



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

AUTOREFERAT

Nanostrukturalne fotokatalizatory – synteza,
właściwości i zastosowanie do degradacji
mikrozanieczyszczeń wody

Maciej Długosz

Promotor: dr hab. Krzysztof Szczubiałka, prof. UJ

Badania opisane w rozprawie doktorskiej miały na celu syntezę nanostrukturalnych fotokatalizatorów oraz określenie ich właściwości strukturalnych i fotofizycznych. Otrzymane fotokatalizatory zostały zastosowane do fotodegradacji mikrozanieczyszczeń w roztworach wodnych. Dla procesów tych wyznaczona została kinetyka oraz zaproponowane zostały mechanizmy reakcji.

W pierwszej części pracy opisana została synteza oraz badania nad pływającymi fotokatalizatorami (EP-TiO₂) składającymi się z TiO₂ immobilizowanego na pływającym nośniku jakim był ekspandowany perlit (EP). Synteza fotokatalizatorów polegała na bezpośredniej hydrolizie prekursora w obecności EP, a następnie kalcynacji tak otrzymanych próbek w temperaturach 573 K (EP-TiO₂-573), 773 K (EP-TiO₂-773) oraz 973 K (EP-TiO₂-973). Zmiany strukturalne jakie zachodzą w materiale wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania zostały zbadane za pomocą metod adsorpcyjnych, spektroskopowych, mikroskopowych oraz dyfrakcyjnych. Dla fotokatalizatorów EP-TiO₂-573 i EP-TiO₂-773 zaobserwowano znaczny wzrost ilości fazy krystalicznej anatazu w stosunku do początkowo obecnej fazy krystalicznej. W próbce EP-TiO₂-973 większość anatazu przeszła w rutil - stosunek anatazu i rutilu wynosił 27:73. Wzrost temperatury kalcynacji powodował także spiekanie się ziaren w większe struktury, co prowadziło do spadku powierzchni właściwej materiału. Wzrost ziaren i zmiana struktury krystalicznej przełożyły się bezpośrednio na właściwości spektralne materiałów co najbardziej widoczne jest dla próbki EP-TiO₂-973 w której nastąpiło zmniejszenie wartości energii pasma wzbronionego TiO₂ z 3,2 eV do 3,0 eV. Badania nie wykazały powstawania chemicznych wiązań pomiędzy TiO₂ a EP, co świadczy o tym, że półprzewodnik został immobilizowany na powierzchni poprzez siły van der Waalsa.

Właściwości fotokatalityczne uzyskanych materiałów zostały zbadane na poprzez fotodegradację modelowego zanieczyszczenia, którym był fenol. Reakcja zachodziła zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu opisywaną przez model Langmuira-Hinshelwooda. Największą wydajność wykazywał fotokatalizator EP-TiO₂-773, co zostało wyjaśnione poprzez równoczesny wpływ czynników wynikających ze struktury materiału. Wzrost aktywności fotokatalizatora powodowały czynniki takie jak większa powierzchnia właściwa oraz większa zawartość fazy krystalicznej anatazu. Istotny wpływ miało także współistnienie fazy anatazu i rutilu, które zapewniało wysoką aktywność fotokatalizatora EP-TiO₂-737 pomimo jego niskiej powierzchni właściwej.

Z analizy produktów fotodegradacji fenolu wynika, że w początkowym etapie ulega on hydroksylacji, a w następnym następuje rozerwanie pierścienia aromatycznego. Potwierdzony został także spadek chemicznego zapotrzebowania na tlen roztworu fenolu

naświetlanego w obecności fotokatalizatora.

Dla najbardziej wydajnego fotokatalizatora (EP-TiO₂-773) zbadane zostały stabilność i możliwość wielokrotnego użycia. Wyniki świadczą o tym, że fotodegradacja zachodzi całkowicie na TiO₂ immobilizowanym na EP, a materiał który odłączał się od jego powierzchni podczas naświetlań (~5%) miał znikomy udział w tym procesie. Fotokatalizator unosił się na wodzie przez kilkanaście dni, ale tonął znacznie szybciej niż EP. Udowodnione zostało także, że fotokatalizator może być wielokrotnie zastosowany do fotokatalizowanego rozkładu błękitu metylenowego.

