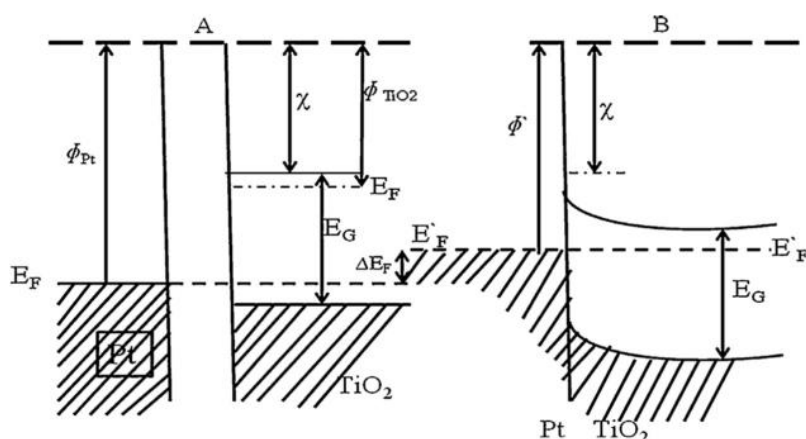
Rysunek 6. Poziomy energetyczne w półprzewodniku typu „n” [rys. własny wg [4,69–73]]

Jeżeli na powierzchni półprzewodnika zostanie osadzona cząstka metalu, powstały układ będzie dążył do osiągnięcia równowagi termodynamicznej, tzn. do osiągnięcia równomiernego rozkładu potencjału elektrochemicznego. Gdy praca wyjścia metalu ( $\phi_M$ ) jest wyższa od pracy wyjścia półprzewodnika ( $\phi_{sc}$ ) to podczas wzbudzenia cząstki  $TiO_2$  dochodzi do migracji wzbudzonych elektronów w kierunku materiału o wyższej wartości pracy wyjścia [71,72]. W porównaniu do tlenku tytanu(IV) praca wyjścia metali takich jak: srebro, złoto, miedź, platyna oraz pallad ma wyższą wartość, patrz Tabela 1. Oznacza to, że elektrony będą migrować w kierunku osadzonego na powierzchni tlenku tytanu(IV) metalu, co sprzyja zwiększeniu aktywności fotokatalitycznej na skutek zwiększenia separacji nośników ładunku par elektron-dziura.

Tabela 1. Wartości pracy wyjścia dla wybranych metali [73]

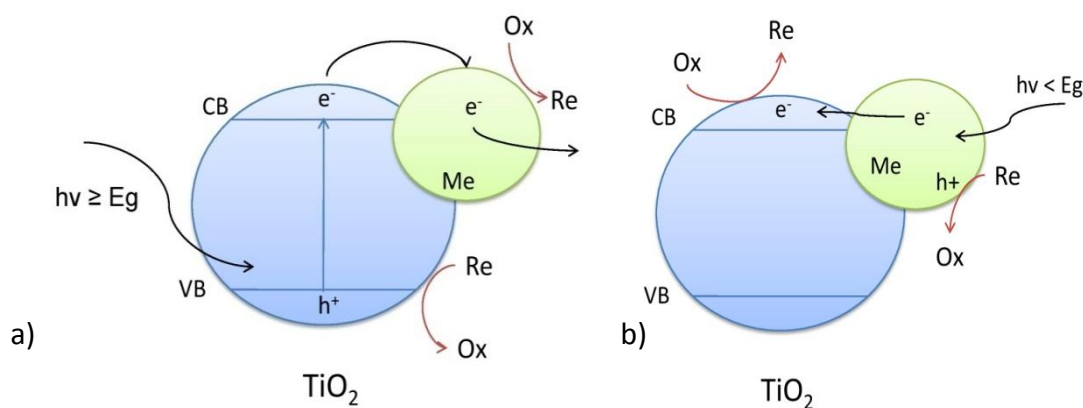
Pierwiastek	Układ krystalograficzny	Praca wyjścia [eV]
Ag	1 0 0	4,65
	1 1 0	4,52
	1 1 1	4,74
Au	1 0 0	5,47
	1 1 0	5,37
	1 1 1	5,31
Cu	1 0 0	5,10
	1 1 0	4,48
	1 1 1	4,94
	1 1 2	4,53
Pt	polikrystaliczny	5,64
	1 1 0	5,84
	1 1 1	5,93
	3 2 0	5,22
	3 3 1	5,12
Pd	polikrystaliczny	5,22
	1 1 1	5,60

Na Rysunku 7 przedstawiono diagramy energetyczne metalu (Pt) oraz tlenku tytanu(IV) kiedy są odseparowane (a) oraz w stanie równowagi termodynamicznej (b). W przypadku braku kontaktu cząstki Pt oraz cząstki  $\text{TiO}_2$  poziomy Fermiego są różne. Wartość pracy wyjścia dla platyny jest wyższa niż dla tlenku tytanu(IV), dlatego elektrony migrują z cząstki tlenku tytanu(IV) do platyny, aż do momentu wyrównania poziomów Fermiego. Po stronie półprzewodnika dochodzi do nagromadzenia ładunku dodatniego, natomiast po stronie metalu ładunku ujemnego [3,4,37,44,67,69,71,72,74–79].



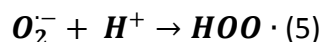
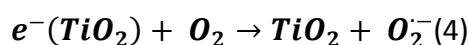
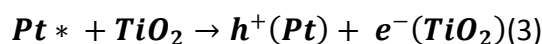
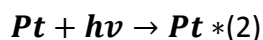
Rysunek 7. Poziomy energetyczny tlenku tytanu(IV) oraz metalu (Pt) a) gdy są odseparowane, b) w stanie równowagi termodynamicznej ( $E_F$ - poziom Fermiego,  $E_G$ - energia pasma wzbronionego,  $\phi$ - praca wyjścia,  $\chi$ - powinowactwo elektronowe) [32]

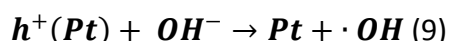
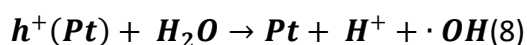
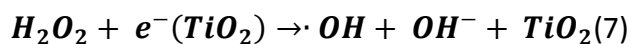
Podczas wzbudzenia nanokompozytu  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego nanocząstkami metalu ( $\text{Me-TiO}_2$ ) następuje przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego (VB) do pasma przewodnictwa (CB), generując odpowiednio wzbudzony elektron ( $e^-$ ) oraz nieobsadzony poziom energetyczny zwany luką elektronową ( $h^+$ ) (Rysunek 8 a). W wyniku wytworzenia bariery Shottky'ego na granicy faz metal-półprzewodnik wzbudzone elektrony pułapkowane są przez cząstkę metalu zmniejszając rekombinację nośników ładunku. Na Rysunku 8 b przedstawiono schemat wzbudzenia tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami metalu pod wpływem promieniowania z zakresu Vis. Dla cząstki metalu dochodzi do wzbudzenia plazmonu powierzchniowego, a następnie do jego wygaszania. Elektron ze wzbudzonej cząstki metalu migruje do pasma przewodnictwa półprzewodnika [3,4,22].



Rysunek 8. Schemat wzbudzenia nanokompozytu  $\text{Me-TiO}_2$  a) pod wpływem promieniowania UV b) pod wpływem promieniowania widzialnego, Me - metal, Ox - forma utleniona, Re - forma zredukowana (rys. własny wg [4,77])

Podczas wzbudzenia nanokompozytu  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego nanocząstkami metalu reakcje generowania reaktywnych form tlenu zachodzą również na nanocząstce metalu. Lv i in. [80] przedstawili równania reakcji zachodzące na powierzchni tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami platyny w wyniku wzbudzenia promieniowaniem z zakresu widzialnego:





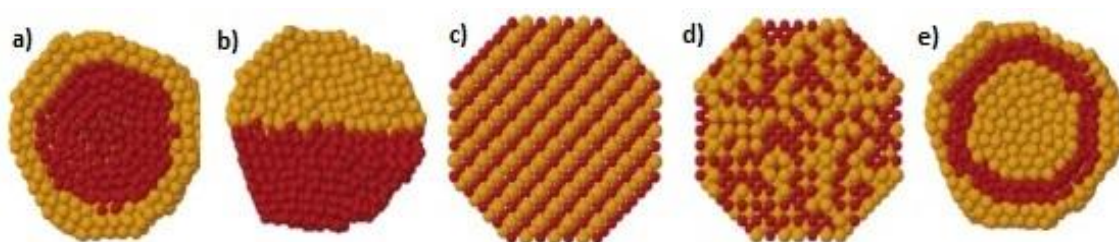
Wzbudzony elektron przenoszony jest z cząstki platyny do pasma przewodnictwa tlenku tytanu(IV) (równanie 2 i 3). Następnie, elektron może migrować na powierzchnię półprzewodnika i brać udział w reakcji z cząsteczkami tlenu, prowadząc do otrzymania anionorodników ponadtlenkowych (równanie 4). Anionorodniki ponadtlenkowe mogą ulegać protonacji z wytworzeniem rodników HOO· (równanie 5). W kolejnym etapie rodniki ponadtlenkowe biorą udział w reakcji z elektronami oraz jonami hydroksylowymi, prowadząc do otrzymania cząsteczki nadtlenu wodoru (równanie 6). Rodniki hydroksylowe generowane są w reakcji nadtlenu wodoru z elektronami (równanie 7), luk elektronowych na cząstce platyny z cząsteczką wody (równanie 8) oraz anionami hydroksylowymi (równanie 9).

Nanocząstki platyny osadzone na powierzchni  $TiO_2$  ze względu na wysoką wartość pracy wyjścia (5,93 eV dla układu krystalograficznego [1 1 0] [73]) generują wysoką barierę Schottky'ego na granicy faz metal-półprzewodnik, zwiększając aktywność fotokatalityczną w zakresie promieniowania ultrafioletowego oraz w zakresie promieniowania widzialnego. Właściwości katalityczne platyny i jej stopów w reakcjach utleniania, odwodornienia oraz uwodornienia są również szeroko wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu. Zawartość platyny w nanokompozytach  $TiO_2$  najczęściej wynosi od 1% do 10% wagowych, co uwzględniając stronę ekonomiczną procesu może stanowić ograniczenie w zastosowaniu fotokatalizatorów Pt- $TiO_2$ . W związku z tym prowadzone są prace mające na celu redukcję zawartości platyny, z jednoczesnym zachowaniem wysokiej aktywności fotokatalitycznej. Jednym ze sposobów jest otrzymanie struktury bimetalicznej platyny z innym, tańszym metalem np. miedzią lub srebrem. Ponadto, modyfikacja  $TiO_2$  nanocząstkami Ag oraz Cu pozwala na otrzymanie fotokatalizatora o właściwościach biobójczych. Właściwości antybakteryjne oraz antygrzybicze nanocząstek metali oraz  $TiO_2$  zostały opisane w kolejnym podrozdziale.

Fotokatalizatory bimetaliczne mogą wykazywać większą aktywność fotokatalityczną niż fotokatalizatory monometaliczne w wyniku efektu synergii oddziaływań obydwu metali na powierzchni półprzewodnika. Odpowiednio dobrane stosunki metali prowadzą



do uzyskania wyższej lub zachowania wysokiej aktywności fotokatalitycznej. Na Rysunku 9 przedstawiono struktury nanocząstek bimetalicznych typu a) rdzeń-otoczka, b) struktura subklastrowa, c) struktura stopowa uporządkowana, d) struktura stopowa nieuporządkowana oraz e) struktura trójwarstwowa. Spośród czynników wpływających na strukturę cząstek bimetalicznych należy wymienić: energię powierzchniową metali, rozmiary atomów, elektroujemność, energię dysocjacji wiązań oraz zawartość poszczególnych metali w otrzymywanej strukturze i ich wzajemną mieszalność [81,82]. Metal o mniejszej swobodnej energii powierzchniowej będzie wykazywał tendencję do segregacji na powierzchni metalu o wyższej energii swobodnej Gibbsa. Na proces formowania się struktury bimetalicznej ma również wpływ potencjał redukcyjny metali. Duża różnica w potencjale redukcyjnych dwóch metali będzie sprzyjać tworzeniu się struktury typu rdzeń-otoczka, podczas gdy niewielka różnica prowadzi do otrzymania struktury stopowej. Kolejnym czynnikiem wpływającym na strukturę cząstek bimetalicznych jest różnica w elektroujemności metali. Transfer elektronów między metalami wynikający z różnicy elektroujemności sprzyja formowaniu się nanocząstek o strukturze stopowej [81].



Rysunek 9. Struktury nanocząstek bimetalicznych a) rdzeń – otoczka, b) struktura subklastrowa, c) struktura stopowa uporządkowana, d) struktura stopowa przypadkowa oraz e) struktura trójwarstwowa [81]

Aktywność fotokatalityczna nanokompozytów bimetalicznych warunkowana jest między innymi przez zawartość poszczególnych metali. Hai i in. [83] zbadali wpływ zawartości nanocząstek złota oraz miedzi na aktywność fotokatalityczną komercyjnego tlenku tytanu(IV) P25. Fotokatalizatory modyfikowane nanocząstkami bimetalicznymi wykazały wyższą aktywność niż nanokompozyty monometaliczne oraz niemodyfikowany P25 w reakcji utleniania fenolu promieniowaniem z zakresu UV-Vis. Najwyższą aktywność uzyskano dla fotokatalizatora o zawartości metali w stosunku Au:Cu = 1:3.

Sreethawong i in. [84] zbadali wpływ zawartości platyny i złota oraz wpływ redukcji na aktywność fotokatalityczną nanokompozytu tlenku tytanu(IV) oraz tlenku krzemu(IV)

w reakcji generowania wodoru. Ze wzrostem zawartości nanocząstek złota w strukturze kompozytu obserwowano zwiększenie efektywności generowania wodoru. Najwyższą aktywność uzyskano dla nanokompozytu Au/Pt-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> o stosunku metali 1:1. Zaobserwowano, że możliwe jest obniżenie zawartości platyny o połowę przy zachowaniu tej samej aktywności fotokatalitycznej.

Shiraishi i in. [85] otrzymali nanokompozyty TiO<sub>2</sub> modyfikowane nanocząstkami platyny oraz miedzi. Zbadali wpływ zawartości poszczególnych metali na efektywność utleniania alkoholu benzyloвого do aldehydu benzoowego. Najwyższą aktywność uzyskano dla nanokompozytu o zawartości metali w stosunku Pt:Cu = 4:1. Sumaryczna zawartość nanocząstek platyny oraz miedzi w nanokompozytach wynosiła 0,4% mol. Zaobserwowano również, że redukcja zawartości platyny o 60% (0,24% mol. Pt oraz 0,14% mol. Cu) pozwala na zachowanie aktywności fotokatalitycznej porównywalnej do fotokatalizatora modyfikowanego samą platyną o zawartości 0,4% molowych w stosunku do TiO<sub>2</sub>.

Wzrost aktywności w świetle widzialnym fotokatalizatorów bimetalicznych wynika z wpływu metalu lub metali na proces transferu elektronów. Mechanizm aktywacji fotokatalizatora jest zależny również od struktury nanokompozytu. Nanocząstki bimetaliczne o takiej samej wielkości, kształcie i kompozycji mogą wykazywać różnice w aktywności, kiedy występują w różnych strukturach. Proponowane schematy aktywacji TiO<sub>2</sub> nanocząstkami bimetalicznymi w większości prac są analogiczne, jak w przypadku modyfikacji pojedynczym metalem [31,86–89]. W tych pracach nie jest opisywany możliwy transfer elektronów między cząstkami metali. Kowalska i in. [19] zaproponowali, że dla nanocząstek o strukturze bimetalicznej typu rdzeń-otoczek podczas wzbudzenia plazmonowego dochodzi do transferu elektronów między nanocząstkami metali zamiast do pasma przewodnictwa TiO<sub>2</sub>, co wpływa na zmniejszenie aktywności fotokatalitycznej. Zaobserwowano wyższą aktywność fotokatalityczną w reakcji utleniania zanieczyszczeń organicznych dla nanokompozytów TiO<sub>2</sub> modyfikowanych nanocząstkami dwóch metali, które nie tworzą struktur bimetalicznych. Hung i in. [90] zbadali wpływ modyfikacji powierzchniowej TiO<sub>2</sub> nanocząstkami bimetalicznymi złota oraz platyny o strukturze rdzeń-otoczek na efektywność generowania wodoru. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych przez Kowalską, Hung i in. [90] zaobserwowali synergizm oddziaływań nanocząstek bimetalicznych wynikający z transferu elektronów pomiędzy Pt oraz Au. W tym przypadku jednak opisywano aktywność

fotokatalityczną struktur bimetalicznych typu rdzeń-otoczka osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  w reakcji redukcji.

#### **2.2.4. Właściwości biobójcze nanocząstek metali oraz tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami metali**

Nanocząstki metali m.in. cynku, srebra oraz miedzi charakteryzują się właściwościami biobójczymi szeroko wykorzystywanymi w medycynie, budownictwie, przemyśle tekstylnym oraz spożywczym [91–94]. Stanowią alternatywę dla konwencjonalnych metod unieszkodliwiania komórek patogennych takich jak: terapie antybiotykowe, wykorzystanie fungicydów czy dezynfekcja promieniowaniem UV. Na efektywność biobójczą nanocząstek oraz mechanizm dezaktywacji mikroorganizmów mają wpływ właściwości metali m.in. wielkość cząstek, kształt, struktura powierzchni, agregacja, a także zawartość metalu i rodzaj szczepu, stężenie komórek patogennych oraz parametry procesu m.in. temperatura, napowietrzanie, pH, stężenie komórek [32,52,54,92,95,96].

Mechanizm dezaktywacji mikroorganizmów nie jest do końca poznany. Aktywność biobójcza nanocząstek wynika z ich silnie rozwiniętej powierzchni właściwej oraz bezpośrednich interakcji ze ścianą komórkową. Nanocząstki metali zdolne są do przyłączenia oraz akumulacji na powierzchni komórek bakteryjnych w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. W ten sposób uniemożliwiają wytworzenie biofilmu oraz prowadzą do destrukcji ściany komórkowej poprzez zwiększenie jej przepuszczalności lub do jej rozkładu. Zmiany zachodzące w ścianach komórkowych są rezultatem tworzenia wiązań wodorowych z lipopolisacharydami, rozerwania wiązań fosfodiesterowych w fosfatydyloetanolaminie, neutralizacji ładunku, zmiany konfiguracji peptydoglikanu oraz utworzenia wiązań z grupami fosforowymi lub karboksylowymi [50,92,96]. Dodatkowo, nanocząstki metali wykazują działanie mutagenne oraz regulują ekspresję genów metabolicznych. Tlenek miedzi(II) wpływa na ekspresję protein związanych z metabolizmem azotu: reduktazy azotanowej oraz azotynowej. Srebro może wbudowywać się w DNA, spowalniając proces replikacji oraz hamować wzrost bakterii w wyniku tworzenia wiązań z atomami tlenu, siarki oraz azotu [96].

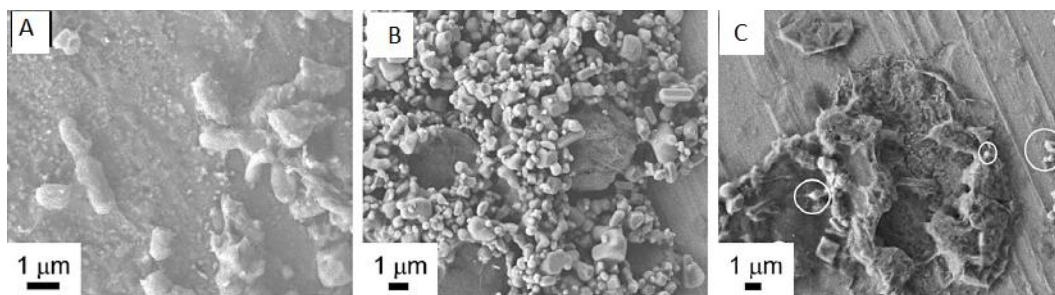
Nanocząstki metali mogą również generować reaktywne formy tlenu (ROS), które prowadzą do stresu oksydacyjnego oraz mechanicznie uszkodzają składniki komórki. Wolne rodniki mogą utleniać podwójne wiązania kwasów tłuszczowych w błonach komórkowych,

co prowadzi do stresu osmotycznego wywołanego zwiększoną przepuszczalnością membran oraz zakłócenia w procesie oddychania. Reaktywne formy tlenu mogą również hamować działanie enzymów poprzez wiązanie się z nimi. ROS modyfikują podwójną helisę DNA, indukując w ten sposób degradację komórki. [50,92,97–100].

Wykorzystanie nanokompozytów tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami metali zwiększa efektywność dezaktywacji mikroorganizmów w wyniku generowania reaktywnych form tlenu.

Akhavan [101] otrzymał cienkie filmy tlenku tytanu(IV) modyfikowane srebrem. Filmy wykazały wysoką aktywność biobójczą względem bakterii *E. coli*. W przypadku filmów modyfikowanych nanocząstkami srebra o wielkości 35 nm efektywność dezaktywacji bakterii wzrosła ponad pięciokrotnie, w porównaniu do niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$ . Stwierdzono, że wysoka aktywność biobójcza wynika z utleniania komórek bakteryjnych przez wygenerowane reaktywne formy tlenu, oddziaływanie jonów srebra z bakteriami poprzez niszczenie ściany komórkowej oraz interakcje z grupami tiolowymi białek odpowiedzialnych za oddychanie komórkowe.

Kowalska i in. [38] otrzymali nanokompozyty tlenku tytanu(IV) modyfikowane srebrem. Przeprowadzono badania aktywności antybakteryjnej na szczepie bakterii *E. coli*. Zaobserwowano wpływ wielkości cząstek na aktywność biobójczą. Wyższą aktywność fotokatalityczną stwierdzono dla  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego cząstkami srebra o wielkości cząstek do 100 nm, natomiast w ciemności większą aktywność wykazały kompozyty modyfikowane cząstkami o wielkości 10-40 nm. Dowiedziono również, że możliwa jest całkowita mineralizacja bakterii w obecności Ag- $\text{TiO}_2$  naświetlanych promieniowaniem UV. Na Rysunku 10 zostały przedstawione zdjęcia SEM a) komórek bakterii przed rozpoczęciem testu, b) po zmieszaniu z zawiesiną fotokatalizatora oraz c) po zakończeniu testu naświetlania promieniowaniem UV. Na fotografii c) widoczne jest całkowite zniszczenie komórek mikroorganizmów.



Rysunek 10. Aktywność biobójcza nanokompozytów Ag-TiO<sub>2</sub>[38]

Yadav i in. [102] otrzymali fotokatalizatory TiO<sub>2</sub> modyfikowane miedzią. Wielkość cząstek Cu wynosiła od 8 do 12 nm. Aktywność antybakteryjną zbadano na szczepach bakterii *S. aureus* oraz *E. coli*. Po 120 minutach naświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego dezaktywacji uległo 100% mikroorganizmów.

W porównaniu do doniesień literaturowych dotyczących dezaktywacji bakterii z wykorzystaniem nanocząstek metali prac badawczych w tematyce dezaktywacji komórek grzybów jest znacząco mniej. Komórki grzybów, w szczególności pleśniowych, trudniej ulegają degradacji ze względu na bardzo odporne formy przetrwalnikowe. Niektóre szczepy, takie jak *Aspergillus Niger*, wykazują wysoką odporność na promieniowanie UV ze względu na obecność czarnego barwnika aspergilliny [103]. Kim i in. [104] zbadali wpływ nanocząstek srebra na mechanizm dezaktywacji drożdżaków *Candida albicans*. Jako główny mechanizm dezaktywacji komórek drożdżaków przez nanosrebro zaproponowano dezintegrację membrany grzybów w wyniku oddziaływania na ścianę oraz błonę komórkową prowadzącą do lizy organelli komórkowych. Oddziaływanie nanocząstek Ag na podwójną warstwę lipidową powoduje również zaburzenia elektrostatyczne w błonie komórkowej, w wyniku tworzenia soli z anionami obecnymi w cytoplazmie, głównie chlorkami. Nanocząstki srebra zdolne są również do zmiany metabolizmu i toksyczności komórek grzybów pleśniowych, oraz zahamowania sporulacji [99]. Yu i in. [105] stwierdzili, że nanocząstki Ag oraz Cu oddziałują na grupy tiolowe białek grzybów.

Thabet i in. [106] zbadali aktywność biobójczą komercyjnego tlenku tytanu(IV) P25 w reakcji dezaktywacji szczepu drożdży *Saccharomyces cerevisiae* pod wpływem promieniowania UV. Mechanizm aktywności biobójczej został zbadany na drodze analizy uwalniania jonów potasowych, amonowych, glicyny, kwasów szczawowego oraz oksamowego jako produktów degradacji aminokwasów obecnych w komórce grzybów. Zaobserwowano stopniowe uwalnianie wymienionych związków w czasie naświetlania

świadczące o zniszczeniu białek oraz ściany komórkowej. Zaobserwowano całkowitą dezaktywację drożdży w trakcie trzech godzin naświetlania.

### **2.3. Wpływ sposobu otrzymywania fotokatalizatorów tlenku tytanu(IV) modyfikowanych nanocząstkami metali szlachetnych oraz półszlachetnych na właściwości fizykochemiczne oraz aktywność fotokatalityczną**

Sposób otrzymywania fotokatalizatorów tlenku tytanu(IV) jest jednym z kluczowych zagadnień determinujących morfologię i właściwości fizykochemiczne oraz fotokatalityczne nowych materiałów. W zależności od metody preparatyki otrzymuje się nanokompozyty o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, a tym samym różnej aktywności fotokatalitycznej. Fotokatalizator powinien wykazywać możliwie najwyższą aktywność fotokatalityczną przy najniższych kosztach preparatyki.

W Tabeli 2 przedstawiono wybrane metody otrzymywania, charakterystykę oraz czynniki wpływające na aktywność fotokatalityczną nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami metali szlachetnych oraz miedzią.

Najszerzej opisywanymi w literaturze metodami modyfikacji  $\text{TiO}_2$  nanocząstkami metali szlachetnych są:

**a) Metoda chemicznej redukcji** – redukcja jonów metali zaadsorbowanych na powierzchni tlenku tytanu(IV) za pomocą reduktora. Jako reduktory najczęściej stosowane są: borowodorek sodu, hydrazyna, kwas taninowy, cytrynian sodu, kwas mrówkowy, kwas askorbinowy, mocznik oraz glukoza. Redukcję przeprowadza się w roztworach wodnych lub rozpuszczalnikach organicznych. W celu otrzymania stabilnej dyspersji cząstek często stosowany jest surfaktant (PVP- poli(winylopirolidon), CTAB- bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, HDA- heksadecylamina, kwas cytrynowy). Stosowanie surfaktantów oraz organicznych reduktorów o niższej potencjale utleniająco-redukującym często wymaga prowadzenia reakcji w podwyższonej temperaturze oraz konieczności oczyszczania nanokompozytu  $\text{TiO}_2$  z frakcji organicznej [6,20,32].

**b) Metoda termicznej redukcji** – impregnacja powierzchni tlenku tytanu(IV) jonami metali, a następnie obróbce termicznej w temperaturze powyżej 573 K. Najczęściej wygrzewanie stanowi jednocześnie etap kalcynacji oraz doczyszczania powierzchni [32,107,108].

c) **Fotodepozycja** – jony metali ulegają redukcji w wyniku reakcji z elektronami wzbudzonymi w trakcie naświetlania półprzewodnika promieniowaniem z zakresu ultrafioletowego. Do środowiska reakcji jest wprowadzany związek pułapkujący powstałe w wyniku wzbudzenia luki elektronowe, najczęściej jest nim alkohol metylowy. Na wielkość oraz kształt nanocząstek otrzymanych w wyniku fotodepozycji mają wpływ pH, zawartość tlenu rozpuszczonego, rodzaj związku pułapkującego oraz rodzaj prekursora metalu [5,38,109].

d) **Radioliza** – redukcja następuje w wyniku reakcji jonów metali z elektronami oraz rodnikami organicznym indukowanymi w trakcie naświetlania roztworu wysokoenergetycznym promieniowaniem z zakresu gamma ( $^{60}\text{Co}$ ). Redukcję przeprowadza się w środowisku beztlenowym. W celu otrzymania wysokiej dyspersji nanocząstek reakcję przeprowadza się w obecności stabilizatora, najczęściej PVP lub CTAB [110,111].

e) **Wysokotemperaturowa redukcja w atmosferze wodoru** – redukcja jonów metali następuje podczas wygrzewania w temperaturze powyżej 773 K, w atmosferze wodoru [83,85].

f) **Mikroemulsja** – wyróżnia się dwa główne typy mikroemulsji olej w wodzie (O/W) oraz woda w oleju (W/O). W układzie W/O mikrokrople fazy wodnej zdyspergowane są w fazie olejowej stabilizowanej surfaktantem oraz dodatkiem kosurfaktantu. Każda z kropeł stanowi mikroreaktor, w którym zachodzi reakcja na skutek kolizji oraz koalescencji kropeł [18,112,113].

Na podstawie przeglądu literatury stwierdzono, że niezależnie od metody preparatyki, kluczowymi parametrami wpływającymi na właściwości fizykochemiczne oraz aktywność fotokatalityczną otrzymanych nanocząstek są: rodzaj metalu, reduktora oraz surfaktantu, typ połączeń międzymetalicznych, matryca tlenku tytanu(IV), zawartość osadzonego metalu, oraz temperatura kalcynacji.

Kvitek i in. [52] zbadali wpływ potencjału redukcyjnego sacharydów na wielkość cząstek oraz aktywność biobójczą nanocząstek srebra otrzymanych na drodze redukcji chemicznej z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody Tollensa. Nanocząstki srebra otrzymano z kompleksu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  w wyniku redukcji za pomocą mono- oraz disacharydów: glukozy, galaktozy, maltozy oraz laktozy. Zaobserwowano wzrost wielkości cząstek srebra wraz ze zmniejszającym się potencjałem redukcyjnym sacharydu.

Najmniejsze cząstki otrzymano dla maltozy (25 nm), natomiast największe dla galaktozy (50 nm). Zaobserwowano obniżenie aktywności biobójczej wraz ze wzrostem wielkości nanocząstek. Gołąbiewska i in. [112] również zaobserwowali wpływ potencjału redukcyjnego odczynnika redukcyjnego na rozkład wielkości cząstek. Otrzymali nanokompozyty  $\text{TiO}_2$  modyfikowane złotem oraz platyną metodą mikroemulsyjną. Jako reduktory zastosowano borowodorek sodu oraz hydrazynę. Wielkość cząstek otrzymanych w wyniku redukcji borowodorkiem sodu oraz hydrazyną wynosiła odpowiednio 7 i 20 nm. Wyższą aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji fenolu zaobserwowano dla cząstek metali otrzymanych w wyniku redukcji borowodorkiem sodu.

Chiarello i in. [114] otrzymali nanokompozyty tlenku tytanu(IV) modyfikowane nanocząstkami platyny, srebra oraz złota. Zaobserwowano wpływ metody redukcji jonów platyny oraz matrycy  $\text{TiO}_2$  na rozkład wielkości cząstek metalu. Fotokatalizatory otrzymane w wyniku pirolizy płomieniowej (redukcja termiczna w 2273 K) charakteryzowały się równomiernym rozkładem wielkości cząstek Pt w zakresie od 1,5 do 3,0 nm. Nanocząstki platyny uzyskane w wyniku redukcji borowodorkiem sodu w odwróconych micelach osadzone na komercyjnym  $\text{TiO}_2$  P25 występowały w postaci agregatów i charakteryzowały się wielkością od 5 do 6 nm. Aktywność fotokatalityczna została zbadana w reakcji generowania wodoru z roztworu alkoholu metylowego. Najwyższą aktywność zaobserwowano dla fotokatalizatorów modyfikowanych platyną otrzymanych w wyniku pirolizy płomieniowej.

Kowalska i in. [38,115,116] zbadali wpływ matrycy  $\text{TiO}_2$  na aktywność fotokatalityczną oraz rozkład wielkości cząstek złota, platyny oraz srebra. Zaobserwowano, że ze wzrostem wielkości cząstek tlenku tytanu(IV) otrzymuje się cząstki metali o większych rozmiarach. Aktywność fotokatalityczna nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami była zróżnicowana i zależna od rodzaju reakcji oraz źródła promieniowania. Belver i in. [107] otrzymali fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane nanocząstkami palladu. Jako matrycę  $\text{TiO}_2$  wykorzystano komercyjny P25 oraz BDH (100% anataz, 100 nm). Cząstki palladu osadzone na  $\text{TiO}_2$  P25 charakteryzowały się wielkością od 1,5 do około 3 nm, natomiast cząstki osadzone na tlenku tytanu(IV) BDH około 8 nm.

Bardzo często w literaturze porównywane są nanokompozyty różniące się jedynie zawartością danego metalu. Najczęściej, aktywność fotokatalityczna wzrasta wraz ze wzrostem zawartości metalu do osiągnięcia maksymalnej wartości, a następnie maleje.



Potwierdzają to wyniki otrzymane przez Lv i in. [80] oraz Lopez i in. [108]. Zespół Lv otrzymał nanorurki  $\text{TiO}_2$  modyfikowane nanocząstkami platyny. Jako prekursor nanocząstek Pt wykorzystano wodny roztwór kwasu heksachloroplatynowego o stężeniu w zakresie od 1 mM do 4 mM. Aktywność fotokatalityczna nanokompozytów w reakcji degradacji oranżu metylowego wzrastała wraz ze zwiększeniem zawartości metalu. Fotokatalizatory otrzymane z wykorzystaniem roztworu kwasu o wyższym stężeniu niż 3 mM charakteryzowały się niższą aktywnością fotokatalityczną oraz zaobserwowano formowanie się agregatów platyny. Lopez i in. [108] przeprowadzili badania nad aktywnością fotokatalityczną tlenku tytanu(IV) modyfikowanego cząstkami miedzi o zawartości od 0,1% wagowych do 5% wagowych w reakcji degradacji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego. Aktywność fotokatalityczna nanokompozytów również wzrastała wraz z zawartością miedzi do 0,5% wagowych, a następnie malała. Zbyt duża ilość metalu osadzonego na powierzchni tlenku tytanu(IV) nie tylko generuje wyższe koszty, ale równocześnie może obniżać aktywność fotokatalityczną nanokompozytów w wyniku zmniejszenia stopnia hydroksylacji powierzchni półprzewodnika oraz formowaniu agregatów metali pełniących rolę miejsc rekombinacji par elektron-dziura [6]. Zastosowanie odpowiednich zawartości modyfikatorów ma szczególne znaczenie w przypadku otrzymywania nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami bimetalicznymi. Niewłaściwe proporcje metali powodują obniżenie aktywności fotokatalitycznej nawet poniżej wartości otrzymanych dla monometalicznych cząstek osadzonych na powierzchni półprzewodnika [85,112,113,117].

Monga i in. [118] otrzymali nanokompozyty  $\text{TiO}_2$  modyfikowane nanocząstkami złota oraz miedzi. Zaobserwowali wpływ kolejności redukcji metali na tworzenie struktur rdzeń-otoczka oraz aktywność fotokatalityczną. Wyższą aktywność otrzymano dla nanokompozytu o strukturze rdzenia złota oraz otoczka miedzi.

Na strukturę nanocząstek bimetalicznych ma również wpływ temperatura kalcynacji. Cybula i in. [113] otrzymali serię fotokatalizatorów Pd/Au- $\text{TiO}_2$  kalcynowanych w zakresie temperatur 623-973 K. Zaobserwowano wpływ temperatury kalcynacji na morfologię cząstek oraz aktywność fotokatalityczną. Wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano formowanie się struktury stopowej oraz segregacji metali. W wyniku kalcynacji w temperaturze 623 K otrzymano sferyczne cząstki o wielkości od 1 nm do 4 nm i 50 nm, oraz anizotropowe o wielkości w zakresie od 15 nm do 50 nm. Podwyższenie temperatury

kalcynacji do 673 K spowodowało formowanie się sferycznych cząstek w zakresie od 4 nm do 10 nm oraz anizotropowych o wielkości od 15 nm do 115 nm. Kalcynacja w temperaturze 723 K sprzyjała tworzeniu cząstek sferycznych o wielkości od 10 nm do 50 nm oraz anizotropowych agregatów od 70 nm do 360 nm. Największe cząstki zaobserwowano dla nanokompozytów kalcynowanych w temperaturze 973 K. Zaobserwowane tylko cząstki anizotropowe o wielkości od 65 nm do 330 nm. Zaobserwowano obniżenie aktywności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania widzialnego wraz ze wzrostem wielkości cząstek. Zmianę struktury bimetalicznej na skutek termicznej obróbki fotokatalizatora bimetalicznego Au/Pd-TiO<sub>2</sub> zaobserwowali Mizukoshi i in. [119]. W wyniku godzinowego wygrzewania nanokompozytu w 673 K struktura bimetaliczna złota i palladu uległa zmianie z rdzeń-otoczka do struktury stopowej. Na skutek zmiany struktury nanocząstek zaobserwowano wzrost aktywności fotokatalitycznej pod wpływem promieniowania z zakresu UV oraz obniżenie aktywności w zakresie promieniowania widzialnego.

Tabela 2. Wpływ parametrów reakcji otrzymywania TiO<sub>2</sub> modyfikowanego nanocząstkami metali na morfologię i aktywność fotokatalityczną

Lp.	Rodzaj nanocząstek	Metoda redukcji jonów metali	Wielkość cząstek	Parametry wpływające na aktywność fotokatalityczną	Lit.
1	Ag-TiO <sub>2</sub> Pt-TiO <sub>2</sub> Au-TiO <sub>2</sub> Ag/Au-TiO <sub>2</sub>	Redukcja termiczna (2273 K) oraz redukcja NaBH <sub>4</sub> w nadmiarze molowym 4:1. Dyspersja stabilizowana chlorkiem dodecylotrimetylo-amonu	Pt FB: 1,5-3 nm Pt na P25: 5-6 nm, agregaty Au na P25: 3-20 nm; Au/Ag na P25: struktura stopowa 5-20 nm, widoczne odseparowane cząstki Ag <b>TiO<sub>2</sub></b> : Komercyjny P25 (20 nm) oraz TiO <sub>2</sub> otrzymany w wyniku pirolizy płomieniowej (FP) 10-25 nm	<b>Wielkość cząstek</b> – wyższa aktywność dla mniejszych cząstek, <b>Zawartość metali</b> - wzrost aktywność ze wzrostem zawartości metalu	[114]
2	Cu-TiO <sub>2</sub>	Termiczna redukcja w 773 K	<b>TiO<sub>2</sub></b> : 30 nm: <b>Cu</b> : nie badano	<b>Zawartość metalu</b> : aktywność fotokatalityczna rośnie ze wzrostem zawartości metalu Cu do osiągnięcia maksymalnej wartości, a następnie maleje	[108]
3	Pd-TiO <sub>2</sub>	Termiczna redukcja w 773 K, redukcja w atmosferze wodoru w 523 K	<b>TiO<sub>2</sub></b> : Komercyjny P25, komercyjny BDH (100% anataz, 100 nm) <b>Pd na P25</b> : 1,7-2,7 nm <b>Pd na BDH</b> : 7,9 nm	Zaobserwowano wzrost aktywności fotokatalitycznej TiO <sub>2</sub> P25 po modyfikacji nanocząstkami palladu. <b>Brak zależności zawartości metalu oraz aktywności fotokatalitycznej.</b> Spadek aktywności fotokatalizatora TiO <sub>2</sub> BDH po osadzeniu cząstek palladu. Zaobserwowano, że cząstki palladu opóźniają dezaktywację fotokatalizatora.	[107]
4	Pt-TiO <sub>2</sub> Cu-TiO <sub>2</sub> Pt/Cu-TiO <sub>2</sub>	Redukcja termiczna w atmosferze powietrza, następnie redukcja w atmosferze wodoru w 673 K	<b>TiO<sub>2</sub></b> : komercyjny JRC-TIO-1, Wielkość cząstek 21,1 nm, struktura krystaliczna: anataz <b>Wielkość cząstek metali</b> : 2-5 nm	<b>Stosunek zawartości metali Pt do Cu</b> : aktywność fotokatalityczna zwiększała się wraz ze wzrostem zawartości miedzi do Pt:Cu: 4:2. Powyżej zwiększenie zawartości miedzi powodowało obniżenie aktywności <b>Rodzaj metalu</b> : W porównaniu do połączeń metali platyny (Pt/Au-TiO <sub>2</sub> , Pt/Ag-TiO <sub>2</sub> , Pt/Pd-TiO <sub>2</sub> ) o takiej	[85]



Tabela 2. Ciąg dalszy

				samej zawartości nanokompozyty Pt/Cu-TiO <sub>2</sub> wykazały najwyższą aktywność
5	<b>Au/Pd-TiO<sub>2</sub></b>	Mikroemulsja Redukcja hydrazyną lub borowodorkiem sodu Temperatura kalcynacji 623-973 K	<b>TiO<sub>2</sub></b> : otrzymany metodą mikroemulsyjną z TiP, Wielkości nie badano <b>Wielkość cząstek w zależności od temperatury kalcynacji:</b> <b>623 K</b> : sferyczne cząstki 1-4 nm oraz 50 nm, anizotropowe 15-50 nm <b>673 K</b> : sferyczne cząstki 4-10 nm, anizotropowe 15-115 nm <b>723 K</b> : sferyczne 10-50 nm, anizotropowe 70-360 nm <b>973 K</b> : cząstki anizotropowe 15-20 nm oraz 65-330nm	<b>Zawartość Au i Pd</b> : optymalna zawartość metali 1,25% mol. Au oraz 0,5% mol Pd <b>Rodzaj reduktora</b> : hydrazyna lub borowodorek sodu. Wyższą aktywność uzyskano dla próbki zredukowanej hydrazyną. <b>Temperatura kalcynacji</b> : wzrost wielkości cząstek, spadek powierzchni właściwej BET, spadek aktywność fotokatalitycznej wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji w świetle Vis
6	<b>Pt-TiO<sub>2</sub></b>	Fotodepozycja	<b>TiO<sub>2</sub></b> : Anataz otrzymany metodą zol-żel: 5-50 nm oaz komercyjny P25 <b>Pt</b> : 1-4 nm	<b>Stopień utlenienia platyny</b> . Wyższa aktywność tlenków w reakcji generowania wodoru z powodu mniejszej energii wiązań PtO-H <sub>2</sub>
7	<b>Ag-TiO<sub>2</sub></b>	Fotodepozycja	<b>Wielkość cząstek Ag</b> : 4 – 8 nm	<b>Zawartość metalu</b> : aktywność fotokatalityczna rośnie wraz ze wzrostem zawartości cząstek Ag do osiągnięcia maksymalnej wartości (3% wag.), a następnie maleje
8	<b>Au-TiO<sub>2</sub></b> <b>Cu-TiO<sub>2</sub></b> <b>Au/Cu-TiO<sub>2</sub></b>	Radioliza	<b>Komercyjny TiO<sub>2</sub></b> : P25 <b>Wielkość cząstek metali:</b> <b>Au-TiO<sub>2</sub></b> : 8,4 nm <b>Cu-TiO<sub>2</sub></b> : cząstki Cu niewidoczne na obrazie TEM <b>Au/Cu-TiO<sub>2</sub> (Au:Cu=1:1)</b> : 8,2nm <b>Au/Cu-TiO<sub>2</sub> (Au:Cu=1:3)</b> : 6,4 nm	<b>Stosunek zawartości metali Au do Cu</b> : najwyższą aktywność zaobserwowano dla Au/Cu-TiO <sub>2</sub> (Au:Cu=1:3):6,4 nm
9	<b>Au/Pd-TiO<sub>2</sub></b>	Redukcja ultradźwiękami, wygrzewanie w 673 K	<b>TiO<sub>2</sub></b> : komercyjny P25 <b>Wielkość cząstek bimetalicznych</b> : 1-11 nm	<b>Stosunek zawartości metali Pd do Au</b> : aktywność fotokatalityczna zwiększała się ze wzrostem zawartości palladu 0-50%. Powyżej 50% Pd w strukturze aktywność spadała <b>Wygrzewanie</b> : 1-godzinne wygrzewanie Au/Pd-TiO <sub>2</sub>



