

SYNTEZA I ZASTOSOWANIE MODYFIKOWANYCH NANORUREK TiO₂

SYNTHESIS AND APPLICATION OF MODIFIED TiO₂ NANOTUBES

**Daniel Górzyński¹, Joanna Nadolna¹,
Magda Kozak¹, Paweł Mazierski^{1,*}**

*¹Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: pawel.mazierski@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Otrzymywanie nanorurek TiO₂

2. Modyfikacje nanorurek TiO₂

2.1. Domieszkowanie niemetalami

2.2. Modyfikacje metalami

2.2.1. Modyfikacja powierzchniowa za pomocą metali szlachetnych

2.2.2. Domieszkowanie za pomocą jonów metali

2.3. Kompozyty

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Paweł Mazierski – młody naukowiec, adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego gdzie we wrześniu 2019 roku obronił prace doktorską. Autor 2 rozdziałów w książkach opublikowanych przez wydawnictwa międzynarodowe (Springer, Elsevier), 8 zgłoszeń patentowych (w tym jedno PCL) oraz ponad 50 oryginalnych i przeglądowych prac naukowych opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Odbył staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytet Paris-Sud (Francja), Instytut Katalizy Uniwersytetu Hokkaido (Japonia), Instytut Katalizy (LIKAT, Niemcy) oraz Instytut Weizmanna (Izrael).



<https://orcid.org/0000-0002-8674-0151>

Dr inż. Joanna Nadolna – młody naukowiec, adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Pracę dokorską obroniła na Politechnice Gdańskiej w 2014 roku. Jej zainteresowania naukowe obejmują głównie systemy oczyszczania wody i powietrza oraz fotokatalizę heterogeniczną. Jest autorem 2 rozdziałów w książkach opublikowanych przez wydawnictwa międzynarodowe, 6 patentów (w tym dwa PCL), 2 zgłoszeń patentowych (w tym jedno PCL) oraz 27 publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Odbyła staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytet Paris-Sud (Francja), Instytut Katalizy Uniwersytetu Hokkaido (Japonia), Instytut Weizmanna (Izrael), Uniwersytet Kreteński (Grecja) oraz Uniwersytet Monash (Australia).



<https://orcid.org/0000-0001-7933-6663>

Mgr inż. Daniel Górzyński – jest doktorantem Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Badania prowadzi w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii UG. Naukowo zajmuje się szkieletami metalo-organicznymi (MOF) modyfikowanymi węglnikami i azotkami metali przejściowych (MXene). Dodatkowo, zajmuje się opracowaniem materiałów kompozytowych na bazie szkieletów metalo-organicznych, kowalencyjnych szkieletów organicznych oraz kropek kwantowych z zastosowaniem w procesach fotokatalitycznych w ramach projektu OPUS 21. Wyniki przeprowadzonych dotychczas badań przedstawił na 5 konferencjach naukowych o zasięgu międzynarodowym i ogólnopolskim. Współorganizował także III Studenckie Sympozjum Chemiczne oraz Baltic Chemistry Conference.



<https://orcid.org/0000-0002-2002-4371>

Mgr inż. Magda Kozak – jest doktorantką Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Badania prowadzi w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii UG. Naukowo zajmuje się syntezą i zastosowaniem nanorurek TiO₂ modyfikowanych metalami i tlenkami metali. Jest autorką 3 zgłoszeń patentowych oraz 6 publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Odbyła staż zagraniczny w Instytucie Katalizy Uniwersytetu Hokkaido (Japonia). Wyniki przeprowadzonych dotychczas badań przedstawiła na 10 konferencjach naukowych o zasięgu międzynarodowym i ogólnopolskim.



<https://orcid.org/0000-0001-8292-663X>

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis in the presence of semiconductor materials, especially TiO₂, is increasingly studied due to its potential application in hydrogen generation, carbon dioxide conversion, and pollutant degradation. TiO₂, known for its cost-effectiveness, stability, and safety, is particularly effective in its nanometric form, with nanotubes standing out for their structure that improves light absorption and charge carrier mobility.

One approach to improve the properties of TiO₂ for its application in photocatalytic processes involves its modification. Modifications of TiO₂ nanotubes aim to reduce the rate of recombination of photogenerated charge carriers, increase photocatalytic activity in the UV range, extend its activity to the visible radiation range, and enhance reaction selectivity. Enhancing TiO₂ photocatalytic efficiency involves modifications such as doping, creating heterojunctions, and introducing structural defects.

The objective of this mini-review is to present selected methods of modifying TiO₂ nanotubes obtained through anodic oxidation, leading to the enhancement of their photocatalytic properties.

Keywords: TiO₂ nanotubes, doping with non-metals, modifications with metals, composites, heterogeneous photocatalysis

Słowa kluczowe: nanorurki TiO₂, domieszkowanie niemetalami, modyfikacje metalami, kompozyty, fotokataliza heterogeniczna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ALD	– <i>ang. atomic layer deposition</i> , osadzanie warstw atomowych
CB	– <i>ang. conduction band</i> , pasmo przewodnictwa
CVD	– <i>ang. chemical vapour deposition</i> , chemiczne osadzanie z fazy gazowej
EDX	– <i>ang. energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , energodispersyjna spektroskopia rentgenowska
LEDs	– <i>ang. light-emitting diodes</i> , diody elektroluminescencyjne
MO	– <i>ang. methyl orange</i> , oranż metylowy
MPA	– <i>ang. 3-mercaptopropionic acid</i> , kwas 3-merkaptopropionowy
NTs	– <i>ang. nanotubes</i> , nanorurki
PAN	– <i>ang. polyacrylonitrile</i> , poliakrylonitryl
PEC	– <i>ang. photo-electro catalysis</i> , kataliza foto-elektrochemiczna
PVP-I	– <i>ang. povidone-iodine</i> , jodopowidon
RE	– <i>ang. rare earths metals</i> , metale ziem rzadkich
UV	– <i>ang. ultraviolet</i> , ultrafiolet
UVA	– promieniowanie ultrafioletowe w zakresie 315-400 nm
VB	– <i>ang. valence band</i> , pasmo walencyjne
XRD	– <i>ang. X-ray diffraction</i> , dyfrakcja rentgenowska

WPROWADZENIE

Fotokataliza heterogeniczna w obecności materiałów półprzewodnikowych przyciąga ogromną uwagę ze względu na wykorzystanie energii słonecznej do redukcji wody w celu produkcji wodoru, konwersji dwutlenku węgla do użytecznych węglodorów, degradacji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych oraz transformacji związków organicznych [1]. W ciągu ostatnich kilku lat, TiO_2 był bardzo intensywnie badany jako potencjalny fotokatalizator dzięki swojej niskiej cenie, wysokiej stabilności, nietoksyczności oraz biologicznej obojętności [2].