Fotokatalizator EP-TiO₂-773 posłużył także do dalszych badań nad mechanizmem i kinetyką fotokatalizowanej degradacji mikrozanieczyszczenia pochodzenia farmaceutycznego, którym był sulfametoksazol, w roztworach o pH równym 1; 5,1 i 10. Reakcje zachodziły zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu, tak jak w przypadku fenolu. Fotokatalizator przyspieszał reakcję w stosunku do układu kontrolnego (niezawierającego fotokatalizatora) w każdym pH, a stałe szybkości rosły w szeregu: $k_{pH1} < k_{pH5,1} < k_{pH10}$. Proponowany mechanizm reakcji obejmuje głównie utlenianie za pomocą fotogenerowanych rodników hydroksylowych, co potwierdzone zostało poprzez spadek szybkości reakcji w obecności izopropanolu, zmiatacza rodników hydroksylowych. Wpływ pH na szybkość reakcji został wyjaśniony poprzez mechanizm reakcji substytucji elektrofilowej rodników hydroksylowych w pierścieniu aromatycznym sulfametoksazolu, którego podatność na tą reakcję wzrasta wraz ze wzrostem pH. Produkty zidentyfikowane w pH=5,1 to głównie produkty reakcji antybiotyku z rodnikami hydroksylowymi, co potwierdza ustalony wcześniej mechanizm reakcji. Największa stała szybkości reakcji w pH=10 wynika ze sprzęgania oksydacyjnego sulfametoksazolu wynikającego z aktywacji pierścienia aromatycznego. Potwierdzone to zostało poprzez detekcję bardziej hydrofobowych produktów na chromatogramach zmierzonych dla próbek naświetlanych w tym pH.

Druga część badań dotyczyła syntezy koloidalnego TiO₂ oraz jego zastosowania do fotodegradacji roksytromycyny. Materiał został otrzymany metodą zol-żel po której następowała kalcynacja w 773 K. Jego podstawowe właściwości zostały wyznaczone za pomocą metod spektroskopowych, dyfrakcyjnych oraz dynamicznego rozpraszania światła. Otrzymany materiał miał strukturę mikrometrycznych cząstek składających się z manometrycznych krystalitów. Główną fazą krystaliczną w próbce był anataz.

W wyniku badań udało się określić kinetykę oraz mechanizm fotokatalizowanej degradacji roksytromycyny. Reakcja przebiegała zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu. Produkty fotodegradacji obejmowały głównie hydroksylowane pochodne antybiotyku,

z których część jest identyczna z opisanymi w literaturze produktami ozonowania. Biorąc pod uwagę spadek właściwości antymikrobiotycznych ozonowanych roztworów roksytromycyny, oczekiwana jest również mniejsza antybakteryjna aktywność produktów fotokatalitycznej degradacji w stosunku do roksytromycyny.

Trzecia część badań dotyczyła hybrydowego adsorbentu/fotosensybilizatora tlenu singletowego (RBC30B). Składał się on z organicznie zmodyfikowanego montmorylonitu, którym był Cloisite30B (C30B), na którym wyniku adsorpcji osadzony został róż bengalski (RB). Struktura materiału została zbadana metodami adsorpcyjnymi, spektroskopowymi, mikroskopowymi i dyfrakcyjnymi. Ich wyniki potwierdzają umiejscowienie różu bengalskiego w zhydrofobizowanych nanometrycznych przestrzeniach międzywarstwowych, które są częścią struktury C30B. Otrzymany materiał posłużył do fotodegradacji wodnych roztworów mikrocystyny-LR (MC-LR), silnie toksycznego oligopeptydu wydzielanego przez sinice. Fotokatalizator RB30B miał mniejsze zdolności sorpcyjne względem MC-LR (90%) niż C30B (100%) ze względu na częściowe wysycenie przestrzeni międzywarstwowych materiału przez RB. Fotokatalizator szybciej usuwał MC-LR niż RB rozpuszczony w roztworze (przy tym samym stężeniu RB) dzięki połączeniu procesów adsorpcji oraz fotokatalizy. Ekstrakcja MC-LR i produktów jej fotodegradacji z powierzchni RBC30B potwierdza całkowity rozkład MC-LR zaadsorbowanej w początkowym etapie. W wyniku działania tlenu singletowego podstawnik ADDA odpowiedzialny za toksyczność MC-LR został utleniony. Dane literaturowe świadczą o tym, że nawet niewielka zmiana w strukturze tego podstawnika jak np. izomeryzacja powoduje znaczny spadek toksyczności MC-LR, co pozwala wnioskować, że produkty przeprowadzonej fotokatalizowanej degradacji są nietoksyczne.

Cele badań przedstawionych w pracy doktorskiej zostały w pełni zrealizowane.