Tabela 2. Ciąg dalszy

				spowodowało podwyższenie aktywności w UV, natomiast obniżenie w Vis. Na skutek wygrzewania struktura Au/Pd uległa zmianie z rdzeń-otoczka na stopową
10	<b>Au-TiO<sub>2</sub></b> <b>Ag-TiO<sub>2</sub></b> <b>Au/Ag-TiO<sub>2</sub></b>	Redukcja termiczna w 673 K	<b>TiO<sub>2</sub></b> : otrzymany metoda zol-żel w środowisku kwaśnym Nie badano wielkości cząstek	Nie zaobserwowano synergizmu nanocząstek bimetalicznych Ag oraz Au. Aktywność nanokompozytu Ag/Au-TiO <sub>2</sub> była taka sama jak Ag-TiO <sub>2</sub> [123]
11	<b>Ag-TiO<sub>2</sub></b>	Fotodepozycja	<b>TiO<sub>2</sub></b> : otrzymany metodą zol-żel Nie badano wielkości cząstek	<b>Zawartość srebra</b> : aktywność fotokatalityczna zwiększała się ze wzrostem zawartości srebra do 3% wagowych. Powyżej 3% Ag w strukturze aktywność spadała [121]
12	<b>Pt-TiO<sub>2</sub></b>	Termiczna redukcja w 653 K	<b>TiO<sub>2</sub></b> : komercyjny P25 oraz Hombikat <b>Pt</b> : 1 nm i poniżej 1 nm	<b>Zawartość platyny</b> : aktywność fotokatalityczna zwiększała się ze wzrostem zawartości srebra do 1% wagowego. Depozycja większej ilości platyny spowodowała obniżenie aktywności [124]
13	<b>Au-TiO<sub>2</sub></b> <b>Ag-TiO<sub>2</sub></b> <b>Cu-TiO<sub>2</sub></b> <b>Ni-TiO<sub>2</sub></b> <b>Au/Ag-TiO<sub>2</sub></b> <b>Au/Cu-TiO<sub>2</sub></b> <b>Au/Ni-TiO<sub>2</sub></b>	Redukcja chemiczna mocznikiem lub wodorotlenkiem sodu	<b>TiO<sub>2</sub></b> : komercyjny P25 Au-TiO <sub>2</sub> - 2,0 nm Ag-TiO <sub>2</sub> -1,8 nm Cu/TiO <sub>2</sub> -2,1 nm Ni-TiO <sub>2</sub> - 1,8 nm Au/Ag-TiO <sub>2</sub> - 2,6 nm Au/Ni-TiO <sub>2</sub> - 2,5 nm Au/Cu-TiO <sub>2</sub> - 2,5 nm	<b>Rodzaj metalu oraz połączeń bimetalicznych</b> : dla fotokatalizatorów monometalicznych najwyższą aktywność odnotowano dla Au-TiO <sub>2</sub> . Najwyższą aktywność: dla fotokatalizatorów monometalicznych odnotowano dla Au/Cu-TiO <sub>2</sub> [125]
14	<b>Pt-TiO<sub>2</sub></b>	Redukcja termiczna w 673 K, w atmosferze argonu oraz wodoru (Ar:H <sub>2</sub> =96:4)	<b>TiO<sub>2</sub></b> :Otrzymany metodą zol-żel, sono chemiczną oraz hydrotermalną. Wielkość cząstek platyny w nanokompozytach Pt-TiO <sub>2</sub> : Otrzymanych metodą zol-żel: 5-15 nm Otrzymanych metodą sono chemiczną: 2-10 nm Otrzymanych metodą hydrotermalną: 5-13 nm oraz 20-45 nm	<b>Hydroksylacja powierzchni</b> : najwyższą aktywność uzyskano dla fotokatalizatorów o najwyższej zawartości powierzchniowych grup hydroksylowych [126]



Tabela 2. Ciąg dalszy

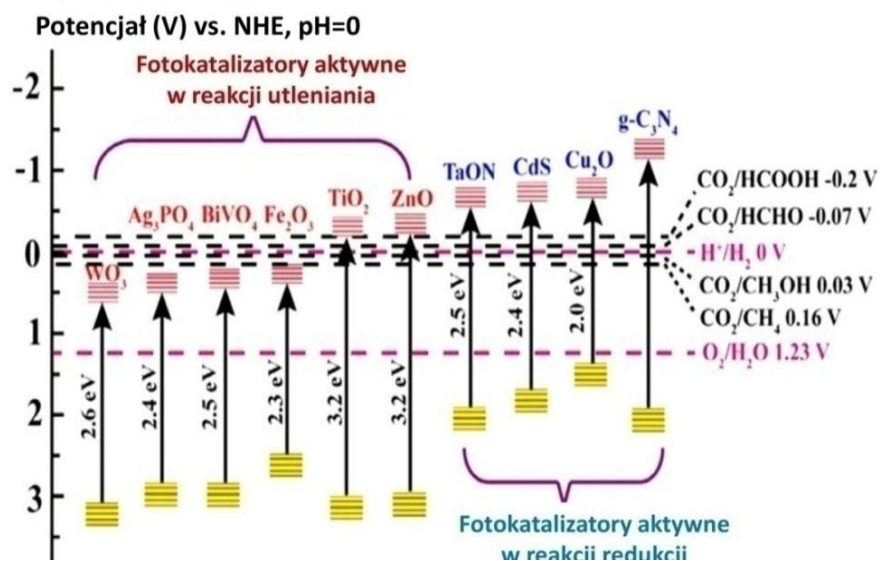
15	<b>Pt-TiO<sub>2</sub></b> <b>Pd-TiO<sub>2</sub></b> <b>Pt/Pd-TiO<sub>2</sub></b>	Redukcja chemiczna Borowodorkiem sodu	<b>TiO<sub>2</sub></b> : komercyjny P25 <b>Pt-TiO<sub>2</sub></b> : wzrost wielkości cząstek z 1,2 nm do 2,3 nm wraz ze zwiększeniem zawartości cząstek Pt z 0,3% wag. do 6% wag. <b>Pd-TiO<sub>2</sub></b> : 2,7 nm <b>Pt/Pd-TiO<sub>2</sub></b> : 2 nm	<b>Stosunek zawartości metali Pt do Pd</b> : najwyższą aktywność odnotowano dla nanokompozytów o zawartości metali 0,5% wag. Pt oraz 0,5% wag. Pd. Otrzymano strukturę stopową o nieuporządkowanym rozmieszczeniu atomów Pt oraz Pd	[127]
16	<b>Pt-TiO<sub>2</sub></b>	Fotodepozycja	<b>TiO<sub>2</sub></b> : komercyjny P25 (27,5 nm), oraz anataz (23,3 nm) i rutil (40,2 nm) izolowane z komercyjnego P25 <b>Wielkość cząstek platyny</b> : Na P25: 2-7 nm Na anatazie: nie badano Na rutilu: nie badano	<b>Zawartość metalu</b> : aktywność fotokatalityczna rośnie wraz ze wzrostem zawartości metalu do osiągnięcia maksymalnej wartości (0,2% wag.), a następnie maleje <b>Matryca TiO<sub>2</sub></b> : najwyższą aktywność uzyskano dla fotokatalizatora TiO <sub>2</sub> w formie rutilu modyfikowanego cząstkami platyny <b>Zakres spektralny</b> : uzyskano zróżnicowaną aktywność w zależności od długości fali promieniowania	[115]
17	<b>Pt-TiO<sub>2</sub></b>	Fotodepozycja	<b>TiO<sub>2</sub></b> w postaci nanorurek o średnicy wewnętrznej 130 nm <b>Pt</b> : 5-10 nm	<b>Zawartość metalu</b> : aktywność fotokatalityczna rośnie wraz ze wzrostem zawartości metalu do osiągnięcia maksymalnej wartości, a następnie maleje	[80]
18	<b>Ag-TiO<sub>2</sub></b> <b>Cu-TiO<sub>2</sub></b> <b>Ag/Cu-TiO<sub>2</sub></b>	Redukcja termiczna w temperaturze 623 K, 723 K, 823 K oraz 923 K	<b>TiO<sub>2</sub></b> : komercyjny P25 Wielkość cząstek metali: nie badano	<b>Temperatura kalcynacji</b> : najwyższą aktywność fotokatalityczną otrzymano dla fotokatalizatora kalcynowanego w temperaturze 723 K <b>Zawartość metali</b> : najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano dla fotokatalizatora o zawartości 1% mol Ag oraz 0,03% mol Cu	[128]



Analizując aktywność fotokatalityczną poszczególnych fotokatalizatorów należy mieć na uwadze zmienność parametrów układów badawczych oraz charakter badanej reakcji degradacji. Poszczególne metale mogą wykazywać różną aktywność fotokatalityczną w zależności od charakteru reakcji oraz rodzaju zastosowanego źródła promieniowania (lampy rtęciowe, ksenonowe, halogenkowe, jarzeniowe, wolframowe, diody LED). Omówienie potencjału degradacyjnego nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych poszczególnymi metalami w reakcji utleniania oraz redukcji przedstawiono kolejnym podrozdziale.

#### **2.4. Aktywność nanokompozytów $\text{TiO}_2$ modyfikowanych nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi**

Aktywność fotokatalityczna półprzewodników zależy od położenia pasm walencyjnego i przewodnictwa względem potencjału redox danej reakcji [24]. Na Rysunku 11 przedstawiono położenie pasm dla wybranych fotokatalizatorów półprzewodnikowych względem elektrody wodorowej (NHE) przy  $\text{pH} = 0$  z uwzględnieniem podziału na aktywne w reakcjach utleniania oraz redukcji. Fotokatalizatory aktywne w reakcjach utleniania (tlenek tytanu(IV), fosforan(V) srebra, wanadan(V) bizmutu, tlenek żelaza(III), tlenek cynku(II), tlenek wolframu(V)) charakteryzują się położeniem pasma przewodnictwa poniżej lub niewiele powyżej potencjału reakcji  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ , natomiast półprzewodniki (siarczek kadmu, tlenek miedzi(I), grafitowy azotek węgla) charakteryzujące się pasmem przewodnictwa położonym znacznie powyżej wartości 0 V wykazują wysoką aktywność w reakcjach redukcji.



Rysunek 11. Położenie pasm wybranych półprzewodników oraz potencjały redoks wybranych reakcji [24]

Tlenek tytanu(IV) zaliczany jest do półprzewodników wykazujących aktywność w procesach utleniania. Fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  są wykorzystywane w efektywnym utlenianiu związków organicznych: 2-propanol [129,130], fenol [113], toluen [131], pestycydy [132], kwasy karboksylowe [133,134], barwniki [135,136] oraz nieorganicznych: tlenków azotu  $\text{NO}_x$  [137], związków arsenu(III) [138].

Na podstawie przeglądu literatury zaobserwowano, że nanokompozyty tlenku tytanu(IV) modyfikowane metalami takimi jak złoto, pallad oraz nikiel najczęściej opisywane są w fotokatalitycznej redukcji, natomiast srebrem w reakcji fotokatalitycznego utleniania. Fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane platyną oraz miedzią są wykorzystywane zarówno w procesach utleniania oraz redukcji.

Ismail i in. [139] zbadali aktywność nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych platyną w reakcji utleniania kwasu dichlorooctowego. Jako matrycę tlenku tytanu(IV) wykorzystano komercyjny P25 oraz  $\text{TiO}_2$  o strukturze mezoporowatej. Wszystkie fotokatalizatory  $\text{Pt-TiO}_2$  wykazały wyższą aktywność w porównaniu do niemodyfikowanych  $\text{TiO}_2$ . Dla najbardziej aktywnej próbki odnotowano dwukrotny wzrost efektywności. Lv i współpracownicy [80] również zaobserwowali wzrost aktywności tlenku tytanu(IV) w wyniku modyfikacji nanocząstkami platyny. Uzyskali serię nanorurek  $\text{TiO}_2$  o różnej zawartości Pt. Stwierdzono wzrost aktywności fotokatalitycznej wraz ze zwiększaniem zawartości metalu. Zaobserwowano zwiększenie efektywności



utleniania oranżu metylowego o 80% w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek  $\text{TiO}_2$ .

Maicu i in. [140] otrzymali dwie serie fotokatalizatorów tlenku tytanu(IV) modyfikowane nanocząstkami platyny, palladu oraz złota metodą zol-żel oraz fotodepozycji. Pierwsza seria fotokatalizatorów nie była poddana dodatkowej obróbce, natomiast druga seria została poddana procesowi sulfonacji. Aktywność fotokatalityczna została zbadana w reakcji utleniania fenolu pod wpływem promieniowania UV (365 nm). W obydwu seriach aktywność fotokatalityczna była najwyższa dla nanokompozytów modyfikowanych platyną, następnie palladem oraz złotem (Pt>Pd>Au). Aktywność fotokatalizatorów modyfikowanych złotem była niższa niż niemodyfikowanego tlenku tytanu(IV).

Synergizm oddziaływań nanocząstek bimetalicznych w reakcjach utleniania zaobserwowano dla połączeń Pt-Pd [127,141], Cu-Au [83,130], Ag-Pt [32,142], Au-Pt [143] oraz Au-Ag [18,89,123].

Nogawa i in. [130] zbadali aktywność fotokatalityczną  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego nanocząstkami Au, Cu oraz bimetalicznymi Au/Cu w procesie utleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania widzialnego. Zaobserwowali wyższą aktywność fotokatalizatorów Cu- $\text{TiO}_2$  niż Au- $\text{TiO}_2$  oraz synergizm dla nanocząstek bimetalicznych osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Odnotowano ponad czterokrotne zwiększenie aktywności Au/Cu- $\text{TiO}_2$  w odniesieniu do niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$ .

Rosseler i in. [127] otrzymali nanokompozyty modyfikowane mono- oraz bimetalicznymi nanocząstkami platyny oraz palladu. Opisali wpływ zawartości poszczególnych metali oraz wilgotności na utlenianie tlenku węgla(II). Stwierdzili, że odpowiednio dobrane proporcje zawartości metali w strukturze pozwalają uzyskać efekt synergii oraz stabilności nanocząstek bimetalicznych na powierzchni półprzewodnika.

Zielińska-Jurek i in. [18] zaobserwowali, że modyfikacja powierzchniowa  $\text{TiO}_2$  bimetalicznymi nanocząstkami złota oraz srebra znacznie poprawia wydajność reakcji utleniania fenolu. Wyższą aktywność uzyskano dla fotokatalizatorów o wyższej zawartości srebra niż złota. Dla fotokatalizatora o zawartości 1,5% mol. Ag oraz 0,5% mol. Au zaobserwowano trzykrotny oraz dwukrotny wzrost aktywności w porównaniu odpowiednio do Au- $\text{TiO}_2$  oraz Ag- $\text{TiO}_2$ .

W literaturze najczęściej opisywanymi reakcjami fotokatalitycznej redukcji z zastosowaniem  $\text{TiO}_2$  są generowanie wodoru oraz redukcja ugrupowań nitrowych do aminowych [31,144,145]. Wodór w reakcjach fotokatalitycznych otrzymuje się w wyniku redukcji cząsteczki wody na skutek reakcji z wzbudzonymi elektronami. Ze względu na potencjał pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  efektywność takiego procesu charakteryzuje się znikomą wydajnością. Zwiększenie aktywności oraz selektywności  $\text{TiO}_2$  w procesach redukcji wymaga modyfikacji fotokatalizatora pozwalającej na efektywną separację fotowzbudzonych elektronów oraz luk. Zwiększenie prawdopodobieństwa zajścia reakcji redukcji cząsteczki wody uzyskuje się poprzez wprowadzenie do układu związku pełniącego funkcję pułapki luk elektronowych. Najszerzej wykorzystywanymi związkami pułapkującymi są alkohole (metanol, etanol, gliceryna, glikol etylenowy), aldehydy (formaldehyd), amoniak, jony jodkowe, siarczanowe oraz kwasy karboksylowe (kwas mlekowy oraz mrówkowy) [146–148]. Efektywność reakcji generowania wodoru dla niemodyfikowanego tlenku tytanu(IV) przebiega z niską wydajnością nawet w obecności związków pułapkujących luki elektronowe [114,145]. Depozycja nanocząstek metali platyny, palladu, niklu, złota lub rodu pozwala na znaczące zwiększenie wydajności w wyniku wytworzenia bariery Schottky'ego oraz zahamowania rekombinacji par elektron-dziura [145]. Wydajność reakcji generowania wodoru w literaturze bardzo często korelowana jest z pracą wyjścia metali [145,148,149]. Praca wyjścia dla Ag, Cu, Rh, Au, Pd oraz Pt wynosi odpowiednio 4,26, 4,65, 4,98, 5,1, 5,12 oraz 6,35 eV. Wyższą aktywność uzyskuje się dla metali o wyższej pracy wyjścia. Efektywność procesu generowania wodoru może zależeć również od stopnia utlenienia osadzonych metali. Xing i in. [120] zbadali wpływ stopnia utlenienia na wydajność generowania wodoru. Zaobserwowali wyższą aktywność dla tlenków platyny niż dla  $\text{Pt}^0$ . Autorzy przypisali to mniejszej energii adsorpcji  $\text{PtO}_2\text{-H}_2$  niż  $\text{Pt-H}_2$ .

Modyfikacja nanocząstkami bimetalicznymi nie zawsze pozwala na uzyskanie efektu synergizmu w procesie redukcji. Na podstawie przeglądu literatury stwierdza się, że efekt synergiczny modyfikacji tlenku tytanu(IV) nanocząstkami bimetalicznymi w procesie generowania wodoru zależy od rodzaju metali i obserwuje się go dla połączeń Au-Pd, Au-Pt, Cu-Pt oraz Cu-Au [31,125,150–152].

Oros-Ruiz i in. [125] zbadali wpływ modyfikacji powierzchniowej tlenku tytanu(IV) mono- oraz bimetalicznymi nanocząstkami złota, niklu, miedzi oraz srebra na efektywność reakcji generowania wodoru pod wpływem promieniowania UV (254 nm). Wśród fotokatalizatorów monometalicznych najwyższą aktywność uzyskano dla Au, następnie dla Cu, Ni oraz Ag. Efekt synergiczny nanocząstek bimetalicznych zaobserwowano dla połączeń Au-Ni oraz Au-Cu.

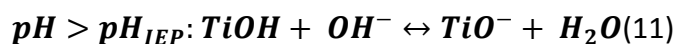
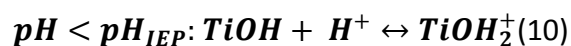
Gallo i in. [151] otrzymali dwie serie fotokatalizatorów Au-TiO<sub>2</sub>, Pt-TiO<sub>2</sub> oraz Au/Pt-TiO<sub>2</sub> redukowane w 523 K oraz 773 K. Aktywność fotokatalityczną zbadano w reakcji generowania wodoru pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Najwyższą aktywność odnotowano dla fotokatalizatora Au/Pt-TiO<sub>2</sub>. Wśród monometalicznych nanokompozytów znacznie bardziej aktywny był TiO<sub>2</sub> modyfikowany platyną. Efektywność generowania wodoru była dwukrotnie wyższa niż dla Au-TiO<sub>2</sub>.

## **2.5. Wybrane czynniki limitujące przemysłowe zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej. Wykorzystanie właściwości magnetycznych w separacji fotokatalizatora**

Aktywność fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> zależy od wielu czynników: rodzaju oraz zawartości fotokatalizatora, temperatury, stężenia zanieczyszczeń, obecności jonów nieorganicznych, zawartości tlenu rozpuszczonego, pH medium reakcyjnego, struktury krystalicznej, modyfikacji powierzchniowej, domieszkowania, transportu masy, źródła promieniowania oraz złożoności matrycy oczyszczanej cieczy [13–21,153].

Ze względu na wydajność procesu głównymi czynnikami limitującymi przemysłowe wykorzystanie procesów fotokatalitycznych są: pH, źródło promieniowania, rodzaj fotokatalizatora, rozwinięcie powierzchni kontaktu fotokatalizator-zanieczyszczenie, separacja oraz krotność wykorzystania fotokatalizatora w kolejnych procesach oczyszczania [154–159].

Tlenek tytanu(IV) jest związkami o właściwościach amfoterycznych. W pH poniżej punktu izoelektrycznego powierzchnia TiO<sub>2</sub> wykazuje ładunek dodatni, natomiast powyżej ładunek ujemny (Równania 10 i 11). Właściwości powierzchniowe wpływają na efektywność adsorpcji zanieczyszczeń oraz stabilność dyspersji półprzewodnika w reaktorach zawiesinowych [160].



Dodatkowo, pH medium reakcyjnego wpływa na stopień dysocjacji zanieczyszczeń [153,160,161]. W zależności od pH jony nieorganiczne oraz naturalnie występująca materia organiczna (NOM) mogą adsorbować się na powierzchni fotokatalizatora zmniejszając powierzchnię kontaktu zanieczyszczenie-fotokatalizator oraz stabilność dyspersji. W przypadku chlorków, siarczanów oraz fosforanów doniesienia literaturowe jednoznacznie wskazują na negatywny wpływ na efektywność reakcji fotokatalitycznej w wyniku pułapkowania luk elektronowych oraz rodników hydroksylowych [161–163]. Jony chlorkowe mogą również prowadzić do odtworzenia związków chloroorganicznych w oczyszczanych ściekach [164]. Z drugiej strony obecność jonów chlorkowych prowadzi do powstania rodników chlorkowych o wysokim potencjale utleniającym zdolnym do utleniania zanieczyszczeń [161]. Występowanie jonów węglanowych w oczyszczanym ścieku w zależności od pH oraz ich stężenia może wpływać pozytywnie lub negatywnie na efektywność procesu utleniania zanieczyszczeń [163,165–167]. Ładunek powierzchniowy tlenku tytanu(IV) ma znaczenie również w procesach dezynfekcji poprzez oddziaływania elektrostatyczne między  $TiO_2$  i komórkami mikroorganizmów [157].

Kolejnym istotnym czynnikiem ograniczającym przemysłowe wykorzystanie procesów fotokatalitycznych jest dobór źródła światła. Zakres absorpcyjny tlenku tytanu(IV) wymusza stosowanie lamp UV (głównie lampy ksenonowe oraz rtęciowe), które ze względu na niską sprawność, stosunkowo krótki czas pracy oraz konieczność efektywnego chłodzenia generują wysokie koszty prowadzenia procesu. Obecnie prowadzone badania ukierunkowane są w dużej mierze na otrzymanie fotokatalizatora aktywnego w zakresie promieniowania widzialnego w celu wykorzystania energii słonecznej w procesie fotokatalitycznym. Jednocześnie, zmienne nasłonecznienie, w zależności od położenia geograficznego, powoduje konieczność zastosowania sztucznego źródła światła. Jednym z nowych rozwiązań jest wykorzystanie diod LED. Diody LED, w zależności od zastosowanego półprzewodnika, emitują promieniowanie o wąskim spektrum z zakresu ultrafioletowego, widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Diody LED wykonane są z materiałów półprzewodnikowych między innymi arsenku galu

(GaAs), fosforu arsenku galu (GaAsP), fosforu galu (GaP) oraz azotku galu i indu (InGaN). Charakteryzują się wysoką sprawnością, stabilnością emitowanego promieniowania oraz długim czasem pracy [168,169]. Ze względu na wąski zakres spektrum emisji diod LED pomocnym narzędziem w dobrze źródła promieniowania są pomiary aktywności spektralnej, polegające na wyznaczeniu wydajności kwantowej reakcji fotokatalitycznej w funkcji długości fali promieniowania [38].

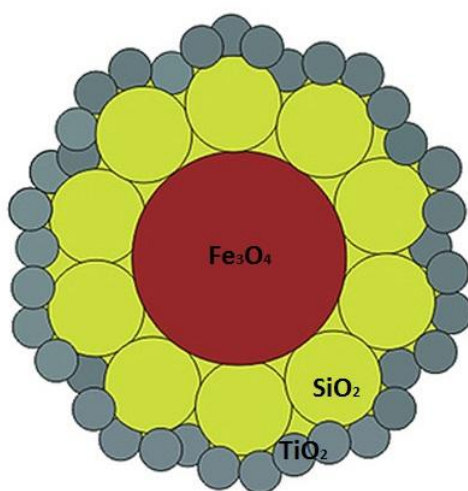
Do czynników technologicznych, które w znacznym stopniu decydują o efektywności, a tym samym opłacalności procesu jest transport masy. Istnieją dwa główne typy reaktorów fotokatalitycznych. Pierwszy obejmuje reaktory, w których fotokatalizator jest osadzony na podłożu np. ścianach reaktora, pierścieniach, kulach, włóknach oraz siatkach [154,158]. Drugi natomiast obejmuje reaktory, w których fotokatalizator znajduje się w zawiesinie. Zaletą pierwszego typu reaktorów jest brak konieczności separacji fotokatalizatora po procesie oczyszczania. Wykorzystanie fotokatalizatora w postaci zawiesiny pozwala natomiast na uzyskanie wyższej efektywności degradacji ze względu na zwiększony kontakt fotokatalizator – zanieczyszczenie [154]. Separacja fotokatalizatora po procesie oczyszczania niewątpliwie stanowi jeden z głównych wyzwań zastosowania fotokatalitycznej degradacji w technologii oczyszczania wód i ścieków. Obecnie stosowane są głównie metody opierające się na koagulacji, flokulacji, sedymentacji oraz filtracji [7–13,154]. Wykorzystanie powyższych metod do separacji cząstek  $TiO_2$  generuje dodatkowe koszty procesu związane z koniecznością stosowania koagulantów, regulatorów pH lub membran. W przypadku technik filtracyjnych głównym problemem jest koszt membran [12].

W literaturze coraz częściej opisuje się ferromagnetyki stosowane do transportu substancji aktywnych w biomedycynie oraz separacji m.in. tlenek żelaza(II,III), tlenek żelaza(II), tlenek żelaza(III), ferryty barowe, kobaltowe czy cynkowe [170–180]. W tym odniesieniu separacja w polu sił magnetycznych może być alternatywą dla wyżej wymienionych metod separacji fotokatalizatora. Głównymi zaletami tego procesu jest brak konieczności stosowania odczynników, wprowadzania dodatkowych operacji jednostkowych po każdym etapie oczyszczania oraz szybkość separacji.

Fotokatalizatory magnetyczne zbudowane są z rdzenia związku magnetycznego oraz otoczki półprzewodnika aktywnego fotokatalitycznego. Jako rdzeń magnetyczny

wykorzystywane są związki różniące się strukturą, wielkością oraz magnetycznością: magnetyt, hematyt, magemit, ferryty kobaltowe, spinelowe ferryty cynku, heksagonalne ferryty baru oraz bi-, trimetaliczne połączenia żelaza: z niklem, kobaltem, cynkiem, manganem oraz miedzią [172–181].

Jednym z najczęściej opisywanych związków wykorzystywanych jako rdzeń magnetyczny jest magnetyt. Magnetyt jest tlenkiem żelaza o sumarycznym wzorze  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Stanowi mieszaninę tlenków  $\text{FeO}$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , posiada silne właściwości ferromagnetyczne. Wśród tlenków żelaza charakteryzuje się najwyższym momentem magnetycznym [182]. Magnetyczne cząsteczki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cechują się wyższą wrażliwością i niestabilnością w porównaniu z tlenkiem tytanu(IV), szczególnie w warunkach niskiego pH. Z tego powodu nanokompozyty  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  mogą podlegać negatywnemu procesowi wytrawiania, powodującego wymycie jonów żelazowych do roztworu (z ang. *leaching*) na skutek reakcji cząstek magnetytu z wzbudzonym  $\text{TiO}_2$  [183]. Skutkuje to pogorszeniem właściwości magnetycznych [184–186]. Podczas procesu fotokatalitycznego magnetyt na skutek utleniania pełni również rolę miejsca rekombinacji par elektron-dziura, obniżając aktywność fotokatalityczną tlenku tytanu(IV). Rozwiązaniem problemu utleniania magnetytu przez wzbudzoną cząstkę tlenku tytanu(IV) jest wprowadzenie dodatkowej warstwy ochronnej między  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Powinna ona być chemicznie obojętna w stosunku do  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz stabilna w środowisku reakcji [173,187]. Jako warstwę interną wykorzystuje się krzemionkę, otrzymując nanokompozyty  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Rysunek 12) [13,184,188–190].



Rysunek 12. Struktura nanokompozytu  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@/\text{Fe}_3\text{O}_4$  [172]

### 3. Podsumowanie omówienia literatury

Nanocząstki metali szlachetnych osadzonych na powierzchni tlenku tytanu(IV) mogą zwiększać aktywność półprzewodnika w zakresie promieniowania UV i Vis. Nanokompozyty  $\text{TiO}_2$  modyfikowane nanocząstkami metali otrzymuje się między innymi w wyniku chemicznej, termicznej redukcji jonów metali, lub radiolizy. Dotychczas opisywanymi w literaturze czynnikami wpływającymi na aktywność fotokatalityczną  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego mono- oraz bimetalicznymi nanocząstkami metali szlachetnych są: rodzaj tlenku tytanu(IV), struktura krystaliczna, zawartość metalu oraz rodzaj połączeń międzymetalicznych. Wpływ wielkości cząstek na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą opisywany jest głównie dla nanokompozytów tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami złota oraz srebra. Brakuje doniesień opisujących wpływ wielkości nanocząstek platyny na aktywność fotokatalityczną nanokompozytów Pt- $\text{TiO}_2$  oraz bimetalicznych nanokompozytów Me/Pt- $\text{TiO}_2$  (Me= Au, Ag, Pd, Cu).

Tlenek tytanu(IV) ze względu na położenie potencjałów pasm walencyjnego oraz przewodnictwa wykazuje charakter półprzewodnika aktywnego w reakcjach utleniania. W zależności od rodzaju, osadzone nanocząstki metali mogą zwiększać lub obniżać aktywność fotokatalityczną w procesach fotoutleniania oraz fotoredukcji. Aktywność fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami metali w reakcjach fotoredukcji związana jest z pracą wyjścia metali. Zwiększenie aktywności obserwowane jest wraz ze wzrostem pracy wyjścia metalu. Efekt synergizmu nanocząstek bimetalicznych osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  w reakcjach redukcji obserwowany jest dla połączeń metali Au-Pd, Au-Pt, Cu-Pt oraz Cu-Au, natomiast w reakcjach utleniania zaobserwowano dla połączeń Pt-Pd, Cu-Au, Cu-Ag, Ag-Pt, Au-Pt oraz Au-Ag.

Aktywność fotokatalityczną warunkują również czynniki procesowe: pH, obecność jonów nieorganicznych oraz materii organicznej, rodzaj oraz natężenie promieniowania. Głównymi czynnikami limitującymi wykorzystanie procesów fotokatalitycznych są dobór źródła promieniowania, rodzaj fotokatalizatora, rozwinięcie powierzchni kontaktu fotokatalizator-zanieczyszczenie, separacja oraz ponowne wykorzystanie fotokatalizatora. Obecnie prowadzone badania ukierunkowane są w dużej mierze na otrzymanie fotokatalizatora aktywnego w zakresie promieniowania widzialnego w celu wykorzystania energii słonecznej w procesie fotokatalitycznym. Jednocześnie,

zmienne nasłonecznienie, w zależności od położenia geograficznego, powoduje konieczność zastosowania sztucznego źródła światła. Jednym z nowych rozwiązań jest wykorzystanie diod LED. Diody LED, w zależności od zastosowanego półprzewodnika, emitują promieniowanie o wąskim spektrum z zakresu ultrafioletowego, widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Rozwiązaniem zagadnienia separacji oraz ponownego wykorzystania fotokatalizatora po procesie oczyszczania jest zastosowanie fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych. Wykorzystanie sił pola magnetycznego pozwoli na szybką i efektywną separację półprzewodnika.



#### 4. Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy doktorskiej było wykazanie wpływu właściwości nanocząstek metali (Ag, Pt, Cu, Pd oraz Au) osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$ , w szczególności wielkości cząstek, na mechanizm reakcji, aktywność fotokatalityczną i biobójczą.

Biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne, niezwykle istotnym założeniem realizowanej pracy doktorskiej było wykorzystanie komercyjnego tlenku tytanu(IV) do otrzymania nowych fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych, wysokiej stabilności i aktywności fotokatalitycznej w zakresie światła UV i Vis.

Na podstawie omówienia literatury przedmiotu oraz wstępnych badań własnych zostały sformułowane następujące tezy pracy:

- Aktywność fotokatalityczna, biobójcza i mechanizm reakcji fotokatalitycznej z wykorzystaniem nanokompozytów tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami metali zależą od wielkości osadzonych nanocząstek metali;
- Nanocząstki bimetaliczne osadzone na powierzchni  $\text{TiO}_2$  mogą zwiększać aktywność fotokatalityczną w zakresie promieniowania widzialnego oraz ultrafioletowego;
- Fotokatalizatory o właściwościach magnetycznych, o wysokiej stabilności oraz aktywności fotokatalitycznej ponowne wykorzystanie fotokatalizatora w procesie oczyszczania.
- Możliwe jest zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej do oczyszczania płynów o skomplikowanej matrycy, dużym zasoleniu, zawierających związki niepodatne na rozkład biologiczny.

#### Zakres prac obejmował:

- preparatykę fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych mono- oraz bimetalicznymi nanocząstkami platyny, srebra oraz miedzi;
- zbadanie aktywności fotokatalitycznej oraz biobójczej w fazie wodnej oraz gazowej
- zbadanie wpływu wielkości cząstek na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą;
- preparatykę niemodyfikowanych oraz modyfikowanych nanocząstkami Pt, Pd, Cu, Au fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  wykazujących właściwości magnetyczne;
- charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów: analizę właściwości absorpcyjnych metodą DR/UV-Vis, analizę składu powierzchniowego metodą XPS, analizę morfologii techniką mikroskopową STEM, analizę składu fazowego oraz wielkości

krystalitów metodą XRD, analizę powierzchni właściwej BET, analizę właściwości magnetycznych;

- zbadanie mechanizmu reakcji fotokatalitycznej na drodze analizy produktów pośrednich degradacji, aktywności spektralnej, efektywności generowania rodników oraz aktywności fotokatalitycznej w obecności zmiataczy ładunków.

## 5. Część doświadczalna

### 5.1. Stosowane odczynniki

- **Odczynniki stosowane do preparatyki fotokatalizatorów:**

**Komercyjny tlenek tytanu(IV):** Tlenek tytanu(IV) P25 - Evonik (mieszanina anatazu (73-85%), rutyli (14-17%) oraz fazy amorficznej (0-13%) [191]); tlenek tytanu(IV) St-01 (100% anataz) – Ishihara Sangyo Kaisha.

**Komercyjny tlenek żelaza(II,III):** Tlenek żelaza(II,III) 97%, Sigma Aldrich, średnia wielkość cząstek 50 nm.

**Prekursory tlenku tytanu(IV):** izopropanolan tytanu(IV); butanolan tytanu(IV) 97% - Sigma Aldrich.

**Prekursor tlenku krzemu(IV):** Tetraetylootrokrzemian (TEOS) 99% - Sigma Aldrich.

**Prekursory nanocząstek metali:** Azotan(V) miedzi(II) 99% - Sigma Aldrich; Azotan(V) srebra(I) CZDA – POCH; Chlorek złota(III)- Sigma Aldrich; Chlorek palladu(II) roztwór 5% wag. w 10% HCl- Sigma Aldrich, Kwas heksachloroplatynowy 99%- Sigma Aldrich, Tetrachloroplatynian(II) potasu 98% - Sigma Aldrich.

**Reduktor:** Tetrahydroboran sodu 99% - Fluka.

**Środowisko otrzymywania** -Etanol 98% - POCH, Propan-2-ol, 97% - POCH; Amoniak 25% - POCH.

- **Odczynniki stosowane w badaniu aktywności fotokatalitycznej:**

**Modelowe zanieczyszczenia:** heptan-4-on 97% - Sigma Aldrich, Fenol 99% - Sigma Aldrich, Kwas 1,4-benzenodikarboksyłowy 98,5% – Sigma Aldrich, Pirydyna 99,8% - Sigma Aldrich, Toluen 98% - Chempur.

**Zmiatacze ładunków:** Alkohol tert-butyłowy 99,5%- Sigma Aldrich, benzeno-1,4-diol 99,5%- Sigma Aldrich, cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion 98%- Sigma Aldrich, benzeno-1,2-diol 99% - Sigma Aldrich, benzeno-1,3-diol 99% Sigma Aldrich, Szczawian amonu 99,5%- Sigma Aldrich.

**Zasolenie:** Chlorek sodu CZDA – POCH.

- **Odczynniki stosowane badaniu aktywności biobójczej:**

**Szczepy mikroorganizmów:**

*Escherichia Coli* K12, *Escherichia Coli* ATCC 10536, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Candida albicans*, *Penicillium chrysogenum* 88.

**Podłoże:** Podłoże do hodowli mikroorganizmów – agar MEA (ang. *Malt Agar Extract*), Graso Biotech; agar PCA (ang. *Plate Count Agar Becton*) Dickinson and Company, RPMI (Sigma Aldrich) ,Tryptic Soy Agar (BTL) Sigma Aldrich.

- **Odczynniki stosowane do oznaczeń analitycznych:**

Acetonitryl do HPLC – VWR, Dimetylosulfotlenek- 99% Sigma Aldrich, Kwas fosforowy(V) do HPLC – VWR, p-nitroanilina 98% - POCH, Węglan sodu 99,8% - Avantor, Wodorotlenek sodu CZDA – POCH.

## 5.2. Preparatyka fotokatalizatorów $\text{TiO}_2$

### 5.2.1. Preparatyka nanokompozytów $\text{TiO}_2$ modyfikowanych nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi platyny, srebra oraz miedzi

Fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi Ag, Cu oraz Pt otrzymano w wyniku metody redukcji chemicznej oraz termicznej. Do preparatyki nanokompozytów zastosowano komercyjny tlenek tytanu(IV) ST-01, P25 oraz  $\text{TiO}_2$  otrzymany w wyniku hydrolizy izopropanolanu tytanu(IV).

Do wodnej zawiesiny tlenku tytanu(IV) zawierającej 2g  $\text{TiO}_2$  w 50 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  dodano 0,1 M roztwór jonów metali  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  lub  $\text{AgNO}_3$  i mieszano w celu zapewnienia równomiernej adsorpcji na powierzchni  $\text{TiO}_2$ . W metodzie redukcji chemicznej jony metali redukowano chemicznie za pomocą borowodoru sodu w nadmiarze molowym w stosunku do jonów metali wynoszącym 3:1. Otrzymane fotokatalizatory modyfikowane metalami separowano, suszono w temperaturze 353 K do suchej masy. Dla fotokatalizatorów otrzymanych metodą termiczną jony metali zostały zredukowane podczas wygrzewania w temperaturze 673 K przez dwie godziny.

W celu otrzymania tlenku tytanu(IV) metodą hydrolizy TIP do roztworu izopropanolanu tytanu(IV) w alkoholu etylowym wkroplono wodę dejonizowaną. Stosunek molowy  $\text{H}_2\text{O}$ :TIP był równy 12. Powstałą zawiesinę  $\text{TiO}_2$  mieszano przez dwie godziny przed dodaniem soli metali. Etap kalcynacji powstałego zolu był jednocześnie etapem termicznej redukcji jonów metali.

W Tabeli 3 przedstawiono oznaczenia oraz zawartość metali stosowaną do otrzymywania fotokatalizatorów opisywanych w rozdziale 6.1. Matrycą  $\text{TiO}_2$  był komercyjny tlenek tytanu ST-01. Zawartości poszczególnych metali w nanokompozytach wynikają ze wstępnych badań własnych.

W celu łatwiejszej identyfikacji fotokatalizatorów otrzymywanych metodą chemicznej i termicznej redukcji jonów metali, przy oznaczeniu każdego z fotokatalizatorów została dodana na końcu litera R dla redukcji chemicznej oraz T dla redukcji termicznej.

Tabela 3. Zawartość metali stosowana w preparatyce fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych cząstkami Pt, Ag i Cu

Nazwa fotokatalizatora	Zwartość metalu [% molowy $\text{TiO}_2$ ]		
	Pt	Ag	Cu
Pt- $\text{TiO}_2$ _1	0,1	0	0
Pt- $\text{TiO}_2$ _2	0,05	0	0
Cu- $\text{TiO}_2$ _1	0	0	0,5
Cu- $\text{TiO}_2$ _2	0	0	0,1
Ag- $\text{TiO}_2$	0	0,5	0
Cu/Ag- $\text{TiO}_2$	0	0,5	0,5
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$	0,1	0,5	0
Cu/Pt- $\text{TiO}_2$ _1	0,1	0	0,5
Cu/Pt- $\text{TiO}_2$ _2	0,05	0	0,1

W Tabela 4 przedstawiono oznaczenia, wykorzystaną matrycę  $\text{TiO}_2$  oraz zawartość metali stosowaną do otrzymywania fotokatalizatorów opisywanych w rozdziale 6.2.

Tabela 4. Zawartość metali oraz matryca  $\text{TiO}_2$  stosowane w preparatyce fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych cząstkami Pt i Ag

Nazwa fotokatalizatora	Matryca $\text{TiO}_2$	Zawartość Pt [% molowy]	Zawartość Ag [%molowy]
Ag- $\text{TiO}_2$ _1	TIP	-	2,5
Ag- $\text{TiO}_2$ _2	TIP	-	4,5
Ag- $\text{TiO}_2$ _3	TIP	-	6,5
Pt- $\text{TiO}_2$ _1	TIP	0,1	-
Pt- $\text{TiO}_2$ _2	P25	0,1	-
Pt- $\text{TiO}_2$ _3	TIP	0,5	-
Pt- $\text{TiO}_2$ _4	ST-01	0,1	-
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ _T1	TIP	0,1	2,5
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ _T2	TIP	0,5	2,5
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ _T3	P2	0,5	2,5
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ _T4	ST-01	0,5	2,5
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ _R1	TIP	0,5	2,5
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ _R2	P25	0,5	2,4
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ _R3	ST-01	0,5	2,5

### 5.2.2. Preparatyka fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych

Nanokompozyty  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4$  zostały otrzymane metodą zol-żel wspomaganą ultradźwiękami. 1 g magnetytu zdyspergowano w  $50 \text{ cm}^3$  bezwodnego alkoholu etylowego i poddano działaniu ultradźwięków. Następnie, do otrzymanej zawiesiny dodano kolejno  $100 \text{ cm}^3$  etanolu oraz  $20 \text{ cm}^3$  wody i umieszczono w łaźni ultradźwiękowej. Następnie, dodawano  $170 \text{ cm}^3$  alkoholowego roztworu amoniaku

oraz  $7,71 \text{ cm}^3$  alkoholowego roztworu tetraetyloortokrzemianu (TEOS) i mieszano w celu osiągnięcia całkowitej hydrolizy TEOS-u. Do mieszaniny dodano 2 g tlenku tytanu(IV) P25 i mieszano przez dwie godziny. W przypadku nanokompozytów modyfikowanych metalami dodawano  $1,25 \text{ cm}^3$  (0,1 M) odpowiedniego roztworu soli metalu, mieszano, a następnie zredukowano jony metalu za pomocą 0,1 M roztworu borowodoru sodu w 1,5-krotnym nadmiarze molowym  $\text{NaBH}_4$ . Po etapie redukcji jonów do nanocząstek metali powstały produkt odwirowano i suszono w temperaturze 343 K do stałej masy. Ostatnim etapem syntezy była kalcynacja otrzymanych fotokatalizatorów w temperaturze 673 K przez 2 godziny. Ustalony stosunek masowy wynosił  $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4 = 2:1$ , natomiast stosunek molowy  $\text{TEOS}:\text{Fe}_3\text{O}_4 = 8:1$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{TEOS} = 16:1$ . Zawartość nanocząstek metali wynosiła 0,5% molowych w stosunku do  $\text{TiO}_2$ .