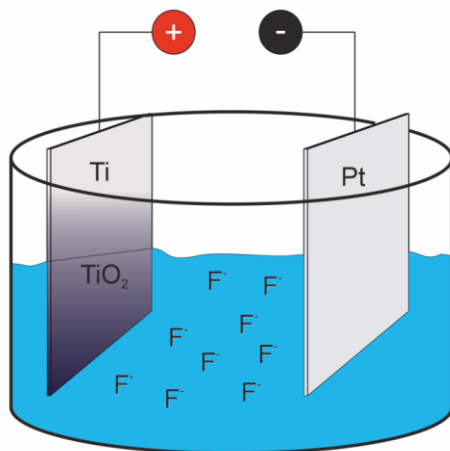
Wśród różnych form TiO_2 badanych w procesach fotokatalitycznych, największe zastosowanie znalazła jego postać nanometryczna. Popularność ta wynika m.in. z wysokiej powierzchni aktywnej czy zwiększonej absorpcji promieniowania [3]. Istnieje wiele form morfologicznych nanometrycznego TiO_2 , wśród których wyróżnić można nanorurki, nanodruty, nanopręty oraz nanowłókna. Nanorurki TiO_2 otrzymywane drogą utleniania anodowego folii tytanowej ze względu na swoje uporządkowanie i równoległe rozmieszczenie wykazują zdolność do wielokrotnego odbijania padającego promieniowania. To nie tylko intensyfikuje absorpcję światła, ale również umożliwia swobodny przepływ generowanych nośników ładunku wzdłuż nanorurek [4], co sprawia że ta forma TiO_2 jest intensywnie badana w fotokatalizie heterogenicznej.

Jednym ze sposobów rozszerzenia/polepszenia właściwości TiO_2 w zakresie jego zastosowania w procesach fotokatalitycznych jest przeprowadzenie jego modyfikacji. Modyfikacje nanorurek TiO_2 mają na celu m.in. ograniczenie szybkości rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunku, zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania UV, rozszerzenie jego aktywności do zakresu promieniowania widzialnego oraz zwiększenie selektywności reakcji [1]. Do najczęściej opracowywanych modyfikacji powierzchniowych i strukturalnych nanorurek TiO_2 można zaliczyć: wprowadzanie atomów metali przejściowych, domieszkowanie niemetalami, tworzenie heterozłączy z innymi wąskopasmowymi półprzewodnikami, sensybilizowanie barwnikami, wytwarzanie defektów powierzchniowych i strukturalnych oraz osadzanie nanocząstek metali szlachetnych [5,6]. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wybranych sposobów modyfikacji nanorurek TiO_2 otrzymywanych metodą utleniania anodowego prowadzących do wzmocnienia jego właściwości fotokatalitycznych.

1. OTRZYMYWANIE NANORUREK TiO_2

Do wytwarzania TiO_2 o morfologii nanorurek stosuje się utlenianie anodowe, metodę hydrotermalną, metodę z wykorzystaniem twardej matrycy oraz elektroprzędzenie [4]. W metodzie hydrotermalnej TiO_2 jest wprowadzany do wod-

nego roztworu o charakterze alkalicznym (wodorotlenek sodu, rzadziej wodorotlenek potasu) i poddawany reakcji w wysokiej temperaturze przez kilkanaście godzin [7]. W trakcie prowadzenia reakcji hydrotermalnej, temperatura ma istotny wpływ na efektywność procesu oraz na kształt i rozmiar powstających nanorurek. Aby uzyskać nanorurki o wysokiej czystości, najkorzystniejsze jest stosowanie temperatur w przedziale od 130 do 150°C [8]. Metoda z wykorzystaniem twardej matrycy polega na przygotowaniu specjalnej matrycy, na którą nanoszony jest TiO_2 za pomocą metody zol-żel lub osadzania warstw atomowych. W końcowym etapie tej metody matryca jest usuwana [9]. W metodzie elektroprzędzenia roztwór zawierający jony tytanu jest umieszczany w aparacie przypominającym strzykawkę i poddawany działaniu wysokiego napięcia elektrycznego. Roztwór jest stopniowo wypychany z urządzenia i kierowany na podłoże, gdzie działanie pola elektrycznego skutkuje formowaniem się TiO_2 o morfologii nanorurek [9]. TiO_2 o morfologii przestrzennie zorientowanych nanorurek można uzyskać na drodze utleniania anodowego substratu w postaci folii Ti. W tej metodzie, w elektrolicie złożonym najczęściej z glikolu etylenowego, wody i jonów fluorkowych umieszcza się folię tytanową (anoda) oraz przeciwelektrodę najczęściej wykonaną w postaci siatki platynowej (katoda) (Rysunek 1) [10].



Rysunek 1. Układ do otrzymywania nanorurek TiO_2 na drodze utleniania anodowego, na podstawie [11]

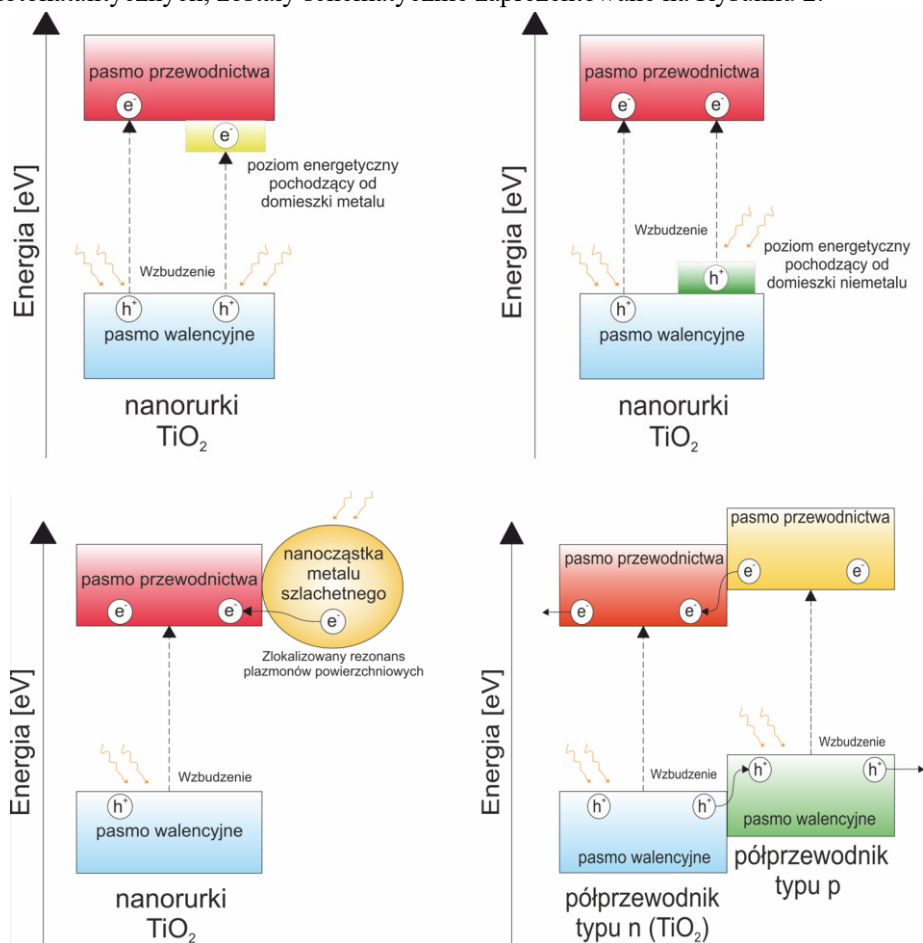
Figure 1. Set-up for obtaining TiO_2 nanotubes through anodic oxidation, based on [11]

