

Michał Ludwiczak

Właściwości i aktywność modyfikowanych  
perowskitów tytanowych w  
fotokatalitycznym rozkładzie wody



Praca przedstawiona  
Radzie Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza  
w Poznaniu  
w celu uzyskania stopnia naukowego  
doktora nauk chemicznych

Promotor:  
**Prof. dr hab. Marek Łaniecki**

Zakład Kinetyki i Katalizy  
Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Poznań 2012



**Praca doktorska była współfinansowana w ramach:**

Projektu badawczego promotorskiego nr N N204 172940

Finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego



*Profesorowi Markowi Łanieckiemu*

*Za wszelką udzieloną pomoc  
i dużo cierpliwości*

***Bardzo dziękuję***



*Iwonie*

*Za okazane zrozumienie  
i wsparcie w trudnych chwilach*

***Bardzo dziękuję***



*Koleżankom i kolegom, pracownikom  
Zakładu Kinetyki i Katalizy*

*Za wspólne dyskusje  
i miłą atmosferę pracy*

***Bardzo dziękuję***



# Spis treści

<b>I</b>	<b>Część literaturowa</b>	<b>15</b>
<b>1</b>	<b>Rola energii w rozwoju cywilizacyjnym</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Wodór</b>	<b>21</b>
2.1	Właściwości wodoru . . . . .	22
2.2	Wodór jako nośnik energii . . . . .	24
2.3	Przemysłowe wykorzystanie wodoru . . . . .	25
2.4	Produkcja wodoru . . . . .	25
2.4.1	Metody przemysłowe . . . . .	26
2.4.2	Metody wykorzystujące odnawialne źródła energii . . . . .	28
2.4.2.1	Elektroliza wody . . . . .	28
2.4.2.2	Biologiczne metody produkcji wodoru . . . . .	31
2.4.2.3	Fotokatalityczny i fotoelektrochemiczny rozkład wody . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Fotokataliza</b>	<b>34</b>
3.1	Definicja i mechanizm reakcji fotokatalitycznej . . . . .	35
3.1.1	Reakcje fotogenerowanej katalizy . . . . .	35
3.1.1.1	Mechanizm Langmuira–Hinshelwooda . . . . .	36
3.1.1.2	Mechanizm Eley–Rideala . . . . .	36
3.1.2	Reakcje katalizowanej fotolizy . . . . .	37
3.2	Fotokatalityczne generowanie wodoru . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Układy fotokatalityczne aktywne w procesie produkcji wodoru</b>	<b>43</b>
4.1	Zapobieganie rekombinacji . . . . .	44
4.2	Zapobieganie reakcjom wstecznym . . . . .	45
4.3	Modyfikowanie powierzchni fotokatalizatorów . . . . .	46
4.4	Domieszkowanie fotokatalizatorów . . . . .	47
4.4.1	Domieszkowanie kationami . . . . .	48

4.4.2	Domieszkowanie anionami . . . . .	52
4.5	Zastosowanie barwników . . . . .	53
4.6	Półprzewodniki kompozytowe . . . . .	56
4.7	Schemat Z . . . . .	59
4.7.1	Związki tantalu w dwuetapowych układach fotokatalitycznych . . . . .	67
4.7.2	Dwuetapowy rozkład wody bez udziału przekaźnika elektronów . . . . .	68
4.7.3	Konstrukcja dwuetapowego układu fotokatalitycznego . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Perowskity</b>	<b>73</b>
5.1	Struktura typu perowskitu . . . . .	73
5.2	Zastosowanie materiałów o strukturze $ABO_3$ . . . . .	75
5.3	Metody syntezy perowskitów . . . . .	77
<b>II</b>	<b>Cel pracy</b>	<b>81</b>
<b>III</b>	<b>Część eksperymentalna</b>	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>Preparatyka fotokatalizatorów</b>	<b>87</b>
6.1	Synteza perowskitów metodą zol-żel . . . . .	87
6.1.1	Synteza tytanianu wapnia . . . . .	88
6.1.2	Synteza tytanianu strontu . . . . .	88
6.1.3	Synteza tytanianu baru . . . . .	88
6.2	Zmodyfikowana metoda zol-żel . . . . .	88
6.3	Synteza tlenku wolframu . . . . .	90
6.4	Synteza wanadanu bizmutu . . . . .	90
6.5	Modyfikacja powierzchni fotokatalizatorów platyną . . . . .	91
<b>7</b>	<b>Metody charakterystyki fotokatalizatorów</b>	<b>92</b>
7.1	Badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego . . . . .	92
7.2	Analiza termogravimetryczna . . . . .	92
7.3	Analiza sorptometryczna . . . . .	92
7.4	Analiza spektrofotometryczna DR UV-VIS . . . . .	93
7.5	Analiza mikroskopowa . . . . .	93
7.6	Pomiar wydajności fotokatalitycznej . . . . .	93