Dla fotokatalizatorów otrzymanych w celu analizy wpływu matrycy tlenku tytanu(IV) zamiast  $\text{TiO}_2$  P25 wykorzystano:

- Komercyjny  $\text{TiO}_2$  ST-01;
- $\text{TiO}_2$  otrzymany w wyniku hydrolizy izopropanolanu tytanu(IV);
- $\text{TiO}_2$  otrzymany w wyniku hydrolizy butanolanu tytanu(IV)

### 5.3. Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów

#### 5.3.1. Właściwości absorpcyjne

Właściwości absorpcyjne oraz szerokość przerwy energetycznej określono za pomocą techniki spektroskopii rozproszonego odbicia (DR-UV/Vis) w zakresie długości fal od 350 do 800 nm. Do pomiarów wykorzystano spektrofotometr UV-Vis Evolution 220 firmy Thermo Scientific. Jako próbkę referencyjną zastosowano siarczan baru oraz niemodyfikowany tlenek tytanu(IV).

Wartości szerokości przerwy wzbronionej dla poszczególnych długości fal obliczono korzystając z równania:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (13)$$

gdzie:  $\lambda$ - długość fali [nm].

Szerokość przerwy wzbronionej wyznaczono na podstawie przekształcenia Tauc'a:

$$(\text{KM} \cdot E_g)^{0,5} = f(E_g) \quad (14)$$

Do ramienia powstałej po przeliczeniu reflektancji na funkcję Kubelka-Munk (KM) zależności wyznaczono styczną przechodzącą przez oś X. Punkt przecięcia stycznej z osią X definiuje szerokość przerwy wzbronionej.

### **5.3.2. Powierzchnia właściwa BET**

Analizę powierzchni właściwej wykonano za pomocą metody Brunauer'a, Emmett'a i Teller'a (BET) z wykorzystaniem aparatu Micromeritics Gemini V. Metoda polega na pomiarze izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77 K. Jako gaz wypełniający puste przestrzenie wykorzystano hel. Zakres ciśnień cząstkowych zawierał się w zakresie  $p/p_0$  0,05-0,3. Przed pomiarem adsorpcji próbki odgazowywano w temperaturze 473 K przez dwie godziny.

### **5.3.3. Skład powierzchniowy metodą XPS**

Analizę jakościową oraz ilościową składu powierzchniowego metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS) wykonano za pomocą spektrometru Omicron nanoTechnology, (Taunusstein, Germany) w temperaturze pokojowej oraz przy ciśnieniu w komorze analitycznej poniżej  $1,1 \cdot 10^{-8}$  mBar. Jako monochromatyczne źródło promieniowania zastosowano katodę magnezową Mg-K $\alpha$ . Do badań wykorzystano również spektroskop XPS ESCALAB 250Xi firmy ThermoScience. Badania zostały wykonane we współpracy z dr inż. Marcinem Łapińskim z Katedry Ciała Stałego Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej oraz dr inż. Jackiem Rylem z Katedry Elektrochemii, Korozji oraz Inżynierii Materiałowej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

### **5.3.4. Analiza mikroskopowa STEM**

W pierwszym etapie badań do analizy mikroskopowej TEM wykorzystano transmisyjny mikroskop elektronowy produkcji FEI Europe, model Tecnai F20 X-Twin. Analizy wykonano we współpracy z dr Grzegorzem Trykowskim z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

W kolejnych etapach obrazowanie mikroskopowe wykonano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego HRTEM Jeol ARM 200F. Badana



przeprowadzono we współpracy z dr Grzegorzem Nowaczykiem z Centrum NanoBioMedycznego w Poznaniu.

### 5.3.5. Analiza XRD składu fazowego

Wielkość krystalitów oraz skład fazowy otrzymanych fotokatalizatorów wyznaczono za pomocą techniki proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Analizę wielkości krystalitów oraz składu fazowego wykonano za pomocą aparatu Rigaku Intelligent X-Ray diffraction system z anodą miedziową. Pomiar widm przeprowadzono w zakresie kąta  $2\theta=10-80^\circ$ . Wielkość krystalitów określono z równania Scherrera:

$$D_k = \frac{K\lambda}{[(\beta_c - \beta_s) \cdot \cos\theta]} \quad (15)$$

gdzie:

$D_k$  - Wielkość krystalitów [nm]

$\lambda$  - długość fali [nm]

$\beta_c$  i  $\beta_s$  - szerokość w połowie wysokości pików odpowiednio dla badanego proszku i standardu

$K$  - stała Scherrera - współczynnik wynoszący 0,891

$\theta$  - kąt dyfrakcji promieni rentgenowskich [ $^\circ$ ].

### 5.3.6. Właściwości magnetyczne

Magnetyzację otrzymanych nanokompozytów wyznaczono z wykorzystaniem Systemu do Pomiaru Właściwości Fizycznych (PPMS, Quantum Design). Pomiary zostały przeprowadzone w temperaturze 293K w zakresie 0-30 000 Oe. Pomiary wykonano we współpracy z dr hab. inż. Tomaszem Klimczukiem, prof. nadzw. PG, oraz mgr inż. Judytą Strychalską z Katedry Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej.

### 5.3.7. Stabilność fotokatalizatorów magnetycznych

Analizę ługowania pierwiastków (Fe, Cu, Pd) z fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych po etapie naświetlania wykonano za pomocą techniki atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Pomiary wykonano z wykorzystaniem spektrometru SenSAA (Pvt. Ltd (Australia) z układem optycznym dwuwiązkowym oraz palnikiem

acetylenowym. Do korekcji tła wykorzystano lampę deuterową, natomiast jako źródło promieniowania lampę z katodą wnąkową. Pomiaru wykonano we współpracy z prof. dr hab. inż. Piotrem Konieczką oraz mgr inż. Bartłomiejem Cieślikiem z Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

## **5.4. Aktywność fotokatalityczna**

### **5.4.1. Fotokatalityczna degradacja fenolu**

Aktywność fotokatalityczną tlenku tytanu(IV) oraz tlenku tytanu(IV) modyfikowanego metalami zbadano w reakcji utleniania fenolu, jako modelowego zanieczyszczenia organicznego. W tym celu, w kwarcowym reaktorze wyposażonym w płaszcz chłodzący umieszczono: 24 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej, 1 cm<sup>3</sup> roztworu fenolu ( $C_0=500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) i 0,05 g fotokatalizatora. Sporządzoną zawiesinę mieszano (450 obr·min<sup>-1</sup>) i napowietrzano ( $V= 5 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ) przez 30 minut bez dostępu światła celem ustalenia stanu równowagi. Następnie mieszaninę naświetlano promieniowaniem z zakresu UV-Vis (natężenie promieniowania w zakresie 310 – 380 nm= 50 mW·cm<sup>-2</sup>) lub Vis ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) przez 60 minut. Jako źródło promieniowania wykorzystano lampę ksenonową firmy Oriol o mocy 300 W. Promieniowanie podczerwone zostało wycięte ze spektrum emisyjnego lampy poprzez wykorzystanie filtra wodnego. Do pomiarów w zakresie promieniowania widzialnego stosowany filtr optyczny odcinający promieniowanie ultrafioletowe (GG 420 Optel, Opole). Temperatura procesu wynosiła 293 K.

Próbki o objętości 1 cm<sup>3</sup> pobierano strzykawką co 20 min. Zawieszona cząstki fotokatalizatora separowano za pomocą filtra strzykawkowego. Stężenie fenolu w klarownych roztworach oznaczano metodą kolorymetryczną w reakcji sprzęgania fenolu z dwuazową p-nitroaniliną w środowisku zasadowym. Dla otrzymanych barwnych kompleksów mierzono absorbancję przy długości fali 480 nm na spektrofotometrze Thermo Scientific Evolution 220.

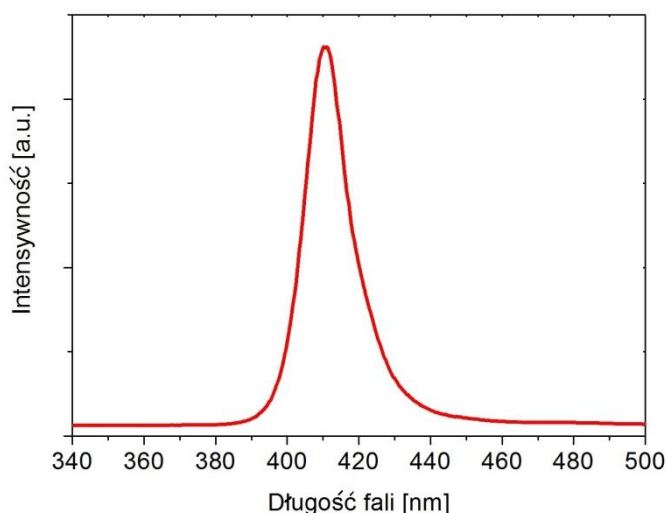
Produkty pośrednie utleniania fenolu do tlenku węgla(IV) zbadano za pomocą wysokosprawnego chromatografu cieczowego Shimadzu LC-6A wyposażonego w kolumnę WAKOSIL-II 5C18 AR (4,6x 250 mm) z detektorem UV-Vis Shimadzu SPD-6A, detekcja przy długości fali 254 nm. Skład fazy ruchomej stanowiła mieszanina: woda:

acetonitryl: kwas fosforowy(V) w stosunku objętościowym: 70:29,5:0,5. Przepływ fazy ruchomej wynosił  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Stopień mineralizacji związków organicznych określono na podstawie pomiaru zawartości całkowitego węgla organicznego TOC z wykorzystaniem aparatu Shimadzu TOC-L.

#### 5.4.2. Fotokatalityczna degradacja fenolu z wykorzystaniem diod LED

Aktywność fotokatalityczną tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami platyny otrzymanego metodą redukcji chemicznej zbadano w reakcji utleniania fenolu w układzie  $\text{TiO}_2$ -LED. W tym celu, w reaktorze ze stali kwasoodpornej umieszczono:  $700 \text{ cm}^3$  roztworu fenolu ( $C_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) i 1,4 g fotokatalizatora. Sporządzoną zawiesinę mieszano przez 30 minut bez dostępu światła celem ustalenia stanu równowagi. Jako źródło promieniowania wykorzystano panel diod LED umieszczony w płaszczu ze szkła boro krzemowego. Diody, emitowały promieniowanie z zakresu UV-Vis  $\lambda = 390 \text{ nm} - 440 \text{ nm}$ , maksimum emisji przy długości fali  $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$ . Strumień promieniowania dla długości fali 415 nm zmierzono za pomocą miernika Hioki 3664 z czujnikiem Hioki 9742 wynosił  $2,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Widmo emisji wykorzystanych diod przedstawiono na Rysunku 13.



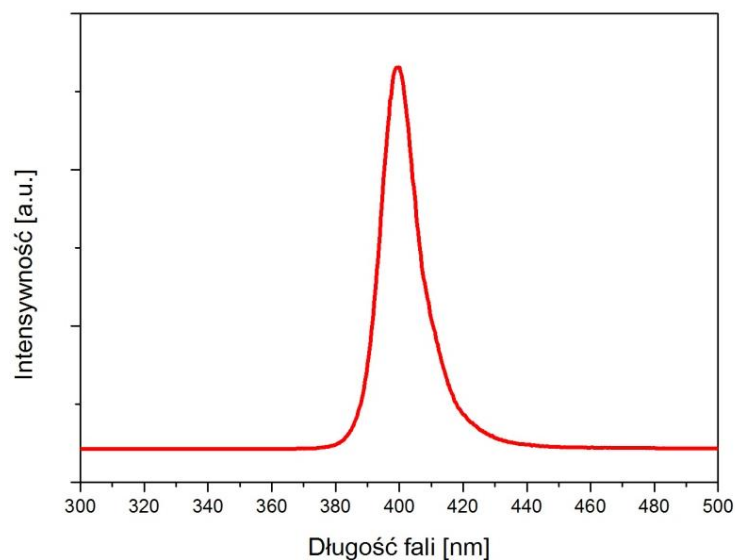
Rysunek 13. Widmo emisji diod LED  $\lambda = 390\text{-}440 \text{ nm}$ , maksimum emisji przy  $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$

Mieszaninę reakcyjną naświetlano przez 120 minut. Próbkę o objętości  $1 \text{ cm}^3$  pobierano strzykawką co 20 min. Zawieszone cząstki fotokatalizatora separowano za pomocą filtra strzykawkowego. Temperatura procesu wynosiła 293 K. Stężenie fenolu

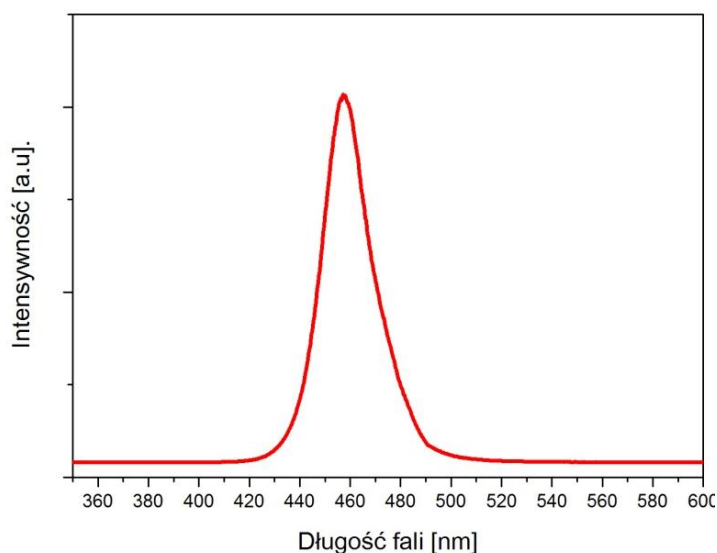
w klarownych roztworach oznaczano za pomocą wysokosprawnego chromatografu Shimadzu wyposażonego w kolumnę chromatograficzną C18 ze związanymi resztkowymi grupami silanowymi (model 00F-4435-E0, Phenomenex, USA) oraz detektora UV-Vis z matrycą fotodiod DAD (model SPD-M20A, Shimadzu, Japonia), detekcja przy długości fali 271 nm. Kolumna chromatograficzna była termostatowana w temperaturze 318 K. Skład fazy ruchomej stanowiła mieszanina: woda: acetonitryl: kwas fosforowy(V) w stosunku objętościowym: 70:29,5:0,5. Przepływ fazy ruchomej wynosił  $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 5.4.3. Fotokatalityczna degradacja toluenu

Aktywność fotokatalityczną w fazie gazowej badano w reakcji degradacji toluenu. W reaktorze ze stali nierdzewnej o pojemności  $35 \text{ cm}^3$  wyposażonym w szkło kwarcowe oddzielające przestrzeń reakcyjną od źródła promieniowania oraz króciec do pobierania próbek gazowych umieszczono szklaną płytkę o wymiarach  $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  pokrytą warstwą fotokatalizatora. Warstwa została przygotowana poprzez równomierne rozprowadzenie na płytce zawiesiny  $15 \text{ mg}$  fotokatalizatora w  $0,03 \text{ cm}^3$  wody dejonizowanej, a następnie suszenie do stałej masy w temperaturze  $383 \text{ K}$ . Reaktor napełniono gazową mieszaniną toluenu o stężeniu około  $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  z prędkością  $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Zamknięto zawory i pozostawiano układ w ciemności do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej. Początkowa wilgotność względna wynosiła  $40\%$ . Następnie włączono źródło promieniowania w postaci diod LED i prowadzono reakcję przez  $60 \text{ minut}$ , pobierając próbki co  $10 \text{ minut}$  za pomocą strzykawki gazoszczelnej o pojemności  $0,5 \text{ cm}^3$  (Hamilton). Źródłem promieniowania był układ  $25$  diod LED o zakresie emisji  $\lambda = 380\text{-}420 \text{ nm}$ , maksimum emisji przy  $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$  lub  $\lambda = 430\text{-}490 \text{ nm}$ , maksimum emisji przy  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ . Natężenie padającego promieniowania zmierzono miernikiem Hioki 3664 z czujnikiem Hioki 9741. Dla diod LED o zakresie emisji  $\lambda = 380\text{-}420 \text{ nm}$  strumień promieniowania przy długości fali  $400 \text{ nm}$  wynosił  $0,63 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Dla diod LED o zakresie emisji  $\lambda = 430\text{-}490 \text{ nm}$  natężenie promieniowania przy długości fali  $460 \text{ nm}$  wynosił  $24,2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Widmo emisji diod przedstawiono na Rysunku 14 oraz Rysunku 15.



Rysunek 14. Widmo emisji diod LED  $\lambda = 380\text{-}420$  nm, maksimum emisji przy  $\lambda_{\text{max}} = 400$  nm



Rysunek 15. Widmo emisji diod LED  $\lambda = 430\text{-}490$  nm, maksimum emisji przy  $\lambda_{\text{max}} = 460$  nm

Ubytek stężenia toluenu oznaczano chromatograficznie za pomocą chromatografu gazowego Clarus 500 firmy Perkin Elmer z detektorem FID. Temperatura układu dozującego wynosiła 573 K, pieca 388 K, a temperatura detektora 593 K. Jako gaz nośny wykorzystano wodór o prędkości przepływu  $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 5.4.4. Fotokatalityczna degradacja 2-propanolu

50 mg fotokatalizatora umieszczono w reaktorze zawierającym  $5 \text{ cm}^3$  2-propanolu. Mieszaninę reakcyjną naświetlano 300 W lampą ksenonową. W celu odciążenia promieniowania z zakresu IR oraz zapewnienia stałej temperatury procesu

reaktor umieszczono w łaźni wodnej o temperaturze 298 K. Dla pomiarów w zakresie promieniowania Vis ( $\lambda > 450$  nm) zastosowano filtr optyczny Y48.

Aktywność fotokatalityczną określano poprzez pomiar stężenia wygenerowanego acetonu, który jest pierwszym produktem pośrednim fotokatalitycznego utleniania 2-propanolu do  $\text{CO}_2$ . Ilość acetonu w fazie wodnej oznaczono chromatograficznie za pomocą chromatografu Shimadzu GC-8A wyposażonego w kolumnę PEG-20M oraz detektorem FID. Jako gaz nośny zastosowano azot. Analizę aktywności w procesie utleniania 2-propanolu wykonano w ośrodku Catalysis Research Center w Sapporo, Japonii, w trakcie 3-miesięcznego stażu naukowego.

#### **5.4.5. Generowanie wodoru**

W celu zbadania aktywności fotokatalitycznej otrzymanych nanokompozytów w procesie odwodornienia metanolu, 50 mg fotokatalizatora umieszczono w reaktorze zawierającym 5  $\text{cm}^3$  mieszaniny metanolu i wody w stosunku objętościowym 50:50. Mieszanina reakcyjna była naświetlana 300 W lampą rtęciową. W celu odciążenia promieniowania z zakresu IR oraz zapewnienia stałej temperatury procesu reaktor umieszczono w łaźni wodnej o temperaturze 298 K. Przed rozpoczęciem naświetlania przez mieszaninę reakcyjną był przepuszczany argon w celu odtlenienia mieszaniny. Ilość tlenu rozpuszczonego oraz wygenerowanego wodoru w trakcie reakcji fotokatalitycznej oznaczano przy pomocy chromatografu Shimadzu GC-8A wyposażonego w kolumnę MS-5A oraz detektorem TCD. Jako gaz nośny zastosowano argon. Pomiar aktywności w reakcji fotoredukcji wykonano w Catalysis Research Center w Sapporo, Japonii.

#### **5.4.6. Fotokatalityczna degradacja modelowych zanieczyszczeń obecnych w płynie pozabiegowym z wydobycia gazu z formacji łupkowych**

Aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji pirydyny, fenolu oraz 4-heptanonu. Analizę aktywności przeprowadzono dla każdego związku oddzielnie, płynu modelowego oraz rzeczywistego płynu pozabiegowego. Płyn modelowy był mieszaniną wymienionych związków w roztworze chlorku sodu o stężeniu 30  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Płyn rzeczywisty był wydobyty 5 dnia po zakończeniu szczelinowania hydraulicznego.

W kwarcowym reaktorze wyposażonym w płaszcz chłodzący umieszczono 25  $\text{cm}^3$  roztworu zanieczyszczeń ( $C_0 = 200 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) i 0,05 g fotokatalizatora. Sporządzoną

zawiesinę mieszano ( $450 \text{ obr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) i napowietrzano przez 30 minut bez dostępu światła celem ustalenia stanu równowagi. Następnie mieszaninę naświetlano promieniowaniem z zakresu UV-Vis (natężenie promieniowania w zakresie  $310 - 380 \text{ nm} = 50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) przez 60 minut. Jako źródło promieniowania stosowano lampę ksenonową firmy Oriol o mocy 300 W. Próbki o objętości  $1 \text{ cm}^3$  pobierano strzykawką co 20 min. Zawieszona cząstki fotokatalizatora separowano za pomocą filtra strzykawkowego. Temperatura reakcji wynosiła 293 K. Stężenie pirydyny, fenolu i 4-heptanonu w klarownych roztworach oznaczano przy użyciu chromatografu Perkin Elmer Clarus 500 wyposażonego w kolumnę kapilarną Elite 5 ( $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}, 0,25\mu\text{m}$ ) oraz detektor płomieniowo-jonizacyjny. Temperatura układu nastrojkowego wynosiła 423 K, temperatura detektora 493 K. Jako gaz nośny zastosowano azot o prędkości przepływu  $1 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

## **5.5. Mechanizm reakcji fotokatalitycznej**

### **5.5.1. Wydajność kwantowa utleniania fenolu w zakresie UV-Vis**

Widmo aktywności spektralnej zbadano dla długości fal 320, 380, 440, 450, 510 oraz 570 nm. Do wodnego roztworu fenolu o stężeniu  $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  dodawano 0,014 g fotokatalizatora. Do degradacji stosowano monochromatyczne promieniowanie o określonej intensywności w zakresie  $2-4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  przy użyciu Jasco CRM-FD. Intensywność promieniowania była mierzona za pomocą miernika Hioki 3664 Optical Power Meter. Wydajność kwantowa procesu utleniania fenolu była mierzona poprzez ilość wygenerowanego cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu. Cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion stanowi pierwszy produkt pośredni w procesie utleniania fenolu. Stężenie cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu oznaczano za pomocą wysokosprawnego chromatografu cieczowego Shimadzu LC-6A wyposażonego w kolumnę WAKOSIL-II 5C18 AR ( $4,6 \times 250 \text{ mm}$ ) z detektorem UV-Vis Shimadzu SPD-6A, detekcja przy długości fali 254 nm. Skład fazy ruchomej stanowiła mieszanina: woda: acetonitryl: kwas fosforowy(V) w stosunku objętościowym: 70:29,5:0,5. Przepływ fazy ruchomej wynosił  $0,5 \text{ cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ . Pomiary wydajności kwantowej utleniania fenolu wykonano w Catalysis Research Center w Sapporo, Japonii.

### 5.5.2. Aktywność fotokatalityczna – analiza reaktywnych form tlenu

Aktywność fotokatalityczną modyfikowanego tlenku tytanu(IV) w reakcji utleniania fenolu zbadano w układzie reakcyjnym opisanym w punkcie 5.4.1. Jako związek pułapujący anionorodniki ponadtlenkowe stosowano cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion, rodniki hydroksylowe- alkohol tert-butyłowy, luki elektronowe- szczawian amonu, elektrony- azotan(V) srebra. Sporządzoną zawiesinę mieszano i napowietrzano przez 30 minut bez dostępu światła celem ustalenia stanu równowagi. Następnie mieszaninę naświetlano promieniowaniem z zakresu UV-Vis (natężenie promieniowania w zakresie 310 – 380 nm = 50 mW·cm<sup>-2</sup>) lub Vis ( $\lambda > 420$  nm) przez 60 minut. Jako źródło promieniowania wykorzystano lampę ksenonową firmy Oriol o mocy 300 W. Próbki o objętości 1 cm<sup>3</sup> pobierano strzykawką co 20 min. Zawieszona cząstki fotokatalizatora separowano za pomocą filtra strzykawkowego. Temperatura procesu wynosiła 293 K. Stężenie fenolu w klarownych roztworach oznaczano metodą kolorymetryczną w reakcji sprzęgania fenolu z dwuazową p-nitroaniliną w środowisku zasadowym. Dla otrzymanych barwnych kompleksów mierzono absorbancję przy długości fali 480 nm na spektrofotometrze Thermo Scientific Evolution 220.

### 5.5.3. Generowanie rodników hydroksylowych

Wydajność generowania rodników hydroksylowych podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-VIS zbadano na drodze analizy fluorescencji kwasu 2-hydroksytereftalowego. Kwas 2-hydroksytereftalowy stanowi pierwszy, bardzo trwały produkt pośredni utleniania kwasu tereftalowego rodnikami hydroksylowymi wygenerowanymi w reakcji fotokatalitycznej [192].

W kwarcowym reaktorze umieszczono: 25 cm<sup>3</sup> roztworu 3 mM kwasu tereftalowego w 0,1 M NaOH i dodano 0,05 g fotokatalizatora. Sporządzoną zawiesinę mieszano i napowietrzano bez dostępu światła celem ustalenia stanu równowagi. Następnie, mieszaninę naświetlano promieniowaniem z zakresu UV-Vis przez 60 min. Próbki o objętości 3 cm<sup>3</sup> pobierano strzykawką po 0, 20, 40 i 60 minutach naświetlania. Pomiar emisji kwasu 2-hydroksytereftalowego mierzono w zakresie fal 360-550 nm przy długości fali wzbudzającej 315 nm za pomocą spektrofluorymetru LS 55 firmy Perkin Elmer. Badania przeprowadzono we współpracy z mgr inż. Danielem Pelczarskim



oraz prof. dr hab. inż. Waldemarem Stamporem z Katedry Fizyki Zjawisk Elektronowych Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej.

## **5.6. Właściwości biobójcze**

### **5.6.1. Aktywność biobójcza w fazie wodnej**

Aktywność antybakteryjną w fazie wodnej zbadano na szczepie bakterii *E. Coli* (K12). Analizę aktywności biobójczej przeprowadzono podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego ( $\lambda > 450$  nm) oraz w ciemności. W tym celu 50 mg fotokatalizatora zdyspergowano w probówce wypełnionej  $7\text{ cm}^3$  zawiesiny komórek bakteryjnych w soli fizjologicznej (0,9% NaCl). Gęstość optyczna zawiesiny komórkowej mieściła się w zakresie od 0,5 do 1 zgodnie ze standardami McFarland, co odpowiada stężeniu komórek około  $1,5 \cdot 10^8\text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Próbkę o objętości  $0,5\text{ cm}^3$  pobierano po 30 minutach, 1, 2 oraz 3 godzinach. Pobrane próbki zawiesiny zostały posiane metodą seryjnych rozcieńczeń na płytkach Petriego wypełnionych agarem PCA (Plate Count Agar Becton, Dickinson and Company). Płytki były inkubowane przez 24 godziny w temperaturze 310 K. Aktywność biobójcza nanokompozytów została określona na podstawie zliczenia ilości żywych komórek. Badania wykonano w trakcie stażu naukowego w Catalysis Research Center w Sapporo, Japonii.

### **5.6.2. Minimalne stężenie hamujące wzrost mikroorganizmów (MIC)**

Minimalne stężenie hamujące wzrost mikroorganizmów *E. coli*, *C. albicans* oraz *S. aureus* określono metodą seryjnych rozcieńczeń. Zawiesinę cząstek fotokatalizatora o zmiennej zawartości w bulionie Mueller-Hinton Broth (MHB2, Sigma Aldrich, Germany) lub RPMI 1640 (z l-glutaminą oraz czerwieńią fenolową, bez wodorowęglanów) umieszczono w mikropłytkach, zaszczepiono zawiesiną komórek badanego szczepu przygotowano w soli fizjologicznej stabilizowanej buforem kwasu 3-(N-morfolino)propanosiarkowego (MOPS) (Sigma Aldrich, Niemcy) i inkubowano przez 20 godzin. Stężenie zawiesiny komórek drożdżowych wynosiło  $10^4\text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-3}$ , natomiast dla komórek bakteryjnych  $10^6\text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Dodatkowo, przeprowadzono pozytywną kontrolę wzrostu badanego szczepu i kontroli sterylności. Następnie, płytki inkubowano 24 godziny w 310 K oraz 303 K odpowiednio dla szczepów grzybów i bakterii. Po okresie inkubacji wartości MIC zostały wyznaczone na drodze pomiaru absorbancji przy długości

fali 531 nm wykorzystując czytnik płytek Victor<sup>3</sup> (Perkin Elmer, USA). Pomiary MIC przeprowadzono we współpracy z dr inż. Piotrem Szweda z Katedry Technologii Leków i Biochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

### 5.6.3. Strefy zahamowania wzrostu

Podłoże stałe RPMI lub Tryptic Soy Agar (BTL) ogrzewano do temperatury 373 K, a następnie chłodzono do temperatury 313 K. Półpłynne podłoże zaszczepiano komórkami badanych drobnoustrojów w ilości  $3 \times 10^5$  komórek na  $1 \text{ cm}^3$ , a następnie wylewano na płytki Petriego i pozostawiano do zestalenia. Cząstki fotokatalizatorów zdyspergowano w dimetylosulfotlenku (DMSO) zawartości  $4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Następnie,  $0,02 \text{ cm}^3$  zawiesiny cząstek umieszczono na powierzchni agaru formując krążki. Średnica każdego krążka wynosiła 5 mm. Płytki Petriego inkubowano przez 24h w temperaturze 310 K (dla określenia aktywności antybakteryjnej) lub w temperaturze 303 K (dla określenia aktywności grzybobójczej). Zmierzono strefy zahamowania wzrostu dla szczepów: *S. aureus*, *E. coli* oraz *C. albicans*. Pomiary stref zahamowania przeprowadzono we współpracy z dr inż. Piotrem Szweda z Katedry Technologii Leków i Biochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

### 5.6.4. Aktywność biobójcza w fazie gazowej

Aktywność biobójczą w fazie gazowej zbadano względem szczepów grzybów pleśniowych *Penicillium Chrysogenum*.

Analizy aktywności biobójczej względem komórek grzybów pleśniowych *P. Chrysogenum* wykonano wykorzystując „metodę kropli”. Zawiesinę komórek grzybów o gęstości optycznej  $OD=0,13$ , co odpowiada stężeniu komórek około  $2 \cdot 10^6 \text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-3}$ , sporządzono w roztworze soli fizjologicznej. Następnie,  $0,03 \text{ cm}^3$  zawiesiny naniesiono na wcześniej przygotowaną płytkę szklaną pokrytą warstwą fotokatalizatora. W celu usunięcia wody pochodzącej z zawiesiny komórek płytkę inkubowano w temperaturze 313 K przez 60 minut. Następnie płytkę z warstwą fotokatalizatora oraz komórek umieszczono w reaktorze LED. Reaktor LED oraz warstwa fotokatalizatora zostały przygotowane w taki sam sposób, jak warstwy wykorzystywane w analizie aktywności fotokatalitycznej w reakcji degradacji toluenu. Źródłem promieniowania był układ 25 diod LED o zakresie emisji  $\lambda = 380-420 \text{ nm}$ , maksimum

emisji przy  $\lambda_{\max} = 400$ . Reakcję prowadzono przez 3 godziny. Następnie, szkło z warstwą fotokatalizatora umieszczano w  $10 \text{ cm}^3$  roztworu soli fizjologicznej i wytrząsano. Z powstałej zawiesiny pobrano  $0,05 \text{ cm}^3$  roztworu i wykonano posiewy na podłożu z agaru MEA (Malt Agar Extract) metodą seryjnych rozcieńczeń. Następnie płytki inkubowano w temperaturze 310 K przez 48 h. Po 48 godzinach analizowano liczbę kolonii grzybów. Analizy wykonano w trzykrotnych powtórzeniach. Pomiary aktywności biobójczej zostały przeprowadzone we współpracy z dr inż. Piotrem Szweda z Katedry Technologii Leków i Biochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej oraz dr hab. inż. Agatą Markowską-Szczupak z Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego.

## 5.7. Charakterystyka płynu pozabiegowego

### Pomiar pH, przewodnictwa oraz zasolenia płynu.

Stopień zasolenia oraz pH płynu zmierzono za pomocą pH-metru CX 505 firmy ELMETRON, elektrody ERH-11 oraz elektrody konduktometrycznej Eurosensor EPS-32 nr 199.

### Analiza TOC

TOC oznaczono za pomocą aparatu LiquiTOC Elementar z detektorem podczerwieni. Zawartość całkowitego węgla nieorganicznego oznaczano poprzez pomiar wydzielonego tlenku węgla(IV) podczas katalitycznego spalania w temperaturze 1273 K.

### Oznaczanie suchej pozostałości (TDS)

Sucha pozostałość TDS (*Total Dissolved Solids*) oznacza masę osadu pozostałego po odparowaniu cieczy w przeliczeniu na  $1 \text{ dm}^3$ . Czyste, wysuszone w 378 K zlewki pozostawiono do ochłodzenia do temperatury pokojowej i zważono z dokładnością do 0,001 g. Badany płyn przesączono na sączku bibułowym, aby usunąć zanieczyszczenia stałe TSS.  $50 \text{ cm}^3$  uzyskanego przesączu umieszczono we wcześniej zważonych zlewkach i suszono w suszarce przez 20 godzin w temperaturze 378 K. Powstały osad schłodzono do temperatury pokojowej i zważono. Różnica mas pustej zlewki i zlewki z wysuszoną próbką stanowi zawartość rozpuszczonych soli.

### **Oznaczanie zawiesiny ogólnej (TSS)**

Płyn pozabiegowy o objętości 100 cm<sup>3</sup> umieszczono w zlewce z mieszadłem magnetycznym i mieszano przez 15 minut w celu zapewnienia równomiernej dyspersji zawiesiny. Następnie osad odseparowano na uprzednio zważonym sączku przy pomocy podciśnienia. Sączki z osadem suszono przez 10 godzin w temperaturze 378 K. Sączki wyjęto z suszarki i po schłodzeniu do temperatury pokojowej zważono. Masa zawiesiny ogólnej odpowiada różnicy masy sączka z osadem i czystego sączka.

### **Pomiar mętności**

Pomiar mętności wykonano za pomocą mętnościomierza Eutech Instruments NT-100. Jako wzorce do kalibracji użyto roztworu o mętności 800; 100; 20 oraz 0,02 NTU. Wyniki podano w jednostkach NTU.

### **Koagulacja**

Do koagulacji wykorzystano hydrat siarczanu(VI) żelaza(III). Wymaganą ilość koagulantu obliczono ze wzoru:

$$D = \sqrt{M},$$

gdzie:

D - wymagana masa koagulantu na litr [mg·dm<sup>-3</sup>];

M - mętność [NTU].

## 6. Wyniki badań i dyskusja

### 6.1. Fotokatalizatory $\text{TiO}_2$ modyfikowane nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi Pt, Cu, Ag

#### 6.1.1. Charakterystyka fotokatalizatorów $\text{TiO}_2$ modyfikowanych nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi Pt, Cu oraz Ag

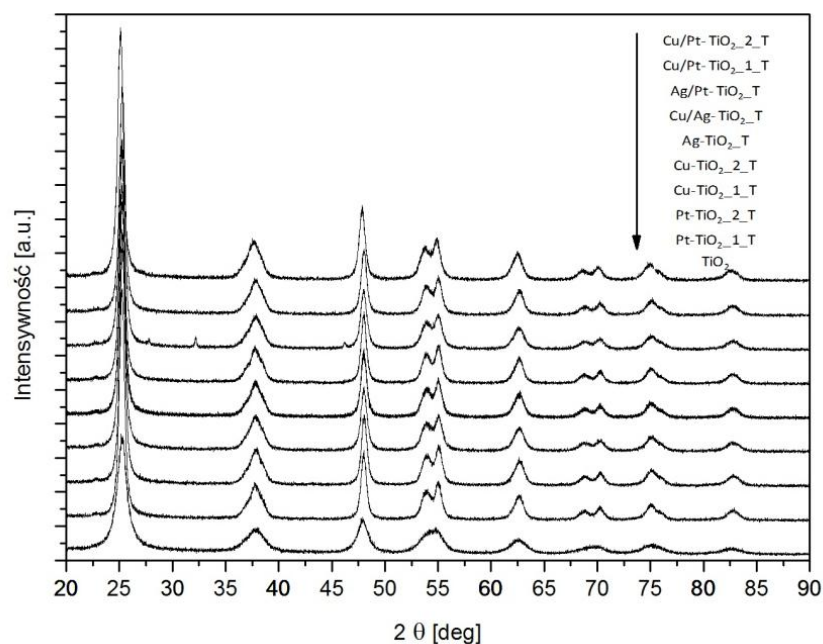
W Tabeli 5 przedstawiono charakterystykę fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi platyny, srebra oraz miedzi. Jako matrycę  $\text{TiO}_2$  wykorzystano komercyjny ST-01 o strukturze krystalicznej anatazu.

W wyniku termicznej obróbki komercyjnego  $\text{TiO}_2$  ST-01 powierzchnia właściwa BET zmalała od  $278 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  do  $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Dla nanokompozytów modyfikowanych nanocząstkami metali zaobserwowano zmniejszenie  $S_{\text{BET}}$  do  $118 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dla Cu- $\text{TiO}_2$ \_2\_R w przypadku redukcji chemicznej oraz do  $107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dla Cu/Ag- $\text{TiO}_2$ \_T w przypadku redukcji termicznej. Największą powierzchnię właściwą wykazywał fotokatalizator Cu/Pt-  $\text{TiO}_2$ \_1\_R, dla którego wielkość powierzchni BET wynosiła  $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Porównując powierzchnie właściwe fotokatalizatorów redukowanych termicznie i chemicznie można stwierdzić, że wartości powierzchni BET dla poszczególnych kompozytów różnią się nieznacznie. Nie zaobserwowano wpływu sposobu redukcji jonów metali na wielkość powierzchni właściwej.

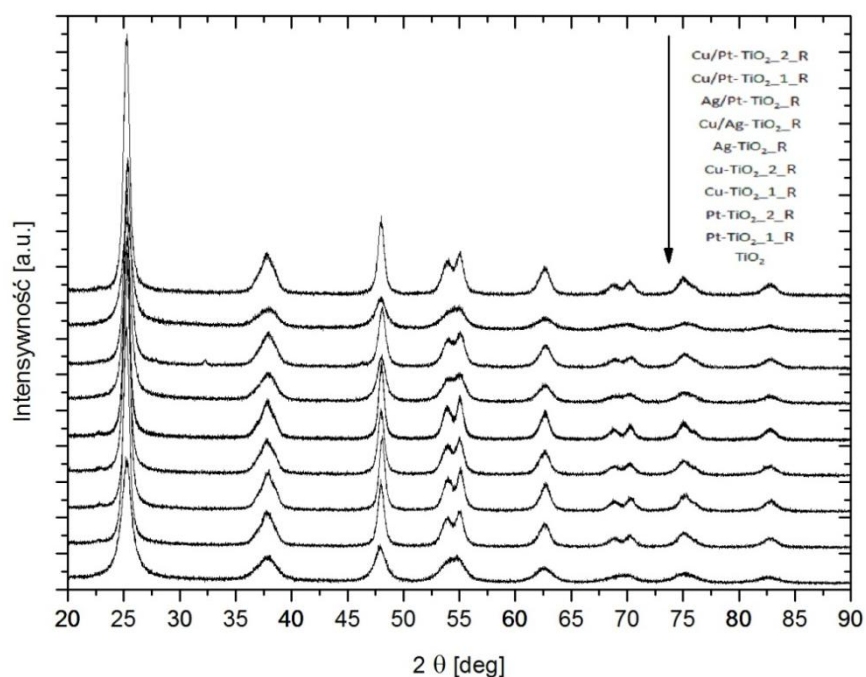
Na Rysunku 16 oraz Rysunku 17 przedstawiono widma dyfrakcyjne otrzymanych fotokatalizatorów. Zaobserwowano refleksy przy kątach odbłyску  $2\theta$  wynoszących 25,28; 37,89; 47,84; 54,59; 62,49; 69,68; 75,10 oraz 82,63 odpowiadają następującym strukturom krystalicznym anatazu [1 0 1]; [0 0 4]; [2 0 0]; [1 0 5]; [2 0 4]; [1 1 6]; [2 1 5]; oraz [0 0 7] [102,193]. We wszystkich otrzymanych fotokatalizatorach jedyną zaobserwowaną odmianą polimorficzną był anataz. Wielkość krystalitów anatazu zawierała się w przedziale od 12 nm do 14 nm. W porównaniu do komercyjnego  $\text{TiO}_2$  ST-01 średnia wielkość krystalitów uległa zwiększeniu w wyniku obróbki termicznej od 8 nm do 12 nm. Nie zaobserwowano wpływu modyfikacji powierzchniowej na średnią wielkość krystalitów  $\text{TiO}_2$ .