Rozpoczęcie reakcji spowodowane przyłożeniem napięcia prowadzi do utworzenia cienkiej warstwy TiO_2 , która tworzy się w wyniku procesu utleniania tytanu przez jony O^{2-} i HO^- [9]. Tworząca się warstwa tlenku jest miejscem, gdzie jony O^{2-} przemieszczają się w stronę tytanu, a jony Ti^{4+} w stronę elektrolitu. Ruch tych jonów sprzyja zwiększeniu grubości warstwy TiO_2 . Jednocześnie, jony fluorkowe z elektrolitu wnikają w warstwę tlenkową, powodując jej rozpuszczanie (powstają rozpuszczalne kompleksy TiF_6^{2-}), co prowadzi do powstawania i pogłębiania się nieregularnych porów [10]. Proces ten, w połączeniu z przepływem prądu, sprzyja

samoorganizacji porowatej struktury, co ostatecznie skutkuje formowaniem się struktury nanorurek. Różnorodność morfologii nanorurek TiO_2 można osiągnąć, manipulując wartościami przykładanego napięcia, czasu prowadzenia anodyzacji, typu i składu elektrolitu czy sposobem przygotowania podłoża Ti [12]. Z uwagi na niskie koszty i wysoką efektywność, ta metoda jest szeroko stosowana.

2. MODYFIKACJE NANORUREK TiO_2

Omówione w niniejszym rozdziale sposoby modyfikacji nanorurek TiO_2 , mające na celu podniesienie ich aktywności (zwłaszcza w kontekście wykorzystania światła widzialnego) oraz poprawę selektywności i/lub efektywności procesów fotokatalitycznych, zostały schematycznie zaprezentowane na Rysunku 2.



Rysunek 2. Modyfikacje nanorurek TiO_2 : a) domieszkowanie niemetalami, b) domieszkowanie metalami, c) osadzanie metali szlachetnych oraz d) układy kompozytowe, na podstawie [13]

Figure 2. Modifications of TiO_2 nanotubes: a) doping with nonmetals, b) doping with metals, c) deposition of noble metals and d) composite systems, based on [13]

2.1. DOMIESZKOWANIE NIEMETALAMI

Jak wspomniano, jedną z metod otrzymywania nanorurek TiO_2 jest zastosowanie anodyzacji elektrochemicznej. Jednak metoda ta nie jest ograniczona do otrzymywania wyłącznie czystych nanorurek TiO_2 . Kim i in. [14] przeprowadził bezpośrednią syntezę nanorurek TiO_2 modyfikowanych azotem z wykorzystaniem stopu TiN otrzymanego metodą topienia łukowego. Anodyzacja została przeprowadzona tak jak w przypadku niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 z wykorzystaniem elektrolitu w postaci mieszaniny glicerol:woda z dodatkiem fluorku amonu. Metoda ta doprowadziła do otrzymania nanorurek w których azot był rozmieszczony niehomogenicznie. Miejsca w których zagęszczenie azotu było większe powodowały wzrost nanorurek o mniejszej średnicy [14]. Poza stosowaniem stopów tytanu zawierającego pożądaną domieszkę, można zastosować prekursor, który dodany do elektrolitu powoduje domieszkowanie wybranego pierwiastka. Prekursor może być stosowany *in situ* podczas syntezy nanorurek, lub *ex situ* jako modyfikacja wcześniej otrzymanych nanorurek TiO_2 . Odpowiednie dobranie prekursora pozwala na otrzymanie nanorurek TiO_2 zawierających pożądaną domieszkę. Jedną z metod *in situ* jest ta przeprowadzona przez Tiur i in. [15]. Zaproponował on metodę elektrochemicznej syntezy nanorurek TiO_2 modyfikowanych azotem poprzez dodanie do roztworu elektrolitu mocznika. Ilość mocznika jaka została dodana do elektrolitu była skorelowana z ilością azotu obecnego w nanorurkach TiO_2 , co potwierdziła analiza EDX. Wprowadzenie azotu do nanorurek TiO_2 metodą *ex situ* zostało przeprowadzone przez Geng i in. [16]. Wykorzystano tutaj prekursor azotu w postaci węgla guanidyny. Otrzymane wcześniej nanorurki TiO_2 , zostały umieszczone w wodnym roztworze prekursora na czas 24 godzin. Następnie przeprowadzono suszenie oraz kalcynację co doprowadziło do otrzymania nanorurek modyfikowanych azotem – N-TNTs. Lai i in. [17] zastosował roztwór amoniaku jako prekursor do modyfikacji nanorurek TiO_2 . Podobnie jak Geng i in. [16], gotowe nanorurki zostały umieszczone w roztworze prekursora azotu, po czym nastąpiła kalcynacja prowadząca do otrzymania nanorurek TiO_2 modyfikowanych azotem. Zbadano kilka wartości temperatury kalcynacji i stwierdzono, że kalcynacja w 450°C prowadzi do otrzymania N- TiO_2 o największej aktywności fotokatalitycznej w reakcji degradacji oranżu metylowego, zarówno pod wpływem promieniowania UV jak i promieniowania z zakresu widzialnego. Oprócz metod opisanych powyżej, zastosować można metodę osadzania azotu z fazy gazowej. Sayegh i in. [18] przeprowadzili syntezę nanorurek TiO_2 poprzez osadzanie warstwy atomowej (ALD) na matrycy zbudowanej z poliakrylonitrylu (PAN). Kompozyt N- TiO_2 /PAN otrzymano poprzez wygrzewanie TiO_2 /PAN w temperaturze 750°C w atmosferze azotu. Domieszka azotu w kompozycie pozwoliła na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w reakcji degradacji paracetamolu w porównaniu do materiału niemodyfikowanego.