<b>8</b>	<b>Wyniki</b>	<b>96</b>
8.1	Perowskity przygotowane metodą zol-żel . . . . .	96
8.1.1	Analiza termogravimetryczna . . . . .	96
8.1.1.1	Tytanian wapnia . . . . .	96
8.1.1.2	Tytanian strontu . . . . .	98
8.1.1.3	Tytanian strontu . . . . .	100
8.1.2	Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego . . . . .	102
8.1.2.1	Tytanian wapnia . . . . .	103
8.1.2.2	Tytanian strontu . . . . .	104
8.1.2.3	Tytanian baru . . . . .	104
8.1.3	Analiza sorptometryczna . . . . .	107
8.1.3.1	Tytanian wapnia . . . . .	107
8.1.3.2	Tytanian strontu . . . . .	108
8.1.3.3	Tytanian baru . . . . .	110
8.1.3.4	Podsumowanie . . . . .	112
8.1.4	Mikroskopia elektronowa . . . . .	114
8.1.4.1	Tytanian wapnia . . . . .	114
8.1.4.2	Tytanian strontu . . . . .	116
8.1.4.3	Tytanian baru . . . . .	117
8.1.5	Analiza DR UV-VIS . . . . .	120
8.1.6	Pomiar aktywności fotokatalitycznej . . . . .	123
8.2	Zmodyfikowana metoda zol-żel z wykorzystaniem surfaktantów . . . . .	125
8.2.1	Analiza termogravimetryczna . . . . .	125
8.2.1.1	Tytanian wapnia . . . . .	126
8.2.1.2	Tytanian strontu . . . . .	128
8.2.1.3	Tytanian baru . . . . .	130
8.2.2	Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego . . . . .	132
8.2.2.1	Tytanian wapnia . . . . .	132
8.2.2.2	Tytanian strontu . . . . .	134
8.2.2.3	Tytanian baru . . . . .	137
8.2.3	Analiza sorptometryczna . . . . .	140
8.2.3.1	Tytanian wapnia . . . . .	140
8.2.3.2	Tytanian strontu . . . . .	142

8.2.3.3	Tytanian baru . . . . .	144
8.2.4	Mikroskopia elektronowa . . . . .	148
8.2.5	Analiza DR UV-VIS . . . . .	151
8.2.6	Pomiar aktywności fotokatalitycznej . . . . .	153
8.3	Porównanie niemodyfikowanej i modyfikowanej metody zol-żel . . . . .	155
8.4	Fotokatalizatory generujące tlen . . . . .	157
8.4.1	Tlenek wolframu . . . . .	157
8.4.2	Wanadan bizmutu . . . . .	160
<b>IV</b>	<b>Wnioski</b>	<b>165</b>
	<b>Streszczenie w języku angielskim</b>	<b>189</b>
	<b>Streszczenie w języku polskim</b>	<b>191</b>
	<b>Wykaz dorobku naukowego</b>	<b>193</b>

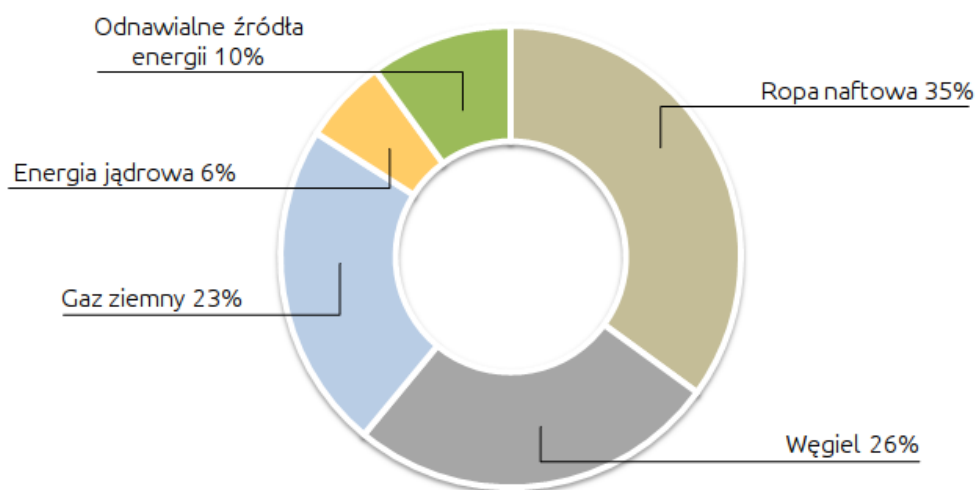
# Część I

## Część literaturowa



# 1 Rola energii w rozwoju cywilizacyjnym

Cywilizacja jaką udało się nam stworzyć opiera się w dużej mierze na użytkowaniu ogromnych ilości energii pierwotnej. Energia ta zużywana jest między innymi do napędzania przydatnych w życiu codziennym urządzeń. Lodówki, telefony komórkowe, żarówki, samochody, samoloty - wszystkie te nieodzowne w dzisiejszych czasach „cuda techniki“ wymagają nieprzerwanych dostaw energii. Wytworzenie tych urządzeń również wymaga użycia energii. Nawet samo dostarczenie energii niezbędnej do ich działania wymaga nakładu energetycznego, związanego z przygotowaniem odpowiedniego paliwa. Krótko rzecz ujmując, poprawa jakości życia człowieka nieodłącznie wiąże się z wykorzystaniem zasobów energetycznych naszej planety. Tendencja do wzrostu światowego zapotrzebowania na energię jest stała i okazała się być silniejsza nawet od ogólnoświatowego kryzysu z 2009 roku, bowiem światowe zużycie energii pierwotnej wzrosło w 2010 roku aż o 5% [1]. Pokazuje to jak wielkie jest zapotrzebowanie na energię pierwotną w rozwiniętych i rozwijających się krajach. Jednocześnie warto zauważyć, że pomimo tak dynamicznego wzrostu zużycia energetycznego w skali globalnej, ok. 20% ludzi nadal nie ma dostępu do energii elektrycznej. Istnieje więc ok 1,3 miliarda potencjalnych nowych nabywców energii, którzy w przyszłości również będą musieli uzyskać do niej dostęp.