Tabela 5. Charakterystyka fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> modyfikowanych nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi Pt, Cu oraz Ag

Nazwa fotokatalizatora	Zawartość metalu [% mol TiO <sub>2</sub> ]	Średnia wielkość krystalitów anatazu [nm]	Powierzchnia właściwa S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Kolor
TiO <sub>2</sub>	-	12	130	Biały
Pt-TiO <sub>2</sub> _1_R	0,1 Pt	12	128	Szary
Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R	0,05 Pt	14	118	Szary
Pt-TiO <sub>2</sub> _1_T	0,1 Pt	13	110	Beżowy
Pt-TiO <sub>2</sub> _2_T	0,05 Pt	13	116	Jasnobeżowy
Ag-TiO <sub>2</sub> _R	0,5 Ag	14	118	Jasnoszary
Ag-TiO <sub>2</sub> _T	0,5 Ag	13	123	Jasnobeżowy
Cu-TiO <sub>2</sub> _1_R	0,5 Cu	13	128	Jasnoniebieski
Cu-TiO <sub>2</sub> _2_R	0,1 Cu	15	106	Biały
Cu-TiO <sub>2</sub> _1_T	0,5 Cu	13	130	Jasnoniebieski
Cu-TiO <sub>2</sub> _2_T	0,1 Cu	14	120	Biały
Ag/Pt- TiO <sub>2</sub> _R	0,5 Ag, 0,1Pt	12	131	Szary
Ag/Pt- TiO <sub>2</sub> _T	0,5 Ag, 0,1Pt	12	130	Szary
Cu/Ag- TiO <sub>2</sub> _R	0,5 Cu, 0,5 Ag	12	147	Szary
Cu/Ag- TiO <sub>2</sub> _T	0,5 Cu, 0,5 Ag	14	107	Jasnoszary
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _1_R	0,5 Cu, 0,1 Pt	14	160	Szary
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _2_R	0,1 Cu, 0,05 Pt	13	127	Szary
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _1_T	0,5 Cu, 0,1 Pt	13	120	Beżowy
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _2_T	0,1 Cu, 0,05 Pt	13	127	Jasnobeżowy

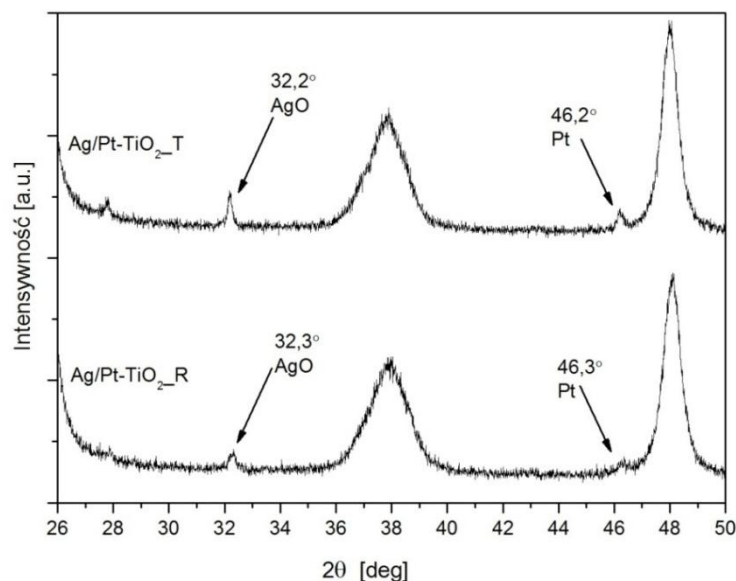


Rysunek 16. Widmo dyfrakcyjne fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku redukcji termicznej



Rysunek 17. Widmo dyfrakcyjne fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku redukcji chemicznej

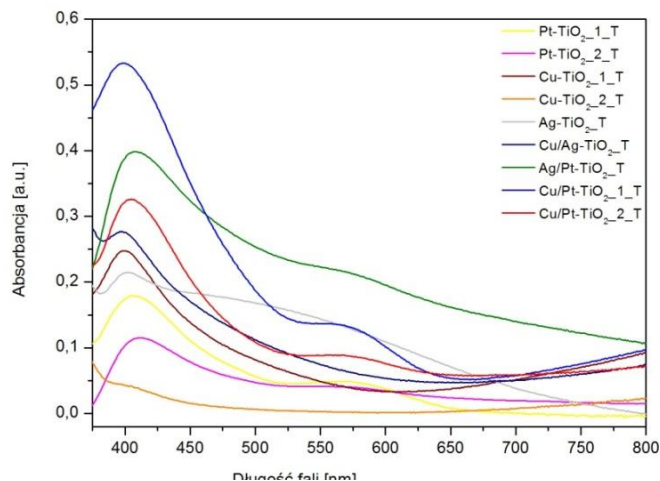
Na Rysunku 18 przedstawiono widmo dyfrakcyjne dla nanokompozytów Ag/Pt-TiO<sub>2</sub> w zakresie kąta  $2\theta = 20-50^\circ$ . Na dyfraktogramie są widoczne główne refleksy od anatazu oraz trzy dodatkowe, mniej intensywne refleksy przy wartościach  $2\theta = 27,5^\circ$ ,  $32,14^\circ$  oraz  $46,14^\circ$ . Odpowiadają one odpowiednio tlenkom srebra, srebru oraz platynie [32,112]. Dla fotokatalizatora Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T średnia wielkość krystalitów obliczona na podstawie równania Scherrera wynosiła 57 nm oraz 24 nm odpowiednio dla tlenku srebra(II) oraz platyny. W przypadku nanokompozytu Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R wielkość krystalitów dla AgO oraz Pt wyniosła odpowiednio 27 nm i 34 nm. Zaobserwowano wpływ metody redukcji jonów metali na wielkość krystalitów nanocząstek metali. Dwukrotnie większe krystality cząstek tlenku srebra(II) otrzymano wykorzystując metodę termicznej redukcji. Odwrotny efekt zaobserwowano dla krystalitów platyny. Mniejsze cząstki uzyskano wykorzystując metodę termicznej redukcji.



Rysunek 18. Widma dyfrakcyjne fotokatalizatorów Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T oraz Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R w zakresie kąta 20-50°

Na Rysunku 19 przedstawiono widma absorpcyjne fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku redukcji termicznej. Jako materiał referencyjny zastosowano niemodyfikowany TiO<sub>2</sub>. Na widmach widoczne są trzy główne obszary absorpcyjne: w zakresie fal 400-450 nm, 550-600 nm oraz 700-800 nm. Zwiększona absorpcja w zakresie długości fali od 400 do 450 nm wynika ze zjawiska rezonansu plazmonu powierzchniowego nanocząstek platyny oraz srebra [18,38]. Dla fotokatalizatorów modyfikowanych nanocząstkami miedzi również obserwowano wzrost intensywności absorpcyjnej w zakresie od 400 do 450 nm. Odpowiada on transportowi elektronów między pasmem walencyjnym TiO<sub>2</sub> a Cu(II) [194]. W zakresie od 550 do 580 nm zaobserwowano plazmon powierzchniowy dla cząstek miedzi [58,195]. Ostatnie pasmo absorpcyjne dla fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią zaobserwowano w zakresie fal od 650 do 800 nm. Zwiększona absorpcja w tym zakresie wskazuje na występowanie jonów miedzi Cu<sup>2+</sup> i Cu<sup>+</sup> na powierzchni TiO<sub>2</sub> [5,194,196]. Dla nanokompozytów otrzymanych na drodze redukcji termicznej modyfikowanych platyną widoczny jest pik w zakresie od 550 do 600 nm, który odpowiada transportowi elektronów pomiędzy Pt(IV) a Pt(II) [32]. Dla fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku depozycji cząstek metali na powierzchni TiO<sub>2</sub> metodą redukcji termicznej najwyższą intensywność absorpcji w zakresie widzialnym zaobserwowano dla nanocząstek Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T, natomiast najmniejszą dla Cu-TiO<sub>2</sub>\_T.

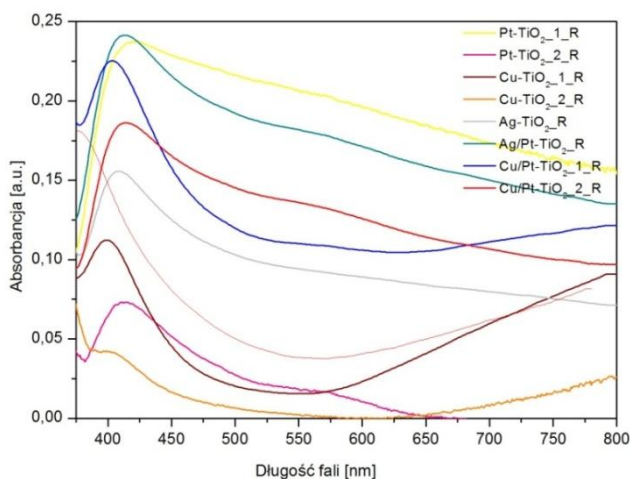




Rysunek 19. Widma DR/UV-Vis otrzymanych fotokatalizatorów otrzymanych metodą redukcji termicznej.

Na Rysunku 20 przedstawiono widma DR/UV-Vis fotokatalizatorów otrzymanych metodą redukcji chemicznej. Zaobserwowano wpływ metody redukcji jonów na właściwości absorpcyjne. W przypadku jonów metali redukowanych chemicznie piki absorpcyjne są szerokie, rozmyte na całe badane spektrum. Różnice w wyglądzie widm poszczególnych metali mogą wynikać z różnicy w rozkładzie wielkości ich cząstek [32,197].

Wartość przerwy wzbronionej dla każdego z otrzymanych fotokatalizatorów wyniosła 3,2 eV. Świadczy to o powierzchniowej modyfikacji  $\text{TiO}_2$  nanocząstkami metali.

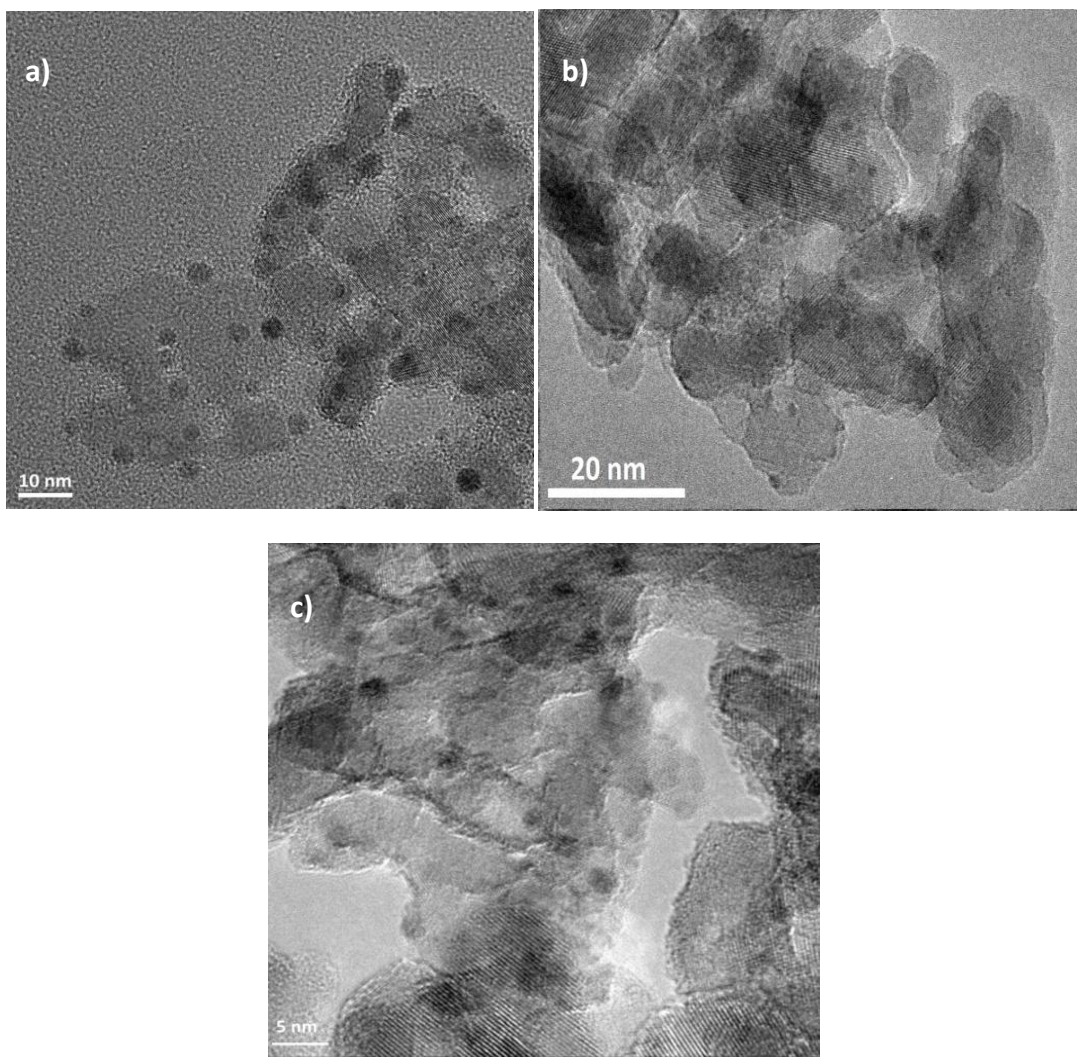


Rysunek 20. Widma DR/UV-Vis fotokatalizatorów otrzymanych metodą redukcji chemicznej

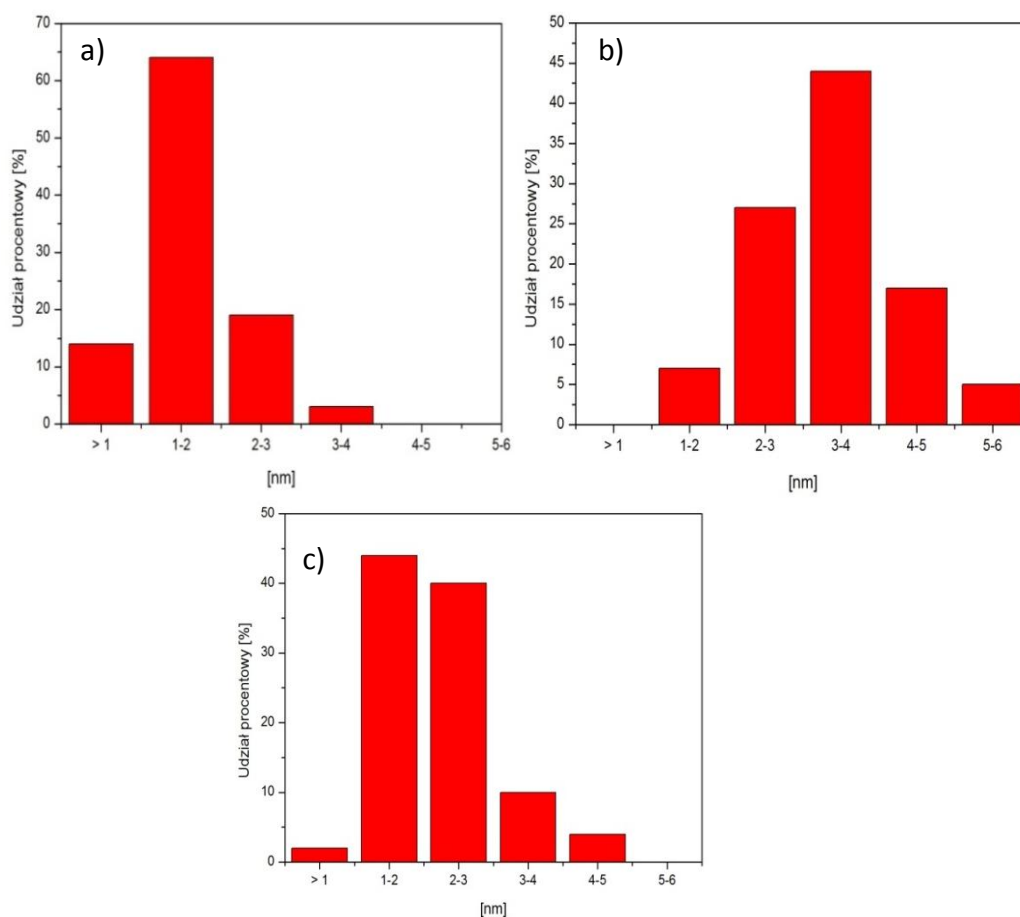
Analizę mikroskopową wykonano dla trzech fotokatalizatorów:  $\text{Pt-TiO}_2_{2\_R}$ ,  $\text{Pt-TiO}_2_{2\_T}$  oraz  $\text{Pt/Cu-TiO}_2_{2\_R}$ . Na Rysunku 21 oraz Rysunku 22 przedstawiono wyniki

analizy mikroskopowej dla każdego z nanokompozytów oraz rozkład wielkości cząstek. Obecność poszczególnych pierwiastków na powierzchni potwierdzono wykonując mikroanalizę składu chemicznego EDX.

Na Rysunku 21 przedstawiono obrazy TEM fotokatalizatorów a) Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R, b) Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_T oraz c) Pt/Cu-TiO<sub>2</sub>\_2\_R. Analiza potwierdziła modyfikację powierzchniową tlenku tytanu(IV) nanocząstkami platyny oraz miedzi. Nanocząstki metali charakteryzowały się sferycznym kształtem oraz równomiernym rozmieszczeniem na TiO<sub>2</sub>. Wielkość cząstek Pt w nanokompozycie Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R wynosiła od 1 nm do 6 nm, a uśredniona wielkość cząstek obliczona na podstawie analizy statystycznej była równa 3,4±0,9 nm. Główną frakcją Pt były nanocząstki o wielkości w zakresie od 3 nm do 4 nm. Nanocząstki platyny otrzymane w wyniku redukcji termicznej były dwukrotnie mniejsze nanocząstki Pt otrzymane w wyniku redukcji chemicznej. Dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_T wielkość cząstek zawierała się w zakresie od 1 nm do 4 nm, natomiast średnia wielkość cząstek była równa 1,5±0,6 nm. Nanocząstki bimetaliczne osadzone na powierzchni tlenku tytanu(IV) charakteryzowały się wielkością w zakresie od 0,9 nm do 5 nm. Średnia wielkość cząstek wynosiła 2,2±0,8 nm, natomiast dominującą frakcję stanowiły nanocząstki o wielkości w zakresie od 1 nm do 3 nm.



Rysunek 21. Zdjęcia TEM fotokatalizatorów a) Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R, b) Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_T oraz c) Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R



Rysunek 22. Histogramy rozkładu wielkości cząstek na podstawie analizy TEM fotokatalizatorów a) Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_T, b) Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R oraz c) Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R

W Tabeli 6 przedstawiono wyniki rentgenowskiej mikroanalizy składu chemicznego.

Tabela 6. Skład powierzchniowy wybranych fotokatalizatorów

Nazwa	Zawartość [% atomowy]					
	Ti 2p	O 1s	C 1s	Pt 4f	Cu 2p	Ag 3d
Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R	27,1	62,9	9,9	0,1	-	-
Pt-TiO <sub>2</sub> _2_T	24,7	63,4	11,9	-	-	-
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R	26,4	62,0	11,2	0,2	-	0,2
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T	26,6	60,8	12,0	0,2	-	0,4
Ag/Cu-TiO <sub>2</sub> _R	23,3	62,4	13,9	-	0,1	0,3
Ag/Cu-TiO <sub>2</sub> _T	25,2	60,4	13,9	-	0,2	0,3
Cu/Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R	26,9	59,4	13,6	0,1	-	-
Cu/Pt-TiO <sub>2</sub> _2_T	26,9	61,7	11,4	0,1	-	-

Wszystkie analizowane fotokatalizatory charakteryzowały się zbliżonym składem. Zawartość tytanu zawierała się w zakresie od 23% atomowych do 27% atomowych. Dla każdego fotokatalizatora sygnał opowiadający regionowi Ti 2p rozłożono na dwie składowe o wartościach energii wiązań (BE) 458,6 eV oraz 457,2 eV, które odnoszą się

odpowiednio do  $Ti^{4+}$  oraz  $Ti^{3+}$  [113,198,199]. Zawartość tlenu wynosiła od 59,4% atomowych do 62,9% atomowych. W wyniku rozplotu piku O 1s uzyskano dwa składowe piki o energii wiązań 530 eV oraz 531 eV, odpowiadające ugrupowaniom Ti-O w całej objętości cząstek  $TiO_2$  oraz powierzchniowym grupom hydroksylowym Ti-OH [198]. Zaobserwowano również obecność węgla na powierzchni fotokatalizatorów w ilości od 9,9 do 13,9% atomowych. Do preparatyki fotokatalizatorów nie były używane związki organiczne mogące być źródłem węgla, dlatego założono atmosferyczne pochodzenie zaadsorbowanego węgla. Uzyskany sygnał dla węgla został rozłożony na trzy składowe o energii wiązań 284,8 eV, 285,2 eV oraz 289,0 eV, które odpowiadają ugrupowaniom odpowiednio C-C, C-H oraz C=O [200].

Zawartość metali w fotokatalizatorach zawierała się w zakresie od 0,1% at. do 0,4% at. Analiza składu powierzchniowego wykazała różnice między stanem chemicznym nanocząstek srebra w fotokatalizatorach redukowanych chemicznie oraz termicznie. Dla nanokompozytów Ag/Pt- $TiO_2$ \_R oraz Ag/Cu- $TiO_2$ \_R srebro występowało w postaci  $Ag^0$  oraz  $Ag^{2+}$ . Piki Ag  $3d_{5/2}$  przy energii wiązań 367,3 eV oraz Ag  $3d_{3/2}$  przy wartościach energii wiązań 373,0 eV odpowiadają srebru  $Ag^{2+}$  w postaci tlenku oraz  $Ag^0$  [18]. Dla obydwu fotokatalizatorów dominującą frakcją było srebro  $Ag^{2+}$ . Dla nanokompozytów modyfikowanych srebrem i platyną, oraz miedzią i srebrem otrzymanych na drodze redukcji termicznej zaobserwowano występowanie mieszaniny  $Ag^0$  oraz  $Ag^+$ , w której dominującą frakcją był tlenek srebra(I). Dla Ag/Pt- $TiO_2$ \_T oraz Ag/Cu- $TiO_2$ \_T zaobserwowano piki Ag  $3d_{5/2}$  przy wartości energii wiązania 367,7 eV oraz Ag  $3d_{3/2}$ , przy wartościach 373,7 eV odpowiadające  $Ag_2O$  oraz  $Ag^0$  [18]. Dla fotokatalizatorów modyfikowanych platyną stwierdzono obecność  $Pt^0$  oraz  $Pt^{4+}$ . Pik w regionie Pt 4f został rozłożony na dwie składowe Pt  $4f_{7/2}$  oraz Pt  $4f_{5/2}$  przy energii wiązań 75,0 eV oraz 77,9 eV odnoszące się odpowiednio do  $Pt^0$  oraz  $Pt^{4+}$ . Otrzymane sygnały w regionie Pt 4f charakteryzowały się porównywalną powierzchnią niezależnie od metody redukcji. Dla regionu odnoszącego się do miedzi Cu 1s zaobserwowano obecność pików przy energii wiązań 928,0 eV oraz 948,0 eV. Obserwowane wartości energii wiązań są przesunięte w stosunku do wartości opisywanych dla miedzi w literaturze. Dla  $Cu^+$  energia wiązania wynosi 932,5 eV, dla  $Cu^{2+}$  933,6 eV oraz 951,7 eV [102,201].

## 6.1.2. Aktywność fotokatalityczna w fazie gazowej

### Utlenianie toluenu

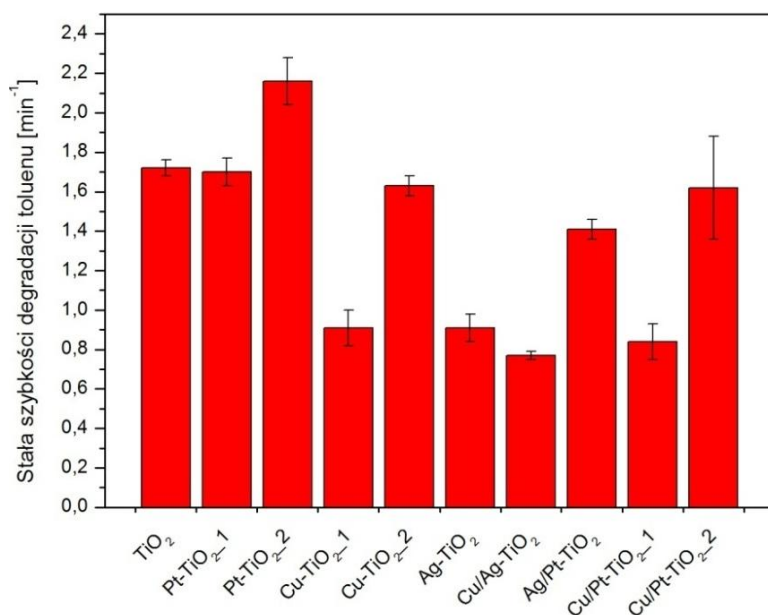
Aktywność fotokatalityczna w fazie gazowej została zbadana dla fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> ST-01 modyfikowanych mono- oraz bimetalicznymi nanocząstkami Pt, Ag oraz Cu otrzymanych metodą redukcji chemicznej. Efektywność utleniania zanieczyszczeń została zbadana w reakcji degradacji toluenu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis ( $\lambda = 380-420$  nm,  $\lambda_{\max} = 400$  nm) oraz Vis ( $\lambda = 430-490$  nm,  $\lambda_{\max} = 460$  nm).

W Tabeli 7, na Rysunku 23 oraz Rysunku 24 przedstawiono wyniki analiz. Szybkość utleniania toluenu została przeliczona na 1 gram fotokatalizatora.

Tabela 7. Aktywność fotokatalityczna w reakcji degradacji toluenu w fazie gazowej

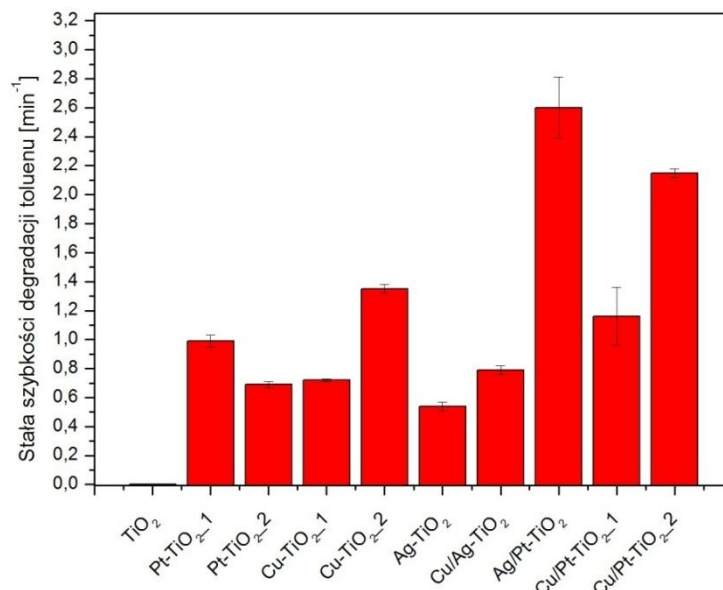
Nazwa próbki	Stała szybkości utleniania toluenu [min <sup>-1</sup> ] na 1g fotokatalizatora	
	$\lambda_{\max}=400\text{nm}$	$\lambda_{\max}=460\text{ nm}$
TiO <sub>2</sub>	1,72±0,04	Brak aktywności
Pt- TiO <sub>2</sub> _1_R	1,70±0,07	0,99±0,04
Pt- TiO <sub>2</sub> _2_R	2,16±0,12	0,68±0,02
Cu- TiO <sub>2</sub> _1_R	0,91±0,09	0,72±0,01
Cu- TiO <sub>2</sub> _2_R	1,63±0,07	1,35±0,03
Ag-TiO <sub>2</sub> _R	0,91±0,07	0,54±0,03
Cu/Ag-TiO <sub>2</sub> _R	0,77±0,02	0,79±0,03
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R	1,41±0,05	2,60±0,21
Cu/Pt-TiO <sub>2</sub> _1_R	0,84±0,09	1,16±0,20
Cu/Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R	1,62±0,26	2,15±0,03

W zakresie promieniowania UV-Vis dla niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub> stała szybkości reakcji degradacji toluenu wynosiła 1,72±0,04 min<sup>-1</sup>. Najwyższą aktywność zaobserwowano dla fotokatalizatora Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R, dla którego stała szybkości utleniania wyniosła 2,16±0,12 min<sup>-1</sup>. Pod wpływem promieniowania UV-Vis zwiększenie zawartości metali w kompozycie skutkowało obniżeniem aktywności fotokatalitycznej. Dla fotokatalizatorów Cu-TiO<sub>2</sub>\_2\_R oraz Cu-TiO<sub>2</sub>\_1\_R zaobserwowano zmniejszenie aktywności od 1,63±0,07 min<sup>-1</sup> do 0,91±0,09 min<sup>-1</sup>. Wśród nanokompozytów modyfikowanych nanocząstkami bimetalicznymi najwyższą aktywność uzyskano dla Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R, natomiast najniższą dla Cu/Ag-TiO<sub>2</sub>\_R.



Rysunek 23. Aktywność fotokatalityczna w reakcji degradacji toluenu pod wpływem promieniowania UV-Vis

Pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego  $\lambda = 430-490$  nm nie zaobserwowano aktywności fotokatalitycznej dla niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub>. Wśród fotokatalizatorów monometalicznych najwyższą aktywność zaobserwowano dla Cu-TiO<sub>2</sub>\_2\_R, dla którego stała szybkości wynosiła  $1,35 \pm 0,03$  min<sup>-1</sup>. Aktywność fotokatalityczna dla monometalicznych fotokatalizatorów malała zgodnie z zależnością Cu>Pt>Ag. Zaobserwowano efekt synergii występowania dwóch metali osadzonych na powierzchni TiO<sub>2</sub>- dla połączeń Ag/Pt oraz Cu/Pt. Najwyższą aktywność uzyskano dla Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R, a następnie dla Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R. Najniższą aktywnością wśród fotokatalizatorów modyfikowanych cząstkami bimetalicznymi uzyskano dla Cu/Ag-TiO<sub>2</sub>\_R: stała szybkości degradacji była nieznacznie wyższa od stałej dla Cu-TiO<sub>2</sub>\_1\_R.

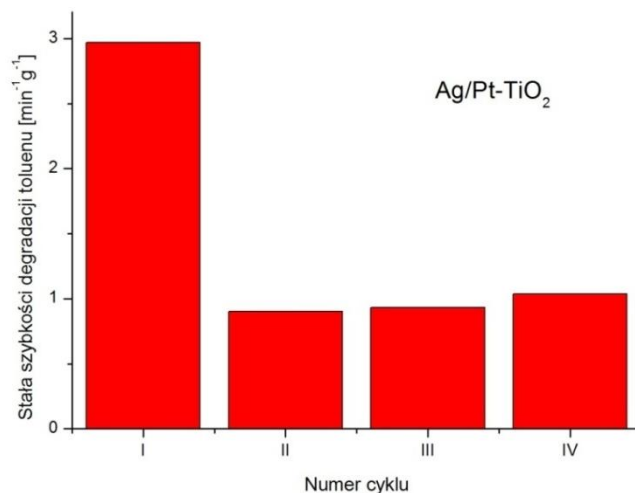


Rysunek 24. Aktywność fotokatalityczna w reakcji degradacji toluenu pod wpływem promieniowania Vis

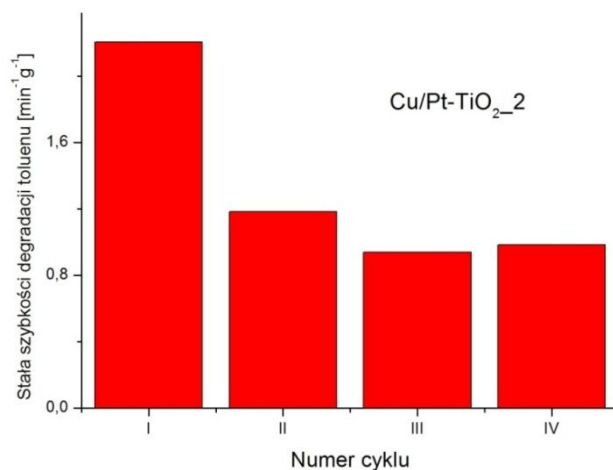
#### *Stabilność fotokatalizatorów w reakcji utleniania toluenu*

Na Rysunku 25 oraz Rysunku 26 przedstawiono wyniki pomiarów aktywności fotokatalitycznej w reakcji utleniania toluenu w kolejnych cyklach pomiarowych dla Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R oraz Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ( $\lambda = 430\text{-}490\text{ nm}$ ). W przypadku fotokatalizatora Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R aktywność fotokatalityczna po drugim cyklu naświetlania uległa obniżeniu o 70%. W kolejnych cyklach naświetlania efektywność utleniania zanieczyszczeń nieznacznie wzrastała. Dla fotokatalizatora Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R aktywność fotokatalityczna po drugim cyklu naświetlania uległa obniżeniu o 45%. Po trzecim cyklu wartość stałej szybkości  $k$  uległa zmniejszeniu o 20%. Po czwartym cyklu efektywność utleniania zanieczyszczeń utrzymywała się na stałym poziomie. Obniżenie aktywności fotokatalitycznej po pierwszym naświetlaniu spowodowane jest adsorpcją produktów pośrednich utleniania toluenu na powierzchni fotokatalizatora oraz blokowaniem miejsc aktywnych [202].





Rysunek 25. Aktywność fotokatalityczna Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R w cyklach naświetlania



Rysunek 26. Aktywność fotokatalityczna Pt/Cu-TiO<sub>2</sub>\_2\_R w cyklach naświetlania

### 6.1.3. Aktywność fotokatalityczna w fazie wodnej

#### *Aktywność fotokatalityczna w procesie utleniania 2-propanolu*

W Tabeli 8 przedstawiono wyniki analizy aktywności fotokatalitycznej w reakcji utleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz Vis.

Zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w porównaniu do niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub> w zakresie promieniowania UV-Vis zaobserwowano dla wszystkich fotokatalizatorów, z wyjątkiem Cu-TiO<sub>2</sub>\_2\_T oraz Cu-TiO<sub>2</sub>\_2\_R. Najwyższą aktywność zaobserwowano dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_R, dla którego szybkość generowania acetonu wynosiła 227,31 μmol·h<sup>-1</sup>. W przypadku nanokompozytów otrzymanych w wyniku redukcji termicznej najwyższą aktywność zaobserwowano dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T (117,11 μmol·h<sup>-1</sup>).

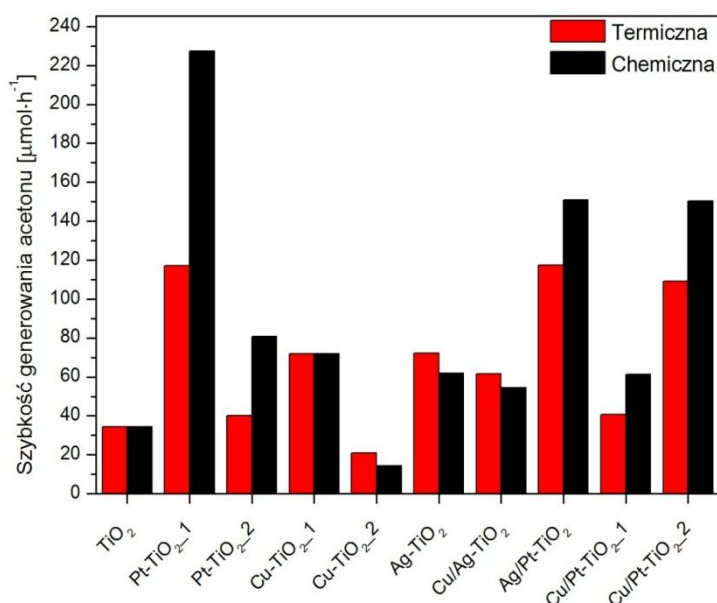
Tabela 8. Aktywność fotokatalityczna w reakcji utleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz Vis ( $\lambda > 450$  nm)

Nazwa	Szybkość generowania acetonu [ $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	
	UV-Vis	Vis
TiO <sub>2</sub>	34,28	0,026
Pt-TiO <sub>2</sub> _1_R	227,31	0,496
Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R	80,81	0,197
Pt-TiO <sub>2</sub> _1_T	117,11	0,582
Pt-TiO <sub>2</sub> _2_T	40,16	0,606
Ag-TiO <sub>2</sub> _R	62,02	0,148
Ag-TiO <sub>2</sub> _T	72,03	0,144
Cu-TiO <sub>2</sub> _1_R	71,91	0,088
Cu-TiO <sub>2</sub> _2_R	14,33	0,103
Cu-TiO <sub>2</sub> _1_T	71,91	0,087
Cu-TiO <sub>2</sub> _2_T	21,04	0,186
Ag/Pt- TiO <sub>2</sub> _R	151,03	0,246
Ag/Pt- TiO <sub>2</sub> _T	117,25	0,293
Cu/Ag- TiO <sub>2</sub> _R	54,30	0,092
Cu/Ag- TiO <sub>2</sub> _T	61,47	0,089
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _1_R	61,16	0,286
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _2_R	150,46	0,414
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _1_T	40,72	0,257
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _2_T	109,12	0,520

Porównując uzyskane wyniki reakcji fotoutleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania UV-Vis zaobserwowano wpływ wielkości cząstek na aktywność fotokatalityczną. Na podstawie analizy widm absorpcyjnych, wielkości krystalitów oraz obrazowania mikroskopowego stwierdzono, że większe cząstki Pt uzyskuje się redukując jony platyny borowodorkiem sodu: dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T oraz Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_R wielkość cząstek wynosiła odpowiednio  $1,5\pm 0,6$  nm oraz  $3,4\pm 0,9$  nm. Dla fotokatalizatorów modyfikowanych platyną Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_R, Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R, Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T oraz Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_T wyższą aktywność zaobserwowano dla nanokompozytów o większych cząstkach Pt, otrzymanych metodą redukcji chemicznej. Dla fotokatalizatorów modyfikowanych srebrem zaobserwowano tą samą zależność. Dla Ag-TiO<sub>2</sub>\_R oraz Ag-TiO<sub>2</sub>\_T wyższą aktywność uzyskano dla Ag-TiO<sub>2</sub>\_T. Na podstawie widm absorpcyjnych oraz analizy XRD fotokatalizatorów Ag/Pt- TiO<sub>2</sub>\_R oraz Ag/Pt- TiO<sub>2</sub>\_T stwierdzono, że większe cząstki srebra otrzymuje się na drodze redukcji termicznej. Dla monometalicznych fotokatalizatorów modyfikowanych miedzią obserwowana jest ta sama zależność. W przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych nanocząstkami bimetalicznymi Pt/Cu oraz Ag/Pt wyższą aktywność zaobserwowano dla fotokatalizatorów otrzymanych

metodą redukcji chemicznej. Wyższa aktywność Ag/Pt- TiO<sub>2</sub>\_R w porównaniu do Ag/Pt- TiO<sub>2</sub>\_T świadczy o przeważającym wpływie wielkości cząstek Pt w porównaniu do wielkości cząstek Ag. Dla fotokatalizatorów Cu/Ag- TiO<sub>2</sub>\_R oraz Cu/Ag- TiO<sub>2</sub>\_T wyższą aktywność zaobserwowano dla Cu/Ag- TiO<sub>2</sub>\_T. Wpływ wielkości cząstek metali osadzonych na powierzchni TiO<sub>2</sub> na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą najbardziej widoczny jest dla platyny oraz srebra.

Zaobserwowano wpływ zawartości modyfikatora na aktywność fotokatalityczną. Dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R oraz Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_R zwiększenie zawartości Pt od 0,05 do 0,1% mol TiO<sub>2</sub> pozwoliło na uzyskanie trzykrotnie wyższej ilości generowanego acetonu, natomiast dla Cu-TiO<sub>2</sub>\_2\_R i Cu-TiO<sub>2</sub>\_1\_R zwiększenie zawartości z 0,1 do 0,5% mol TiO<sub>2</sub> skutkowało pięciokrotnym wzrostem aktywności fotokatalitycznej w reakcji utleniania 2-propanolu. W przypadku fotokatalizatorów bimetalicznych Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_R, Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_R, Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T oraz Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_2\_T zwiększenie zawartości metali wpłynęło na prawie dwukrotne obniżenie aktywności nanokompozytów.



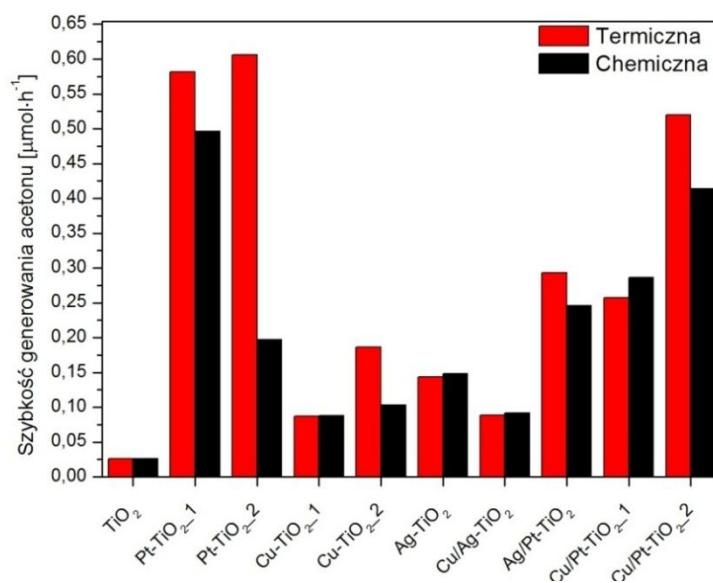
Rysunek 27. Aktywność fotokatalityczna w reakcji utleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania UV-Vis

Zbyt duża ilość metalu osadzonego na powierzchni tlenku tytanu(IV) może wpływać na zmniejszenie aktywności fotokatalitycznej w wyniku obniżenia stopnia hydroksylacji powierzchni półprzewodnika oraz agregacji cząstek metali, które pełnią rolę miejsc rekombinacji nośników ładunku, par elektron-dziura [6]. Grupy badawcze

Wang. [115] oraz Sun [124] również zaobserwowali obniżenie aktywności fotokatalitycznej ze wzrostem zawartości metalu. Zbyt duża ilość metalu na powierzchni  $\text{TiO}_2$  może pełnić rolę wewnętrznego filtra ograniczającego absorpcję fotonów przez tlenek tytanu(IV). Synergizm oddziaływania nanocząstek bimetalicznych zaobserwowano tylko w przypadku Pt/Cu- $\text{TiO}_2$ \_2\_T.

Na Rysunku 28 oraz w Tabeli 8 przedstawiono wyniki analizy aktywności fotokatalitycznej w reakcji utleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ( $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Wszystkie otrzymane fotokatalizatory charakteryzowały się zwiększoną aktywnością w stosunku do niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$ . Najwyższą aktywność zaobserwowano dla Pt- $\text{TiO}_2$ \_2\_T ( $0,606 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ), natomiast najniższą dla Cu- $\text{TiO}_2$ \_1\_T ( $0,088 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ), Cu- $\text{TiO}_2$ \_1\_T ( $0,087 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ), Cu/Ag- $\text{TiO}_2$ \_R ( $0,092 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ) oraz Cu/Ag- $\text{TiO}_2$ \_T ( $0,089 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

Zaobserwowano zmniejszenie aktywności fotokatalitycznej ze wzrostem zawartości metalu na powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Jedynie dla fotokatalizatorów z Pt- $\text{TiO}_2$ \_1\_R oraz Pt- $\text{TiO}_2$ \_2\_R obniżenie zawartości metalu od 0,1 do 0,05% mol  $\text{TiO}_2$  spowodowało zmniejszenie ilości generowanego acetonu od  $0,496$  do  $0,192 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ .



Rysunek 28. Aktywność fotokatalityczna w reakcji utleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania Vis ( $\lambda > 450 \text{ nm}$ )

W przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych platyną wyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano dla fotokatalizatorów otrzymanych metodą redukcji termicznej, charakteryzujących się mniejszymi cząstkami platyny w porównaniu do wielkości cząstek Pt otrzymanych metodą redukcji chemicznej. Tylko w przypadku fotokatalizatorów o zawartości metali 0,5% mol. Cu oraz 0,1% mol Pt nieznacznie wyższą aktywność uzyskano dla Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_R niż dla Cu/Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T. Dla fotokatalizatorów Cu-TiO<sub>2</sub>\_1\_R, Cu-TiO<sub>2</sub>\_1\_T, Ag-TiO<sub>2</sub>\_R, Ag-TiO<sub>2</sub>\_T, Cu/Ag-TiO<sub>2</sub>\_R oraz Cu/Ag-TiO<sub>2</sub>\_T nie stwierdzono znaczących różnic w aktywności fotokatalitycznej. Tylko w przypadku Cu-TiO<sub>2</sub>\_2\_T szybkość generowania acetonu była wyższa niż dla Cu-TiO<sub>2</sub>\_2\_R.