Bor jako domieszka nanorurek TiO_2 ma na celu zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania widzialnego poprzez zwężenie przerwy energetycznej [19]. Nanorurki TiO_2 modyfikowane borem, najczęściej otrzymuje się poprzez elektrodopozycję boru z wykorzystaniem jego prekursora. Sun i in. [20] modyfikowała nanorurki TiO_2 *in-situ* z wykorzystaniem elektrolitu zawierającego mieszaninę wodnych kwasów fluorowodorowego i borowego. Ilość boru w kompozycie mogła być kontrolowana poprzez zmianę ilości kwasu borowego dodawanego do elektrolitu. Domieszka boru pozwoliła na zwężenie przerwy energetycznej z 3,35 eV (370 nm) dla niemodyfikowanych nanorurek, do 2,90 eV (420 nm) dla nanorurek TiO_2 modyfikowanych borem, zwiększając jednocześnie aktywność w zakresie światła widzialnego. W odróżnieniu od metody *in-situ*, w procesie *ex-situ* najpierw przeprowadzana jest synteza nanorurek TiO_2 , a dopiero w drugim etapie następuje modyfikacja pożądanym niemetalem. Modyfikacja borem może odbywać się z wykorzystaniem jako dodatku do elektrolitu, kwasu borowego (H_3BO_3) [19] lub tetrafluoroboran sodu (NaBF_4) [21]. Li i in. [22] modyfikował nanorurki TiO_2 z wykorzystaniem 0,1M wodnego roztworu H_3BO_3 co pozwoliło na otrzymanie nanorurek TiO_2 domieszkowanych borem, gdzie struktura krystaliczna ditlenku tytanu miała postać anatazu. Porównano także efektywność fotoelektrochemicznej degradacji fenolu. Nanorurki TiO_2 wykazywały efektywność degradacji na poziomie 56%. Domieszka boru, pozwoliła na zwiększenie efektywności degradacji o 10%, co pozwoliło na uzyskanie 66% degradacji fenolu po 2 godzinach trwania procesu [22]. Bessegato i in. [21] otrzymał nanorurki TiO_2 modyfikowane borem, poprzez zastosowanie tetrafluoroboranu sodu. Pomimo wbudowania domieszki boru do sieci krystalicznej TiO_2 , zachował on odmianę polimorficzną anatazu. Dodatek boru do nanorurek TiO_2 spowodował zwiększenie ilości degradowanej żółci naftolowej drogą fotokatalityczną o 22%. Siuzdak i in. [23] opracowała metodę elektrodopozycji z wykorzystaniem prekursora boru – eteratu dietylowego fluorku boru ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Domieszkowanie borem, podobnie jak we wcześniej omówionych przypadkach spowodowało zwężenie przerwy energetycznej z 3,06 eV dla nanorurek TiO_2 do 2,87 eV dla nanorurek B- TiO_2 . Wydajność fotokatalitycznej degradacji błękitu metylowego wyniosła 97,3% dla otrzymanego materiału. Niemodyfikowane nanorurki TiO_2 wykazały degradację na poziomie 38,9% [23]. Poza elektrochemicznym osadzaniem boru, można zastosować chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD). Jako źródło boru zastosować można pary kwasu [24] czy boran trimetylu [25]. Lu i in. [25] otrzymał nanorurki ditlenku tytanu modyfikowane borem poprzez CVD z wykorzystaniem boranu trimetylu w temperaturze 600°C. Analiza XRD wykazała obecność dwóch odmian polimorficznych TiO_2 – anatazu i rutyłu. Spowodowane jest to zastosowaniem temperatury 600°C podczas procesu CVD, która doprowadza do przemiany fazowej

anatazu do rutylu. Niemniej, domieszkowanie nanorurek borem pozwoliło na zwiększenie ilości zdegradowanego pentachlorofenolu w porównaniu do nanorurek niemodyfikowanych borem [25].

Modyfikacja siarką może odbywać się poprzez chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD). Jako źródło siarki używana jest mieszanina siarkowodoru wraz z wodorem [26] lub argonem [27]. Ji i in. [26] przeprowadził modyfikację nanorurek TiO_2 poprzez osadzenie na nich nanocząstek TiO_2 – hydroliza TiCl_4 . Nanorurki z osadzonymi na nich nanocząstkami, w kolejnym kroku zostały dodatkowo domieszkowane siarką. Zastosowano metodę CVD z wykorzystaniem mieszaniny gazów $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$. Przeprowadzono optymalizację procesu osadzania siarki, co doprowadziło do wniosku, że najlepszymi warunkami CVD są, temperatura 500°C i czas 30 min. Kompozyt $\text{TiO}_2\text{-H}_2/\text{H}_2\text{S-500-30}$ wykazał 11-krotnie większą ilość generowanego wodoru w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 [26]. Oprócz siarkowodoru, używana jest także siarka elementarna. W tym przypadku, siarka w postaci proszku jest mieszana z nanorurkami TiO_2 , lub umieszczana na wlocie pieca rurowego, gdzie nanorurki znajdują się na wylocie pieca. Procesy z udziałem siarki elementarnej przeprowadzane są w temperaturze 500°C , a jako gaz nośny stosuje się argon [28]. Ni i in. [28] jako pierwszy wykorzystał nanorurki TiO_2 domieszkowane siarką jako elektrodę do akumulatorów sodowo-jonowych. Nanorurki TiO_2 otrzymano metodą anodyzacji, które następnie były modyfikowane siarką poprzez CVD z wykorzystaniem siarki elementarnej w temperaturze 500°C . Otrzymana elektroda S- TiO_2 wykazywała zwiększoną pojemność wynoszącą $320 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Oprócz pojemności opracowany materiał charakteryzował się wysoką stabilnością. Oprócz CVD, nanorurki TiO_2 można modyfikować siarką za pomocą elektrodopozycji *in-situ*. Jako mieszaninę trawiącą mającą na celu otrzymanie nanorurek TiO_2 modyfikowanych siarką stosuje się połączenie glikolu etylenowego, fluorku amonu, wody oraz prekursora siarki - pirosiarczynu potasu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) [29]. Momeni i in. [29] opracował nanorurki TiO_2 domieszkowane siarką, chromem a także siarką i chromem. Proces domieszkowania siarką polegał na dodaniu do mieszaniny trawiącej pirosiarczynu potasu. Nanorurki domieszkowane siarką wykazywały zwiększony fotoprąd w porównaniu do czystych nanorurek TiO_2 . Jednak najlepsze okazały się nanorurki modyfikowane siarką i chromem w stosunku 3:1. Najbardziej aktywna próbka wykazywała 4,5 razy wyższą wartość fotoprądu w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 [29].

Jod, jako modyfikacja nanorurek TiO_2 poza zwiększeniem aktywności fotokatalitycznej czy fotoelektrochemicznej [30], może także wykazywać działanie przeciwdrobnoustrojowe [31]. Zastosowanie metody elektrochemicznej depozycji, pozwala na osadzenie zarówno kationów jodu (I^{7+} - I^{5+}) jak i anionów (I^-) w zależności od zastosowania nanorurek TiO_2 jako katody lub anody oraz rodzaju elektrolitu.

