



UNIwersytet Jagielloński w Krakowie

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Fotokatalityczna degradacja herbicydów na tlenku tytanu(IV) modyfikowanym solami i tlenkami metali

mgr inż. Marcin Surówka

Głównym celem naukowym pracy doktorskiej była ocena właściwości fotokatalitycznych materiałów opartych na tlenku tytanu(IV) modyfikowanym tlenkami i solami następujących metali: Fe, Co, Ga, Bi, W, Mo, V oraz Ni. Ocena ta była dokonywana na podstawie naświetlań materiałów zawieszonych w roztworach barwnika azuru B (AB), kwasu tereftalowego (TA) oraz herbicydów: 2,4-D oraz 2,4,5-T (kwasy 2,4-dichlorofenoksyoctowy i 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy). Dwa ostatnie związki chemiczne były używane na ogromną skalę przez wojska amerykańskie podczas wojny w Wietnamie w latach 60. ubiegłego wieku. Ich stabilność chemiczna sprawia, że wciąż są poważnym zanieczyszczeniem wody i gleby na wiejskich obszarach tego państwa. Fotokataliza wydaje się odpowiednią metodą ich oczyszczania, gdyż do rozkładu związków organicznych wykorzystuje powszechną w Wietnamie energię słoneczną.

By osiągnąć główny cel naukowy pracy doktorskiej zsyntezowano szereg modyfikowanych materiałów fotokatalitycznych, które różniły się następującymi parametrami syntezy: modyfikatorem (tlenek lub sól metalu), zawartością modyfikatora (0,01-0,50%mol metal:Ti) oraz temperaturą kalcynacji (450, 600 bądź 900°C). Otrzymane materiały scharakteryzowano strukturalnie i spektroskopowo metodami XRD, UV-vis/DRS, a dla wybranych dodatkowo wykonano pomiary fotoprądów, powierzchni właściwej, EPR oraz

dokonano analizy zdjęć SEM. Na podstawie w/w pomiarów oraz testów fotokatalitycznych tej obszernej biblioteki materiałów wyciągnięto wnioski łączące parametry syntezy fotokatalizatorów z ich fotoaktywnością. Najbardziej efektywne w procesach utleniania AB, TA, 2,4-D i 2,4,5-T okazały się materiały z najmniejszą zawartością modyfikatora w postaci tlenku i prażone w 600°C. Kalcynacja w tej temperaturze prowadziła do otrzymania dwóch faz krystalicznych TiO_2 , a mianowicie anatazu i rutyłu. Synergistyczne działanie tych dwóch form jest szeroko dyskutowane w literaturze naukowej. *Novum* zaprezentowanym w pracy doktorskiej jest opisanie korelacji pomiędzy składem fazowym materiałów a aktywnością fotokatalityczną, która nie zależy od użytego tlenku czy soli. Zastosowane w małych ilościach modyfikatory wpływały na wzajemny stosunek anatazu do rutyłu podczas syntezy, natomiast ich bardziej bezpośredni wpływ na fotoaktywność był praktycznie zanedbywalny. W świetle zaobserwowanego pośredniego wpływu modyfikatorów na aktywność fotokatalizatorów, nazwano je *czynnikami sterującymi* syntezą TiO_2 . Aspekt ten jest rzadko poruszany w literaturze naukowej, a praca doktorska potwierdza, że powinien być on rozpatrywany jako jeden z najistotniejszych czynników determinujących fotoaktywność.

Ponadto w pracy doktorskiej poruszono następujące problemy:

1/ ocena fotoaktywności warstw TiO_2 modyfikowanych tlenkiem miedzi(I) w procesach utleniania AB, TA, 2,4-D i 2,4,5-T;

Warstwy tlenku tytanu(IV) otrzymano w Uniwersytecie Helsińskim w grupie prof. Markku Leskelä metodą ALD (ang. *atomic layer deposition*). Dodatkowo materiały te pokryto warstwami Cu_2O o różnej grubości. Warstwy tlenku miedzi(I) powodowały zahamowanie procesów utleniania badanych związków chemicznych. Wynika to prawdopodobnie z zablokowania centrów reakcji fotokatalitycznych TiO_2 .

2/ określenie roli rodników hydroksylowych w procesach fotodegradacji 2,4-D i 2,4,5-T z udziałem TiO_2 ;

W ramach pracy doktorskiej porównano wpływ dwóch czynników utleniających 2,4-D i 2,4,5-T w układach z $h\nu/\text{TiO}_2$, a mianowicie rodników hydroksylowych HO^\bullet i dziur $h\nu_B^+$. Na podstawie testów fotokatalitycznych z ich wygaszaczami stwierdzono, że degradacja badanych herbicydów jest w dużej mierze zależna od obecności dziur na powierzchni TiO_2 , a rola rodników hydroksylowych jest zdecydowanie mniejsza.

3/ określenie roli tlenu singletowego w procesie fotodegradacji kwasu cyjanurowego (CA) w układzie z TiO_2 .

Kwas cyjanurowy, jako stabilny produkt degradacji herbicydu atrazyny jest interesującym obiektem badań fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń wody. W literaturze naukowej można znaleźć doniesienia, że CA ulega utlenianiu tlenem singletowym ($^1\text{O}_2$), co zweryfikowano w pracy doktorskiej. Degradację tego substratu ($\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$) można badać dokonując pomiaru przyrostu stężenia azotanów. W trakcie testów fotokatalitycznych potwierdzono, że stężenie tych jonów wzrasta niezależnie od obecności CA w układzie. Obserwowany niewielki wzrost stężenia NO_2^- i NO_3^- pochodzi prawdopodobnie z zanieczyszczeń fotokatalizatorów. Ostatecznym dowodem na stabilność CA w obecności tlenu singletowego były pomiary wygaszania fosforescencji $^1\text{O}_2$.