Rys. 1.1: Światowe zużycie energii pierwotnej w 2010 roku [2]

Z drugiej strony rynek energetyczny staje się coraz bardziej niestabilny. Jak wynika

z analizy Międzynarodowej Agencji Energetycznej ok. 81 % światowego zapotrzebowania na energię w 2008 roku pokryte zostało przy pomocy paliw kopalnych, tj. węgla, ropy naftowej i gazu ziemnego. Udział poszczególnych źródeł energii w zaspokajaniu światowych potrzeb energetycznych przedstawiono na rys. 1.1. Oparcie w całości sektora energetycznego na paliwach kopalnych pociąga za sobą poważne konsekwencje.

Już w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia na łamach opinii publicznej pojawiły się pierwsze głosy mówiące o perspektywie wyczerpania zasobów paliw kopalnych. Przybrały one formę raportu *Granice Wzrostu* z 1972 r. autorstwa Klubu Rzymskiego. Jakkolwiek przewidywania raportu, mówiące o groźbie wyczerpania się istotnych zasobów naturalnych już w latach dziewięćdziesiątych okazały się nietrafione, to jednak podkreśliły jednak istnienie ważnego problemu. Zgodnie ze stanem dzisiejszej wiedzy sytuacja nie jest, aż tak dramatyczna jak przewidywał raport. Postęp technologiczny pozwala znajdować nowe, oraz wykorzystywać uważane niegdyś za niedostępne pokłady paliw kopalnych. Biorąc pod uwagę obecną sytuację na rynku energetycznym należy rozważyć również możliwość wcześniejszego ograniczenia dostępu do paliw kopalnych. Rosnące trudności w wydobyciu spowodowane niestabilną sytuacją geopolityczną, konieczność sięgania po coraz trudniejsze w eksploatacji źródła, wyczerpywanie się wysokich jakościowo źródeł mogą doprowadzić do wystąpienia efektu pozornego wyczerpania paliw kopalnych. Dziś jednak uważa się, że ograniczone zasoby ropy naftowej, węgla i gazu ziemnego stanowią drugorzędny problem.

Znacznie większe konsekwencje dla ludzkości może mieć towarzysząca eksploatacji paliw kopalnych emisja dwutlenku węgla do atmosfery. Wzrost stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze przyczynia się do przyspieszenia wzrostu średniej temperatury na Ziemi. Wśród wielu groźnych konsekwencji warto wymienić podniesienie poziomu oceanów poprzez topnienie czap lodowych na biegunach, które może doprowadzić do niekorzystnych i długotrwałych zmian klimatycznych. Zmiana rozkładu opadów atmosferycznych, powiększanie obszarów pustynnych w okolicach równika, częstsze występowanie ekstremalnych warunków pogodowych takich jak susze czy huragany to tylko niektóre z konsekwencji podnoszenia temperatury naszej planety. Niektóre skutki spalania paliw kopalnych, takie jak kwaśne deszcze czy zmniejszenie warstwy ozonowej są znane już od dawna [3]. Obecnie uważa się, że to właśnie zagrożenie związane z wprowadzaniem do atmosfery antropogenicznego CO<sub>2</sub> zmusi ludzkość do odejścia od paliw kopalnych [4]. Brak zmian w naszym podejściu do paliw kopalnych może doprowadzić do katastrofy ekologicznej jeszcze zanim pojawi

się ryzyko wyczerpania zasobów paliw kopalnych.

Wykorzystanie paliw kopalnych jako głównego źródła energii, pośrednio przyczynia się do nierówności i podziałów między ludźmi. Ponad połowa energii pierwotnej zużywanej przez ludzkość jest konsumowana przez 12 % światowej populacji, skupionej w najbogatych krajach. Z drugiej strony 25 % ludzi, żyjących głównie w biednych krajach, zużywa jedynie 3 % energii wytwarzanej w skali globalnej [5].

Wiele krajów zdaje sobie sprawę z powagi sytuacji, czego potwierdzeniem jest podpisanie w 1997 roku, również przez Polskę, protokołu z Kyoto. Na mocy jego postanowień kraje, które ratyfikowały protokół, zobowiązały się ograniczyć emisję dwutlenku węgla oraz szeregu innych szkodliwych gazów, jak tlenek azotu czy metan do atmosfery. Dobrą metodą redukcji wydzielania CO<sub>2</sub> do atmosfery jest odejście od paliw kopalnych na rzecz odnawialnych źródeł energii.