Celem otrzymania nanorurek TiO_2 modyfikowanych kationami jodu Siuzdak i in. [30] stosowali nanorurki TiO_2 jako katodę, siatkę niklową jako anodę oraz kwas jodowy jako elektrolit. Domieszkowanie anionami, przeprowadzano poprzez zamianę elektrod i zastosowanie jodku potasu jako elektrolitu [32]. Yang i in. [31] zastosował PVP-I (jodopowidon) jako elektrolit, siatkę platynową jako katodę i nanorurki TiO_2 jako anodę. Tak otrzymane nanorurki TiO_2 modyfikowane jodem wykazywały aktywność przeciwbakteryjną, co może zmniejszyć zagrożenia związane z infekcjami podczas stosowania implantów. Poza metodami elektrochemicznymi, Song i in. [33] wykorzystał ścieżkę hydrotermalną. Zastosowanie mieszaniny wodorotlenku sodu oraz kwasu jodowego pozwoliło na otrzymanie nanorurek modyfikowanych jonami I^{5+} . Stwierdzono także, że otrzymany materiał I-TNTs wykazywał większą efektywność reakcji fotokatalitycznej degradacji fenolu w zakresie promieniowania widzialnego [33].

2.2. MODYFIKACJE METALAMI

Nanorurki TiO_2 można modyfikować za pomocą metali. Można wyróżnić różne sposoby modyfikacji nanorurek TiO_2 : modyfikacja powierzchniowa metalami szlachetnymi (np. Cu, Au, Pt, Pd) oraz domieszkowanie za pomocą jonów metali (np. Zr, Fe, Ho) [34].

2.2.1. Modyfikacja powierzchniowa za pomocą metali szlachetnych

Modyfikacja powierzchniowa TiO_2 za pomocą metali szlachetnych jest jedną z metod podnoszenia aktywności fotokatalitycznej TiO_2 zarówno pod wpływem promieniowania z zakresu światła ultrafioletowego jak i widzialnego. Plazmon powierzchniowy może zostać wzbudzony pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego, powodując wzbudzenie elektronów (e^-). Dyspersja cząstek metali szlachetnych na powierzchni TiO_2 tworzy dodatkowe poziomy energetyczne i tym samym obniża energię pasma przewodnictwa (CB, *ang. conduction band*). Dodatkowo, cząstki metali szlachetnych, działają jak pułapki e^- , opóźniające rekombinację fotogenerowanych e^-/h^+ oraz mogą działać jako aktywne miejsca dla procesów fotokatalitycznych [35].

Spośród różnych technik używanych do osadzania nanocząstek metalu na powierzchni nanorurek TiO_2 , fotodepozycja przyciągnęła dużo uwagi ze względu na prostotę i łagodne warunki procesu [36]. Inne techniki osadzania obejmowały redukcję chemiczną [37][38], osadzanie w próżni [39], elektrochemicznie [40] oraz radiolizę [35].

Nischk i in. [35] otrzymali nanorurki TiO_2 (NTs, *ang. nanotubes*) modyfikowane za pomocą nanocząstek Cu oraz AgCu. NTs otrzymano za pomocą elektrochemicznej anodyzacji folii tytanowej. Różne ilości prekursorów metali zostały osadzone na powierzchni NTs za pomocą techniki powlekania obrotowego (*ang. spin-coating*) a redukcję metali przeprowadzono za pomocą radiolizy promieniowaniem gamma. Aktywność fotokatalityczna została zbadana pod wpływem promieniowania UV w modelowej reakcji fotodegradacji fenolu. Fotokatalizator AgCu- TiO_2 posiadał wyższą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do czystego TiO_2 [35].

Lincho i in. [41] otrzymali NTs TiO_2 modyfikowane powierzchniowo za pomocą 0,25 mol% złota (Au), platyny (Pt) lub palladu (Pd). Metale szlachetne zostały naniesione na powierzchnię NTs TiO_2 za pomocą metody fotodepozycji. Modyfikowane NTs TiO_2 zbadano pod kątem aktywności w procesach katalitycznego i fotokatalitycznego ozonowania mieszaniny parabenów. Spośród wszystkich metali, fotokatalizatory modyfikowane za pomocą Pd, wykazywały najwyższą aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji parabenów pod wpływem promieniowania UVA [41].

Kozak i in. [40] otrzymali nanorurki TiO_2 modyfikowane powierzchniowo za pomocą $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{PtO}_x$ i $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Au}^0$, uzyskane ze stopów trójskładnikowych poprzez elektrochemiczne anodowanie. Zbadano właściwości antybakteryjne otrzymanych fotokatalizatorów w obecności bakterii *E.coli*, *S.aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *K.oxytoca* i *Clostridium sp* oraz promieniowania z zakresu światła widzialnego. Najbardziej efektywny proces inaktywacji bakterii uzyskano przy użyciu NTs $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Au}^0$ [40].

2.2.2. Domieszkowanie za pomocą jonów metali

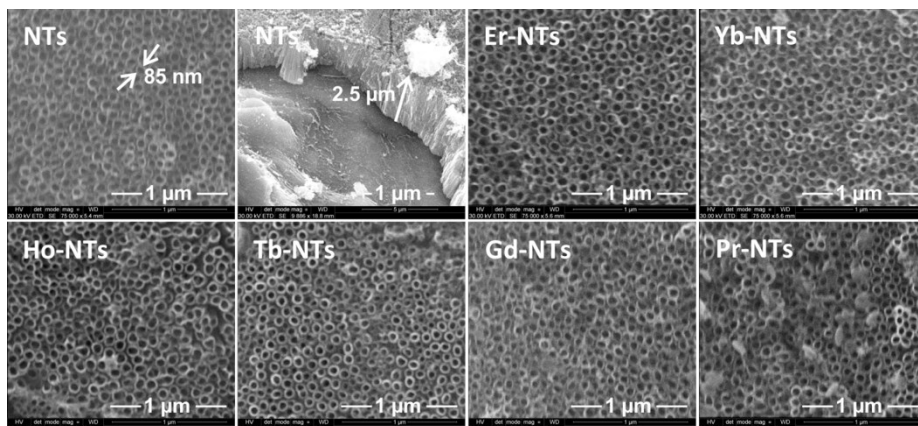
Druga metoda modyfikacji nanorurek TiO_2 metalami polega na domieszkowaniu TiO_2 za pomocą jonów metali przejściowych i jonów metali ziem rzadkich. Wprowadzenie jonów metalu do matrycy TiO_2 umożliwia wzbudzenie fotokatalizatora pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego poprzez wprowadzenie dodatkowego poziomu energetycznego w pasmie przewodnictwa (CB, *ang. conduction band*) TiO_2 [42].

Domieszkowane nanorurek TiO_2 można otrzymać za pomocą syntezy elektrochemicznej jedno- i dwuetapowej lub za pomocą metody chemicznego osadzania i pirolizy. Jako substrat może być wykorzystana folia tytanowa albo folia stopu tytanu z metalem. W celu poprawy fotokatalitycznej i fotoelektrochemicznej aktywności nanorurek TiO_2 , stosowano różne metale, np. Zr [43], Fe [44], Cr [45], Zn [46], Ho [47].