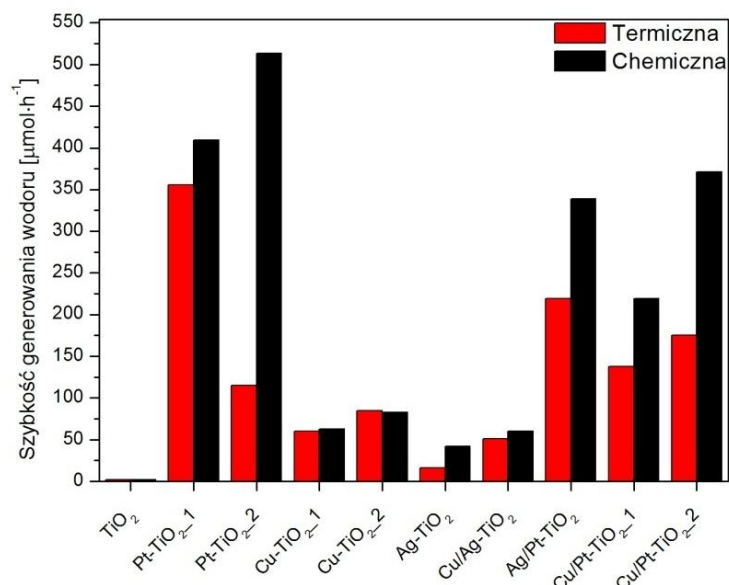
### *Generowanie wodoru*

Na Rysunku 29 oraz w Tabeli 9 zostały przedstawiono wyniki analizy aktywności fotokatalitycznej w reakcji generowania wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi dla niemodyfikowanego tlenku tytanu(IV) aktywność w reakcji generowania wodoru była niewielka i wyniosła 1,86  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Tabela 9. Aktywność fotokatalityczna w reakcji generowania wodoru w świetle UV-Vis

Nazwa próbki	Szybkość generowania wodoru [ $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	
	UV-Vis	
TiO <sub>2</sub>	1,86	
Pt-TiO <sub>2</sub> _1_R	409,54	
Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R	513,28	
Pt-TiO <sub>2</sub> _1_T	355,97	
Pt-TiO <sub>2</sub> _2_T	115,52	
Ag-TiO <sub>2</sub> _R	42,16	
Ag-TiO <sub>2</sub> _T	16,34	
Cu-TiO <sub>2</sub> _1_R	63,01	
Cu-TiO <sub>2</sub> _2_R	82,58	
Cu-TiO <sub>2</sub> _1_T	60,03	
Cu-TiO <sub>2</sub> _2_T	84,77	
Ag/Pt- TiO <sub>2</sub> _R	338,97	
Ag/Pt- TiO <sub>2</sub> _T	219,09	
Cu/Ag- TiO <sub>2</sub> _R	60,09	
Cu/Ag- TiO <sub>2</sub> _T	51,07	
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _1_R	219,42	
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _2_R	29,18	
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _1_T	137,68	
Cu/Pt- TiO <sub>2</sub> _2_T	175,49	

Modyfikacja powierzchni  $\text{TiO}_2$  za pomocą nanocząstek metali na powierzchni  $\text{TiO}_2$  skutkowała zwiększeniem aktywności każdego z otrzymanych fotokatalizatorów. Zaobserwowano, że najwyższe aktywności wykazały mono- oraz bimetaliczne fotokatalizatorów modyfikowane platyną otrzymane metodą redukcji chemicznej, charakteryzujące się większymi cząstkami Pt w porównaniu do cząstek Pt otrzymanych metodą redukcji termicznej. W przypadku  $\text{Cu-TiO}_2_{1\_R}$ ,  $\text{Cu-TiO}_2_{2\_R}$ ,  $\text{Cu-TiO}_2_{2\_R}$  oraz  $\text{Cu-TiO}_2_{2\_T}$  nie zaobserwowano znaczących różnic w aktywności fotokatalitycznej między fotokatalizatorami otrzymanymi metodą redukcji chemicznej oraz termicznej. Dla fotokatalizatorów modyfikowanych tylko srebrem, oraz srebrem i miedzią zaobserwowano wyższą aktywność nanokompozytów otrzymanych metodą redukcji chemicznej, dla których otrzymano mniejsze cząstki srebra. Dla fotokatalizatorów otrzymanych metodą chemicznej redukcji zaobserwowano zmniejszenie aktywności ze wzrostem zawartości modyfikatora. Natomiast dla fotokatalizatorów modyfikowanych platyną otrzymanych metodą termiczną wyższą aktywność uzyskano dla  $\text{Pt-TiO}_2_{1\_T}$  niż  $\text{Pt-TiO}_2_{2\_T}$ . W przypadku fotokatalizatorów monometalicznych najwyższą aktywność zaobserwowano dla  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego platyną, następnie miedzią, a najniższą aktywnością charakteryzowały się nanokompozyty modyfikowane srebrem. Otrzymane wyniki są zgodne z doniesieniami literaturowymi. Szybkość reakcji generowania wodoru można skorelować z pracą wyjścia metali, dla której obserwowana jest zależność  $\phi_{\text{Pt}} > \phi_{\text{Cu}} > \phi_{\text{Ag}}$ . Nie zaobserwowano zwiększenia aktywności fotokatalitycznej nanokompozytów modyfikowanych nanocząstkami bimetalicznymi w porównaniu do fotokatalizatorów monometalicznych o takiej samej zawartości metali.



Rysunek 29. Aktywność fotokatalityczna w reakcji generowania wodoru w świetle UV-Vis

#### 6.1.4. Wydajność kwantowa w reakcji utleniania fenolu

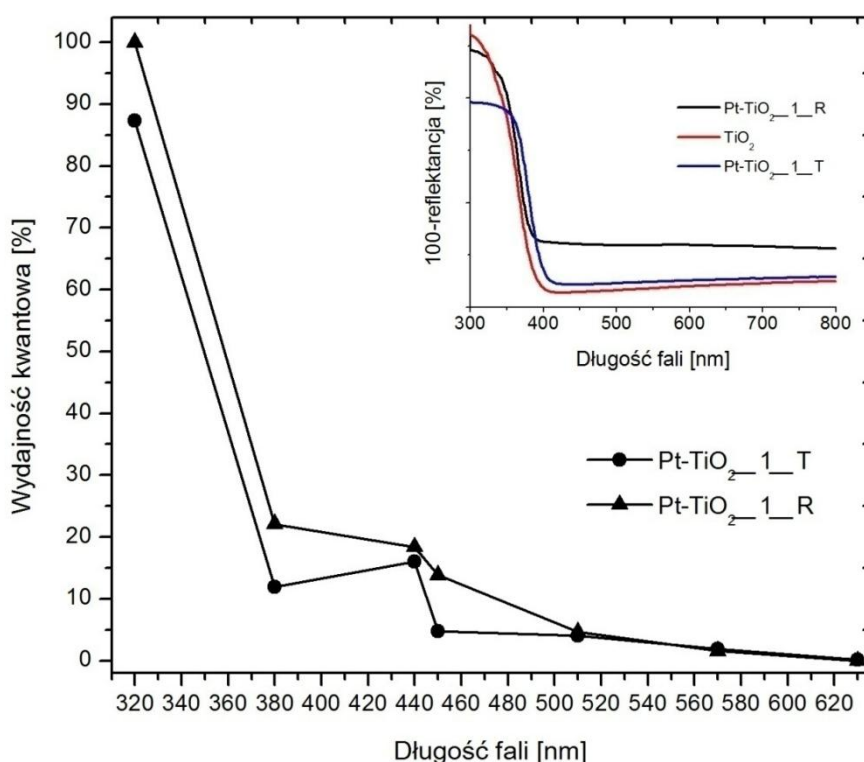
Analizę aktywności spektralnej w zależności od długości fali padającego promieniowania przeprowadzono dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T oraz Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_R. Pomiar wydajności kwantowej utleniania fenolu przeprowadzono wykorzystując monochromatyczne promieniowanie o długościach fali: 320, 380, 440, 450, 510, 570 oraz 630 nm. Efektywność reakcji mierzono oznaczając stężenie wygenerowanego cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu, jako pierwszego produktu pośredniego fotokatalitycznego utleniania fenolu. Podczas analiz cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion był jedynym występującym produktem pośrednim degradacji.

Na Rysunku 30 przedstawiono wyniki pomiarów wydajności kwantowej reakcji utleniania fenolu. Krzywa wydajności kwantowej utleniania fenolu w zależności od długości fali dla poszczególnych fotokatalizatorów odpowiada przebiegowi widm absorpcyjnych, patrz wstawka na Rysunku 30.

Najwyższą aktywność odnotowano w zakresie promieniowania UV. Dla obydwu fotokatalizatorów zaobserwowano zmniejszenie aktywności ze wzrostem długości fali padającego promieniowania. W zakresie promieniowania widzialnego najwyższą aktywność odnotowano w przedziale długości fal od 440 do 450 nm, co stanowi potwierdzenie występowania w tym zakresie plazmonu powierzchniowego platyny. Zaobserwowano wyższą wydajność kwantową reakcji dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_R w porównaniu

do Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T. Jedynie przy długości fali 440 nm wydajność kwantowa dla obydwu fotokatalizatorów była bardzo zbliżona i wynosiła dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_R oraz Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T odpowiednio 18% oraz 16%. Pomimo zwiększonej intensywności absorpcji w stosunku do niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub> za fotokatalityczną aktywność nanokompozytów modyfikowanych nanocząstkami platyny odpowiada głównie absorpcja promieniowania poniżej 450 nm.

Uzyskane wartości wydajności kwantowej reakcji świadczą o wysokiej aktywności fotokatalitycznej otrzymanych nanokompozytów w porównaniu do wyników omawianych w literaturze przedmiotu. Kowalska i in. [116] otrzymali widmo aktywności spektralnej dla fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> modyfikowanych złotem w reakcji utleniania 2-propanolu. Wydajność kwantowa w zakresie promieniowania widzialnego od 450 nm do 880 nm nie przekraczała 1%. Wang i in. [115] zbadali wydajność kwantową reakcji generowania wodoru dla fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> modyfikowanych platyną. Nie odnotowano aktywności fotokatalitycznej stosując promieniowanie powyżej 420 nm.

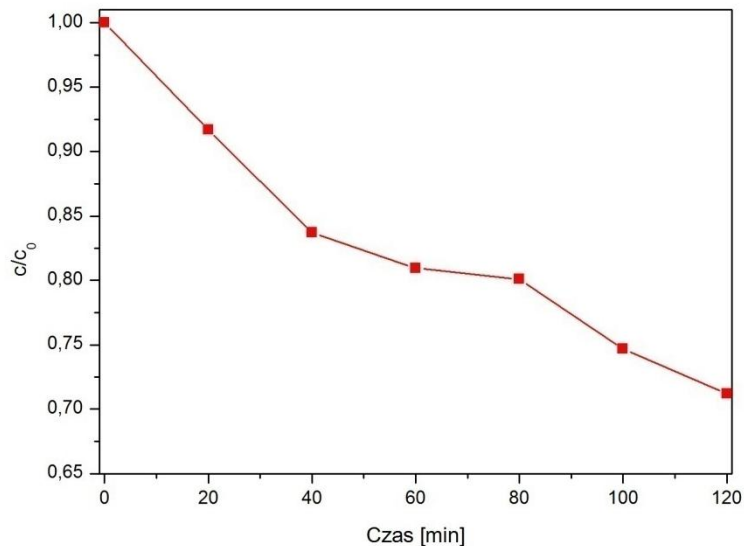


Rysunek 30. Aktywność spektralna fotokatalizatorów Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T i Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_C, oraz widma absorpcyjne TiO<sub>2</sub>, Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_T i Pt-TiO<sub>2</sub>\_1\_C



### 6.1.5. Wykorzystanie diod LED jako alternatywnego źródła promieniowania

Na podstawie analizy wydajności kwantowej utleniania fenolu stwierdzono, że za aktywność fotokatalityczną  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego nanocząstkami platyny odpowiada wzbudzenie nanokompozytu promieniowaniem w zakresie od 320 nm do 450 nm. W tym odniesieniu przeprowadzono analizę aktywności fotokatalizatora Pt- $\text{TiO}_2$ \_1\_R w reakcji degradacji fenolu pod wpływem promieniowania emitowanego przez diody LED o maksimum emisji przy  $\lambda = 415$  nm. Stała szybkości degradacji fenolu wynosiła  $0,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . W ciągu 120 minut naświetlania utlenieniu uległo 30% fenolu. Przebieg reakcji utleniania przedstawiono na Rysunku 31. Reakcja utleniania fenolu zachodziła liniowo w pierwszych 40 minutach naświetlania. Od 40 minuty naświetlania obserwowane jest spowolnienie reakcji. Obniżenie szybkości reakcji może wynikać z wytworzenia produktów pośrednich utleniania fenolu, w tym cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu (1,4-benzochinonu). Obecność 1,4-benzochinonu w medium reakcyjnym może spowodować obniżenie szybkości reakcji w wyniku pułapkowania anionorodników ponadtlenkowych [26].



Rysunek 31. Degradacja fenolu pod wpływem promieniowania widzialnego: LED  $\lambda_{\text{max}} = 415$  nm

### 6.1.6. Aktywność biobójcza

Aktywność biobójczą zbadano na szczepie bakterii *E. Coli* w fazie wodnej oraz względem *P. Chrysogenum* w fazie gazowej. *E. Coli* została wybrana jako modelowy mikroorganizm ponieważ pomimo obecności w ludzkim organizmie, zakażenie tą bakterią może prowadzić do poważnych powikłań zdrowotnych takich jak zatrucie pokarmowe czy zakażenie dróg moczowych. *P. Chrysogenum* został wybrany jako modelowy patogen występujący w powietrzu, szczególnie w wilgotnych pomieszczeniach, powodujący alergię u ludzi oraz psucie żywności.

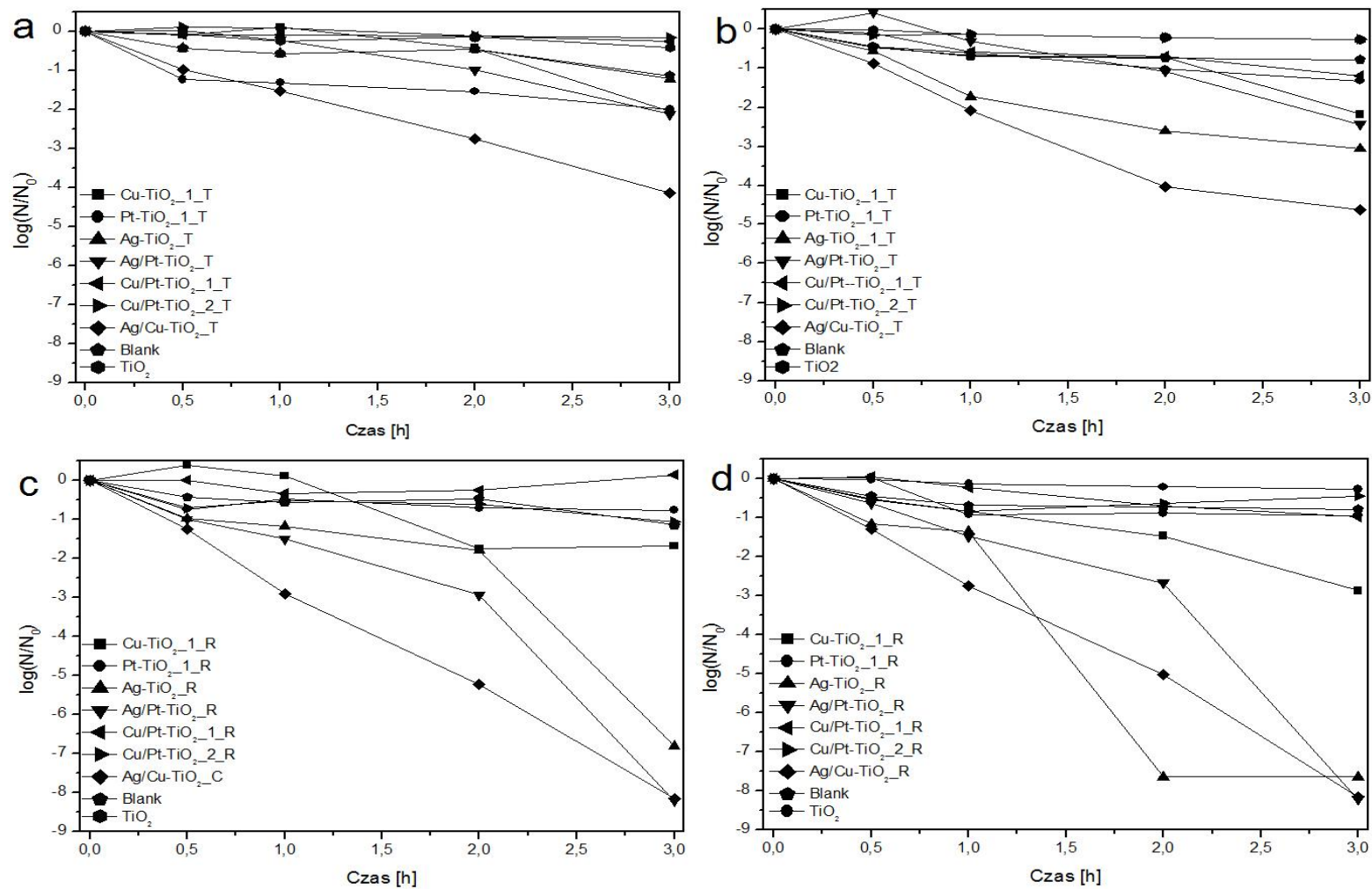
Na Rysunku 32 oraz w Tabeli 10 przedstawiono wyniki analiz aktywności biobójczej nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami mono oraz bimetalicznymi Pt, Cu oraz Ag. Badania przeprowadzono w zakresie promieniowania Vis ( $\lambda > 450$  nm) oraz w ciemności. Wykonano również pomiary w obecności samego promieniowania: nie zaobserwowano wpływu naświetlania zawiesiny komórek na przeżywalność bakterii. W Tabeli 10 zamieszczono wartości  $\log(N/N_0)$  tylko dla nanokompozytów, które wykazały aktywność biobójczą oraz  $\text{TiO}_2$  jako materiału referencyjnego. Dla pozostałych fotokatalizatorów nie zaobserwowano właściwości antybakteryjnych zarówno pod wpływem promieniowania, jak i w ciemności.

Tabela 10. Aktywność biobójcza względem *E. Coli*

Oznaczenie fotokatalizatora	$\log(N/N_0)$	
	Pod wpływem promieniowania ( $\lambda > 450$ nm)	W ciemności
$\text{TiO}_2$	-0.27	-0.42
Cu- $\text{TiO}_2$ _1_R	-2.86	-1.68
Cu- $\text{TiO}_2$ _1_T	-2.17	-2.05
Ag- $\text{TiO}_2$ _R	-7.63	-6.80
Ag- $\text{TiO}_2$ _T	-3.06	-1.22
Cu/Ag- $\text{TiO}_2$ _R	-8.14	-8.14
Cu/Ag- $\text{TiO}_2$ _T	-4.64	-2.14
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ _R	-8.21	-8.21
Ag/Pt- $\text{TiO}_2$ _T	-2.43	-2.12

Niemodyfikowany tlenek tytanu(IV) nie wykazał aktywności biobójczej. Najwyższą aktywność zaobserwowano dla fotokatalizatorów bimetalicznych otrzymanych metodą redukcji chemicznej o mniejszych cząstkach srebra: Cu/Ag-  $\text{TiO}_2$ \_R oraz Ag/Pt-  $\text{TiO}_2$ \_R.

Dla tych nanokompozytów dezaktywacji uległo 100% komórek bakteryjnych podczas naświetlania oraz w ciemności. W przypadku pozostałych fotokatalizatorów zaobserwowano wpływ promieniowania na polepszenie aktywności biobójczej. Najbardziej widoczne jest to dla fotokatalizatorów otrzymanych metodą termiczną Cu/Ag-TiO<sub>2</sub>\_T, dla których zaobserwowano dwukrotnie wyższą aktywność podczas naświetlania w porównaniu do reakcji w ciemności. Zauważono, że aktywność fotokatalizatorów wynika głównie z różnic we właściwościach cząstek srebra. Na podstawie analizy składu fazowego XRD zaobserwowano, że wyższą aktywność biobójczą wykazują mniejsze cząstki srebra. Aktywność biobójcza Ag-TiO<sub>2</sub>\_R była dwukrotnie wyższa w porównaniu do Ag-TiO<sub>2</sub>\_T. Wartości  $\log(N/N_0)$  w obecności promieniowania wyniosły odpowiednio -7,63 oraz -3,06. Podobną zależność obserwuje się dla Cu/Ag- TiO<sub>2</sub>\_R i Cu/Ag- TiO<sub>2</sub>\_T, oraz Ag/Pt- TiO<sub>2</sub>\_R i Ag/Pt- TiO<sub>2</sub>\_T. W przypadku fotokatalizatorów monometalicznych modyfikowanych miedzią różnice w aktywności biobójczej wynikające są nieznaczne. Na podstawie widm DR/UV-Vis stwierdzono, że dla miedzi różnica w wielkości cząstek wnikająca z metody redukcji jonów miedzi jest nieznaczna.



Rysunek 32. Aktywność biobójcza nanokompozytów TiO<sub>2</sub> a) otrzymanych metodą redukcji termicznej w ciemności b) podczas naświetlania, oraz otrzymanych metodą chemicznej redukcji c) w ciemności, d) w trakcie naświetlania

### Aktywność biobójcza względem *P. Chrysogenum*

Analizę aktywności biobójczej względem grzybów pleśniowych wykonano tylko dla fotokatalizatorów otrzymanych metodą redukcji chemicznej, które wykazały aktywność w dezaktywacji komórek pałeczki okrężnicy. W Tabeli 11 przedstawiono wyniki aktywności biobójczej. Źródłem promieniowania był układ diod LED emitującym promieniowanie z zakresu UV-Vis  $\lambda = 380-420$  nm. Zwiększoną aktywność w stosunku do niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$  oraz oddziaływania samego promieniowania zaobserwowano dla  $\text{Ag-TiO}_2\text{-R}$  oraz fotokatalizatorów bimetalicznych  $\text{Ag/Pt-TiO}_2\text{-R}$   $\text{Cu/Ag-TiO}_2\text{-R}$ . Fotokatalizator  $\text{Ag-TiO}_2\text{-R}$  wyższą aktywność wykazał w ciemności, natomiast fotokatalizatory bimetaliczne podczas naświetlania. Otrzymane wartości  $\log(N/N_0)$  wskazują na wysoką odporność grzybów pleśniowych na dezaktywację w procesie fotokatalitycznym.

Tabela 11. Aktywność biobójcza względem *P. Chrysogenum*

Oznaczenie fotokatalizatora	Log(N/N <sub>0</sub> )	
	Pod wpływem promieniowania	W ciemności
Promieniowanie	-1,38±1,00	-1,15±0,79
TiO <sub>2</sub>	-1,11±1,39	-1,12±1,24
Ag-TiO <sub>2</sub> _R	-1,34±1,54	-1,71±1,39
Cu-TiO <sub>2</sub> _1_R	-0,96±1,11	-1,34±1,67
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R	-1,99±1,56	-1,67±1,59
Cu/Ag-TiO <sub>2</sub> _R	-1,98±1,51	-1,34±1,67

Uzyskane wartości  $\log(N/N_0)$  są znacząco niższe w odniesieniu do wartości uzyskanych dla reakcji unieszkodliwiania *E. Coli*. W porównaniu z komórkami bakteryjnymi grzyby pleśniowe charakteryzują się bardziej wytrzymałą ścianą komórkową zbudowaną z chityny, wykazującą wyższą stabilność w porównaniu do peptydoglikanu. Grzyby pleśniowe potrafią również wytwarzać bardzo trwałe formy przetrwalnikowe. W literaturze istnieje niewiele artykułów, w których opisywane jest badanie aktywności fotokatalitycznej względem mikroorganizmów w fazie gazowej. Brakuje doniesień, w których opisywane jest wykorzystanie  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego nanocząstkami metali pod wpływem promieniowania UV-Vis lub Vis. Najczęściej są stosowane niemodyfikowany tlenek tytanu(IV) oraz lampy emitujące promieniowanie z zakresu UV A oraz UV C- lampy rtęciowe, jarzeniowe [103,203–205]. Rodrigues-Silva i in. [203] zbadali aktywność biobójczą komercyjnego  $\text{TiO}_2$  P25 względem bakterii gram pozytywnych oraz gram negatywnych w fazie wodnej oraz względem grzybów pleśniowych w fazie fazowej pod wpływem promieniowania

z zakresu UV A. Zaobserwowano, że 100% komórek bakteryjnych uległo dezaktywacji w ciągu 20 minut, natomiast w przypadku grzybów całkowitą dezaktywację zaobserwowano dopiero po 180 minutach.

### 6.1.7. Podsumowanie

Metoda redukcji jonów metali ma wpływ na wielkość nanocząstek metali osadzonych na powierzchni tlenku tytanu(IV).

Na podstawie analiz XRD, DR/UV-Vis oraz TEM stwierdzono, że redukcja jonów platyny metodą termiczną sprzyja generowaniu mniejszych nanocząstek. Analiza rozkładu wielkości cząstek wykazała, że wykorzystując metodę chemicznej redukcji otrzymano nanocząstki Pt dwukrotnie większe:  $3,4 \pm 0,9$  nm w porównaniu do cząstek Pt otrzymanych metodą redukcji termicznej:  $1,5 \pm 0,6$  nm. Wpływ wykorzystanej metody redukcji jonów zaobserwowano również dla cząstek srebra. W przeciwieństwie do platyny stwierdzono, że większe cząstki Ag otrzymuje się stosując metodę termicznej redukcji. Średnia wielkość krystalitów tlenku srebra dla Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R oraz Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T wynosiła odpowiednio 27 nm oraz 57 nm. Dla cząstek miedzi nie zaobserwowano podobnej zależności.

Aktywność fotokatalityczna w reakcji utleniania 2-propanolu była zróżnicowana w zależności od rodzaju metalu, zastosowanego promieniowania oraz wielkości cząstek. Pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis wyższą aktywność zaobserwowano dla fotokatalizatorów o większych cząstkach platyny oraz większych srebra, natomiast pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego dla fotokatalizatorów charakteryzujących się mniejszymi cząstkami Pt. Niezależnie od metody redukcji dla fotokatalizatorów monometalicznych najwyższą aktywnością charakteryzował się TiO<sub>2</sub> modyfikowany platyną. Aktywność monometalicznych nanokompozytów TiO<sub>2</sub> modyfikowanych srebrem raz miedzią była zbliżona.

W reakcji generowania wodoru wyższą aktywność zaobserwowano dla fotokatalizatorów otrzymanych metodą redukcji chemicznej. Efektywność generowania wodoru dla nanokompozytów monometalicznych malała w następującej kolejności Pt>Cu>Ag. Uzyskane wyniki potwierdzają opisywaną w literaturze przedmiotu zależność aktywności fotokatalizatorów modyfikowanych nanocząstkami metali od pracy wyjścia metalu.

W zbadanych reakcjach fotokatalitycznych nanokompozyty  $\text{TiO}_2$  modyfikowane nanocząstkami bimetalicznymi wykazywały niższą lub zbliżoną aktywność w porównaniu do fotokatalizatorów monometalicznych .

Na podstawie analizy wyników reakcji dezaktywacji bakterii *E. Coli* zaobserwowano kluczowy wpływ właściwości cząstek srebra. Najwyższe aktywności uzyskano dla nanokompozytów modyfikowanych srebrem otrzymanych metodą redukcji chemicznej, charakteryzujące się mniejszą wielkością cząstek.

Za aktywność w procesach fotokatalitycznych nanokompozytów Pt- $\text{TiO}_2$ \_1\_T oraz Pt- $\text{TiO}_2$ \_1\_R odpowiada głównie absorpcja promieniowania do 450 nm. Podczas naświetlania promieniowaniem powyżej 450 nm, pomimo podwyższonej intensywności absorpcji, wydajność kwantowa procesu spada poniżej 10%. Pomiary widm aktywności stanowią ważną informację w procesie wyboru źródła promieniowania. Znajomość aktywności nanokompozytów dla konkretnych długości fali pozwala na dobór innych źródeł promieniowania o węższym zakresie emisyjnym, np. diod LED. Diody LED charakteryzują się wysoką wydajnością oraz długim czasem pracy, dlatego też stanowią konkurencyjną alternatywę dla lamp ksenonowych oraz rtęciowych.

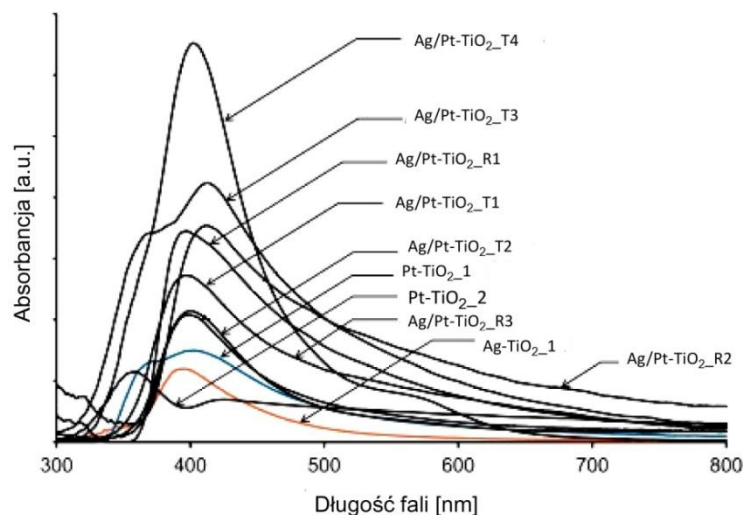
## 6.2. Wpływ wielkości cząstek platyny oraz srebra na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą nanokompozytów Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>

Na podstawie wyników uzyskanych w podrozdziale 6.1. zaobserwowano, że wpływ wielkości cząstek metali osadzonych na powierzchni TiO<sub>2</sub> na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą najbardziej widoczny jest dla platyny oraz srebra. W tym odniesieniu drugim etapem prac była analiza wpływu wielkości cząstek platyny oraz srebra na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą nanokompozytów tlenku tytanu(IV) modyfikowanych nanocząstkami srebra oraz platyny.

### 6.2.1. Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów

Na Rysunku 33 przedstawiono widma absorpcyjne wybranych fotokatalizatorów. Jako materiał referencyjny zastosowano niemodyfikowany TiO<sub>2</sub>. Dla wszystkich fotokatalizatorów zaobserwowano zwiększenie intensywności absorpcji promieniowania widzialnego w porównaniu do niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub>. W przypadku Pt-TiO<sub>2</sub>\_1, Pt-TiO<sub>2</sub>\_2 oraz Ag-TiO<sub>2</sub>\_1 zaobserwowano piki odnoszące się do plazmonu powierzchniowego Pt oraz Ag przy długości fali odpowiednio 400 nm oraz 395 nm. Fotokatalizatory modyfikowane nanocząstkami bimetalicznymi charakteryzowały się wyższym poziomem absorpcji w porównaniu do fotokatalizatorów monometalicznych. Niezależnie od zastosowanej matrycy tlenku tytanu(IV) maksimum absorpcyjne mieściło się w przedziale od 400 nm do 410 nm. Ze względu na nakładanie się pików odnoszących się do plazmonu powierzchniowego platyny oraz srebra nie jest możliwe rozróżnienie pików pochodzących od Ag oraz Pt. W porównaniu do pozostałych fotokatalizatorów bimetalicznych dla Ag.Pt-TiO<sub>2</sub>\_T1, Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T2 oraz Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R1 piki absorpcyjne są węższe, oraz o niższej intensywności świadczącej o niewielkim zróżnicowaniu w wielkości cząstek. W przypadku Ag.Pt-TiO<sub>2</sub>\_T3, Ag.Pt-TiO<sub>2</sub>\_T4 oraz Ag.Pt-TiO<sub>2</sub>\_R2 absorbanca była najwyższa, natomiast ramię absorpcyjne było rozciągnięte na całe analizowane spektrum do 800 nm. Różnice w wyglądzie widm poszczególnych metali może wynikać z różnicy w rozkładzie wielkości cząstek [32,197].





Rysunek 33. Widmo absorpcyjne fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych platyną oraz srebrem

W Tabeli 12 przedstawiono wyniki pomiarów powierzchni właściwej, średniej wielkości krystalitów oraz wartości stałej szybkości degradacji fenolu nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami srebra oraz platyny. Jako matrycę  $\text{TiO}_2$  wykorzystano komercyjne P25 oraz ST-01 oraz  $\text{TiO}_2$  otrzymany w wyniku hydrolizy izopropanolanu tytanu(IV) (TIP).

Powierzchnia właściwa niemodyfikowanych fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  wynosiła  $81 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $55 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  oraz  $250 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  odpowiednio dla tlenku tytanu(IV) otrzymanego w wyniku hydrolizy, komercyjnego P25 oraz ST-01.

Dla fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku hydrolizy TIP główną frakcją tworzył anatyz z niewielką zawartością brukitu. Średnia wielkość krystalitów anatazu  $\text{TiO}_2$  wynosiła od 8 do 14 nm. W przypadku fotokatalizatorów z matrycą  $\text{TiO}_2$  P25 zidentyfikowano refleksy charakterystyczne dla anatazu oraz rutyłu. Średnia wielkość krystalitów zawierała się w zakresie odpowiednio od 21 nm do 28 nm oraz od 24 nm do 33 nm. Dla nanokompozytów zawierających  $\text{TiO}_2$  ST-01 jedyną zaobserwowaną frakcją był anatyz o średniej wielkości krystalitów od 8 nm do 15 nm.

W przypadku fotokatalizatorów monometalicznych modyfikowanych nanocząstkami srebra wartości powierzchni właściwej wahały się w zakresie od  $72 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  dla  $\text{Ag-TiO}_2_3$  do  $87 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  dla  $\text{Ag-TiO}_2_2$ . W przypadku każdego z fotokatalizatorów zaobserwowano refleksy odnoszące się do cząstek srebra. Dla fotokatalizatora zawierającego 2,5% oraz 4,5% molowych Ag wielkość krystalitów mieściła się w zakresie od 2 nm do 3 nm (Ag) oraz od 12 do 13 nm ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Zwiększenie zawartości srebra do 6,5% molowych spowodowało otrzyma-

Tabela 12. Charakterystyka fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub>, Ag-TiO<sub>2</sub>, Pt-TiO<sub>2</sub> oraz Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>

Oznaczenie fotokatalizatora	Powierzchnia właściwa S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Średnia wielkość krystalitów [nm]						Stała szybkości degradacji fenolu k·10 <sup>-2</sup> [min <sup>-1</sup> ]	
		TiO <sub>2</sub>		Pt		Ag		UV-Vis	Vis λ>420 nm
		Antaz	Rutyl	[1 1 1]	[2 0 0]	Ag <sup>0</sup>	Ag <sub>2</sub> O		
TiO <sub>2</sub>	81	10	-	-	-	-	-	4,58±0,28	0,30±0,02
TiO <sub>2</sub> _P25	55	28	33	-	-	-	-	4,81±0,27	0,46±0,01
TiO <sub>2</sub> _ST01	250	8	-	-	-	-	-	4,76±0,27	0,39±0,01
Ag-TiO <sub>2</sub> _1	84	12	-	-	-	2	12	4,96±0,25	0,28±0,01
Ag-TiO <sub>2</sub> _2	87	13	-	-	-	3	13	4,72±0,28	0,52±0,02
Ag-TiO <sub>2</sub> _3	72	14	-	-	-	14	5	4,94±0,25	0,81±0,04
Pt-TiO <sub>2</sub> _1	101	8	-	2	-	-	-	4,89±0,26	1,24±0,10
Pt-TiO <sub>2</sub> _2	54	21	31	-	-	-	-	4,95±0,25	1,06±0,08
Pt-TiO <sub>2</sub> _3	108	8	-	-	5	-	-	4,97±0,25	1,84±0,15
Pt-TiO <sub>2</sub> _4	188	10	-	1	3	-	-	4,98±0,26	1,45±0,10
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T1	68	8	-	2	9	4	69	4,95±0,25	2,04±0,13
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T2	93	9	-	2	3	6	14	4,94±0,25	3,69±0,20
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T3	51	21	31	38	74	12	-	4,89±0,26	1,40±0,11
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T4	154	15	-	42	145	2	18	4,90±0,26	1,20±0,10
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R1	95	10	-	9	-	5	-	4,98±0,25	3,56±0,19
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R2	45	25	24	14	-	4	1	4,99±0,26	1,74±0,08
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R3	109	11	-	11	-	3	3	4,98±0,25	2,33±0,10

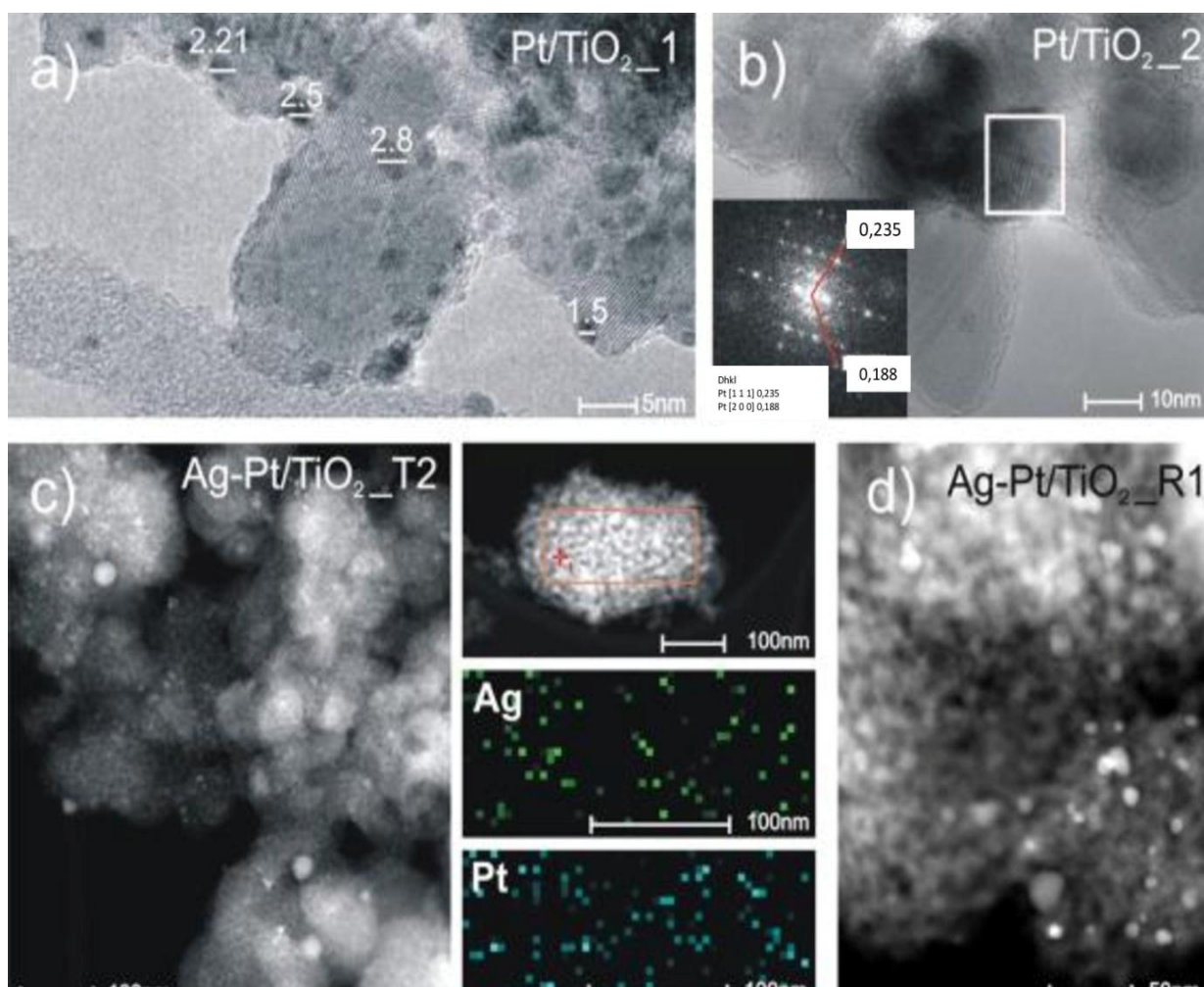
nie nanocząstek srebra o wielkości kryształitów 14 nm dla Ag oraz 5 nm dla Ag<sub>2</sub>O. Zaobserwowano, że wartość powierzchni właściwej BET była najniższa dla fotokatalizatora o największych kryształitach nanocząstek srebra.

Dla fotokatalizatorów modyfikowanych platyną zaobserwowano obecność cząstek platyny o strukturach krystalicznych [1 1 1] oraz [2 0 0]. Wielkość kryształitów cząstek platyny wynosiła w zakresie od 1 do 5 nm. Nie odnotowano wpływu wielkości kryształitów platyny na wielkość powierzchni właściwej.

W przypadku fotokatalizatorów bimetalicznych, z matrycą TiO<sub>2</sub> otrzymaną w wyniku hydrolizy TIP, zaobserwowano wpływ wielkości cząstek metali na powierzchnię właściwą BET. Zaobserwowano, że depozycja cząstek metali większych niż TiO<sub>2</sub> powoduje obniżenie powierzchni właściwej, natomiast osadzenie cząstek metali mniejszych od tlenku tytanu(IV) skutkuje zwiększeniem powierzchni właściwej. Dla fotokatalizatora Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T1 obecność cząstek Ag<sub>2</sub>O o wielkości 69 nm spowodowało obniżenie wartości S<sub>BET</sub> od 81 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> do 68 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, natomiast dla Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T2 S<sub>BET</sub> uległa zwiększeniu od 81 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> do 93 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> w wyniku modyfikacji nanocząstkami Ag oraz Pt o wielkości kryształitów odpowiednio 6 nm oraz 3 nm. Ta sama zależność obserwowana jest dla Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R1. Otrzymane cząstki metali charakteryzowały się wielkością kryształitów Pt 9 nm oraz Ag 5 nm. Powierzchnia właściwa BET uległa zwiększeniu z od 81 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> do 95 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

Wśród fotokatalizatorów otrzymanych z wykorzystaniem komercyjnego tlenku tytanu(IV) tylko w przypadku TiO<sub>2</sub> ST-01 depozycja nanocząstek metali spowodowała znaczące obniżenie powierzchni właściwej BET od 250 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> dla niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub> ST-01 do 109 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> dla Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R3. Zaobserwowano wpływ metody redukcji jonów metali na wielkość kryształitów metali. Większe cząstki metali uzyskano wykorzystując metodę redukcji termicznej. Uzyskane wyniki są zgodne z widmami absorpcyjnymi. Dla fotokatalizatora Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T3 o szerokim pikie absorpcyjnym, świadczącym o zróżnicowanych wielkościach cząstek, zaobserwowano występowanie cząstek Pt o strukturze krystalicznej [1 1 1] oraz [2 0 0] oraz wielkości kryształitów odpowiednio 38 nm oraz 74 nm.

Analizę mikroskopową TEM przeprowadzono dla fotokatalizatorów Pt-TiO<sub>2</sub>\_1, Pt-TiO<sub>2</sub>\_2, Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T2 oraz Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R1. Na Rysunku 34 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikroskopowe TEM.



Rysunek 34. Analiza mikroskopowa TEM a) Pt-TiO<sub>2</sub>\_1, b) Pt-TiO<sub>2</sub>\_2, c) Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T2 oraz d) Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R1

Fotokatalizator Pt-TiO<sub>2</sub>\_1 z matrycą TiO<sub>2</sub> otrzymaną w wyniku hydrolizy TIP charakteryzował się wielkością cząstek platyny w zakresie od 2 nm do 6 nm, natomiast dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_2 z matrycą komercyjnego TiO<sub>2</sub> P25 zaobserwowano występowanie cząstek Pt o wielkości od 5 nm do 10 nm oraz od 20 nm do 40 nm. Odległości międzypłaszczyznowe zaobserwowane metodą FFT dla Pt-TiO<sub>2</sub>\_2 wynoszące 0,23 dla d(111) oraz 0,19 dla d(200) potwierdziły wyniki analizy struktury krystalicznej XRD.

W przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych nanocząstkami bimetalicznymi Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_T2 oraz Ag/Pt-TiO<sub>2</sub>\_R2 zaobserwowano wpływ metody redukcji jonów metali na wielkość cząstek. Nanocząstki platyny otrzymane w wyniku termicznej redukcji charakteryzowały się wielkością od 1 nm do 3 nm, natomiast te otrzymane w wyniku redukcji za pomocą borowodorku sodu około 10 nm. W przypadku cząstek srebra zaobserwowano odwrotną zależność. Większe cząstki o wielkości od 5 nm do 10 nm oraz od 20 nm do 45 nm

otrzymano na drodze redukcji termicznej, natomiast mniejsze: od 1 nm do 5 nm w wyniku redukcji chemicznej.