Energia odnawialna to energia pochodząca ze źródeł, które ze swej natury są niewyczerpalne. Można do nich zaliczyć energię wiatru, fal morskich, energię pływów, energię promieniowania słonecznego, energię pochodzącą z biomasy oraz energię geotermalną. Za użyciem energii odnawialnej przemawia wiele czynników. Do najważniejszych należy przyjazność środowisku. Odnawialne źródła energii nie produkują nieproporcjonalnie przez ekosystemy dwutlenku węgla, przez co ich użycie nie przyczynia się do wzrostu antropogenicznego efektu cieplarnianego. Dzięki użyciu odnawialnych źródeł energii kraj może zmniejszyć uzależnienie od coraz bardziej niestabilnych dostaw zagranicznego węgla, gazu ziemnego czy ropy naftowej. Mniejsze uzależnienie od paliw kopalnych może pomóc w stabilizacji cen w sektorze energetycznym, a przez to przyczynić się do zwiększenia wzrostu gospodarczego każdego kraju. Zalety te, i wiele innych zostały zauważone przez wiele krajów i organizacji międzynarodowych. Światowe inwestycje w energię odnawialną w 2010 roku wyniosły 211 miliardów dolarów, co stanowi 32 %-owy wzrost w porównaniu z 2009 rokiem [6]. Głównymi popularyzatorami odnawialnych źródeł energii są kraje Europejskie. Dzięki zwiększeniu nakładów, w 2009 roku 60 % nowych inwestycji energetycznych stanowiły źródła odnawialne. Przekłada się to na prawie 20 % rocznej produkcji energii elektrycznej.

W większości przypadków, wadą rozwiązań energetycznych opartych o odnawialne źródła energii jest ich okresowość i często nieadekwatność do potrzeb energetycznych regionu. Dotyczy to w szczególności energii wiatru i energii promieniowania słonecznego. Istnieje więc wyraźna potrzeba opracowania wydajnej metody przechowywania energii ge-

nerowanej ze źródeł odnawialnych. Nadmiar energii produkowanej w okresie niewielkiego zapotrzebowania musi być magazynowany, tak aby można go było użyć w innej lokalizacji lub w okresie zwiększonego zapotrzebowania na energię. Potrzebny jest więc prosty do wytworzenia, łatwy w eksploatacji i transporcie nośnik energii. Obecnie większość naukowców podziela opinię, że najlepiej do tego zadania nadaje się wodór - najprostszy z pierwiastków.

## 2 Wodór

Pomysł, aby użyć wodoru jako źródła energii nie jest nowy. Pierwsza zbeletryzowana wzmianka na temat potencjalnego wykorzystania wodoru, pochodzi już z 1874 roku. Juliusz Verne w znakomitej powieści „Tajemnicza wyspa” napisał: *”Sądzę, że nadejdzie dzień, kiedy woda będzie używana jako paliwo, wodór zaś i tlen, z których się składa, użyte oddzielnie lub łącznie, będą stanowić niewyczerpane źródło ciepła i światła, i to znacznie silniejsze niż węgiel. [...] Nie mamy się zatem czego obawiać. Dopóki Ziemia będzie zamieszкана, z pewnością zaspokoi potrzeby ludzkości i nigdy nie zabraknie jej ani światła, ani ciepła, ani produktów roślinnych, mineralnych czy zwierzęcych. Dlatego też wierzę, że gdy pokłady węgla ulegną wyczerpaniu, ludzie będą palić i ogrzewać wodą. Woda jest węglem przyszłości”*<sup>1</sup>. Wizja nakreślona przez Verne’a mówi o wodorze jako paliwie. Niestety na Ziemi wodór nie występuje w stanie wolnym, a do jego produkcji z wody musimy użyć energii. Tak więc wodoru nie można nazwać nowym, alternatywnym paliwem. Właściwsze było by nazwanie wodoru nośnikiem energii [7]. Energia, która ma zostać zmagazynowana w formie wodoru musi uprzednio zostać pozyskana z pierwotnego źródła. Obecnie, tym źródłem są głównie paliwa kopalne, co powoduje, że produkcja wodoru pośrednio przyczynia się do zwiększonej emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery. Zastosowanie wodoru jako paliwa przyszłości jest uzasadnione jedynie wówczas, gdy energia potrzebna do jego wytworzenia pozyskiwana będzie ze źródeł odnawialnych.

Prawdziwy rozkwit zainteresowania wodorem zaczął się w latach 70-tych ubiegłego stulecia, gdy uświadomiono sobie zagrożenie jakie niesie możliwość wyczerpania zasobów paliw kopalnych i przyspieszenie efektu cieplarnianego [8]. Obecnie idea wodoru jako nośnika energii pozyskiwanej ze źródeł odnawialnych zyskuje coraz większe poparcie [9,10]. Wodór stanowi idealne rozwiązanie magazynowania „czystej“ energii. Przy założeniu, że jego otrzymywanie będzie prowadzone bez użycia paliw kopalnych, a jedynym „popiołem” ze spalania czy to chemicznego czy elektrochemicznego jest woda, można mówić o znalezieniu świętego Graala. Wielu czołowych przedstawicieli rynku motoryzacyjnego i transportowego na świecie inwestuje duże środki finansowe w badania wykorzystujące wodór jako nośnik energii zarówno w transporcie lądowym (samochody, transport ko-

---

<sup>1</sup>Zgodnie z przekładem Janiny Karczmarewicz, wydanie z roku 1955



Rys. 2.1: Samochód GM/Opel Hydrogen4, zaprezentowany na konferencji WHEC w 2010 roku