Liu i in. [43] otrzymali NTs TiO₂ domieszkowane cyrkonem (Zr). NTs Zr-TiO₂ otrzymano za pomocą dwuetapowej metody elektrochemicznej. W procesie syntezy wykorzystano elektrolit zawierający 0,1 M Zr(NO₃)₄. Aktywność fotokatalityczna NTs Zr-TiO₂ została zbadana w modelowej reakcji degradacji Rodaminy B, jako modelowego zanieczyszczenia. Wyniki wykazały, że efektywność fotokatalityczna NTs Zr-TiO₂ była znacznie wyższa niż dla czystych NTs TiO₂, pod wpływem promieniowania z zakresu światła UV [43].

Momeni i Ghayeb [46] zsyntezowali NTs ZnO-TiO₂. Domieszkowanie NTs TiO₂ za pomocą cynku (Zn) wykonano za pomocą metody chemicznego osadzania i pirolizy. Modyfikacja NTs TiO₂ za pomocą ZnO zwiększyła aktywność fotokatalityczną NTs TiO₂ w procesie fotogenerowania wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego [46].

Mazierski i in. [48] otrzymali serię NTs TiO₂ domieszkowanych erbem (Er), iterbem (Yb), holmem (Ho), terbem (Tb), gadolinem (Gd) i praeodymem (Pr). Nanorurki TiO₂ w stanie amorficznym, zostały przygotowane za pomocą jednostopniowego procesu anodowania. Domieszkowane, za pomocą metali ziem rzadkich (RE, *ang. rare earths metals*) NTs TiO₂, zostały przygotowane za pomocą katodowego procesu elektrochemicznego. Amorficzne NTs TiO₂ zostały użyte jako katoda, a siatka platynowa jako anoda. Jako elektrolit zastosowano 0,025 M roztwory wodne RE(NO₃)₃ (RE: Gd, Ho, Er, Yb, Tb i Pr). Elektrochemiczne domieszkowanie prowadzono przy napięciu 2 V przez 30 min. Po procesie, uzyskane próbki były płukane wodą dejonizowaną, suszone na powietrzu (przy 80°C przez 24 h) i kalcynowane w temperaturze 450°C (temp. ogrzewania 2°C/min) przez 1 h. Otrzymane fotokatalizatory wykazały aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji toluenu w fazie gazowej pod wpływem światła widzialnego (LEDs_{max} = 465 nm). W obecności najbardziej aktywnej próbki (Ho-NTs), fotodegradacja toluenu osiągnęła poziom 30% po 60 min naświetlania światłem widzialnym. Zaproponowano, że w trakcie procesu elektrochemicznego, otrzymano TiO₂ z nowymi stanami energetycznymi pochodzącymi od Ho³⁺, znajdującymi się poniżej CB TiO₂ [48]. Na Rysunku 3 przedstawiono zdjęcia SEM NTs RE-TiO₂ otrzymanych przez Mazierskiego i in. [48].



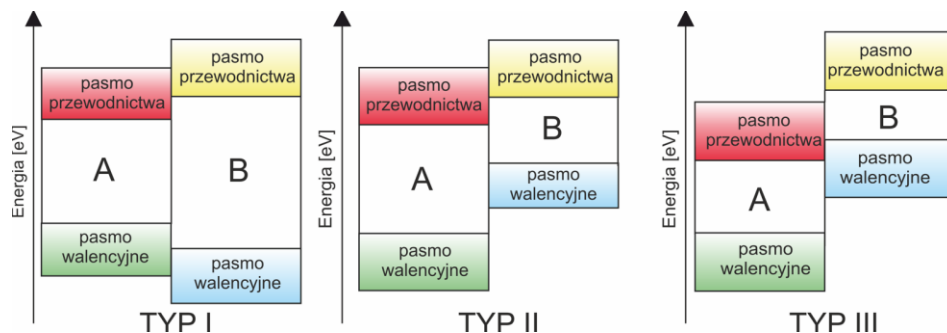
Rysunek 3. Zdjęcia SEM NTs RE-TiO₂. Przedrukowano za zgodą [48]

Figure 3. SEM images of NTs RE-TiO₂. Reprinted with permission from [48]

Parnicka i in. [47] otrzymali NTs RE-TiO₂ (RE = Ho, Er, Nd, Y, Ce, Tm) wykorzystując stop Ti₉₀RE₁₀ jako elektrodę roboczą, w procesie anodowego utleniania elektrochemicznego. Aktywność fotokatalityczna syntetyzowanych próbek została zbadana przy użyciu fenolu i toluenu jako związków modelowych do monitorowania kinetyki degradacji. RE-TiO₂ charakteryzowały się wyższą aktywnością fotokatalityczną pod wpływem zarówno światła z zakresu widzialnego, jak i UV, w procesie degradacji obu związków modelowych, w porównaniu do czystych NTs TiO₂ [47].

2.3. KOMPOZYTY

Inna metoda zwiększania aktywności fotokatalitycznej TiO₂ (zarówno pod wpływem promieniowania UV jak i rozszerzanie jego aktywności do zakresu promieniowania widzialnego opiera się na tworzeniu połączeń między TiO₂ i półprzewodnikami o wąskiej przerwie energetycznej. Tego rodzaju połączenia materiałów są określane najczęściej mianem układów kompozytowych. W zależności od budowy pasmowej półprzewodników (Rysunek 4) tworzących kompozyt wyróżnia się trzy typy tego typu materiałów [49].



Rysunek 4. Typy układów kompozytowych (A – półprzewodnik I, B – półprzewodnik II), na podstawie [49]
 Figure 4. Types of composites systems (A – semiconductor I, B – semiconductor II), based on [49]

W przypadku otrzymywania materiałów kompozytowych na bazie nanorurek TiO_2 ich synteza może przebiegać na dwa sposoby tzn. jednoetapowo lub dwuetapowo. Metoda jednoetapowa obejmuje zastosowanie stopów tytanu gdzie w procesie otrzymywania obok tworzenia TiO_2 przebiega również formowanie tlenku z drugiego składnika stopu. Do tego celu wykorzystano takie stopy jak: Ti-Mn, Ti-Mo, Ti-V, Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Ni, Ti-W, Ti-Cu, Ti-Co, Ti-Ag [50]. Nanorurki złożone z $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ i $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ otrzymane odpowiednio ze stopów Ti-Mo i Ti-W metodą utleniania anodowego wykazywały znaczne ulepszone właściwości fotokatalityczne [51][52]. Anodowanie stopu Ti-Cu w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego umożliwiło otrzymanie nanorurek TiO_2 modyfikowanych Cu_xO_y [53]. Kompozyt wykazywał wysoką aktywność w reakcji inaktywacji bakterii pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ($\lambda > 420 \text{ nm}$) wynoszącą 97% dla *E. coli* i 98% dla *Clostridium sp.* po 60 minutach naświetlania.