### 6.2.2. Aktywność fotokatalityczna

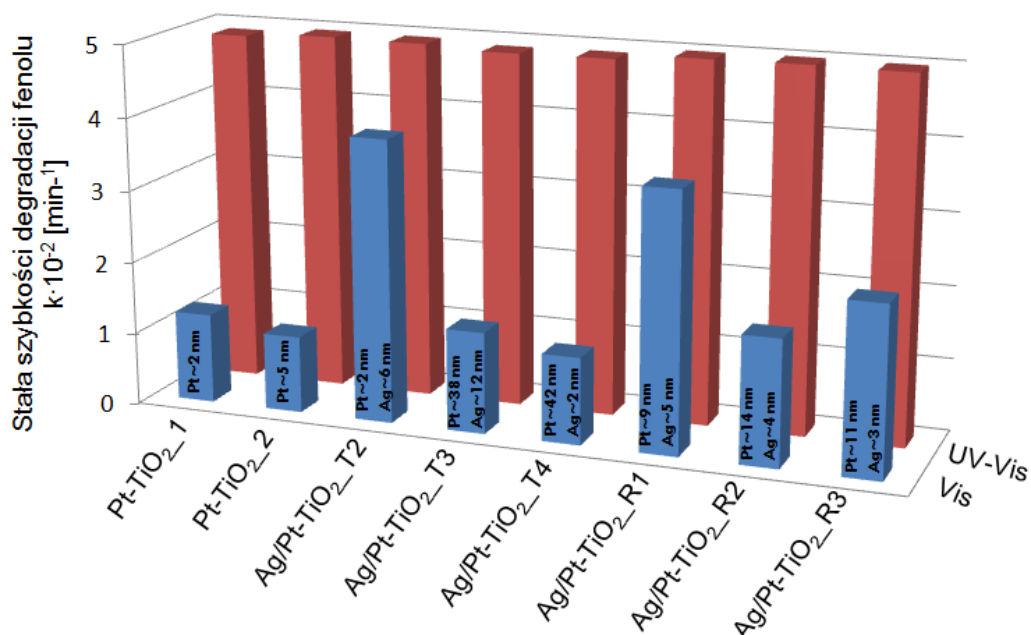
Aktywność fotokatalityczną otrzymanych fotokatalizatorów zbadano w reakcji degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis oraz Vis ( $\lambda > 420$  nm). Wyniki pomiarów przedstawiono na Rysunku 35 oraz w Tabeli 12.

W zakresie promieniowania UV-Vis stałe szybkości reakcji były zbliżone dla wszystkich fotokatalizatorów i zawierały się w zakresie od  $(4,58 \pm 0,28) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  dla  $\text{TiO}_2$  otrzymanego w wyniku hydrolizy TIP do  $(4,99 \pm 0,26) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  dla  $\text{Ag/Pt-TiO}_2_{\text{R2}}$ .

W zakresie promieniowania widzialnego aktywność niemodyfikowany  $\text{TiO}_2$  nie wykazał aktywności. Wartości stałej szybkości degradacji zawierała się w przedziale od  $(0,30 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  dla  $\text{TiO}_2$  do  $(0,46 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  dla  $\text{TiO}_2_{\text{P25}}$ . Wśród fotokatalizatorów monometalicznych wyższą aktywność wykazały nanokompozyty modyfikowane platyną. Najwyższą aktywność zaobserwowano dla  $\text{Pt-TiO}_2_{\text{3}}$ . Dla fotokatalizatorów modyfikowanych srebrem zaobserwowano wzrost aktywności ze wzrostem zawartości srebra. Wartość stałej degradacji  $k$  wzrosła od  $(0,28 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  dla  $\text{Ag-TiO}_2_{\text{1}}$  do  $(0,81 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  dla  $\text{Ag-TiO}_2_{\text{3}}$ . Podobną zależność zaobserwowano w przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych nanocząstkami platyny. Stała szybkości degradacji dla fotokatalizatora zawierającego 0,5% molowych Pt wynosiła  $(1,84 \pm 0,15) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , natomiast dla fotokatalizatora o zawartości 0,1% molowych  $(1,24 \pm 0,10) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Odnotowano wpływ wielkości cząstek platyny na efektywność utleniania fenolu. Porównując wyniki otrzymane dla  $\text{Pt-TiO}_2_{\text{1}}$  oraz  $\text{Pt-TiO}_2_{\text{2}}$  zauważono, że wyższą aktywność uzyskano dla fotokatalizatora o mniejszych cząstkach w zakresie od 2 nm do 6 nm.

Wszystkie otrzymane fotokatalizatory bimetaliczne charakteryzowały się wyższą aktywnością w porównaniu do niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$ . Najwyższe aktywności zaobserwowano dla  $\text{Ag/Pt-TiO}_2_{\text{T3}}$  o wielkości cząstek Ag 6 nm oraz Pt 3 nm, oraz dla  $\text{Ag/Pt-TiO}_2_{\text{R2}}$  o wielkości cząstek Ag 5 nm oraz Pt 9 nm. Zaobserwowano, że w przypadku fotokatalizatorów otrzymanych metodą redukcji termicznej wyższą aktywnością odznaczały się fotokatalizatory  $\text{Ag/Pt-TiO}_2_{\text{T3}}$  oraz  $\text{Ag/Pt-TiO}_2_{\text{T4}}$  z matrycą  $\text{TiO}_2$  otrzymaną w wyniku hydrolizy TIP w porównaniu do fotokatalizatorów otrzymanych

z wykorzystaniem komercyjnych P25 oraz ST-01. Obniżona aktywność fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku depozycji cząstek na komercyjnych  $\text{TiO}_2$  wynika z różnicy w wielkości cząstek. Zaobserwowano, że kluczowym parametrem determinującym aktywność fotokatalityczną jest wielkość cząstek platyny. Podobną zależność zauważono dla fotokatalizatorów bimetalicznych otrzymanych w wyniku redukcji chemicznej. Najwyższą aktywność zaobserwowano dla  $\text{Ag/Pt-TiO}_2\text{-R}_1$ , dla którego cząstki Pt były najmniejsze - 9 nm.



Rysunek 35. Aktywność fotokatalityczna w reakcji degradacji fenolu pod wpływem UV-Vis oraz Vis ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )

### 6.2.3. Aktywność biobójcza

W Tabeli 13 przedstawiono wyniki pomiaru stref zahamowania wzrostu mikroorganizmów.

Tabela 13. Strefy zahamowania wzrostu *C. albicans*, *E. Coli* oraz *S. aureus*

Oznaczenie	Strefa zahamowania wzrostu [mm]		
	<i>C. albicans</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
DMSO	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0
Ag-TiO <sub>2</sub> _1	9	19	18
Ag-TiO <sub>2</sub> _2	9	16	13
Ag-TiO <sub>2</sub> _3	9	21	19
Pt-TiO <sub>2</sub> _3	0	0	0
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T2	11	0	0
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T3	9	9	9
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T4	9	15	0
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R1	9	15	12
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R2	9	14	11
Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R3	9	14	11

Niemodyfikowany  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{Pt-TiO}_2\text{-3}$  nie wykazały aktywności biobójczej względem badanych szczepów. Wśród fotokatalizatorów modyfikowanych srebrem najwyższą aktywność biobójczą zaobserwowano dla  $\text{Ag-TiO}_2\text{-3}$ . Strefy zahamowania wzrostu dla *C. albicans*, *E. coli* oraz *S. aureus* wynosiły odpowiednio 9 mm, 21 mm oraz 19 mm. Fotokatalizator  $\text{Ag/Pt-TiO}_2\text{-T2}$ , który charakteryzował się wielkością cząstek Ag 6 nm oraz Pt 3 nm oraz wykazał najwyższą aktywność fotokatalityczną w zakresie promieniowania widzialnego, wykazał aktywność tylko względem komórek drożdżowych- strefa zahamowania wynosiła 11 mm. Wyższą aktywność biobójczą w porównaniu do  $\text{Ag/Pt-TiO}_2\text{-T2}$  zaobserwowano dla  $\text{Ag/Pt-TiO}_2\text{-T3}$  oraz  $\text{Ag/Pt-TiO}_2\text{-T4}$ , które charakteryzowały się wielkością cząstek Ag w zakresie od 2 do 3 nm. Zauważono, że wszystkie fotokatalizatory mono- oraz bimetaliczne modyfikowane srebrem wykazały najwyższą aktywność względem gram ujemnej bakterii *E. Coli*. Prawdopodobnie wynika to z budowy komórkowej analizowanych bakterii. Bakterie gram dodatnie charakteryzują się ścianą komórkową zbudowaną z wielu warstw peptydoglikanu, natomiast bakterie gram ujemnych warstwa peptyglikanu stanowi cienką warstwę wewnętrzną, otoczoną zewnętrzną membraną zbudowaną z białek, fosfolipidów i lipopolisacharydu.

#### 6.2.4. Podsumowanie

Otrzymane fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane nanocząstkami platyny i srebra wykazały wysoką aktywność fotokatalityczną w zakresie promieniowania UV-Vis oraz Vis. Wykazano, że w zależności od zastosowanej matrycy  $\text{TiO}_2$  oraz metody redukcji jonów metali otrzymuje się fotokatalizatory o zróżnicowanej wielkości cząstek Pt oraz Ag, które determinują aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą. Najmniejsze cząstki otrzymano dla nanokompozytów otrzymanych metodą hydrolizy TIP. Aktywność fotokatalityczna jest ściśle zależna od wielkości cząstek platyny, natomiast aktywność biobójcza od wielkości cząstek srebra. Najwyższą aktywność fotokatalityczną w reakcji utleniania fenolu zaobserwowano dla fotokatalizatora  $\text{Ag/Pt-TiO}_2\text{-T2}$ , dla którego wielkość Pt wynosiła 3 nm, natomiast najwyższą aktywność biobójczą dla  $\text{Ag-TiO}_2\text{-3}$ , dla którego wielkość cząstek srebra wynosiła 5 nm.

Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opublikowane w artykule:

A. Zielińska-Jurek, Z. Wei, I. Wysocka, P. Szweda, E. Kowalska, *The effect of nanoparticles size on photocatalytic and antimicrobial properties of Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts*, Appl. Surf. Sci. 353 (2015) 317–325

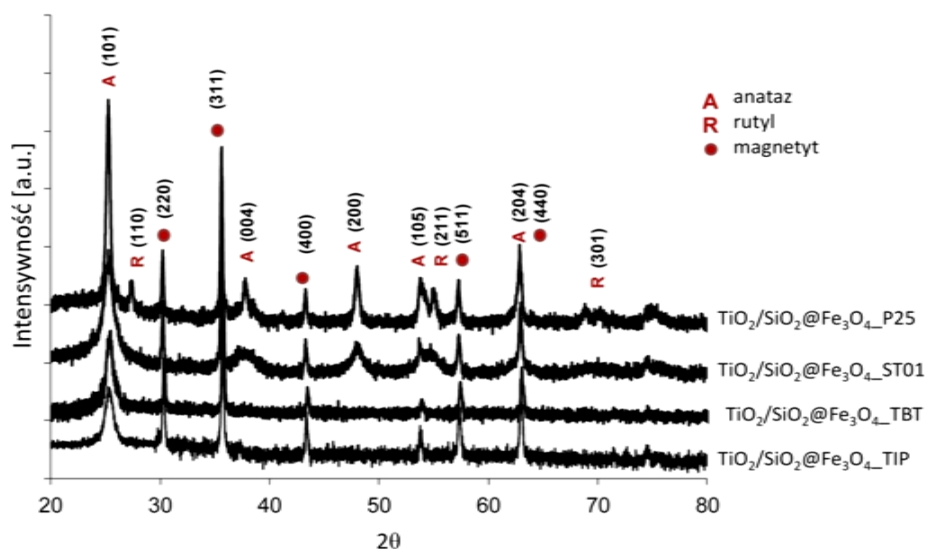
### 6.3. Niemodyfikowane fotokatalizatory o właściwościach magnetycznych

Separacja fotokatalizatora oraz jego krotkość wykorzystania w oczyszczaniu stanowi jeden z czynników limitujących wykorzystanie fotokatalizy tlenku tytanu(IV) w przemysłowym oczyszczaniu. W tym odniesieniu kolejnym etapem prac było otrzymanie fotokatalizatora o właściwościach magnetycznych umożliwiającego szybką i efektywną separację fotokatalizatora po zakończonym procesie oczyszczania. W tym etapie badań, prócz  $\text{TiO}_2$  P25, St-01 oraz  $\text{TiO}_2$  otrzymanego w wyniku hydrolizy propanolanu tytanu(IV) (TIP) poddano analizie również niemodyfikowany tlenek tytanu(IV) otrzymany metodą hydrolizy butanolanu tytanu(IV) (TBT).

#### 6.3.1. Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów

Na Rysunku 36 przedstawiono dyfraktogramy otrzymanych fotokatalizatorów. Dla wszystkich fotokatalizatorów zaobserwowano refleksy tlenku żelaza(II,III) przy kątach odbłyску  $2\theta = 30^\circ; 35,6^\circ; 43,2^\circ; 57,2^\circ$  oraz  $62,8^\circ$  odnoszących się do struktur krystalicznych odpowiednio  $[2\ 2\ 0]$ ,  $[3\ 1\ 1]$ ,  $[4\ 0\ 0]$ ,  $[5\ 1\ 1]$  oraz  $[4\ 4\ 0]$  [185,187]. Na widmie refleksyjnym widoczne są również piku charakterystyczne dla fazy anatazu przy wartościach kąta  $2\theta$ :  $25,2^\circ, 37,8^\circ, 48,0^\circ, 62,7^\circ$  odpowiadające strukturom krystalicznym  $[1\ 0\ 1]$ ,  $[0\ 0\ 4]$ ,  $[2\ 0\ 0]$ ,  $[1\ 0\ 5]$ ,  $[204]$ . W przypadku fotokatalizatora z matrycą komercyjnego  $\text{TiO}_2$  P25 dodatkowo widoczne są refleksy przy wartościach  $2\theta$  równych  $27,4^\circ, 54,3^\circ$  odpowiadają strukturom rutyłu  $[1\ 1\ 0]$   $[2\ 1\ 1]$  [185,187]. Średni rozmiar krystalitów anatazu dla  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4\_ST01$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4\_P25$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4\_TBT$  oraz  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4\_TIP$  wynosiły odpowiednio 8 nm, 21 nm, 9 nm oraz 36 nm.





Rysunek 36. Widma dyfrakcyjne otrzymanych fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych, o różnej matrycy TiO<sub>2</sub>

W Tabeli 14 przedstawiono wyniki pomiarów powierzchni właściwej BET. Powierzchnia właściwa BET otrzymanych fotokatalizatorów wahała się w przedziale od 124 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> dla TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_P25 do 297 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> dla TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_TBT.

Tabela 14. Analiza powierzchni właściwej BET fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Nazwa fotokatalizatora	Powierzchnia właściwa S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
TiO <sub>2</sub> _P25	55
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _ST01	191
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _P25	124
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _TIP	163
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _TBT	297

### 6.3.2. Aktywność fotokatalityczna

Zbadano możliwość zastosowania fotokatalizy do degradacji zanieczyszczeń obecnych w płynie po procesie szczelinowania. Płyn po procesie szczelinowania zawiera rozpuszczone sole nieorganiczne (4-25%) oraz dodatkowo substancje organiczne, niekiedy toksyczne, dlatego powinien być oczyszczony przed wprowadzeniem do środowiska lub ponownym wykorzystaniem. Duże zasolenie tych wód poprocesowych stanowi istotny problem, aby skutecznie przeprowadzić proces oczyszczania. Jedną z możliwych metod oczyszczania wód o takim charakterze zaproponowanych w niniejszej pracy jest zastosowanie procesów fotokatalitycznych.

Aktywność fotokatalityczną zbadano w reakcjach degradacji modelowych związków obecnych w najwyższym stężeniu w badanym płynie pozabiegowym oraz efektywność mineralizacji zanieczyszczeń organicznych obecnych w płynie pozabiegowym z piątego dnia po hydraulicznym szczelinowaniu odwiertu. Płyn pozabiegowy wydobyty podczas eksploatacji złóż węglowodorowych w zależności od właściwości formacji łupkowych, płynu szczelinującego oraz dnia odbioru charakteryzuje się zróżnicowanym składem [206,207]. Płyn zawiera również substancje chemiczne wymywane ze złóż oraz pochodzące z dodatków poprawiających efektywność szczelinowania, takich jak biocydy, inhibitory korozji oraz osadów, łamaczy polimerów, środków smarnych.

W Tabeli 15 przedstawiono charakterystykę płynu pozabiegowego otrzymanego podczas szczelinowania hydraulicznego. Analizie poddano próbki płynu pozabiegowego otrzymane w pierwszym, piątym, dziesiątym i piętnastym dniu po szczelinowaniu. Wartość pH płynu w pierwszym, dniu wynosiła 7,0 i zmalała w kolejnych dniach do wartości 6,5. Parametry: mętność, zawartość chlorków, sucha pozostałość oraz zawiesina ogólna wzrastała w kolejnych dniach po szczelinowaniu hydraulicznym.

Tabela 15. Charakterystyka płynu pozabiegowego po 1, 5, 10 oraz 15 dniu po procesie szczelinowania hydraulicznego

Parametr	Jednostka	Dzień po szczelinowaniu hydraulicznym			
		1	5	10	15
<b>pH</b>	-	7,0	6,5	6,5	6,4
<b>Mętność</b>	NTU	218	420	619	619
<b>TOC</b>	mg·dm <sup>-3</sup>	316	309	269	386
<b>Zasolenie</b>	mg·dm <sup>-3</sup>	80770	83250	85320	85510
<b>TDS</b>	mg·dm <sup>-3</sup>	114844	117156	126892	120883
<b>TSS</b>	mg·dm <sup>-3</sup>	760	797	946	1129

Z punktu widzenia wykorzystania tlenu tytanu(IV) w degradacji zanieczyszczeń obecnych w płynie pozabiegowym czynnikami limitującymi efektywność utleniania, wynikającymi z właściwości płynu, są mętność oraz zawartość chlorków. Wysoki poziom mętności wpływa na obniżenie transparentności oczyszczanego strumienia powodując niższy poziom penetracji promieniowania [208]. Jony rozpuszczonych soli obniżają powierzchnię kontaktu fotokatalizatora oraz zanieczyszczeń organicznych w wyniku konkurencyjnej adsorpcji na powierzchni TiO<sub>2</sub>. W celu podwyższenia transparentności płynu pozabiegowego przeprowadzono koagulację siarczanem(VI) żelaza(III). W Tabeli 16 przedstawiono parametry płynu po koagulacji. pH cieczy było zbliżone do pH płynu przed koagulacją i zawierało się

w zakresie od 6,1 do 6,8. W wyniku koagulacji mętność płynu uległa obniżeniu do 0,8 NTU oraz do 2,2 NTU odpowiednio dla płynu z pierwszego oraz piętnastego dnia. Uzyskane wartości mętności świadczą o wysokiej efektywności koagulacji. Zawartość węgla organicznego nie uległa obniżeniu wskazując na obecność rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych.

Tabela 16 Charakterystyka płynu pozabiegowego po 1, 5, 10 oraz 15 dniu po procesie szczelinowania hydraulicznego, po etapie koagulacji

Parametr	Jednostka	Dzień po szczelinowaniu hydraulicznym			
		1	5	10	15
<b>pH</b>	-	6,4	6,8	6,1	6,2
<b>Mętność</b>	NTU	0,8	1,7	1,9	2,2
<b>TOC</b>	mg·dm <sup>-3</sup>	330	297	273	262
<b>Zasolenie</b>	mg·dm <sup>-3</sup>	83320	82800	85500	85900
<b>TDS</b>	mg·dm <sup>-3</sup>	112895	108060	113115	115390

Płyny po koagulacji poddano analizie składu metodą GC-MS. Dla wszystkich próbek płynu zanieczyszczeniem o największym udziale były pirydyna (40-50%) oraz 4-heptanon (3-13%). Zaobserwowano również występowanie fenolu, toluenu, styrenu oraz węglowodorów alifatycznych oraz cyklicznych o długości łańcucha od C<sub>5</sub> do C<sub>19</sub>. Frakcje węglowodorowe o najdłuższych łańcuchach stwierdzono dla płynu w 15 dniu po szczelinowaniu.

#### *Utlennianie modelowych zanieczyszczeń zawartych w rzeczywistym płynie pozabiegowym*

W celu określenia możliwości fotodegradacji zanieczyszczeń zawartych w płynie pozabiegowym aktywność fotokatalityczną zbadano w reakcji fotokatalitycznej degradacji związków obecnych w płynie w największym stężeniu: pirydyny, heptan-4-onu oraz fenolu. Wyniki analiz przedstawiono w Tabeli 17.

Tabela 17. Aktywność fotokatalityczna nanokompozytów TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\_ST01 w reakcji utleniania pirydyny, fenolu, 4-heptanonu

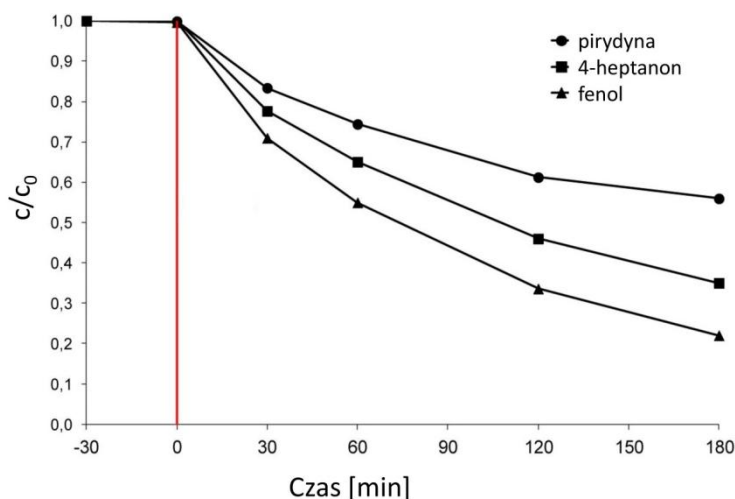
Nazwa fotokatalizatora	Stała szybkości degradacji [min <sup>-1</sup> ·10 <sup>-2</sup> ]		
	Fenol	Pirydyna	4-heptanon
<b>TiO<sub>2</sub>_P25</b>	4,78	0,87	0,77
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>_ST01</b>	2,81	0,60	1,26
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>_P25</b>	4,60	0,85	1,98
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>_TIP</b>	1,00	0,44	0,78
<b>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>_TBT</b>	0,77	0,18	0,72

Porównując stałe szybkości degradacji stwierdza się, że wśród nanokompozytów magnetycznych najwyższą aktywnością charakteryzował się  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{P25}$ . Najbardziej efektywnym procesem było utlenianie fenolu- po 60 minutach nie odnotowano obecności fenolu w medium reakcyjnym. W reakcjach degradacji fenolu oraz pirydyny stałe szybkości degradacji dla  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{P25}$  oraz  $\text{TiO}_2\text{P25}$  były porównywalne, co wskazuje na otrzymanie nanokompozytu rdzeń-otoczka o właściwościach magnetycznych, ułatwiających separację fotokatalizatora po procesie, jak i wysokiej aktywności fotokatalitycznej, porównywalnej do cząstek komercyjnego fotokatalizatora  $\text{TiO}_2\text{P25}$ , Evonik. Wartości  $k$  dla  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{P25}$  oraz  $\text{TiO}_2\text{P25}$  w reakcji utleniania fenolu wynosiły odpowiednio  $4,60 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  oraz  $4,78 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , natomiast w reakcji utleniania pirydyny  $0,85 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  oraz  $0,87 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Podczas fotokatalitycznej degradacji 4-heptanonu odnotowano ponad dwukrotnie wyższą aktywność dla fotokatalizatorów magnetycznych z matrycą  $\text{TiO}_2\text{P25}$  oraz ST-01 w porównaniu do  $\text{TiO}_2\text{P25}$ . W przypadku wszystkich badanych reakcji utleniania aktywność fotokatalityczna malała zgodnie z zależnością:  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{P25} > \text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ST01} > \text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{TIP} > \text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{TBT}$ .

#### *Utlenianie zanieczyszczeń zawartych w modelowym płynie pozabiegowym*

Analizę aktywności fotokatalitycznej nanokompozytu w reakcji degradacji zanieczyszczeń modelowych z płynu pozabiegowego zbadano z wykorzystaniem  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{P25}$ . Płyn modelowy stanowił mieszaninę trzech zanieczyszczeń: fenolu, pirydyny oraz 4-heptanonu w roztworze chlorku sodu o stężeniu  $30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Na Rysunku 37 przedstawiono przebieg utleniania zanieczyszczeń modelowego płynu. Czerwona linią zaznaczono podział między zawartością zanieczyszczeń przed oraz po etapie naświetlania. Zawartość mieszaniny pirydyny, fenolu oraz 4-heptanonu była na stałym poziomie, wskazując na brak reakcji bez udziału promieniowania, patrz wykres przed czerwoną linią. Po 180 minutach naświetlania zaobserwowano redukcję zawartości pirydyny, fenolu oraz 4-heptanonu odpowiednio o 44%, 78% oraz 65%. Obniżona efektywność utleniania wynika z adsorpcji jonów chlorkowych na powierzchni fotokatalizatora, zmniejszającą powierzchnię kontaktu fotokatalizator-zanieczyszczenie [161–163].

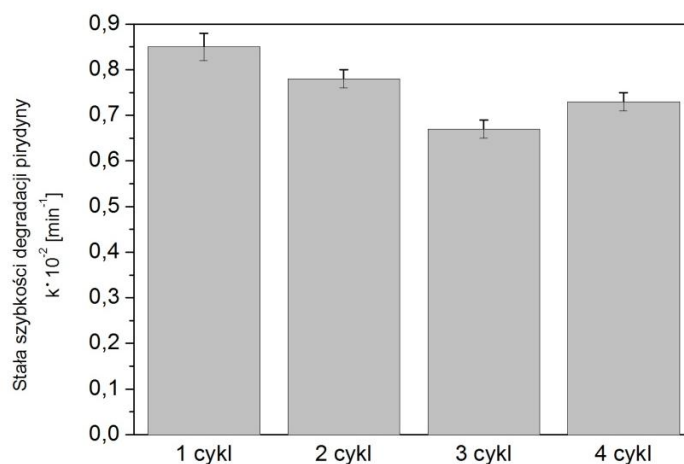


Rysunek 37. Efektywność degradacji modelowego płynu pozabiegowego

#### *Stabilność fotokatalityczna w reakcji utleniania pirydyny*

Stabilność fotokatalizatora  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-P25}$  określono na podstawie analizy aktywności fotokatalitycznej w kolejnych cyklach degradacji oraz analizy zawartości jonów żelaza w medium poreakcyjnym.

Na Rysunku 38 przedstawiono wyniki analizy utleniania pirydyny w czterech cyklach naświetlania. Po pierwszym cyklu stała szybkości degradacji była równa  $0,85 \pm 0,03 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . W drugim i trzecim cyklu wartość stałej szybkości degradacji zmniejszyła się odpowiednio do  $0,78 \pm 0,02 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  oraz  $0,67 \pm 0,02 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Po czwartym cyklu wartość stałej  $k$  wynosiła  $0,73 \pm 0,02 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Efektywność degradacji pirydyny zmalała o około 15%. Uzyskane wyniki świadczą o wysokiej stabilności oraz możliwości wielokrotnego wykorzystania otrzymanego nanokompozytu.



Rysunek 38. Stabilność fotokatalityczna  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-P25}$  w reakcji degradacji pirydyny

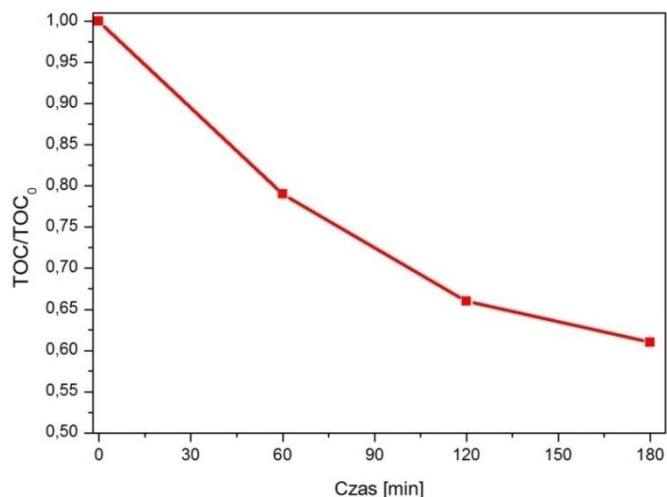
W Tabeli 18 przedstawiono wyniki analizy zawartości żelaza w medium poreakcyjnym w zależności od pH. Pomiar przeprowadzono po naświetlaniu promieniowaniem z zakresu UV oraz w ciemności. Nie zaobserwowano wymywania żelaza do środowiska reakcji. Uzyskane wyniki wskazują na wysoką stabilność struktury otrzymanego fotokatalizatora typu rdzeń-otoczka.

Tabela 18. Wyniki analiz zawartość żelaza w medium poreakcyjnym techniką atomowej spektroskopii absorpcyjnej

pH	Parametry	Zawartość żelaza [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
3	W ciemności	0,03
	Po naświetlaniu promieniowaniem UV	0,04
5	W ciemności	0,00
	Po naświetlaniu promieniowaniem UV	0,01
7	W ciemności	0,00
	Po naświetlaniu promieniowaniem UV	0,01

#### *Utlenianie zanieczyszczeń zawartych w rzeczywistym płynie pozabiegowym*

Na Rysunku 39 przedstawiono przebieg utleniania zanieczyszczeń obecnych w rzeczywistym płynie pozabiegowym odebranego po pierwszym dniu szczelinowania. Po 180 minutach stopień mineralizacji zanieczyszczeń organicznych zawartych w płynie wyniósł 40%. Największe obniżenie zawartości węgla organicznego odnotowano w pierwszych 60 minutach reakcji- zawartość TOC została obniżona o 21%, w kolejnej godzinie naświetlania o 13%, natomiast po w ciągu trzeciej godziny naświetlania zaobserwowano spadek TOC o 6%.



Rysunek 39. Efektywność degradacji zanieczyszczeń obecnych w rzeczywistym płynie pozabiegowym, jako stopień mineralizacji zanieczyszczeń TOC.

### 6.3.3. Podsumowanie

W kolejnym etapie pracy otrzymano nowe fotokatalizatory o właściwościach magnetycznych. Na podstawie analizy wpływu matrycy na aktywność fotokatalityczną zaobserwowano, że najwyższą efektywnością utleniania zanieczyszczeń organicznych charakteryzował się nanokompozyt, w którym matrycę stanowił  $\text{TiO}_2$  P25. Fotokatalizator wykazał wysoką aktywność fotokatalityczną w kolejnych cyklach degradacji oraz stabilność struktury w  $\text{pH} = 3$ ,  $\text{pH} = 5$  oraz  $\text{pH} = 7$ . Analiza efektywności degradacji zanieczyszczeń modelowego oraz rzeczywistego płynu pozabiegowego wskazuje na wysoki potencjał wykorzystania fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  w oczyszczaniu wód poprocesowych i ścieków.

Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opublikowane w artykule:

Zielińska-Jurek, Z. Bielan, I. Wysocka, J. Strychalska, M. Janczarek, T. Klimczuk, *Magnetic semiconductor photocatalysts for the degradation of recalcitrant chemicals from flow back water*, J. Environ. Manage. 195 (2017) 157–165

## 6.4. Fotokatalizatory magnetyczne modyfikowane nanocząstkami Pt, Pd, Cu oraz Au

Spośród matryc tlenku tytanu(IV) opisanych w podrozdziale 6.3. najwyższą aktywność zaobserwowano dla komercyjnego tlenku tytanu(IV) P25 niemieckiej firmy Evonik. W celu otrzymania fotokatalizatora o wyższej aktywności fotokatalitycznej w zakresie UV-Vis i mniejszym stopniu rekombinacji nośników ładunku, otrzymane nanokompozyty  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ \_P25 zmodyfikowano nanocząstkami platyny, palladu, miedzi oraz złota.

### 6.4.1. Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów

W Tabeli 19 przedstawiono wyniki analizy składu fazowego oraz wartości momentu magnetycznego otrzymanych fotokatalizatorów.

Tabela 19 Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych modyfikowanych nanocząstkami Au, Pt, Pd, Cu

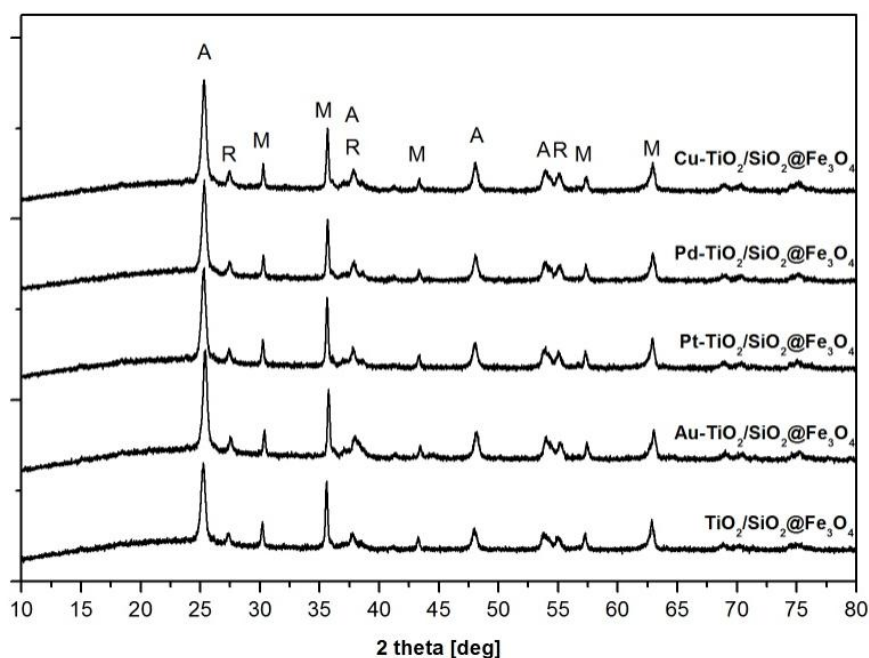
Nazwa fotokatalizatora	Średnia wielkość krystalitów						Magnetyzacja [ $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
	$\text{TiO}_2$				Magnetyt		
	Anataz		Rutyl				
	Wielkość [nm]	%	Wielkość [nm]	%	Wielkość [nm]	%	
$\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$	-	-	-	-	44	100	17
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$	20	57	30	8	44	34	11
Pt- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$	19	63	28	7	44	29	12
Pd- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$	19	64	31	8	43	29	9
Cu- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$	20	61	30	8	44	30	10
Au $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$	20	60	31	7	42	32	11

Otrzymane fotokatalizatory charakteryzowały się zbliżonym składem. Dominującą frakcję stanowił anataz o średniej wielkości krystalitów od 19 do 20 nm o zawartości od 57% do 64%. Zawartość rutylu o średniej wielkości krystalitów od 28 do 30 nm zawierała się w przedziale od 7 do 8%. Wielkość krystalitów magnetytu wynosiła od 42 nm do 44 nm, natomiast zawartość tlenku żelaza(II,III) między 29 a 34%.

Na Rysunku 40 przedstawiono widma dyfrakcyjne otrzymanych fotokatalizatorów. Na otrzymanych dyfraktogramach nie są widoczne refleksy odnoszące się do fazy krystalicznej krzemionki. Spowodowane jest to temperaturą kalcynacji wynoszącą 673 K. Obecność krystalicznej krzemionki obserwuje się podczas wygrzewania w temperaturze powyżej 773 K. O obecności krzemionki w nanokompozytach świadczy rozległy pik przy wartościach kąta odbłyску 15-25°, wskazujący na obecność amorficznej frakcji  $\text{SiO}_2$  [189,190].



Na widmie dyfrakcyjnym widoczne są refleksy charakterystyczne dla anatazu przy wartościach kąta odbłyску 25,2°, 36,9°, 37,8°, 48,0°, 53,9°, 55,4°, 56,6°, 62,1°, 62,7°, 68,9°, 75,0° odpowiadające strukturom krystalicznym [1 0 1], [1 0 3], [0 0 4], [1 1 2], [2 0 0], [1 0 5], [2 1 1], [2 2 0], [2 1 3], [2 0 4], [1 1 6], [2 1 5]. Natomiast dla rutylu zaobserwowane refleksy przy wartościach 2θ równych 27.4°, 36.1°, 41.2°, 44.1°, 54.3° odpowiadają strukturom [1 1 0], [1 1 0], [1 1 1], [2 1 0], [2 1 1] [185,187]. Piki dyfrakcyjne przy wartościach 2θ równe 30°, 35,6°, 43,3°, 57,3° oraz 62,9° odpowiadają układom [2 2 0], [3 1 1], [4 0 0], [5 4 1] i [4 4 0] magnetytu [185,187]. Obecność nanocząstek metali stwierdzono tylko dla fotokatalizatora modyfikowanego złotem. Zaobserwowano refleksy przy kącie odbłyску 64,8° oraz 77,8° odpowiadające Au [2 2 0] oraz [3 1 1]. Średnia wielkość krystalitów złota wynosiła 21 nm.



Rysunek 40. Widmo XRD otrzymanych nanokompozytów (A- anataz, R- rutyl, M-magnetyt)

W Tabeli 19 przedstawiono wartości nasycenia magnetycznego dla otrzymanych fotokatalizatorów. Najwyższą wartość magnetyzacji otrzymano dla nanokompozytu składającego się z magnetytu oraz krzemionki, która wyniosła 17 emu·g<sup>-1</sup>. Wprowadzenie do układu tlenku tytanu(IV) skutkowało obniżeniem właściwości  $M_s$ . Wartości nasycenia magnetycznego dla otrzymanych fotokatalizatorów były zbliżone i zawierały się w przedziale od 9 do 12 emu·g<sup>-1</sup>. Nie zaobserwowano korelacji między magnetyzacją a wielkością cząstek czy zawartością procentową magnetytu w kompozytach.

W Tabelach 20 oraz 21 przedstawiono wyniki analizy składu powierzchniowego metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego.

Tabela 20. Analiza składu powierzchniowego techniką XPS. Udział procentowy poszczególnych pierwiastków w otrzymanych nanokompozytach

Oznaczenie fotokatalizatora	Zawartość [% atomowy]				
	Ti 2p	O 1s	Si 2p	C 1s	Metal
TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,7	60,0	20,4	9,6	-
Pd-TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,3	59,4	20,5	11,61	0,2
Cu-TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6,7	56,5	22,6	16,3	0,8
Au-TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,8	57,6	19,1	16,3	0,2
Pt-TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,5	59,6	22,3	9,4	0,1

Główną frakcją otrzymanych nanokompozytów był tlen wchodzący w skład TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> oraz Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Zawartość tlenu zawierała się w przedziale 56,5% at. do 60% at. Analiza XPS potwierdziła obecność krzemu w nanokompozytach w rejonie energii wiązania 289–284 eV, w zawartości od 19,1% at. do 22,6% at. Widmo tytanu 2p zostało rozłożone na dwa składowe piki przy wartościach energii wiązania 458,6 eV oraz 458,1 eV [113,198,199], które odnoszą się odpowiednio do Ti<sup>4+</sup> oraz Ti<sup>3+</sup>. Frakcja Ti<sup>4+</sup> stanowiła dominującą frakcję (96-97%). Dla każdego z fotokatalizatorów stwierdzono obecność węgla na powierzchni. Widmo w rejonie C 1s przy wartościach energii wiązania rozłożono na pięć składowych pików, na podstawie których zidentyfikowano ugrupowania: COOH (288,8 eV), C=O (287,3 eV), C-OH (285,3 eV) oraz C-C (282,8 eV oraz 284,3 eV).

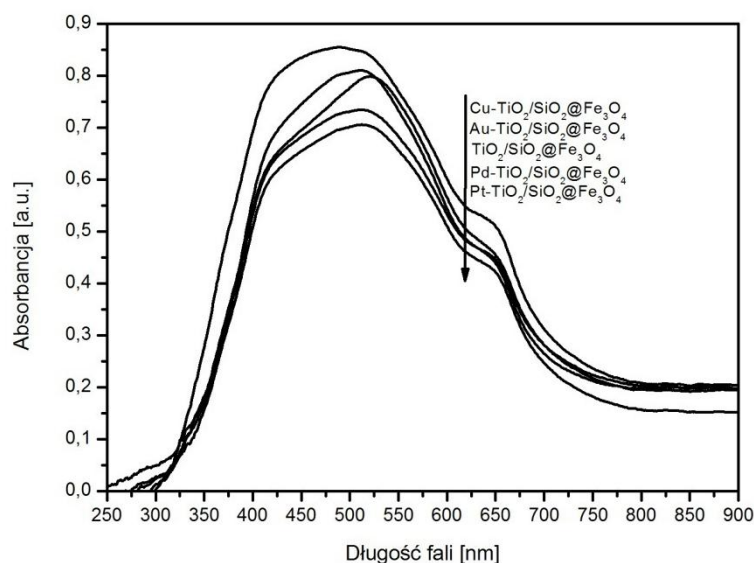
Tabela 21. Analiza składu powierzchniowego techniką XPS. Udział procentowy stopni utlenienia atomów żelaza i tytanu oraz związków węgla na podstawie analizy XPS

Oznaczenie fotokatalizatora	Zawartość [% atomowy]						
	Tytan		Węgiel				
	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	C-C	C-O	C=C	C=O	COOH
Energia wiązania [eV]	458,6	458,1	284,3	285,3	283,8	287,3	288,8
TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	97,0	3,0	31,0	21,5	15,9	18,1	13,5
Pd-TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	96,0	4,0	33,9	21,5	24,1	11,5	9,0
Cu-TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	97,0	3,0	43,1	41,2	8,4	2,9	4,4
Au-TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	96,0	4,0	31,5	43,4	18,8	3,0	3,3
Pt-TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	97,0	3,0	41,1	35,5	7,4	15,4	0,6

Region Au 4f został zaobserwowany dla Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Pik Au 4f został rozłożony na dwa składowe piki Au 4f<sub>5/2</sub> przy energii wiązania 86,0-86,7 eV oraz Au 4f<sub>7/2</sub> przy energii wiązania 82,5-83,7 eV odnoszące się do Au<sup>0</sup> [113]. Dla fotokatalizatora modyfikowanego palladem zaobserwowano obecność dwóch pików Pd 3d<sub>5/2</sub> 334,5-335,5 eV oraz Pd 3d<sub>3/2</sub> 341,5-342,5 eV świadczących o obecności Pd<sup>0</sup> [113,209]. Dla nanokompozytu

Pt-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> potwierdzono obecność Pt<sup>2+</sup> na podstawie piku w rejonie Pt 4f przy wartościach energii wiązania 72,3 eV oraz 75,7 eV. W przypadku fotokatalizatora modyfikowanego miedzią zaobserwowano piki Cu 2p<sub>1/2</sub> oraz Cu 2p<sub>3/2</sub> przy energiach wiązania 932,5 eV oraz 952,5 eV świadczących o obecności jonów Cu<sup>+</sup> [210].