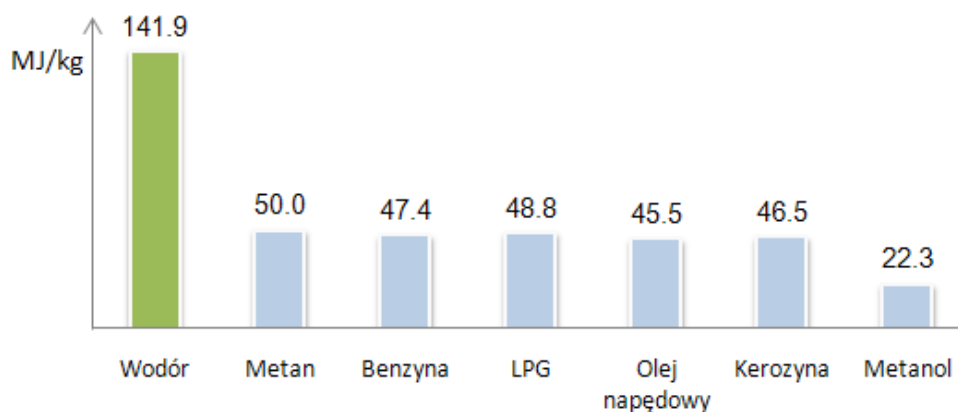
lejoy), wodnym (łódzie podwodne napędzane ogniwami paliwowymi, łódzie rybackie z silnikiem Diesla napędzany wodorem), oraz powietrznym. Na rys. 2.1 przedstawiono samochód *GM/Opel Hydrogen4*, który został zaprezentowany na konferencji *World Hydrogen Energy Conference* w Essen w 2010 roku. Auto napędzane jest wodorem zamienianym w ogniwach paliwowych na energię elektryczną. Paliwo przechowywane jest w specjalnych zbiornikach pod ciśnieniem ok. 700 atmosfer i pozwala na przejechanie do 500 km bez tankowania.

Rozważając wybór nośnika energii alternatywnego dla paliw kopalnych należy rozważyć zarówno czynniki techniczne jak i ekonomiczne. Nowe paliwo powinno być przyjazne środowisku, powinno nadawać się do łatwego składowania i transportu i nie powinno być skomplikowane do wytworzenia. Właściwości fizyczne i chemiczne wodoru powodują, że dobrze nadaje się do zastosowania zarówno jako nośnik energii jak i paliwo.

## 2.1 Właściwości wodoru

Wodór jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem w przyrodzie. Stanowi 75% masy Wszechświata, jeśli nie liczyć proponowanej przez fizyków ciemnej materii. Na Ziemi wodór zajmuje trzecie miejsce pod względem rozpowszechnienia. Nie występuje jednak w stanie wolnym. Stężenie wodoru w Ziemskiej atmosferze nie przekracza 1 ppm (objętościowo). Przyczyną tak niskiej koncentracji wodoru, jest jego niewielka masa, która umożliwia cząsteczkom  $H_2$  ucieczkę w przestrzeń kosmiczną. Z uwagi na wysoką reaktyw-

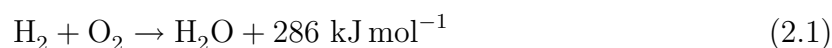
ność chemiczną, większość wodoru na Ziemi znajduje się w postaci związanej z innymi pierwiastkami. Głównie z tlenem w postaci wody i z węglem w postaci węglowodorów. Stanowi również składnik wielu kwasów i zasad. Z małą masą cząsteczek wodoru związane są niewielkie ich rozmiary. Cząsteczki wodoru mają tak małą średnicę, że mogą dyfundować przez metale.



Rys. 2.2: Ilość energii otrzymywanej ze spalania paliw ciekłych i gazowych, w przeliczeniu na jednostkę masy [3]

Cząsteczkowy wodór jest bezbarwnym gazem, nietoksycznym, bez zapachu i smaku. W stan ciekły przechodzi w temperaturze 20 K, a w stan stały w temperaturze 14 K. W temperaturze pokojowej jeden kilogram wodoru zajmuje objętość 11,2 m<sup>3</sup>. Ciepło spalania wodoru w przeliczeniu na jednostkę masy jest bardzo duże, wynosi 141,9 MJ/kg. Dla porównania ciepło spalania benzyny jest równe 47,4 MJ/kg. Tabela 2.2 przedstawia porównanie ilości energii, jaką można uzyskać spalając różne paliwa ciekłe i gazowe. Z drugiej strony wodór nie wypada tak dobrze gdy gęstość energetyczna zostanie przeliczona na jednostkę objętości. Najnowsze materiały umożliwiają przechowywanie wodoru pod ciśnieniem 700 atm, co daje wartość 5,6 MJ energii przechowywanej w jednym litrze wodoru. Dla porównania gęstość energetyczna benzyny wynosi 34 MJ w przeliczeniu na 1 litr.

Spalanie wodoru w tlenie przebiega zgodnie z równaniem:



Produktem spalania wodoru jest jedynie ciepło i woda, co czyni go ekologicznie „czystym” paliwem.