W metodzie dwuetapowej, początkowo, nanorurki TiO_2 są wytwarzane za pomocą jedno- lub dwuetapowej techniki utleniania anodowego. Kolejnym etapem jest naniesienie na powierzchnię nanorurek TiO_2 drugiego półprzewodnika odpowiednią techniką. Najczęściej taką ścieżką na powierzchnię nanorurek TiO_2 nanoszone są siarczki różnych metali, takich jak CdS, ZnS, Bi_2S_3 , PbS oraz SnS [54][55]. W celu osadzenia siarczków metali na nanorurki TiO_2 zastosowano różnorodne techniki, takie jak elektrodpozycję impulsową, osadzanie chemiczne, metodę powlekania obrotowego, adsorpcji kolejnych warstw jonów i reakcji (SILAR), a także metody solwotermalne. Wspomniana elektrodpozycja impulsowa została zastosowana do osadzenia na powierzchni nanorurek TiO_2 siarczku bizmutu z roztworu zawierającego: siarkę i $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w DMSO [56]. Na powierzchni nanorurek osadzono mezoporowate sfery Bi_2S_3 , które swoim kształtem przypominały grzyby. Otrzymane struktury charakteryzowały się regularnym rozmieszczeniem o wielkości 100-200 nm oraz grubością ścian wynoszącą 5 nm. Kompozyt $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$

wykazywał zdolność do absorbowania światła z zakresu widzialnego. Uzyskane heterozłącza cechowały się lepszymi właściwościami fotokatalitycznymi w stosunku do samych nanorurek TiO_2 , co przypisano mezoporowatej strukturze Bi_2S_3 oraz zredukowanej rekombinacji fotoindukowanych nośników ładunku. González-Moya i in. [57] opracowali sposób osadzania CdS na powierzchni nanorurek TiO_2 wykorzystując do tego metodę hydrotermalną. W pierwszej kolejności przygotowano prekursor CdS poprzez mieszanie $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ z CdCl_2 w MPA (pH = 9,5), a następnie odpowiednią ilość tego prekursora wprowadzono do nanorurek TiO_2 umieszczonych na dnie reaktora hydrotermalnego. Reakcje prowadzono w temp. 180°C przez 30, 60, 90, 120 oraz 150 min. Czas prowadzenia syntezy hydrotermalnej miał kluczowe znaczenie w jednorodności otrzymanych kropek kwantowych CdS oraz na aktywność fotokatalityczną kompozytu, którą badano w reakcji generowania wodoru pod wpływem promieniowania UV-Vis i Vis ($\lambda > 420 \text{ nm}$) [57].

Ostatnio również zaczęto stosować podejście dwuetapowe do osadzania innych półprzewodników takich jak Cu_2O [58][59], ZnO [60], WO_3 [61] oraz BiOI [62]. Konstantinova i in. [58] opracowali metodę osadzania Cu_xO na powierzchni nanorurek TiO_2 wykorzystując do tego proces SILAR i wygrzewanie w atmosferze powietrza lub argonu. Próbkki kompozytowe wykazywały znacznie wyższą stałą szybkości reakcji w reakcji rozkładu cząsteczek błękitu metylenowego pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego w porównaniu z nanorurkami TiO_2 . Stwierdzono, że w kompozytach wygrzewanych w atmosferze argonu tlenek miedzi występuje w dwóch fazach, CuO i Cu_2O , podczas gdy próbkach wygrzewanych w atmosferze powietrza obecny był tylko CuO [58]. Metoda impregnacji i hydroksylacji została opracowana do pokrycia ścian nanorurek TiO_2 przez BiOI [62]. Aktywność fotoelektrokatalityczna (PEC) otrzymanych kompozytów BiOI/TiO_2 została zbadana w reakcji degradacji roztworów wodnych oranżu metylenowego (MO) pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Kompozyty BiOI/TiO_2 charakteryzowały się znacznie większą aktywnością w porównaniu do pojedynczych BiOI i TiO_2 , co zostało przypisane do kilku czynników, w tym silnej absorpcji światła z zakresu widzialnego, tworzenie złącza p-n oraz wpływ zewnętrznego pola elektrostatycznego [62].

UWAGI KOŃCOWE

Przeprowadzono wiele badań nad rozwojem i zastosowaniami nanorurek TiO_2 otrzymywanych na drodze utleniania anodowego. Praca ta skupia się na syntezie oraz zastosowaniu modyfikowanych nanorurek TiO_2 , koncentrując się na ich właściwościach fotokatalitycznych. Opisane są różne metody modyfikacji mające na celu poprawę aktywności fotokatalitycznej nanorurek TiO_2 , szczególnie w zakresie wykorzystania światła widzialnego. Szczegółowo przedstawiono takie modyfikacje jak domieszkowanie

niemetalami, modyfikacje metalami oraz tworzenie kompozytów, które mają na celu poprawę aktywności w zakresie światła widzialnego oraz zwiększenie selektywności i wydajności procesów fotokatalitycznych. Pomimo wielu badań, konieczne jest dalsze poszukiwanie nowych metod modyfikacji w celu poprawy wydajności transferu nośników ładunku i ograniczenia rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunku. W obliczu poważnych problemów środowiskowych i odchodzenia od już ograniczonych zasobów paliw kopalnych, fotokataliza heterogeniczna w obecności takich materiałów jak nanorurki TiO₂, stosowana m.in. do rozkładu zanieczyszczeń, konwersji CO₂ do użytecznych węglowodorów i wytwarzania wodoru, przedstawia się jako obiecujące rozwiązanie przyszłości. Ta technologia zapowiada nowe możliwości w dziedzinie ochrony środowiska i zrównoważonej energetyki.

PODZIĘKOWANIE

Autor Magda Kozak dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu PRELUDIUM finansowanego przez Narodowego Centrum Nauki (numer umowy: UMO-2018/29/N/ST5/02266).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 3581.
- [2] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 9919.
- [3] S. Kwon, M. Fan, A.T. Cooper, H. Yang, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2008, **38**, 197.
- [4] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2011, **50**, 2904.
- [5] S.G. Kumar, L.G. Devi, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 13211.
- [6] Z. Li, S. Wang, J. Wu, W. Zhou, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2022, **156**, 111980.
- [7] K. Alkanad, A. Hezam, N. Al-Zaqri, M.A. Bajiri, G. Alnaggar, Q.A. Drmash, H.A. Almukhlifi, L. Neratur Krishnappagowda, *ACS Omega*, 2022, **7**, 38686.
- [8] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, *Appl. Catal. A Gen.*, 2014, **481**, 127.
- [9] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 9385.
- [10] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 2013, **74**, 377.
- [11] M.M. Byranvand, A.N. Kharat, M.H. Bazargan, *Nano-Micro Lett.*, 2012, **4**, 253.
- [12] K. Indira, U.K. Mudali, T. Nishimura, N. Rajendran, *J. Bio-Tribo-Corrosion*, 2015, **1**, 28.
- [13] A. Gołębiewska, M.P. Kobylański, A. Zaleska-Medynska, A.B.T.-M.O.-B.P. Zaleska-Medynska (Ed.), *Met. Oxides*, Elsevier, 2018, 3–50.
- [14] D. Kim, S. Fujimoto, P. Schmuki, H. Tsuchiya, *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**, 910.
- [15] T. Elysabeth, Slamet, A. Sri Redjeki, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, **509**, 12144.
- [16] J. Geng, D. Yang, J. Zhu, D. Chen, Z. Jiang, *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**, 146.
- [17] Y.-K. Lai, J.-Y. Huang, H.-F. Zhang, V.-P. Subramaniam, Y.-X. Tang, D.-G. Gong, L. Sundar, L. Sun, Z. Chen, C.-J. Lin, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **184**, 855.
- [18] S. Sayegh, M. Abid, F. Tanos, M. Cretin, G. Lesage, F. Zaviscka, E. Petit, B. Navarra, I. Iatsunskiy, E. Coy, R. Viter, V. Fedorenko, A. Ramanavicius, A. Razzouk, J. Stephan, M. Bechelany, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, **655**, 130213.
- [19] M. Szkoda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, *J. Ryl, Electrochem. Commun.*, 2015, **60**, 212.
- [20] M. Sun, Y. Jiang, M. Tian, H. Yan, R. Liu, L. Yang, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 11443.
- [21] G.G. Bessegato, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni, *Catal. Today*, 2015, **240**, 100.
- [22] J. Li, N. Lu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 3804.
- [23] K. Siuzdak, M. Szkoda, A. Lisowska-Oleksiak, K. Grochowska, J. Karczewski, *J. Ryl, Appl. Surf.*