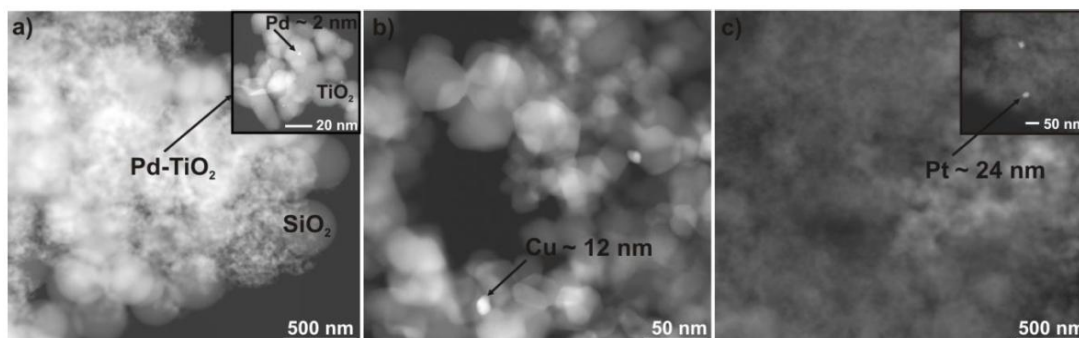
Na Rysunku 41 przedstawiono widmo absorpcyjne otrzymanych fotokatalizatorów. Jako materiał referencyjny zastosowano niemodyfikowany tlenek tytanu(IV) P25. Absorpcja promieniowania z zakresu promieniowania widzialnego wynika z obecności magnetytu oraz metali. Nanokompozyty TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> absorbują promieniowanie z zakresu UV-Vis z powodu niskiej wartości przerwy wzbronionej magnetytu (0,1 eV) [182]. Na widmach nie są widoczne piki pochodzące od plazmonów nanocząstek metali z powodu zbyt niskiej zawartości. Pików odnoszące się do plazmonów powierzchniowych nanocząstek metali platyny oraz palladu przypadają na długości fali 410-430 nm [141], natomiast dla złota oraz miedzi w przedziale 550-600 nm [19,211].



Rysunek 41. Widmo absorpcyjne fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych modyfikowanych nanocząstkami Pt, Pd, Au oraz Cu

Na Rysunku 42 przedstawiono wyniki analiz ze skaningowego-transmisyjnego mikroskopu z detektorem w ciemnym polu (DF-STEM) fotokatalizatorów Pd-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz Pt-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dla nanokompozytu TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modyfikowanego palladem zaobserwowano na powierzchni cząstki Pd o wielkości od 1 do 2 nm. Dla Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cząstki miedzi charakteryzowały się

wielkością od 10 nm do 12 nm, natomiast wielkość cząstek platyny wynosiła w zakresie od 20 do 24 nm. Dla złota uzyskane cząstki charakteryzowały się wielkością 24 nm.

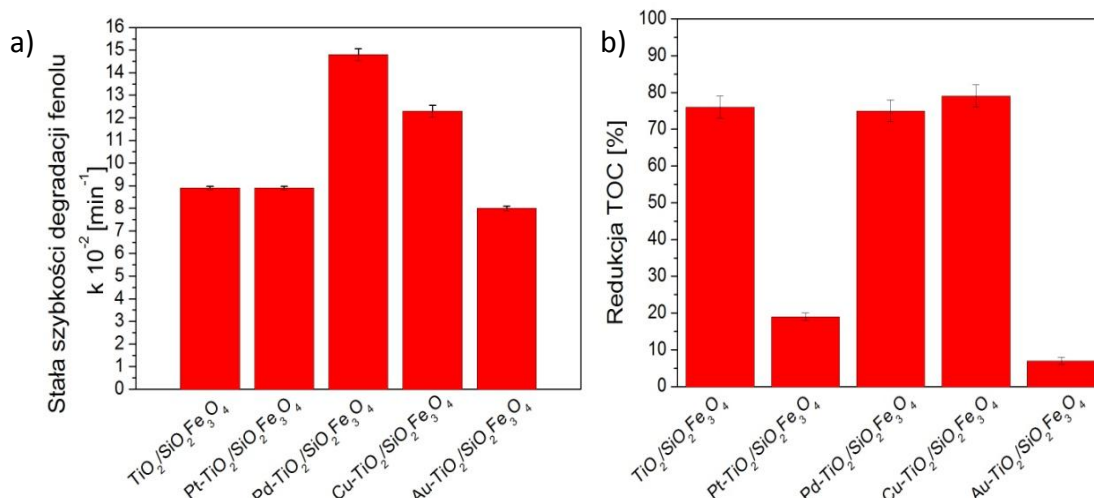


Rysunek 42. Wyniki analiz DF-STEM fotokatalizatorów a) Pd-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, b) Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz c) Pt-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

#### 6.4.2. Aktywność fotokatalityczna

W literaturze przedmiotu istnieją doniesienia wskazujące na aktywność fotokatalityczną tlenku żelaza(II,III) [212,213]. W tym odniesieniu przeprowadzono analizy aktywności fotokatalitycznej kompozytu SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Stała szybkości degradacji fenolu wyniosła  $0,84 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Wartość stałej k jest nieznacząca w porównaniu do wartości k pozostałych nanokompozytów. W związku z tym uznano, że aktywność fotokatalityczna nanokompozytu złożonego z magnetytu i krzemionki jest pomijalnie mała.

Na Rysunku 43 przedstawiono wyniki analiz aktywności fotokatalitycznej otrzymanych nanokompozytów w reakcji utleniania fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis. Najwyższą wartość stałej szybkości degradacji fenolu uzyskano dla fotokatalizatora modyfikowanego palladem,  $k = (14,8 \pm 0,27) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Najniższą aktywność uzyskano dla Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Wartość stałej k =  $(8,0 \pm 0,08) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  dla fotokatalizatora modyfikowanego złotem była niższa niż w porównaniu do niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dla którego stała szybkości degradacji wyniosła  $(8,9 \pm 0,08) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Stopień mineralizacji degradowanych zanieczyszczeń organicznych był zbliżony dla fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz Pd-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i wynosił odpowiednio  $76 \pm 3\%$ ,  $79 \pm 3\%$  oraz  $75 \pm 3\%$ . Redukcja zawartości węgla organicznego dla fotokatalizatora modyfikowanego nanocząstkami platyny wyniosła  $19 \pm 1\%$ , natomiast najniższy stopień mineralizacji równy  $7 \pm 1\%$  zaobserwowano dla Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Rysunek 43. Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych, modyfikowanych nanocząstkami metali Pt, Pd, Cu oraz Au w reakcji utleniania fenolu a) stałe szybkości reakcji, b) stopień mineralizacji

#### Stabilność fotokatalizatorów w trakcie naświetlania

W Tabeli 22 przedstawiono wyniki pomiaru zawartości żelaza w roztworze poreakcyjnym. Stężenie żelaza jest zbliżone dla każdego ze zbadanych fotokatalizatorów i wynosiło około  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Zawartość żelaza w roztworze fenolu nie poddanemu naświetlaniu wynosiło  $0,49 \pm 0,06 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Tabela 22. Analiza zawartości żelaza w roztworze po reakcji techniką ASA

Oznaczenie fotokatalizatora	Stężenie żelaza [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]
TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,55±0,08
Pd- TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,53±0,07
Cu TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,50±0,08
Au-TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,53±0,08
Pt- TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,55±0,10

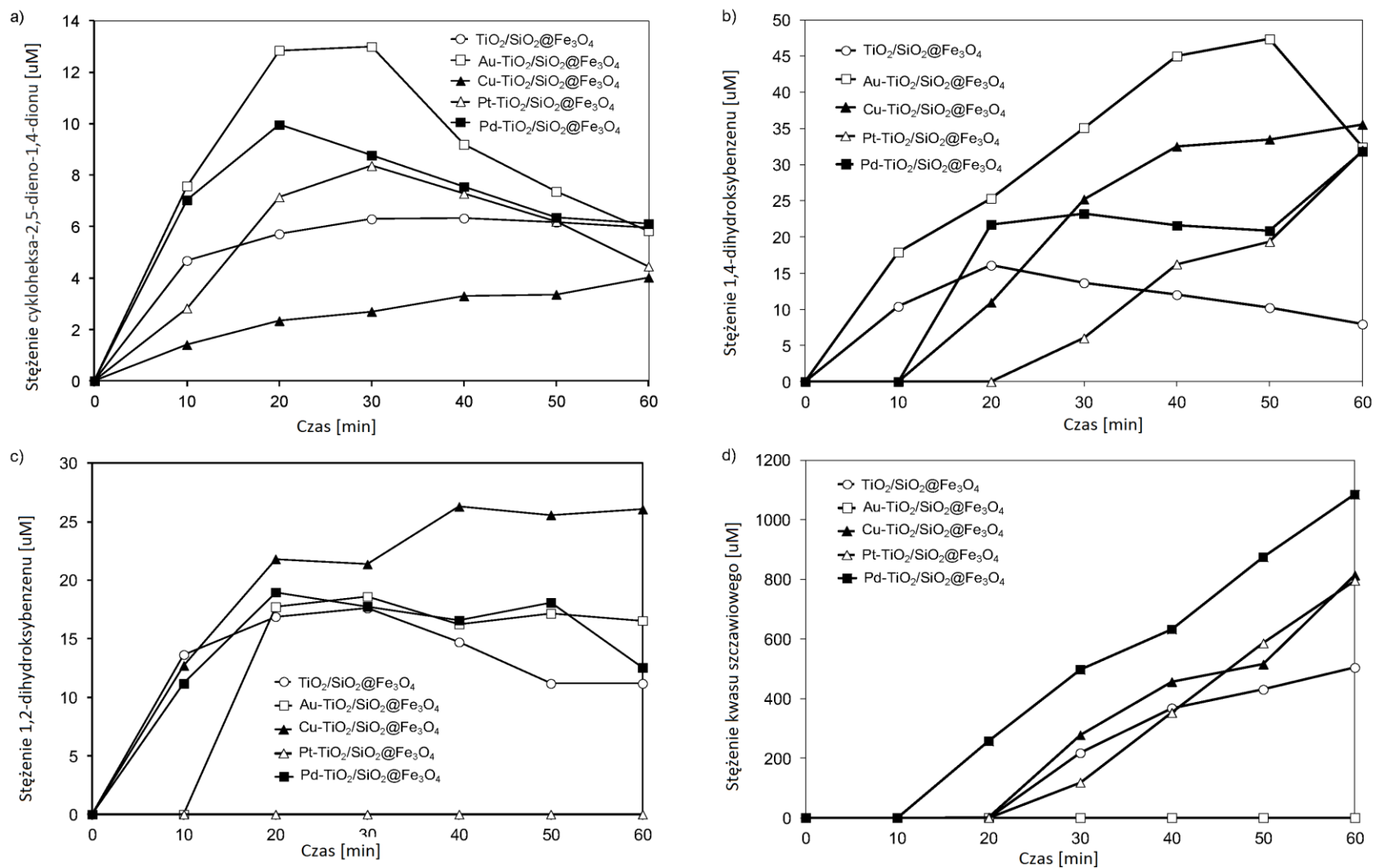
Dodatkowo dla fotokatalizatora modyfikowanego miedzią zbadano ługowanie jonów miedzi do medium reakcyjnego. Uzyskane stężenie Cu wynosiło  $0,41 \pm 0,08 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Otrzymane wyniki wskazują na wysoką stabilność fotokatalizatorów w trakcie procesu naświetlania.

#### 6.4.3. Identyfikacja produktów pośrednich utleniania fenolu

Na Rysunku 44 a, b, c przedstawiono wykresy generowania pierścieniowych produktów pośrednich w trakcie naświetlania. Zaobserwowano formowanie trzech pierścieniowych produktów pośrednich: 1,4-dihydroksybenzenu (hydrochinonu), cykloheksa-2,5-dieno-1,4-

dionu (p-benzochinonu) oraz 1,2-dihydroksybenzenu (pirokatechiny). Wśród związków alifatycznych zaobserwowano jedynie generowanie kwasu szczawiowego.

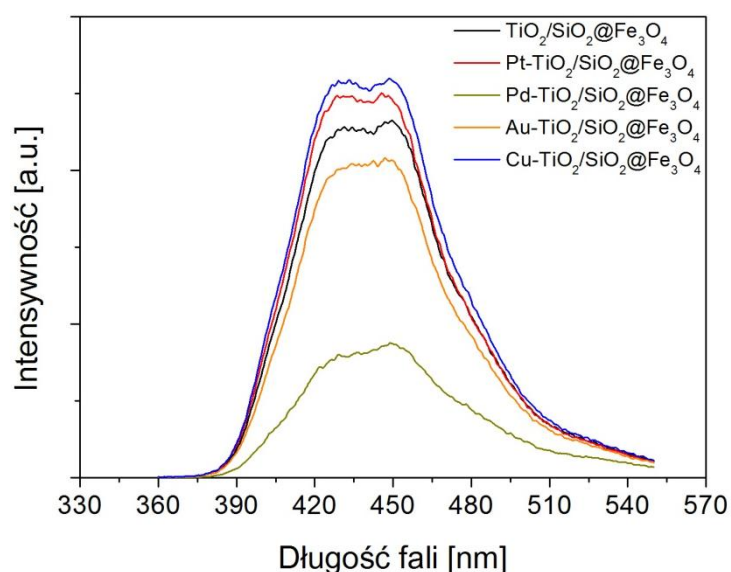
Najwyższe stężenia odnotowano dla 1,4-dihydroksybenzenu oraz 1,2-dihydroksybenzenu. Porównując ścieżki degradacji dla poszczególnych nanokompozytów zaobserwowano, że dla nanokompozytu modyfikowanego złotem w trakcie całego naświetlania uzyskano najwyższe stężenia cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu i 1,4-dihydroksybenzenu, oraz zahamowanie reakcji wytworzenia 1,2-dihydroksybenzenu w ciągu pierwszych 10 minut naświetlania. Nie zaobserwowano również obecności kwasu szczawiowego. Zahamowanie procesu utleniania skutkujące najniższym stopniem mineralizacji może wynikać z ustalenia się stanu równowagi pomiędzy cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu oraz 1,4-dihydroksybenzenem pełniącej funkcję pułapki elektronowej [16]. W przypadku  $\text{Cu-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4$  obserwowane stężenia cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu były najniższe w trakcie całego procesu naświetlania, natomiast powstawanie 1,4-dihydroksybenzenu odnotowano dopiero w 20 minucie. Dla fotokatalizatora modyfikowanego miedzią w porównaniu do innych nanokompozytów stężenie 1,2-dihydroksybenzenu było najwyższe w całym cyklu naświetlania. Proces mineralizacji dla fotokatalizatora  $\text{Pd-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ , który wykazał najwyższą aktywność w procesie utleniania fenolu, przebiegał głównie na drodze wytworzenia 1,4-dihydroksybenzenu oraz degradacji pierścienia z utworzeniem kwasu szczawiowego. W przypadku fotokatalizatora modyfikowanego platyną pierwszym obserwowanym produktem pośrednim był cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion. Nie stwierdzono obecności 1,2-dihydroksybenzenu, natomiast stężenie 1,4-dihydroksybenzenu zaczęło wzrastać dopiero po 20 minucie naświetlania. Formowanie kwasu szczawiowego przebiegało wolniej w porównaniu do innych nanokompozytów. Niska aktywność  $\text{Pt-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4$  wynika prawdopodobnie z wielkości cząstek Pt. Na podstawie wcześniej uzyskanych badań stwierdzono, że najwyższą aktywność dla fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami platyny uzyskuje się, gdy wielkość cząstek Pt nie przekracza 3 nm. Cząstki platyny powyżej 5 nm najczęściej tworzą agregaty wpływające na znaczne obniżenie fotoaktywności [32].



Rysunek 44. Analiza produktów pośrednich utleniania fenolu a)cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion, b)-1,4-dihydroksybenzen, c)1,2-dihydroksybenzen, d) kwasu szczawowego

#### 6.4.4. Generowanie rodników hydroksylowych

Na Rysunku 45 przedstawiono wykresy intensywności emisji kwasu 2-hydroksytereftalowego po 20 minutach naświetlania. Kwas 2-hydroksytereftalowy jest głównym produktem reakcji kwasu tereftalowego i rodników hydroksylowych generowanych podczas reakcji fotokatalitycznej [192]. Intensywność malała w następującej kolejności  $\text{Cu-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4 > \text{Pt-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4 > \text{TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4 > \text{Au-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4 > \text{Cu-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ . Najwyższą intensywność luminescencji kwasu 2-hydroksytereftalowego zaobserwowano dla nanokompozytu  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego miedzią, natomiast najniższy dla nanokompozytu modyfikowanego nanocząstkami palladu. Na podstawie pomiaru intensywności emisji kwasu 2-hydroksytereftalowego stwierdza się, że dla miedzi dominującym mechanizmem reakcji fotokatalitycznej jest utlenianie poprzez rodniki hydroksylowe, natomiast w przypadku  $\text{Pd-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4$  degradacja związków organicznych następuje na drodze utleniania innymi reaktywnymi formami tlenu takimi jak  $O_2^-$ ,  $^1O_2$  oraz  $H_2O_2$ .



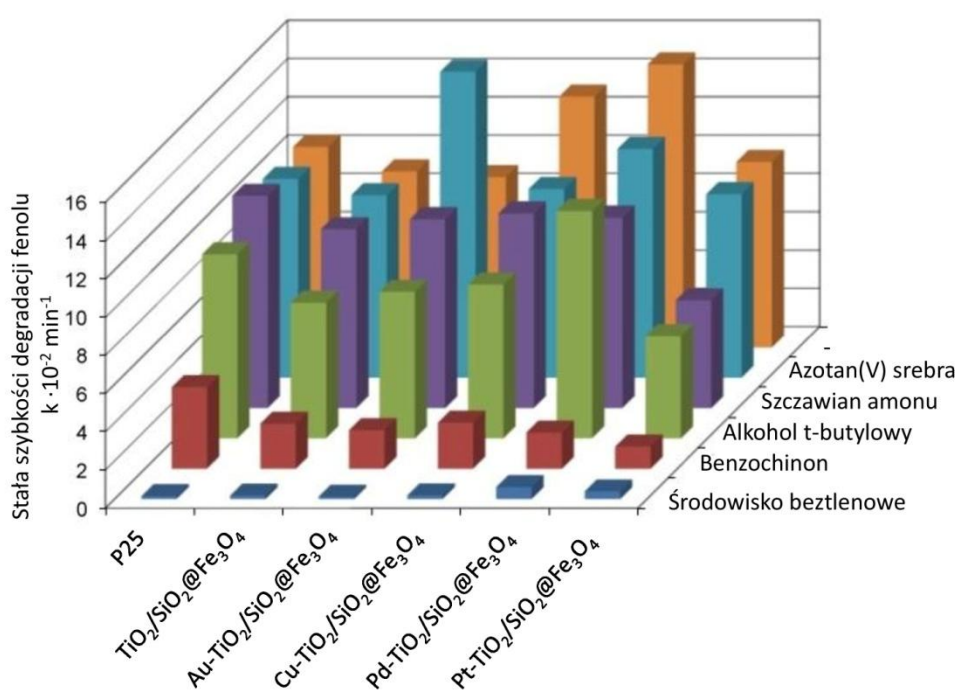
Rysunek 45. Intensywność emisji kwasu 2-hydroksytereftalowego po 20 minutach naświetlania

W celu weryfikacji znaczenia udziału poszczególnych form tlenu przeprowadzono pomiary aktywności fotokatalitycznej otrzymanych fotokatalizatorów w obecności tak zwanych zmiataczy ładunków. Wyniki przedstawiono w kolejnym podrozdziale.



#### 6.4.5. Aktywność fotokatalityczna w obecności zmiataczy ładunków

Znaczenie reaktywnych form tlenu w reakcji fotokatalitycznej określono na podstawie analizy aktywności fotokatalitycznej utleniania fenolu w środowisku beztlenowym oraz w obecności związków pułapujących reaktywne formy tlenu: cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion, alkoholu tert-butyłowego, szczawianu amonu oraz azotan(V) srebra(I). Wyniki pomiarów przedstawiono na Rysunku 46. Na wykresie uwzględniono także wartości otrzymane dla niemodyfikowanego tlenku tytanu(IV) P25.



Rysunek 46. Fotokatalityczna degradacja fenolu dla fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych w obecności zmiataczy ładunków oraz w środowisku beztlenowym

Wartościami referencyjnymi są stałe szybkości degradacji fenolu uzyskane w reakcji bez udziału zmiataczy ładunków.

Usunięcie tlenu ze środowiska reakcji spowodowało całkowite zahamowanie reakcji każdego z fotokatalizatorów. Otrzymane wyniki wskazują na kluczową rolę rozpuszczonego tlenu jako akceptora elektronów oraz substratu otrzymywania reaktywnych form tlenu.

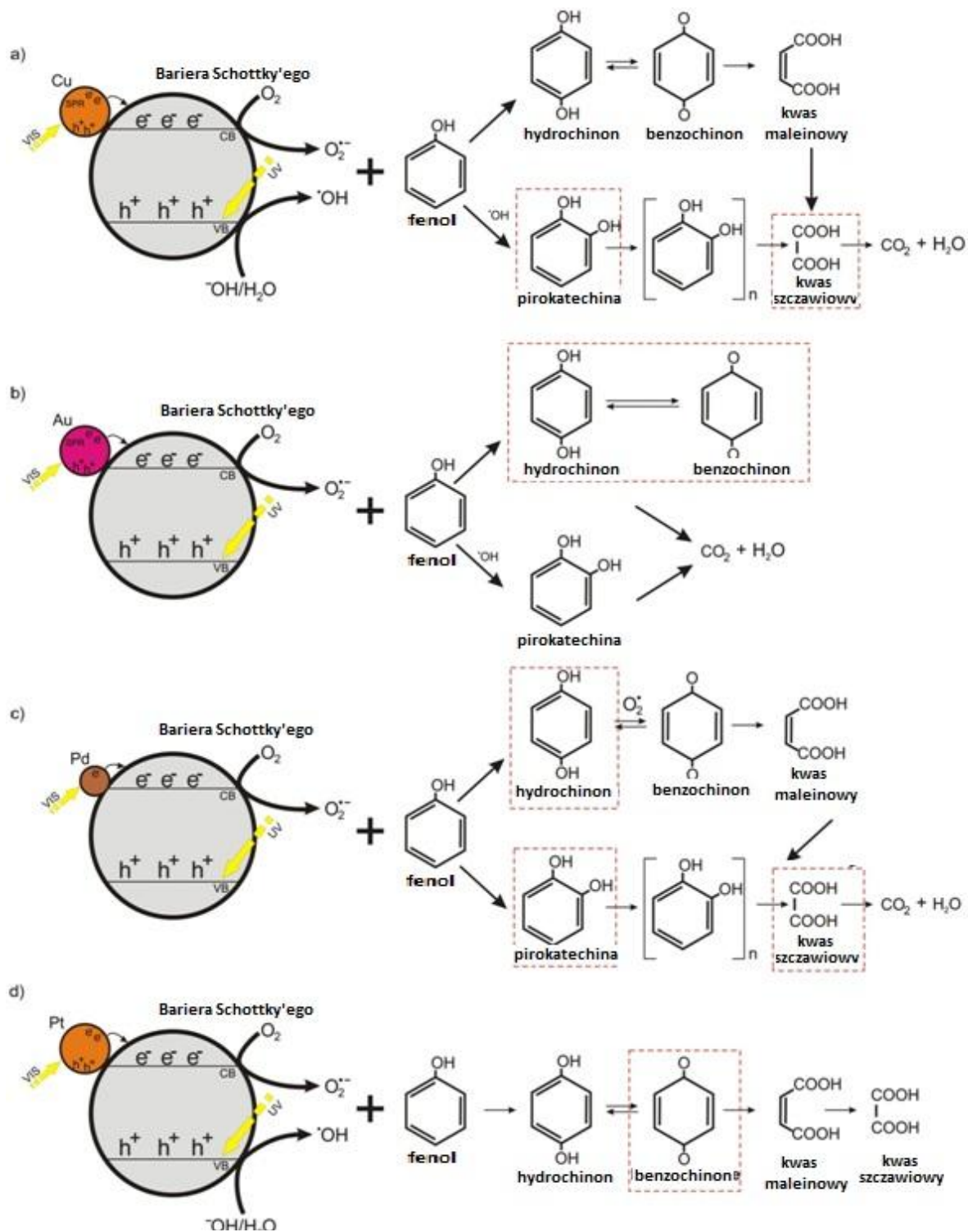
Wprowadzenie do układu zmiatacza rodników ponadtlenukowych spowodowało obniżenie aktywności fotokatalitycznej od 60% dla niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub> P25 do

77-75% dla Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że rodniki O<sub>2</sub><sup>-</sup> są jednymi z głównych utleniaczy odpowiedzialne za degradację modelowego zanieczyszczenia organicznego.

Zastosowanie alkoholu tert-butyłowego jako zmiatacza rodników hydroksylowych spowodowało obniżenie aktywności fotokatalitycznej głównie dla nanokompozytów Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz Pt-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Wartości stałej szybkości degradacji uległy obniżeniu o 45% oraz 38% i wynosiły 5,36·10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> oraz 8,06·10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> odpowiednio dla nanokompozytów modyfikowanych platyną oraz miedzią. Mniejszy wpływ wprowadzenia t-BuOH do układu odnotowano dla Pd-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub> P25. Zaobserwowano obniżenie stałej szybkości degradacji od 14,8·10<sup>-2</sup> do 11,97·10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> dla Pd-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz od 10,49·10<sup>-2</sup> do 9,65·10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> dla TiO<sub>2</sub> P25.

Wpływ szczawianu amonu jako zmiatacza luk elektronowych zaobserwowano tylko dla fotokatalizatorów modyfikowanych palladem oraz platyną, dla których stała szybkości reakcji uległa obniżeniu odpowiednio o 33% oraz 42%. W przypadku pozostałych nanokompozytów nie zaobserwowano znacznego wpływu obecności tego związku w medium reakcyjnym.

Efektywność degradacji fenolu w obecności azotanu(V) amonu uległa obniżeniu dla fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> P25, oraz TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modyfikowanych platyną, palladem oraz miedzią. Aktywność fotokatalityczna zmalała o 5% dla TiO<sub>2</sub> P25 do 23% dla Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Polepszenie fotoaktywności zaobserwowano dla TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Zwiększona aktywność fotokatalityczna może wynikać z utworzenia *in-situ* nanokompozytu Ag/AuTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o zmniejszonym stopniu rekombinacji nośników ładunku, w wyniku obecności cząstek bimetalicznych Ag-Au oraz Ag na powierzchni TiO<sub>2</sub> [18,19].



Rysunek 47. Proponowane mechanizmy i ścieżki degradacji fenolu dla a) Cu--TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, b) Au-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, c) Pd-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, d) Pt-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

#### 6.4.6. Podsumowanie

Utlenianie fotokatalityczne związków organicznych do tlenku węgla(IV) przebiega przez wytworzenie produktów pośrednich. Jednym z kluczowych parametrów reakcji jest obecność tlenu będącego źródłem reaktywnych form tlenu. Największy wpływ na efektywność reakcji fotokatalitycznej mają anionorodniki ponadtlenkowe oraz hydroksylowe. Mniejszą rolę pełnią mechanizmy opierające się na bezpośrednich reakcjach zanieczyszczeń z elektronami oraz lukami.

W trakcie utleniania fenolu początkową fazą jest wytworzenie związków pierścieniowych: 1,4-dihydroksybenzenu, cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu oraz 1,2-dihydroksybenzenu. Kolejnym etapem jest otwarcie pierścienia aromatycznego i utworzenie związków alifatycznych, m.in. kwasu szczawiowego. Otrzymane wyniki są zgodne z doniesieniami literaturowymi [33,214]. Zaobserwowano, że w zależności od właściwości osadzonych nanocząstek metalu na powierzchni  $\text{TiO}_2$  reakcja degradacji fenolu przebiega inaczej. Na Rysunku 47 przedstawiono proponowane mechanizmy utleniania fenolu dla otrzymanych fotokatalizatorów.

Najwyższy stopień mineralizacji zaobserwowano dla fotokatalizatorów  $\text{Cu-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4$  oraz  $\text{Pd-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ , dla których utlenianie zachodzi poprzez wytworzenie głównie 1,2-dihydroksybenzenu oraz 1,4-dihydroksybenzenu, a następnie kwasu szczawiowego. Santos i in. [214] zaobserwowali, że 1,2-dihydroksybenzen ulega szybszemu utlenianiu do kwasu szczawiowego oraz  $\text{CO}_2$  niż 1,4-dihydroksybenzen. Proces mineralizacji 1,4-dihydroksybenzenu przebiega na drodze wytworzenia cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu, kwasu cis-butenodiowego i dopiero kwasu szczawiowego. Dla fotokatalizatora modyfikowanego nanocząstkami złota stopień mineralizacji był najniższy. Głównymi produktami pośrednimi utleniania fenolu były cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion oraz 1,4-dihydroksybenzen będące w stanie równowagi hamującej dalsze utlenianie. W przypadku fotokatalizatora  $\text{Pt-TiO}_2/\text{SiO}_2@Fe_3O_4$  głównym wytworzonym produktem pośrednim był cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion. Redukcja TOC wyniosła 19%. W trakcie procesu naświetlania nie zaobserwowano obecności pirokatechiny, której utlenianie faworyzuje efektywne wytworzenie kwasu szczawiowego i  $\text{CO}_2$ .

Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opublikowane w artykule I. Wysocka, E. Kowalska, K. Trzciniński, M. Łapiński, G. Nowaczyk, A. Zielińska-Jurek, *UV-Vis-Induced Degradation of Phenol over Magnetic Photocatalysts Modified with Pt, Pd, Cu and Au Nanoparticles*, *Nanomaterials*. 8 (2018)

## 7. Wnioski

Badania omówione w dysertacji obejmowały otrzymywanie i charakterystykę nanokompozytów tlenku tytanu(IV) modyfikowanego mono- oraz bimetalicznymi nanocząstkami metali platyny, palladu, złota, srebra oraz miedzi. Nanokompozyty różniły się zawartością metali, matrycą  $\text{TiO}_2$  oraz połączeniami metali. Otrzymano również nanokompozyty tlenku tytanu(IV) o właściwościach magnetycznych, osadzone na powierzchni kompozytu  $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ .

W niniejszej pracy zbadano wpływ wielkości cząstek, rodzaju, zawartości metali, połączeń międzymetalicznych oraz matrycy  $\text{TiO}_2$  na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą fotokatalizatorów modyfikowanych nanocząstkami metali Pt, Ag oraz Cu. Określono wpływ matrycy tlenku tytanu(IV) na aktywność fotokatalityczną nanokompozytów o właściwościach magnetycznych. Potencjał wykorzystania fotokatalizatorów tlenku tytanu(IV) w ochronie środowiska zbadano w reakcjach fotodegradacji modelowych związków: 2-propanolu, metanolu, fenolu, pirydyny, 4-heptanonu oraz fotodegradacji zanieczyszczeń obecnych w rzeczywistym płynie pozabiegowym z wydobycia węglowodorów z formacji łupkowych. Stabilność otrzymanych nanokompozytów potwierdzono w wyniku analizy aktywności fotokatalitycznej w kolejnych cyklach naświetlania oraz analizy ługowania pierwiastków do medium reakcyjnego podczas reakcji fotokatalitycznej. Mechanizm reakcji fotokatalitycznej zbadano na drodze analizy produktów pośrednich fotodegradacji fenolu oraz określono znaczenie reaktywnych form tlenu na aktywność fotokatalityczną.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowało następujące wnioski:

- Wielkość cząstek metali determinuje aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami metali: platyny, palladu, miedzi, srebra oraz złota.
- Aktywność fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych nanocząstkami metali Pt, Ag oraz Cu w reakcjach utleniania oraz redukcji zależy od źródła promieniowania, zawartości metalu oraz połączeń międzymetalicznych. Pod wpływem promieniowania UV-Vis wyższą aktywność wykazały fotokatalizatory monometaliczne, natomiast pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego

fotokatalizatory bimetaliczne. Synergizm oddziaływań dla nanocząstek bimetalicznych osadzonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  obserwowany jest w przypadku połączeń Ag-Pt oraz Cu-Pt w reakcjach utleniania fenolu i 2-propanolu. Aktywność fotokatalityczna w reakcji generowania wodoru jest związana z pracą wyjścia metali. Im wyższa wartość pracy wyjścia tym większa aktywność. Efektywność generowania wodoru malała w szeregu, zgodnie z zależnością: Pt>Cu>Ag.

- Za aktywność fotokatalityczną w zakresie promieniowania widzialnego tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami platyny odpowiada absorpcja promieniowania do 450 nm.
- Najważniejszymi nośnikami ładunku podczas reakcji fotokatalitycznej są anionorodniki ponadtlenkowe oraz rodniki hydroksylowe. Mniejszą rolę pełnią mechanizmy opierające się na bezpośrednich reakcjach zanieczyszczeń z elektronami oraz lukami.
- Fotokatalityczna degradacja fenolu przebiega na drodze generowania produktów pośrednich. Najwyższy stopień mineralizacji fenolu zaobserwowano dla fotokatalizatorów, których utlenianie zachodzi poprzez wytworzenie głównie 1,2-dihydroksybenzenu oraz 1,4-dihydroksybenzenu, a następnie kwasu szczawowego. Wytworzenie cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dionu oraz 1,4-dihydroksybenzenu będących w równowadze powoduje spowolnienie reakcji fotoutleniania zanieczyszczeń. Przebieg degradacji był zależny od rodzaju oraz wielkości cząstek metalu.
- Możliwość wykorzystania alternatywnych źródeł promieniowania, np. diod LED oraz wysoka aktywność i stabilność nanokompozytów  $\text{TiO}_2$  w reakcjach utleniania zanieczyszczeń obecnych w rzeczywistych ściekach świadczy o wysokim potencjale wykorzystania fotokatalizy heterogenicznej w ochronie środowiska.

## Literatura:

- [1] A. Mills, S. Le Hunte, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 108 (1997) 1–35.
- [2] M.V. Dozzi, E. Selli, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 14 (2013) 13–28.
- [3] L.G. Devi, R. Kavitha, Appl. Surf. Sci. 360 (2016) 601–622.
- [4] X. Zhang, Y.L. Chen, R.-S. Liu, D.P. Tsai, Reports Prog. physics. 76 (2013) 046401.
- [5] Z. Wei, M. Endo, K. Wang, E. Charbit, A. Markowska-Szczupak, B. Ohtani, E. Kowalska, Chem. Eng. J. 318 (2017) 121–134.
- [6] L.M. Ahmed, I. Ivanova, F.H. Hussein, D.W. Bahnemann, Int. J. Photoenergy. 2014 (2014).
- [7] N. Elbaraka, N. Saffaj, S.A. Younssi, R. Mamouni, A. Laknifli, A. Albizane, Z. Barhon, 13 (2012) 105–108.
- [8] S. Kagaya, K. Shimizu, R. Arai, K. Hasegawa, Water Res. 33 (1999) 1753–1755.
- [9] T. Szabó, Á. Veres, E. Cho, J. Khim, N. Varga, I. Dékány, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 433 (2013) 230–239.
- [10] W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, Chemosphere. 59 (2005) 853–859.
- [11] J.M. Santos, J.P.S. Valente, S.M. a Jorge, P.M. Padilha, J. Margarida, G.R. Castro, A.O. Florentino, Orbital Electron. J. Chem. 5 (2013) 233–241.
- [12] A. Bouazizi, M. Breida, A. Karim, B. Achiou, M. Ouammou, J.I. Calvo, A. Aaddane, K. Khiat, S.A. Younssi, Ceram. Int. 43 (2017) 1479–1487.
- [13] R.E. Kalan, S. Yaparathne, A. Amirbahman, C.P. Tripp, Appl. Catal. B Environ. 187 (2016) 249–258.
- [14] A. V. Emeline, X. Zhang, T. Murakami, A. Fujishima, J. Hazard. Mater. 211–212 (2012) 154–160.
- [15] E.B. Azevedo, F.R. Aquino Neto, M. Dezotti, Brazilian J. Chem. Eng. 26 (2009) 75–87.
- [16] R. Su, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, L. Kesavan, C. Hammond, J.A. Lopez-Sanchez, R. Bechstein, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, F. Besenbacher, ACS Nano. 6 (2012) 6284–6292.
- [17] C. He, D. Shu, M. Su, D. Xia, Mudar Abou Asi, L. Lin, Y. Xiong, Desalination. 253 (2010) 88–93.
- [18] A. Zielińska-Jurek, E. Kowalska, J.W. Sobczak, W. Lisowski, B. Ohtani, A. Zaleska, Appl. Catal. B Environ. 101 (2011) 504–514.
- [19] E. Kowalska, M. Janczarek, L. Rosa, S. Juodkazis, B. Ohtani, Catal. Today. 230 (2014) 131–137.
- [20] B. Babu, K. Mallikarjuna, C.V. Reddy, J. Park, Mater. Lett. 176 (2016) 265–269.
- [21] H. Yuzawa, M. Aoki, K. Otake, T. Hattori, H. Itoh, H. Yoshida, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 25376–25387.
- [22] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 25 (2015) 1–29.
- [23] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 1 (2000) 1–21.
- [24] Q. Xu, L. Zhang, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-ghamdi, M. Jaroniec, Mater. Today. (2018).
- [25] D. Wang, L. Guo, Y. Zhen, L. Yue, G. Xue, F. Fu, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 11716.
- [26] M.-Q. Yang, Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Sci. Rep. 3 (2013) 3314.
- [27] M. Pelaez, P. Falaras, V. Likodimos, K. O’Shea, A.A. de la Cruz, P.S.M. Dunlop, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, J. Mol. Catal. A Chem. 425 (2016) 183–189.



- [28] N. Lu, Y. Wang, S. Ning, W. Zhao, M. Qian, Y. Ma, J. Wang, L. Fan, J. Guan, X. Yuan, *Sci. Rep.* 7 (2017) 17298.
- [29] X. Li, J. Li, J. Bai, Y. Dong, L. Li, B. Zhou, *Nano-Micro Lett.* 8 (2016) 221–231.
- [30] D.W. Bahnemann, M. Hilgendorff, R. Memming, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 4265–4275.
- [31] A. Zielińska-Jurek, *J. Nanomater.* ID 208920 (2014) 1–17.
- [32] A. Zielińska-Jurek, Z. Wei, I. Wysocka, P. Szweda, E. Kowalska, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 317–325.
- [33] A. Sobczyński, L. Duczmal, W. Zmudziński, *J. Mol. Catal. A Chem.* 213 (2004) 225–230.
- [34] A. Sobczy, A. Dobosz, *Most.* 384 (1999) 377–384.
- [35] K. Lv, X. Guo, X. Wu, Q. Li, W. Ho, M. Li, H. Ye, D. Du, *Appl. Catal. B Environ.* 199 (2016) 405–411.
- [36] V. Diesen, M. Jonsson, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 429–431.
- [37] Linsebigier AL, L. G, Yates J T, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [38] E. Kowalska, Z. Wei, B. Karabiyik, A. Herissan, M. Janczarek, M. Endo, A. Markowska-Szczupak, H. Remita, B. Ohtani, *Catal. Today.* 252 (2015) 136–142.
- [39] S.W. Verbruggen, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 24 (2015) 64–82.
- [40] S.G. Kumar, L.G. Devi, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 13211–13241.
- [41] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581–3599.
- [42] F. Han, V.S.R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, *Appl. Catal. A Gen.* 359 (2009) 25–40.
- [43] P. V. Kumar, D.J. Norris, *ACS Catal.* 7 (2017) 8343–8350.
- [44] L. Li, P.A. Salvador, G.S. Rohrer, *Nanoscale.* 6 (2014) 24–42.
- [45] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [46] V. Kuznetsov, N. Serpone, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 15110–15123.
- [47] A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M.A. Nadeem, *RSC Adv.* 4 (2014) 37003–37026.
- [48] J. Pulit, M. Banach, Z. Kowalski, *Czas. Tech. Chem.* 2 (2011) 202–203.
- [49] C. Langhammer, Z. Yuan, I. Zorić, B. Kasemo, *Nano Lett.* 6 (2006) 833–838.
- [50] M.J. Hajipour, K.M. Fromm, A. Akbar Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I.R. de Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W.J. Parak, M. Mahmoudi, *Trends Biotechnol.* 30 (2012) 499–511.
- [51] M.B. Gawande, A. Goswami, F.X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3722–3811.
- [52] A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V.K. Sharma, T. Nevěčná, R. Zbořil, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16248–16253.
- [53] A. Zielińska, E. Skwarek, A. Zaleska, M. Gazda, J. Hupka, *Procedia Chem.* 1 (2009) 1560–1566.
- [54] L. Kvítek, A. Panacek, R. Prucek, J. Soukupova, M. Vanickova, M. Kolar, R. Zboril, *J. Phys. Conf. Ser.* 304 (2011) 1–8.
- [55] A. Sileikaite, J. Puiso, I. Prosycevas, S. Tamulecius, *Mater. Sci.* 15 (2009) 21–27.
- [56] H.R. Ghorbani, *Orient. J. Chem.* 30 (2014) 803–806.
- [57] J.M. Petroski, T.C. Green, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 5542–5547.
- [58] A.A. Athawale, P.P. Katre, M. Kumar, M.B. Majumdar, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 507–512.