## 2.2 Wodór jako nośnik energii

Wśród rozważanych nośników energii pierwotnej pozyskiwanej ze źródeł odnawialnych najczęściej wymienia się wodór. Właściwości tego pierwiastka czynią go bowiem rozwiązaniem pod wieloma względami korzystniejszym od innych propozycji (np. biopaliw, amoniaku, etc.). Do najważniejszych zalet wodoru można zaliczyć:

- Stabilność, niekorozyjność.
- Wysoka wartość HHV<sup>2</sup> w przeliczeniu na jednostkę masy. Wodór jest trzy razy lżejszy niż benzyna w przeliczeniu na ilość masy zawierającą tyle samo energii.
- Wykorzystanie wodoru nie wiąże się z generowaniem zanieczyszczeń.
- Wodór można produkować na wiele sposobów z wielu różnych materiałów wyjściowych.
- Można go produkować wykorzystując energię odnawialną – możliwość uniezależnienia od paliw kopalnych.
- Możliwość zastosowania w różnych obszarach gospodarki: transport, energia elektryczna, przemysł, etc.
- Użyty jako paliwo, może napędzać zarówno silniki spalinowe jak i elektryczne poprzez wykorzystanie ogniw paliwowych.

Jeżeli do napędzania silników zostaną wykorzystane ogniwa paliwowe, pojawiają się dodatkowe zalety:

- Ogniwa paliwowe pozwalają na uzyskanie wysokiej sprawności wytwarzania energii elektrycznej (ok. 70%), w przeciwieństwie do silników cieplnych, których sprawność jest ograniczona cyklem Carnota (i wynosi ok 35%). Energia elektryczna jest generowana w wyniku reakcji utleniania paliwa na anodzie, a więc wydajność jest uzależniona jedynie od użytych materiałów i paliwa.
- Ogniwa paliwowe pracują w niższej temperaturze niż silniki spalinowe. Zakres pracy ogniw może wahać się między 80 a 1273 K. Dla porównania temperatura w silniku spalinowym może niekiedy sięgać nawet 2573 K.

---

<sup>2</sup>Higher Heating Value

- Ogniwo paliwowe nie posiada ruchomych części, dlatego proces wytwarzania prądu elektrycznego w ogniwach paliwowych jest całkowicie bezgłośny.
- Brak ruchomych części, a więc i prostota rozwiązań technicznych są przyczyną niskiej awaryjności ogniw paliwowych.

## 2.3 Przemysłowe wykorzystanie wodoru

Obecnie wodór wykorzystywany jest na dużą skalę głównie w przemyśle chemicznym i petrochemicznym. Rocznie produkowane jest ok. 50 mln ton wodoru na całym świecie. Do najważniejszych zastosowań wodoru należą:

- produkcja amoniaku
- przerób frakcji ropy naftowej (hydrokraking, hydrodesulfuryzacja, hydrodenitrogenacja i hydrodealkilacja)
- produkcja metanolu
- reakcja Fischera-Tropscha
- pozyskiwanie metali poprzez redukcję tlenków

W wielkoprzemysłowych zastosowaniach, gdzie potrzebne są ogromne ilości wodoru, produkuje się go na miejscu aby uniknąć kłopotliwego transportu, jakkolwiek w zagłębiu Ruhry wodór transportowany jest do różnych gałęzi przemysłu poprzez rurociągi.

## 2.4 Produkcja wodoru

Wodór można wytwarzać z całej gamy związków chemicznych, które są bogate w ten pierwiastek. Najczęściej do tego celu są wykorzystywane węglowodory lub woda. Z termodynamicznego punktu widzenia produkcja wodoru jest reakcją „pod górkę”, przez co do wytworzenia wodoru trzeba użyć dużych ilości energii. Dla przykładu reakcja rozkładu wody do tlenu i wodoru wymaga dostarczenia 238 kJ energii na jeden mol wytworzonego wodoru.



Jest to tak duża wartość, że aby rozszczepić wodę pod wpływem energii termicznej trzeba ogrzać ją do temperatury powyżej 2773 K. Produkcja wodoru jest więc procesem niezwykle energochłonnym. Szacuje się, że 96 % obecnej produkcji wodoru opiera się na energii pochodzącej z paliw kopalnych, podczas gdy pozostała produkcja bazuje na energii spadku wód (elektrownie wodne).

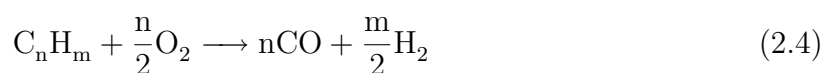
### 2.4.1 Metody przemysłowe

Istnieje cały szereg przemysłowych metod otrzymywania wodoru, ale z ekonomicznego punktu widzenia najważniejsze są te oparte o ekstrakcję wodoru z węglowodorów. Najważniejszą metodą jest reforming gazu ziemnego z parą wodną (SMR - steam methane reforming). Proces przeprowadzany jest w wysokiej temperaturze (973–1373 K), z udziałem katalizatorów niklowych, a zachodzącą reakcję można opisać równaniem.



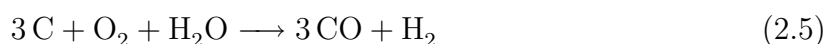
Produktem reakcji jest mieszanina tlenku węgla i wodoru, nosząca nazwę *gazu syntezowego*. Nazwa wywodzi się stąd, że mieszanina może zostać bezpośrednio użyta do produkcji węglowodorów i ich pochodnych. *Gazu syntezowego* często używa się do produkcji metanolu.