- Sci., 2015, **357**, 942.
- [24] Y. Su, S. Han, X. Zhang, X. Chen, L. Lei, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **110**, 239.
- [25] N. Lu, X. Quan, J. Li, S. Chen, H. Yu, G. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11836.
- [26] L. Ji, X. Zhou, P. Schmuki, *Chem. – An Asian J.*, 2019, **14**, 2724.
- [27] S.W. Shin, J.Y. Lee, K.-S. Ahn, S.H. Kang, J.H. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 13375.
- [28] J. Ni, S. Fu, C. Wu, J. Maier, Y. Yu, L. Li, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 2259.
- [29] M.M. Momeni, M. Akbarnia, M. Atapour, M. Khalaghi, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, **26**, 281.
- [30] K. Siuzdak, M. Szkoda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 50379.
- [31] X. Yang, N.-F. Chen, X.-L. Huang, S. Lin, Q.-Q. Chen, W.-M. Wang, J.-S. Chen, *J. Orthop. Surg. Res.*, 2023, **18**, 854.
- [32] Y. Su, Y. Xiao, X. Fu, Y. Deng, F. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**, 2169.
- [33] S. Song, J. Tu, Z. He, F. Hong, W. Liu, J. Chen, *Appl. Catal. A Gen.*, 2010, **378**, 169.
- [34] D. Jiang, T.A. Otitoju, Y. Ouyang, N.F. Shoparwe, S. Wang, A. Zhang, S. Li, *Catalysts*, 2021, **11**.
- [35] M. Nischk, P. Mazierski, Z. Wei, K. Siuzdak, N.A. Kouame, E. Kowalska, H. Remita, A. Zaleska-Medynska, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **387**, 89.
- [36] L. Sun, J. Li, C. Wang, S. Li, Y. Lai, H. Chen, C. Lin, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **171**, 1045.
- [37] M.G. Hosseini, M.M. Momeni, *Appl. Catal. A Gen.*, 2012, **427–428**, 35.
- [38] Q. Wang, J. Qiao, X. Xu, S. Gao, *Mater. Lett.*, 2014, **131**, 135.
- [39] A. Roguska, A. Kudelski, M. Pisarek, M. Opara, M. Janik-Czachor, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 8182.
- [40] M. Kozak, P. Mazierski, M. Baluk, J. Żebrowska, W. Lisowski, G. Trykowski, P. Skowron, A. Zaleska-Medynska, *Appl. Surf. Sci.*, 2023, **613**, 156009.
- [41] J. Lincho, E. Domingues, P. Mazierski, M. Miodyńska, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, R.C. Martins, J. Gomes, *Sep. Purif. Technol.*, 2023, **326**, 124747.
- [42] A. Matsuda, S. Sreekantan, W. Krengvirat, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2013, **1**, 203.
- [43] H. Liu, G. Liu, Q. Zhou, *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**, 3238.
- [44] Q. Wu, J. Ouyang, K. Xie, L. Sun, M. Wang, C. Lin, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **199–200**, 410.
- [45] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, *J. Alloys Compd.*, 2015, **637**, 393.
- [46] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, *J. Appl. Electrochem.*, 2015, **45**, 557.
- [47] P. Parnicka, P. Mazierski, W. Lisowski, T. Klimczuk, J. Nadolna, A. Zaleska-Medynska, *Results Phys.*, 2019, **12**, 412.
- [48] P. Mazierski, W. Lisowski, T. Grzyb, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, A. Mikołajczyk, J. Flisikowski, A. Hirsch, A. Kołakowska, T. Puzyn, A. Zaleska-Medynska, J. Nadolna, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **205**, 376.
- [49] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.-X. Guo, J. Tang, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 731.
- [50] M.P. Kobylański, P. Mazierski, A. Malankowska, M. Kozak, M. Diak, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Nowaczyk, A. Zaleska-Medynska, *Surfaces and Interfaces*, 2018, **12**, 179.
- [51] P. Agarwal, I. Paramasivam, N.K. Shrestha, P. Schmuki, *Chem. – An Asian J.*, 2010, **5**, 66.
- [52] I. Paramasivam, Y.-C. Nah, L. Sun, N.K. Shrestha, P. Schmuki, *Chem. – A Eur. J.*, 2010, **16**, 8993.
- [53] M. Kozak, P. Mazierski, J. Żebrowska, M. Kobylański, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Trykowski, G. Nowaczyk, A. Zaleska-Medynska, *Catalysts*, 2018, **8**.
- [54] V. Etacheri, C. Di Valentín, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2015, **25**, 1.
- [55] K. Zhang, L. Guo, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 1672.
- [56] L. Yang, W. Sun, S. Luo, Y. Luo, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, **156–157**, 25.
- [57] J.R. González-Moya, Y. Garcia-Basabe, M.L.M. Rocco, M.B. Pereira, J.L. Princival, L.C. Almeida, C.M. Araújo, D.G.F. David, A.F. da Silva, G. Machado, *Nanotechnology*, 2016, **27**, 285401.
- [58] E. Konstantinova, T. Savchuk, O. Pinchuk, E. Kytina, E. Ivanova, L. Volkova, V. Zaitsev, A. Pavlikov, E. Elizarova, *Molecules*, 2022, **27**.
- [59] Y. Hou, X. Li, X. Zou, X. Quan, G. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 858.
- [60] K. Shen, K. Wu, D. Wang, *Mater. Res. Bull.*, 2014, **51**, 141.
- [61] İ.Ç. Davaslıoğlu, K. Volkan Özdokur, S. Koçak, Ç. Çırak, B. Çağlar, B.B. Çırak, F. Nil Ertas, *J. Mol. Struct.*, 2021, **1241**, 130673.
- [62] G. Dai, J. Yu, G. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 7339.