- [59] M. Biçer, I. Şişman, *Powder Technol.* 198 (2010) 279–284.
- [60] C. Clavero, *Nat. Photonics.* 8 (2014) 95–103.
- [61] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 668–677.
- [62] C. Langhammer, E.M. Larsson, *ACS Catal.* 2 (2012) 2036–2045.
- [63] D. Manchon, J. Lermé, T. Zhang, A. Mosset, C. Jamois, C. Bonnet, J.-M. Rye, A. Belarouci, M. Broyer, M. Pellarin, E. Cottancin, *Nanoscale.* 7 (2015) 1181–1192.
- [64] L. Liu, X. Zhang, L. Yang, L. Ren, D. Wang, J. Ye, *Natl. Sci. Rev.* 0 (2017) 1–20.
- [65] C. Langhammer, B. Kasemo, I. Zorić, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 1–11.
- [66] B. Ohtani, *Catalysts.* 3 (2013) 942–953.
- [67] B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1788–1797.
- [68] M. Kaneko, H. Ueno, J. Nemoto, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (2011) 127–134.
- [69] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, *J. Power Sources.* 181 (2008) 46–55.
- [70] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *J. Phys. Chem. Solids.* 64 (2003) 1057–1067.
- [71] T. Ioannides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 161 (1996) 560–569.
- [72] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci.* 512 (2002) 6–9.
- [73] B. Grazman, *TrAC Trends Anal. Chem.* 10 (1991) 12–114.
- [74] M. Jakob, H. Levanon, P. V. Kamat, *Nano Lett.* 3 (2003) 353–358.
- [75] V. Subramanian, E. Wolf, P. V Kamat, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 11439–11446.
- [76] T.R.C.K. Wijayarathna, G.M.L.P. Aponsu, Y.P.Y.P. Ariyasinghe, E.V. a Premalal, G.K.R. Kumara, K. Tennakone, *Nanotechnology.* 19 (2008) 485703.
- [77] Z. Zhang, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5520–5551.
- [78] Z. Jiang, J. Zhu, D. Liu, W. Wei, J. Xie, M. Chen, *CrystEngComm.* 16 (2014) 2384.
- [79] H. Chen, P. Li, N. Umezawa, H. Abe, J. Ye, K. Shiraishi, A. Ohta, S. Miyazaki, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 5549–5556.
- [80] J. Lv, H. Gao, H. Wang, X. Lu, G. Xu, D. Wang, Z. Chen, X. Zhang, Z. Zheng, Y. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 225–231.
- [81] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, *Chem. Rev.* 108 (2008) 845–910.
- [82] G. Suyal, *Thin Solid Films.* 426 (2003) 53–61.
- [83] Z. Hai, N. El Kolli, D.B. Uribe, P. Beaunier, M. José-Yacaman, J. Vigneron, A. Etcheberry, S. Sorgues, C. Colbeau-Justin, J. Chen, H. Remita, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 10829.
- [84] T. Sreethawong, S. Yoshikawa, *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 272–282.
- [85] Y. Shiraishi, H. Sakamoto, Y. Sugano, S. Ichikawa, T. Hirai, *ACS Nano.* 7 (2013) 9287–9297.
- [86] W. Chanmanee, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, W.-Y. Lin, L. Nikiel, W.A. Wampler, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F226–F233.
- [87] P. Qiao, S. Xu, D. Zhang, R. Li, S. Zou, J. Liu, W. Yi, J. Li, J. Fan, *Chem. Commun.* 50 (2014) 11713–11716.
- [88] A.L. Luna, D. Dragoie, K. Wang, P. Beaunier, E. Kowalska, B. Ohtani, D. Bahena Uribe, M.A. Valenzuela, H. Remita, C. Colbeau-Justin, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 14302–14311.
- [89] S.W. Verbruggen, M. Keulemans, B. Goris, N. Blommaerts, S. Bals, J.A. Martens, S. Lenaerts, *Appl. Catal. B Environ.* 188 (2016) 147–153.
- [90] S.-F. Hung, Y.-C. Yu, N.-T. Suen, G.-Q. Tzeng, C.-W. Tung, Ying-YaHsu, Chia-

- ShuoHsu, C.-K. Chang, T.-S. Chan, H.-S. Sheu, J.-F. Lee, H. Ming Chen, *Chem. Commun.* 52 (2016) 1567.
- [91] M. Carbone, D.T. Donia, G. Sabbatella, R. Antiochia, *J. King Saud Univ. - Sci.* 28 (2016) 273–279.
- [92] K. Zheng, M.I. Setyawati, D.T. Leong, J. Xie, *Coord. Chem. Rev.* 357 (2018) 1–17.
- [93] A. Kumar, P.K. Vemula, P.M. Ajayan, G. John, *Nat. Mater.* 7 (2008) 236–241.
- [94] Y.K. Mishra, R. Adelung, *Mater. Today.* (2017).
- [95] M. Akter, M.T. Sikder, M.M. Rahman, A.K.M.A. Ullah, K.F.B. Hossain, S. Banik, T. Hosokawa, T. Saito, M. Kurasaki, *J. Adv. Res.* (2017).
- [96] L. Wang, C. Hu, L. Shao, *Int. J. Nanomedicine.* 12 (2017) 1227–1249.
- [97] S.J. Klaine, P.J.J. Alvarez, G.E. Batley, T.F. Fernandes, R.D. Handy, D.Y. Lyon, S. Mahendra, M.J. McLaughlin, J.R. Lead, *Environ. Toxicol. Chem.* 27 (2008) 1825–1851.
- [98] I. Bhatt, B.N. Tripathi, *Chemosphere.* 82 (2011) 308–317.
- [99] K. Pietrzak, M. Twarużek, A. Czyżowska, R. Kosicki, B. Gutarowska, *Acta Biochim. Pol.* 62 (2015) 851–857.
- [100] E. Hoseinzadeh, P. Makhdoumi, P. Taha, H. Hossini, J. Stelling, M. Amjad Kamal, G. Md. Ashraf, *Curr. Drug Metab.* 18 (2017) 120–128.
- [101] O. Akhavan, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 117–124.
- [102] H.M. Yadav, S. V. Otari, V.B. Koli, S.S. Mali, C.K. Hong, S.H. Pawar, S.D. Delekar, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 280 (2014) 32–38.
- [103] S. Pigeot-Remy, P. Real, F. Simonet, C. Hernandez, C. Vallet, J.C. Lazzaroni, S. Vacher, C. Guillard, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 167–173.
- [104] K.J. Kim, W.S. Sung, B.K. Suh, S.K. Moon, J.S. Choi, J.G. Kim, D.G. Lee, *BioMetals.* 22 (2009) 235–242.
- [105] K.P. Yu, Y.T. Huang, S.C. Yang, *J. Hazard. Mater.* 261 (2013) 155–162.
- [106] S. Thabet, M. Weiss-Gayet, F. Dappozze, P. Cotton, C. Guillard, *Appl. Catal. B Environ.* 140–141 (2013) 169–178.
- [107] C. Belver, M.J. López-Muñoz, J.M. Coronado, J. Soria, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 497–509.
- [108] R. López, R. Gómez, M.E. Llanos, *Catal. Today.* 148 (2010) 103–108.
- [109] K. Wenderich, G. Mul, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14587–14619.
- [110] M.G. Méndez-Medrano, E. Kowalska, A. Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, D. Bahena, V. Briois, C. Colbeau-Justin, J.L. Rodríguez-López, H. Remita, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 5143–5154.
- [111] Y. Holade, A. Lehoux, H. Remita, K.B. Kokoh, T.W. Napporn, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 27529–27539.
- [112] A. Gołębiewska, W. Lisowski, M. Jarek, G. Nowaczyk, A. Zielińska-Jurek, A. Zaleska, *Appl. Surf. Sci.* 317 (2014) 1131–1142.
- [113] A. Cybula, J.B. Priebe, M.-M. Pohl, J.W. Sobczak, M. Schneider, A. Zielińska-Jurek, A. Brückner, A. Zaleska, *Appl. Catal. B Environ.* 152 (2014) 202–211.
- [114] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [115] K. Wang, Z. Wei, B. Ohtani, E. Kowalska, *Catal. Today.* 303 (2018) 327–333.
- [116] E. Kowalska, O.O.P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2344–2355.
- [117] D. Tsukamoto, A. Shiro, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *ACS Catal.* 2 (2012) 599–603.

- [118] A. Monga, A. Bathla, B. Pal, *Sol. Energy*. 155 (2017) 1403–1410.
- [119] Y. Mizukoshi, K. Sato, T.J. Konno, N. Masahashi, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 248–253.
- [120] J. Xing, Y.H. Li, H.B. Jiang, Y. Wang, H.G. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 1237–1242.
- [121] K.H. Leong, B.L. Gan, S. Ibrahim, P. Saravanan, *Appl. Surf. Sci.* 319 (2014) 128–135.
- [122] H. Hai, Z., Kolli, N.EL., Chen, J., Remita, *New J. Chem.* 38 (2014) 5279–5286.
- [123] P. Wongwisate, S. Chavadej, E. Gulari, *Desalination*. 272 (2011) 154–163.
- [124] B. Sun, A. V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, *Langmuir*. 19 (2003) 3151–3156.
- [125] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, S.E. Collins, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, *Catal. Commun.* 47 (2014) 1–6.
- [126] V. Žunič, M. Vukomanović, S.D. Škapin, D. Suvorov, J. Kovač, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 367–375.
- [127] O. Rosseler, C. Ulhaq-Bouillet, A. Bonnefont, S. Pronkin, E. Savinova, A. Louvet, V. Keller, N. Keller, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 381–392.
- [128] M.A. Behnajady, H. Eskandarloo, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1207–1213.
- [129] E. Kowalska, S. Rau, B. Ohtani, *J. Nanotechnol.* ID 361853 (2012).
- [130] T. Nogawa, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, *Mater. Lett.* 82 (2012) 174–177.
- [131] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, A. Kubacka, M. Fernández-García, *J. Mol. Catal. A Chem.* 320 (2010) 14–18.
- [132] H. Yu, X. Wang, H. Sun, M. Huo, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 753–758.
- [133] R. Quesada-Cabrera, A. Mills, C. O'Rourke, *Appl. Catal. B Environ.* 150–151 (2014) 338–344.
- [134] T.N. Pham, D. Shi, D.E. Resasco, *J. Catal.* 314 (2014) 149–158.
- [135] Q. Ding, S. Chen, F. Shang, J. Liang, C. Liu, *Nanotechnology*. 27 (2016) 485705.
- [136] Z. Yang, J. Lu, W. Ye, C. Yu, Y. Chang, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 472–480.
- [137] M. Xu, Y. Wang, J. Geng, D. Jing, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 181–188.
- [138] T. Xu, P. V. Kamat, K.E.O. Shea, N. Dame, *J. Phys. Chem. A*. 109 (2005) 9070–9075.
- [139] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 5784–5791.
- [140] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 217 (2011) 275–283.
- [141] A. Zielińska-Jurek, J. Hupka, *Catal. Today*. 230 (2014) 181–187.
- [142] A. Zielińska-Jurek, A. Zaleska, *Catal. Today*. 230 (2014) 104–111.
- [143] S. Shuang, R. Lv, Z. Xie, Z. Zhang, *Sci. Rep.* 6 (2016) 26670.
- [144] L. Li, Z. Xu, F. Liu, Y. Shao, J. Wang, H. Wan, S. Zheng, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 212 (2010) 113–121.
- [145] B. Gupta, A.A. Melvin, T. Matthews, S. Dash, A.K. Tyagi, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1366–1375.
- [146] N.L. Wu, M.S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*. 29 (2004) 1601–1605.
- [147] M. Yasuda, T. Matsumoto, T. Yamashita, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 1627–1635.
- [148] F.J. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, V. Montes, A. Marinas, F.J. Urbano, J.M. Marinas, L. Ilieva, T. Tabakova, F. Reid, *Catal. Today*. 280 (2017) 58–64.
- [149] Y. Mizukoshi, Y. Makise, T. Shuto, J. Hu, A. Tominaga, S. Shironita, S. Tanabe, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 387–392.
- [150] D. Wu, H. You, D. Jin, X. Li, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 217 (2011) 177–183.
- [151] A. Gallo, M. Marelli, R. Psaro, V. Gombac, T. Montini, P. Fornasiero, R. Pievo, V.D.

- Santo, *Green Chem.* 14 (2012) 330–333.
- [152] K. Duan, Z. Liu, J. Li, L. Yuan, H. Hu, S.I. Woo, *Catal. Commun.* 57 (2014) 19–22.
- [153] M. Umar, H.A. Aziz, Org. Pollut. M.Nageeb Rashed, *IntechOpen.* (2013) 195–208.
- [154] B.P.S. Mukherjee, A.K. Ray, 22 (1999) 253–260.
- [155] S. Bagheri, N.M. Julkapli, *Rev. Inorg. Chem.* 36 (2016) 135–151.
- [156] R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran, I.S. Moon, *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 64–72.
- [157] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027.
- [158] R. Ahmad, Z. Ahmad, A. Ullah, N. Riaz, M. Aslam, J. Kim, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4143–4164.
- [159] T. Ochiai, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 247–262.
- [160] K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–8.
- [161] A. Piscopo, D. Robert, J.V. Weber, *Appl. Catal. B Environ.* 35 (2001) 117–124.
- [162] T. Tang, G. Lu, W. Wang, R. Wang, K. Huang, Z. Qiu, X. Tao, Z. Dang, *Chemosphere.* 206 (2018) 37–60.
- [163] C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas, J. Herrmann, *Int. J. PHOTOENERGY.* 07 (2005) 1–10.
- [164] J. Nawrocki, *Ochr. Środowiska.* 3 (1999) 31–36.
- [165] A. Kumar, N. Mathur, 300 (2006) 244–252.
- [166] G. Zhang, X. He, M.N. Nadagouda, K.E.O. Shea, D.D. Dionysiou, *Water Res.* 73 (2015) 353–361.
- [167] C. Liao, M. Gurol, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 3007–3014.
- [168] W.K. Jo, R.J. Tayade, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2073–2084.
- [169] M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán, *Appl. Catal. B Environ.* 215 (2017) 1–7.
- [170] R. Tietze, J. Zaloga, H. Unterweger, S. Lyer, R.P. Friedrich, C. Janko, M. Pöttler, S. Dürr, C. Alexiou, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 468 (2015) 463–470.
- [171] S.C. McBain, H.H.P. Yiu, J. Dobson, *Int. J. Nanomedicine.* 3 (2008) 169–180.
- [172] A. Zielińska-Jurek, Z. Bielan, I. Wysocka, J. Strychalska, M. Janczarek, T. Klimczuk, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 157–165.
- [173] S. Bagheri, N.M. Julkapli, *J. Magn. Mater.* 416 (2016) 117–133.
- [174] X. Yu, S. Liu, J. Yu, *Appl. Catal. B Environ.* 104 (2011) 12–20.
- [175] J. Liu, S. Yang, W. Wu, Q. Tian, S. Cui, Z. Dai, F. Ren, X. Xiao, C. Jiang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 2975–2984.
- [176] Y. Jia, J. Liu, S. Cha, S. Choi, Y.C. Park, C. Liu, *J. Ind. Eng. Chem.* 47 (2017) 303–314.
- [177] K. Laohasurayotin, S. Pookboonmee, D. Viboonratanasri, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1500–1507.
- [178] C. Chen, D. Jaihindh, S. Hu, Y. Fu, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 334 (2017) 74–85.
- [179] K. Choi, S. Park, B. Joo, J. Jung, *Surf. Coat. Technol.* 320 (2017) 240–245.
- [180] H. Khojasteh, M. Salavati-Niasari, M.-P. Mazhari, M. Hamadani, *RSC Adv.* 6 (2016) 78043–78052.
- [181] A. Zielińska-Jurek, Z. Bielan, S. Dudziak, I. Wolak, Z. Sobczak, T. Klimczuk, J. Hupka, *Catalysts.* 7 (2017) 1–18.
- [182] J. Zhan, H. Zhang, G. Zhu, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8547–8559.

- [183] D. Beydoun, R. Amal, G.K.-C. Low, S. McEvoy, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 4387–4396.
- [184] S.C. Pang, S.Y. Kho, S.F. Chin, *J. Nanomater.* 2012 (2012).
- [185] C. Hui, C. Shen, J. Tian, L. Bao, H. Ding, C. Li, Y. Tian, X. Shi, H.-J. Gao, *Nanoscale.* 3 (2011) 701–705.
- [186] M. Tang, S. Zhang, X. Li, X. Pang, H. Qiu, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 639–647.
- [187] V. Belessi, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, R. Zboril, J. Tucek, D. Jancik, T. Albanis, D. Petridis, *Appl. Catal. B Environ.* 87 (2009) 181–189.
- [188] J. Cui, T. He, X. Zhang, *Catal. Commun.* 40 (2013) 66–70.
- [189] Y. Chi, Q. Yuan, Y. Li, L. Zhao, N. Li, X. Li, W. Yan, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 404–411.
- [190] H. Liu, Z. Jia, S. Ji, Y. Zheng, M. Li, H. Yang, *Catal. Today.* 175 (2011) 293–298.
- [191] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 179–182.
- [192] K.I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Electrochem. commun.* 2 (2000) 207–210.
- [193] Y. Hu, X. Song, S. Jiang, C. Wei, *Chem. Eng. J.* 274 (2015) 102–112.
- [194] Z. He, J. Fu, B. Cheng, J. Yu, S. Cao, *Appl. Catal. B Environ.* 205 (2017) 104–111.
- [195] S. Giuffrida, L.L. Costanzo, G. Ventimiglia, C. Bongiorno, *J. Nanoparticle Res.* 10 (2008) 1183–1192.
- [196] A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, G. Colón, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 214–222.
- [197] Z. Wei, M. Janczarek, M. Endo, C. Colbeau-Justin, B. Ohtani, E. Kowalska, *Catal. Today.* (2017) 1–7.
- [198] B. Erdem, R.A. Hunsicker, G.W. Simmons, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, *Langmuir.* 17 (2001) 2664–2669.
- [199] L. Xiong, J. Li, B. Yang, Y. Yu, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–13.
- [200] A. Rjeb, S. Letarte, L. Tajounte, M.C. El Idrissi, A. Adnot, D. Roy, Y. Claire, J. Kaloustian, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 107 (2000) 221–230.
- [201] J.P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 6921–6929.
- [202] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 212–218.
- [203] C. Rodrigues-Silva, S.M. Miranda, F.V.S. Lopes, M. Silva, M. Dezotti, A.M.T. Silva, J.L. Faria, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, E. Pinto, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 6372–6381.
- [204] P. Chuaybamroong, R. Chotigawin, S. Supothina, P. Sribenjalux, S. Larpiattaworn, C.Y. Wu, *Indoor Air.* 20 (2010) 246–254.
- [205] F. Chen, X. Yang, Q. Wu, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 4606–4611.
- [206] T. Steliga, D. Kluk, P. Jakubowicz, *Polish J. Environ. Stud.* 24 (2015) 2185–2196.
- [207] P. Jakubowicz, T. Steliga, *Nafta-Gaz.* 3 (2017) 169–176.
- [208] M. Li, W. Li, D. Wen, Z. Qiang, E.R. Blatchley, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 13241–13247.
- [209] Y.-N. Liu, X. Zhou, X. Wang, K. Liang, Z.-K. Yang, C.-C. Shen, M. Imran, S. Sahar, A.-W. Xu, *RSC Adv.* 7 (2017) 30080–30085.
- [210] H. Dongliang, H. Jiahai, Q. Long, P. Jiangrui, S. Zhenji, *Rare Met. Mater. Eng.* 44 (2015) 1888–1893.
- [211] P. Liu, H. Wang, X. Li, M. Rui, H. Zeng, *RSC Adv.* 5 (2015) 79738–79745.

- [212] O. Akhavan, R. Azimirad, *Appl. Catal. A Gen.* 369 (2009) 77–82.
- [213] Y.M. A. Banisharif , S. Hakim Elahi , A. Anaraki Firooz , A. A. Khodadadi, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2013) 193–202.
- [214] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 97–113.

## Spis rysunków

Rysunek 1. Schemat wzbudzenia cząstki tlenku tytanu(IV) pod wpływem promieniowania UV [rysunek własny wg.[1,22]].....	13
Rysunek 2. Produkty pośrednie degradacji fenolu [16,33] .....	15
Rysunek 3. Schemat wzbudzenia plazmonowego nanocząstki metalu [wg [4]] .....	19
Rysunek 4. Lokalne zmiany pola elektrycznego cząstki we wzbudzonym stanie LSPR .....	19
Rysunek 5. Widmo ekstynkcji nanodysków a) srebra, b) platyny oraz c) palladu [49] .....	20
Rysunek 6. Poziomy energetyczne w półprzewodniku typu „n” [rys. własny wg [4,69–73]] .....	21
Rysunek 7. Poziomy energetyczne tlenku tytanu(IV) oraz metalu (Pt) a) gdy są odseparowane, b) w stanie równowagi termodynamicznej ( $E_F$ - poziom Fermiego, $E_G$ - energia pasma wzbronionego, $\phi$ - praca wyjścia, $\chi$ - powinowactwo elektronowe) [32] .....	22
Rysunek 8. Schemat wzbudzenia nanokompozytu Me-TiO <sub>2</sub> a) pod wpływem promieniowania UV b) pod wpływem promieniowania widzialnego, Me - metal, Ox - forma utleniona, Re - forma zredukowana (rys. własny wg [4,78]) .....	23
Rysunek 9. Struktury nanocząstek bimetalicznych a) rdzeń – otoczka, b) struktura subklastrowa, c) struktura stopowa uporządkowana, d) struktura stopowa przypadkowa oraz e) struktura trójwarstwowa [82] .....	25
Rysunek 10. Aktywność biobójcza nanokompozytów Ag-TiO <sub>2</sub> [38] .....	29
Rysunek 11. Położenie pasm wybranych półprzewodników oraz potencjały redoks wybranych reakcji [24] .....	40
Rysunek 12. Struktura nanokompozytu TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [174] .....	46
Rysunek 13. Widmo emisji diod LED $\lambda = 390-440$ nm, maksimum emisji przy $\lambda_{max} = 415$ nm .....	59
Rysunek 14. Widmo emisji diod LED $\lambda = 380-420$ nm, maksimum emisji przy $\lambda_{max} = 400$ nm .....	61
Rysunek 15. Widmo emisji diod LED $\lambda = 430-490$ nm, maksimum emisji przy $\lambda_{max} = 460$ nm .....	61
Rysunek 16. Widmo dyfrakcyjne fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku redukcji termicznej 70	
Rysunek 17. Widmo dyfrakcyjne fotokatalizatorów otrzymanych w wyniku redukcji chemicznej 71	
Rysunek 18. Widma dyfrakcyjne fotokatalizatorów Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T oraz Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R w zakresie kąta 20-50° .....	72
Rysunek 19. Widma DR/UV-Vis otrzymanych fotokatalizatorów otrzymanych metodą redukcji termicznej .....	73
Rysunek 20. Widmo DR/UV-Vis fotokatalizatorów otrzymanych metodą redukcji chemicznej ....	73
Rysunek 21. Zdjęcia TEM fotokatalizatorów a) Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R, b) Pt-TiO <sub>2</sub> _2_T oraz c) Cu/Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R .....	75
Rysunek 22. Histogramy rozkładu wielkości cząstek na podstawie analizy TEM fotokatalizatorów a) Pt-TiO <sub>2</sub> _2_T, b) Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R oraz c) Cu/Pt-TiO <sub>2</sub> _2_R .....	76
Rysunek 23. Aktywność fotokatalityczna w reakcji degradacji toluenu pod wpływem promieniowania UV-Vis .....	79
Rysunek 24. Aktywność fotokatalityczna w reakcji degradacji toluenu pod wpływem promieniowania Vis .....	80
Rysunek 25. Aktywność fotokatalityczna Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R w cyklach naświetlania .....	81
Rysunek 26. Aktywność fotokatalityczna Pt/Cu-TiO <sub>2</sub> _2_R w cyklach naświetlania .....	81
Rysunek 27. Aktywność fotokatalityczna w reakcji utleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania UV-Vis .....	83



Rysunek 28. Aktywność fotokatalityczna w reakcji utleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania Vis ( $\lambda > 450$ nm).....	84
Rysunek 29. Aktywność fotokatalityczna w reakcji generowania wodoru w świetle UV-Vis.....	87
Rysunek 30. Aktywność spektralna fotokatalizatorów Pt-TiO <sub>2</sub> _1_T iPt-TiO <sub>2</sub> _1_C, oraz widma absorpcyjne TiO <sub>2</sub> , Pt-TiO <sub>2</sub> _1_T iPt-TiO <sub>2</sub> _1_C .....	88
Rysunek 31. Degradacja fenolu pod wpływem promieniowania widzialnego: LED $\lambda_{max} = 415$ nm	89
Rysunek 32. Aktywność biobójcza nanokompozytów TiO <sub>2</sub> a) otrzymanych metodą redukcji termicznej w ciemności b) podczas naświetlania, oraz otrzymanych metodą chemicznej redukcji c) w ciemności, d) w trakcie naświetlania .....	92
Rysunek 33. Widmo absorpcyjne fotokatalizatorów TiO <sub>2</sub> modyfikowanych platyną oraz srebrem .....	97
Rysunek 34. Analiza mikroskopowa TEM a) Pt-TiO <sub>2</sub> _1, b) Pt-TiO <sub>2</sub> _2, c) Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _T2 oraz d) Ag/Pt-TiO <sub>2</sub> _R1.....	100
Rysunek 35. Aktywność fotokatalityczna w reakcji degradacji fenolu pod wpływem UV-Vis oraz Vis ( $\lambda > 420$ nm) .....	102
Rysunek 36. Widma dyfrakcyjne otrzymanych fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych, o różnej matrycy TiO <sub>2</sub> .....	105
Rysunek 37. Efektywność degradacji modelowego płynu pozabiegowego .....	109
Rysunek 38. Stabilność fotokatalityczna TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _P25 w reakcji degradacji pirydyny..	110
Rysunek 39. Efektywność degradacji zanieczyszczeń obecnych w rzeczywistym płynie pozabiegowym, jako stopień mineralizacji zanieczyszczeń TOC. ....	111
Rysunek 40. Widmo XRD otrzymanych nanokompozytów (A- anatyz, R- rutyl, M-magnetyt) ....	113
Rysunek 41. Widmo absorpcyjne fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych modyfikowanych nanocząstkami Pt, Pd, Au oraz Cu.....	115
Rysunek 42. Wyniki analiz DF-STEM fotokatalizatorów a) Pd-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) Cu-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> oraz c) Pt-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	116
Rysunek 43. Aktywność fotokatalityczna fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych, modyfikowanych nanocząstkami metali Pt, Pd, Cu oraz Au w reakcji utleniania fenolu a) stałe szybkości reakcji, b) stopień mineralizacji .....	117
Rysunek 44. Analiza produktów pośrednich utleniania fenolu a)cykloheksa-2,5-dieno-1,4-dion, b)-1,4-dihydroksybenzen, c)1,2-dihydroksybenzen, d) kwasu szczawowego .....	119
Rysunek 45. Intensywność emisji kwasu 2-hydroksytrefalowego po 20 minutach naświetlania .....	120
Rysunek 46. Fotokatalityczna degradacja fenolu dla fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych w obecności zmiataczy ładunków oraz w środowisku beztlenowym .....	121
Rysunek 47. Proponowane mechanizmy i ścieżki degradacji fenolu dla a) Cu--TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> , b) Au-TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> , c) Pd-TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> , d) Pt-TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> .....	123

## Spis tabel

Tabela 1. Wartości pracy wyjścia dla wybranych metali [74].....	22
Tabela 2. Wpływ parametrów reakcji otrzymywania $TiO_2$ modyfikowanego nanocząstkami metali na morfologię i aktywność fotokatalityczną.....	35
Tabela 3. Zawartość metali stosowana w preparatyce fotokatalizatorów $TiO_2$ modyfikowanych cząstkami Pt, Ag i Cu.....	54
Tabela 4. Zawartość metali oraz matryca $TiO_2$ stosowane w preparatyce fotokatalizatorów $TiO_2$ modyfikowanych cząstkami Pt i Ag .....	54
Tabela 5. Charakterystyka fotokatalizatorów $TiO_2$ modyfikowanych nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi Pt, Cu oraz Ag .....	70
Tabela 6. Skład powierzchniowy wybranych fotokatalizatorów .....	76
Tabela 7. Aktywność fotokatalityczna w reakcji degradacji toluenu w fazie gazowej .....	78
Tabela 8. Aktywność fotokatalityczna w reakcji utleniania 2-propanolu pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz Vis ( $\lambda > 450$ nm) .....	82
Tabela 9. Aktywność fotokatalityczna w reakcji generowania wodoru w świetle UV-Vis .....	85
Tabela 10. Aktywność biobójcza względem <i>E. Coli</i> .....	90
Tabela 11. Aktywność biobójcza względem <i>P. Chrysogenum</i> .....	93
Tabela 12. Charakterystyka fotokatalizatorów $TiO_2$ , Ag- $TiO_2$ , Pt- $TiO_2$ oraz Ag/Pt- $TiO_2$ .....	98
Tabela 13. Strefy zahamowania wzrostu <i>C. albicans</i> , <i>E. Coli</i> oraz <i>S. aureus</i> .....	102
Tabela 14. Analiza powierzchni właściwej BET fotokatalizatorów $TiO_2/SiO_2@Fe_3O_4$ .....	105
Tabela 15. Charakterystyka płynu pozabiegowego po 1, 5, 10 oraz 15 dniu po procesie szczelinowania hydraulicznego .....	106
Tabela 16 Charakterystyka płynu pozabiegowego po 1, 5, 10 oraz 15 dniu po procesie szczelinowania hydraulicznego, po etapie koagulacji .....	107
Tabela 17. Aktywność fotokatalityczna nanokompozytów $TiO_2/SiO_2@Fe_3O_4\_ST01$ w reakcji utleniania pirydyny, fenolu, 4-heptanonu.....	107
Tabela 18. Wyniki analiz zawartość żelaza w medium poreakcyjnym techniką atomowej spektroskopii absorpcyjnej.....	110
Tabela 19 Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów o właściwościach magnetycznych modyfikowanych nanocząstkami Au, Pt, Pd, Cu.....	112
Tabela 20. Analiza składu powierzchniowego techniką XPS. Udział procentowy poszczególnych pierwiastków w otrzymanych nanokompozytach.....	114
Tabela 21. Analiza składu powierzchniowego techniką XPS. Udział procentowy stopni utlenienia atomów żelaza i tytanu oraz związków węgla na podstawie analizy XPS .....	114
Tabela 22. Analiza zawartości żelaza w roztworze po reakcji techniką ASA .....	117

## Streszczenie

Tlenek tytanu(IV) jest półprzewodnikiem o właściwościach fotokatalitycznych. Aktywowany jest promieniowaniem z zakresu ultrafioletowego, co stanowi jeden z głównych czynników limitujących przemysłowe wykorzystanie fotokatalizy heterogenicznej. Obecnie, światowe badania ukierunkowane są na otrzymanie fotokatalizatora aktywnego w świetle widzialnym. Pozwoliłoby to na zastąpienie lamp UV energią słoneczną lub mniej energochłonnymi źródłami promieniowania np. w postaci diod LED. Modyfikacja  $\text{TiO}_2$  mono- oraz bimetalicznymi nanocząstkami metali szlachetnych (Pt, Pd, Au, Ag) oraz półszlachetnych (Cu) może zwiększać aktywność w zakresie UV na skutek zmniejszenia rekombinacji nośników ładunków w wyniku generowania bariery Schottky'ego. Oddziaływanie światła z wolnymi elektronami metalu szlachetnego wpływa na wzrost aktywności fotokatalizatora pod wpływem promieniowania widzialnego. Aktywność modyfikowanego  $\text{TiO}_2$  zależy głównie od właściwości nanocząstek metali osadzonych na powierzchni. Dotychczas w literaturze opisywano wpływ zawartości nanocząstek metali, rodzaju promieniowania oraz połączeń międzymetalicznych na aktywność fotokatalityczną. Wpływ wielkości cząstek na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą opisywany jest głównie dla nanokompozytów tlenku tytanu(IV) modyfikowanego nanocząstkami złota oraz srebra. Brakuje doniesień opisujących wpływ wielkości nanocząstek platyny na aktywność fotokatalityczną nanokompozytów Pt- $\text{TiO}_2$  oraz bimetalicznych nanokompozytów Me/Pt- $\text{TiO}_2$  (Me= Au, Ag, Pd, Cu).

Kolejnym istotnym zagadnieniem, które należy uwzględnić projektując proces fotokatalityczny jest separacja fotokatalizatora po procesie oczyszczania i jego ponowne wykorzystanie w kolejnych cyklach fotodegradacji. Obecnie, filtracja, koagulacja oraz sedymentacja stanowią główne techniki rozdziału zawiesiny fotokatalizatora. Alternatywą może być separacja magnetyczna. Otrzymanie nanokompozytu o właściwościach magnetycznych pozwoliłoby na efektywną separację oraz recyrkulację cząstek półprzewodnika.

W tym odniesieniu głównym celem pracy było zbadanie właściwości nanocząstek metali osadzonych na powierzchni tlenku tytanu(IV), w szczególności wielkości cząstek, na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą. Kolejnym celem pracy było otrzymanie

fotokatalizatora o właściwościach magnetycznych, wysokiej stabilności oraz aktywności fotokatalitycznej. Zakres badań obejmował otrzymywanie i charakterystykę nanokompozytów tlenku tytanu(IV) modyfikowanego mono- oraz bimetalicznymi nanocząstkami metali platyny, palladu, złota, srebra oraz miedzi. Zbadano wpływ zawartości metali, matrycy  $\text{TiO}_2$  oraz połączeniami metali na właściwości fotokatalityczne, biobójcze i magnetyczne otrzymanych nanokompozytów  $\text{TiO}_2$ . Aktywność fotokatalityczną zbadano w reakcji degradacji modelowych związków oraz rzeczywistego płynu po wydobycia gazu z formacji łupkowych. Mechanizm reakcji zbadano na drodze analizy widma aktywności spektralnej, aktywności fotokatalitycznej w obecności zmiataczy ładunków oraz analizy produktów pośrednich degradacji fenolu. Aktywność biobójczą zbadano względem szczepów bakterii: *E. Coli* oraz *S. aureus*, i grzybów *C. albicans* oraz *P. Chrysogenum*.

Stwierdzono, że kluczowy wpływ na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą ma wielkość cząstek modyfikowanych nanokompozytów  $\text{TiO}_2$ . Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano mechanizm reakcji utleniania fenolu w obecności magnetycznych fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$ .

## Abstract

Titanium(IV) oxide is a semiconductor, which revealed photocatalytic properties. It is activated by ultraviolet radiation, which is one of the main parameters limiting the industrial application of heterogeneous photocatalysis. Recently, many studies are focused on preparation of photocatalysts highly active under visible light. This would allow replacement of UV lamps with solar energy or less energy-consuming sources of radiation, e.g. LED diodes. The modification of  $\text{TiO}_2$  with mono- and bi-metallic nanoparticles of noble (Pt, Pd, Au, Ag) and semi-noble metals (Cu) can increase UV activity through retarding of charge carriers recombination as a result of Schottky's barrier generation. The interaction of light with free electrons of a noble metal may activate a photocatalyst under visible irradiation. The activity of modified  $\text{TiO}_2$  depends mainly on the properties of surface-deposited metal nanoparticles. The influence of the content of metal nanoparticles, type of irradiation and intermetallic interactions on photocatalytic activity has been described so far in the literature. The effect of particle size on photocatalytic and biocidal activity is described mainly for nanocomposites titanium (IV) oxide modified with gold and silver nanoparticles. There are no reports describing the influence of the size of platinum nanoparticles on the photocatalytic activity of Pt- $\text{TiO}_2$  nanocomposites and Me/Pt- $\text{TiO}_2$  bimetallic nanocomposites (Me = Au, Ag, Pd, Cu)

Another important issue to be considered, which should be consider during design and development of photocatalytic process is separation of the photocatalyst after the purification process and its reuse in subsequent photodegradation cycles. Currently, filtration, coagulation and sedimentation are the main techniques for separation the photocatalyst suspension. The alternative may be magnetic separation. Preparation of nanocomposite with magnetic properties would allow effective separation and recirculation of semiconductor particles.

In this regard, the main aim of the study was to investigate the properties of metals nanoparticles deposited on the surface of titanium(IV) oxide, in particular particle size, on photocatalytic and biocidal activity. Another goal of the work was to obtain a photocatalyst with magnetic properties, high stability and photocatalytic activity. The scope of the research included the preparation and characterization

of titanium(IV) oxide nanocomposites modified with mono- and bimetallic nanoparticles of platinum, palladium, gold, silver and copper. The influence of metal content, TiO<sub>2</sub> matrix and metal combinations on the photocatalytic, biocidal and magnetic properties was investigated. Photocatalytic activity was examined in the reaction of degradation of model compounds and real flowback water after gas extraction from shale formations. The reaction mechanism was examined by analysis of the spectral activity, photocatalytic activity in the presence of scavengers and analysis of phenol degradation intermediate products. Biocidal activity was tested against bacterial *E. coli* and *S. aureus*, and fungi *C. albicans* and *P. Chrysogenum* strains.

It was found that the particle size of metal nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub> surfaces has a key influence on photocatalytic and biocidal activity. Based on the obtained results, a mechanism for phenol oxidation reaction in the presence of TiO<sub>2</sub> magnetic photocatalysts was proposed.

.

## Spis dorobku naukowego

### Artykuły w recenzowanych czasopismach z listy JCR:

- P. Szumała, **I. Wysocka**, *Effect of gelation and storage conditions on the oxidative stability of microemulsion and nanoemulsion delivery systems*, European Journal Of Pharmaceutical Sciences (2018), artykuł zaakceptowany, IF<sub>2017</sub>= 3,466, Q=1, doi:10.1016/j.ejps.2018.08.021
- **I. Wysocka**, E. Kowalska, K. Trzciński, M. Łapiński, G. Nowaczyk, A. Zielińska-Jurek, *UV-Vis-Induced Degradation of Phenol over Magnetic Photocatalysts Modified with Pt, Pd, Cu and Au Nanoparticles*, *Nanomaterials*. 8 (2018), IF<sub>2017</sub>= 3,504, Q=1, doi:10.3390/nano8010028, ilość cytowań bez autocytowań wg Scopus (23.08.18): 4
- A. Zielińska-Jurek, Z. Bielan, **I. Wysocka**, J. Strychalska, M. Janczarek, T. Klimczuk, *Magnetic semiconductor photocatalysts for the degradation of recalcitrant chemicals from flow back water*, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 157–165, IF<sub>2017</sub>=4,005, Q=1, doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.056, ilość cytowań bez autocytowań wg Scopus (23.08.18): 4
- A. Zielińska-Jurek, Z. Wei, **I. Wysocka**, P. Szweda, E. Kowalska, *The effect of nanoparticles size on photocatalytic and antimicrobial properties of Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts*, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 317–325, IF<sub>2017</sub>=4,439, Q=1, doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.065, ilość cytowań bez autocytowań wg Scopus (23.08.18): 31
- A. Zielińska-Jurek, **I. Wysocka**, M. Janczarek, W. Stampor, J. Hupka, *Preparation and characterization of Pt-N/TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their efficiency in degradation of recalcitrant chemicals*, *Sep. Purif. Technol.* 156 (2015) 369–378, IF<sub>2017</sub>=3,927, Q=1, doi:10.1016/j.seppur.2015.10.024, ilość cytowań bez autocytowań wg Scopus (23.08.18): 8

### Zgłoszenie patentowe:

- Zielińska-Jurek, **I. Wysocka**, P. Jurek, M. Janczarek, J. Hupka, *Sposób oczyszczania cieczy technologicznej, zwłaszcza płynu pozabiegowego po operacjach wydobywania*

węglowodorów z zastosowaniem zaawansowanych technik utleniania i urządzenie do realizacji tego sposobu- 50/18

#### Doniesienia konferencyjne:

- **I. Wysocka**, E. Kowalska, P. Szweda, A. Zielińska-Jurek, *Wpływ wielkości cząstek na aktywność fotokatalityczną oraz biobójczą nanokompozytów Ag-TiO<sub>2</sub>, Pt-TiO<sub>2</sub>, Ag-Pt/TiO<sub>2</sub>*, abstrakt wystąpienia ustnego zaakceptowany na Kongres Technologii Chemicznej, 3-7.09.2018 Politechnika Gdańska, Gdańsk
- **I. Wysocka**, A. Zielińska-Jurek, *UV-Vis-Induced Degradation of Phenol over Magnetic Photocatalysts Modified with Pt, Pd, Cu and Au Nanoparticles*, 3rd International Symposium on Energy and Environmental Photocatalytic Materials, 15-19.05.2018, Kraków, Polska
- A. Zielińska-Jurek, Z. Bielan, **I. Wysocka**, S. Dudziak, I. Wolak, *Magnetic photocatalysts for water treatment*, Symposium on Nanomaterials for Environmental Purification and Energy Conversion (SNEPEC), 20-21.02.2018, Sapporo, Japonia
- **I. Wysocka**, A. Zielińska-Jurek, *Titanium dioxide photocatalysis for flow back recycling*, XII<sup>th</sup> Summer School for PhD Students and Young Researchers, 25-30.06.2017, Rybaki k. Kościerzyny, Polska
- A. Zielińska-Jurek, **I. Wysocka**, Z. Bielan, P. Jurek, A. Hanel, J. Hupka, *Investigation on Photocatalytic Degradation of Selected Pollutants Using Bench-Scale Reactors*, The 2<sup>nd</sup> International Conference on New Photocatalytic materials for Environment, Energy and Sustainability (NPM-2), 2-6.07.2017, Ljubljana, Słowenia
- **I. Wysocka**, A. Zielińska-Jurek, *TiO<sub>2</sub>- mediated photocatalysis for recycling of flow back water*, 13th Pannonian International Symposium on Catalysis, 19-23.09.2016, Siófok, Węgry
- A. Zielińska-Jurek, **I. Wysocka**, Z. Bielan, J. Strychalska, J. Hupka, *Magnetic semiconductor photocatalysts for the degradation of recalcitrant chemicals from flow back water*, European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Process, 21-24.10.2015, Saloniki, Grecja



- **I. Wysocka**, E. Kowalska, A. Zielińska-Jurek, *Photocatalytic and Antimicrobial Activity of Titanium Dioxide Loaded with Copper, Silver and Platinum*, XI<sup>th</sup> Summer School for PhD Students and Young Researchers, 19-24.06.2016, Sudomie k. Kościerzyny, Polska
- A. Zielińska-Jurek, **I. Wysocka**, J. Strychalska, E. Kowalska, *An impact of metal modification on phenol degradation pathways- a study of intermediates generation*, the European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA), 13-17.06.2016, Strasbourg, Francja
- **I. Wysocka**, P. Szweda, B. Ohtani, E. Kowalska, A. Zielińska-Jurek, *Photocatalytic and antimicrobial activities of TiO<sub>2</sub> mono- and bi-modified with Pt, Cu and Ag*, First International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (Photocatalysis1), 3-4 09.2015, Tokio, Japonia
- A. Zielińska-Jurek, Z. Wei, **I. Wysocka**, P. Szweda, E. Kowalska, *The effect of nanoparticles size on photocatalytic and antimicrobial properties of TiO<sub>2</sub> loaded with monometallic (Ag or Pt) and bimetallic (Ag-Pt) nanoparticles*, 3<sup>rd</sup> International Conference Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of water, air, soil and surfaces, 1-4.09.2015, Gdańsk
- **I. Wysocka**, P. Szweda, M. Janczarek, A. Zielińska-Jurek, *Gas-phase photodegradation of toluene and cyclohexane on TiO<sub>2</sub> modified with Pt, Cu, Ag nanoparticles*, 3<sup>rd</sup> International Conference Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of water, air, soil and surfaces, 1-4.09.2015, Gdańsk
- **I. Wysocka**, P. Szweda, J. Hupka, A. Zielińska-Jurek, *Physicochemical properties, photocatalytic and antibacterial activity of stabilized silver, copper and platinum nanoparticles deposited on the surface of titanium (IV) oxide*, 5<sup>th</sup> International Colloids Conference, 21-25.04.15 Amsterdam, Holandia
- **I. Wysocka**, A. Zielińska Jurek, *Wpływ domieszkowania azotem i modyfikacji platyną na aktywność fotokatalityczną tlenku tytanu (IV)*, Gdańskie Spotkania z Nanotechnologią, 26.04.2015, Gdańsk
- M. Janczarek, A. Zielińska-Jurek, A. Hanel, **I. Wysocka**, J. Hupka, *UV-vis photocatalysis for wastewater treatment*, CRC International Symposium, Novel

Photocatalysts for Environment Purification and Energy Generation, 14.10.2014, Hokkaido University, Sapporo, Japonia

- **I. Wysocka**, A. Zielińska-Jurek, *Preparation, characterization and visible light activity of Pt/N-TiO<sub>2</sub> photocatalysts*, Proceedings of the Mineral Engineering Conference MEC 2014, 15-18.09.2014, Istebna k. Wisły
- A. Zielińska-Jurek, **I. Wysocka**, M. Janczarek, J. Hupka, *Photocatalytically Enhanced Recycling of Water In Production of Hydrocarbons*, 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis, Environmental Applications, 25-28.06.2014, Saloniki, Grecja
- **I. Wysocka**, A. Zielińska-Jurek, *Pt-TiO<sub>2</sub> and Pt/Pd-TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications*, X<sup>th</sup> Summer School for PhD Students and Young Researchers, 22-27.06.2014, Sudomie k. Kościerzyny
- **I. Wysocka**, *Wpływ modyfikacji metalami szlachetnymi na aktywność fotokatalityczną tlenku tytanu (IV)*, Gdańskie Spotkania z Nanotechnologią, 24-25.05.2014, Politechnika Gdańska. Gdańsk
- **I. Wysocka**, A. Zielińska-Jurek, *Otrzymywanie i charakterystyka nanocząstek na bazie tlenku tytanu (IV) wykazujących aktywność w świetle widzialnym*, IV Konferencja Kół Naukowych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, 25-27.04.2014, Czarlina k. Kościerzyny
- A. Zielińska-Jurek, **I. Wysocka**, *Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticles highly active under visible light irradiation*, Fourth International Conference on Semiconductor Photochemistry, 23-27. 06. 2013, Praga, Czechy

#### **Staż:**

- 3-miesięczny staż naukowy w ośrodku Catalysis Research Center, Hokkaido University w Sapporo, Japonia w ramach projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09)

#### **Dodatkowa działalność:**

- Organizacja konferencji naukowej XI Szkoła Letnia dla Doktorantów oraz Młodych Pracowników Nauki, 19-24.06.16 Rybaki, k. Kościerzyny

- Organizacja warsztatów na Bałtycki Festiwal Nauki- „Jak zbudować ogniwo słoneczne wykorzystując sok z jagód?”(2016 r. – 2018 r.); „Kolorowy świat koloidów” (2016 r. – 2017 r.) oraz „Magnetyczny zawrót głowy” (2018 r.)