Kolejnym stosowanym na szeroką skalę procesem jest częściowe utlenianie węglowodorów. Proces polega na spalaniu węglowodorów w mniejszej niż stechiometryczna ilości tlenu. Ogólne równanie opisujące zachodzącą reakcję zostało podane poniżej.



Produktem, podobnie jak w poprzednim procesie, jest gaz syntezowy. Proces prowadzony jest metodą termiczną, a zastosowanie katalizatorów pozwala obniżyć temperaturę procesu. Jest to najstarsza metoda, stosowana już w XIX wieku w gazowniach miejskich.

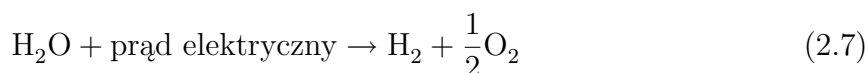
Oprócz węglowodorów, do produkcji wodoru, wykorzystuje się również węgiel. Szeroko stosowaną metodą jest gazyfikacja węgla. W tym procesie węgiel kamienny jest ogrzewany w mieszaninie tlenu i pary wodnej.



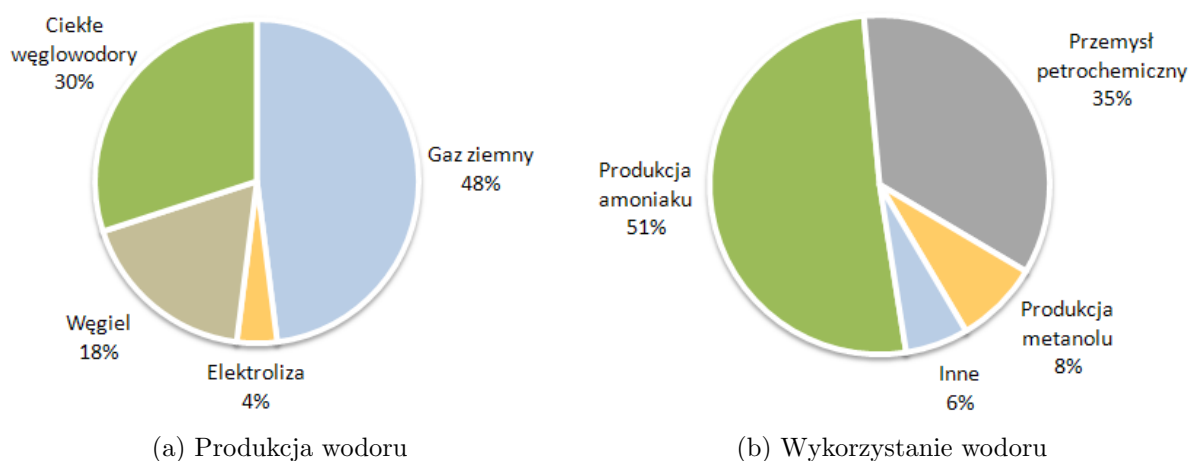
Powstająca mieszanina gazów nie jest tak bogata w wodór jak w przypadku poprzednich procesów. Jeśli produktem końcowym reakcji od 2.3 do 2.5 ma być tylko wodór i CO<sub>2</sub>, otrzymany CO zostaje poddany reakcji z wodą w obecności katalizatora Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (proces wysokotemperaturowy) lub CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (proces niskotemperaturowy). Jest to tzw. reakcja konwersji tlenku węgla z parą wodną (WGS<sup>3</sup>), przebiegająca według równania:



Elektroliza wody, pomimo swej prostoty, nie znalazła szerokiego zastosowania w przemyśle ze względu na dużą energochłonność. Proces można w zasadzie traktować jako odwrotność spalania wodoru w tlenie. Sumaryczna reakcja rozkładu wody została zapisana poniżej.



Technologia stosowana w przemyśle pozwala wyprodukować 1 kg wodoru, zużywając ok. 50 kWh energii elektrycznej. Wydajność procesów elektrolizy oscyluje w zakresie 70–80%. W celu obniżenia zużycia prądu elektrycznego proces elektrolizy często przeprowadza się w wysokiej temperaturze, sięgającej nawet 1073 K. Niewątpliwą zaletą elektrolizy jest wysoka czystość otrzymywanych gazowych produktów.



Rys. 2.3: Światowa produkcja i wykorzystanie wodoru w przemyśle [11]

Na rys. 2.3 przedstawiono udział najważniejszych obecnie stosowanych metod przemysłowej produkcji wodoru oraz gałęzie przemysłu wykorzystujące największą jego ilość.

<sup>3</sup>Water-Gas Shift reaction

## 2.4.2 Metody wykorzystujące odnawialne źródła energii

Przyszłością produkcji wodoru są metody oparte o odnawialne źródła energii. Ma to oczywiście związek z potrzebą wytwarzania czystego wodoru, bez wydzielania CO<sub>2</sub> do atmosfery. Część tych metod jest obecnie używana w niewielkiej skali. Są to między innymi metody oparte o elektrolizę wody przy użyciu prądu elektrycznego pozyskiwanego w elektrowniach wiatrowych lub wodnych. Większość pozostaje jednak na etapie badań laboratoryjnych lub pierwszych instalacji pilotażowych.

Proces zastąpienia paliw kopalnych źródłami odnawialnej energii powinien prawdopodobnie zacząć się od tych, używanych do transportu osób i towarów [12]. Skala transformacji, jakiej musi ulec sektor energetyczny jest ogromna zarówno pod względem społecznym, ekonomicznym jak i technologicznym. Sprostanie ogromnemu zapotrzebowaniu na paliwa nie będzie proste. Dla przykładu szacuje się, że ilość benzyny zużywana dziennie w sektorze transportowym w USA wynosi około 1 miliona ton. Aby zastąpić ją wodorem, dzienna produkcja musiałaby utrzymywać się na poziomie 0,34 miliona ton, czyli 3,8 miliarda m<sup>3</sup> [13]. W skali rocznej byłaby to produkcja rzędu 100 mln ton, a przecież mówimy o samych tylko Stanach Zjednoczonych.

Wobec takiego zapotrzebowania ważne jest znalezienie wydajnych i ekonomicznie opłacalnych metod generowania wodoru. W pracy pokrótce opisano kilka wybranych metod, które wydają się mieć największą szansę wykorzystania do produkcji wodoru w światowej skali.

### 2.4.2.1 Elektroliza wody

Obecnie, wytwarzanie wodoru przez elektrolizę jest z ekonomicznego punktu widzenia mniej opłacalne niż przy użyciu gazu ziemnego [14]. Stanowi jednak doskonałą metodę produkcji wodoru, która jest wolna od gazów cieplarnianych. Wystarczy, że prąd elektryczny zasilający elektrolizery będzie czerpany ze źródeł odnawialnych. W zasadzie każde źródło energii elektrycznej może zostać wykorzystane w procesie elektrolizy. Jednak chcąc produkować wodór na dużą skalę należy znaleźć odpowiednio duże źródło prądu elektrycznego. Wróćmy do przykładu zastąpienia benzyny w sektorze transportowym w USA. Aby sprostać dziennemu zapotrzebowaniu 0,34 mln ton wodoru, należało by wykorzystać 20 TWh prądu elektrycznego do elektrolizy wody. Jest to ekwiwalent zdolności wytwórczej wszystkich elektrowni w USA [13].

Obecnie największym źródłem odnawialnej energii elektrycznej są elektrownie wodne. Energia spadku wody jest używana przez blisko 150 krajów. W 2010 roku światowa zdolność produkcyjna elektrowni wodnych wynosiła ok. 1010 GW, co stanowi ok. 16 % światowej produkcji prądu elektrycznego [15]. Największe wykorzystanie elektrowni wodnych przypada na Europę i USA, które obecnie eksploatują ok 70 % swojego potencjału hydroelektrycznego. Szacuje się, że energia spadku wody mogłaby teoretycznie pokryć 12 % całkowitego obecnego zapotrzebowania na energię pierwotną [16]. Obecnie pokrywa to jedynie 2,2 % [17]. Istnieje więc ogromny potencjał dla rozwoju w tym sektorze. Należy jednak pamiętać, że czynniki takie jak wysokie koszty związane z budową elektrowni wodnych, środowiskowe i prawne ograniczenia powodują, że jedynie ułamek tego potencjału może zostać zrealizowany.

Źródłem energii elektrycznej rokującym duże nadzieje jest energia wiatru. Nie produkuje zanieczyszczeń i jest dostępna praktycznie wszędzie. Jediną jej wadą jest okresowość większości wiatrów, a przez to nierówne rozłożenie zdolności wytwórczej prądu elektrycznego w skali rocznej. Energia wiatru posiada ogromny potencjał i jest jednym z najbardziej dynamicznie rozwijających się odnawialnych źródeł energii. W samym tylko 2010 roku światowa zdolność produkcyjna prądu elektrycznego z energii wiatru wzrosła o 39 GW [15]. Jako rezultat, ilość energii produkowanej z wiatru wzrosła o 29 % w porównaniu z rokiem 2009 i wynosiła ok 198 GW. Połączenie elektrolizerów z farmami wiatrowymi z pewnością może przyczynić się znacznego wkładu w produkcję „czystego” wodoru.

Największe bogactwo energii na Ziemi pochodzi bezpośrednio ze Słońca i dociera do nas w postaci promieniowania elektromagnetycznego. Omówione poprzednio odnawialne źródła energii są odnawialne, ponieważ czerpią energię docierającą ze Słońca. Zamiast więc korzystać z „wtórnych” źródeł energii, dlaczego nie skorzystać ze źródła podstawowego? Stosując ogniwa fotowoltaiczne możemy zamieniać energię promienistą na energię elektryczną. Potencjał tej metody jest ogromny. Jest to najszybciej rosnąca technologia produkcji energii elektrycznej. W ciągu ostatnich pięciu lat ilość energii elektrycznej generowanej za pomocą ogniw słonecznych zwiększyła się pięciokrotnie i w 2010 roku dostarczała w skali światowej ok. 40 GW energii [15]. Niestety na obecnym poziomie technologicznym większość stosowanych ogniw słonecznych posiada wydajność konwersji energii rzędu kilkunastu procent [18]. Najnowocześniejsze rozwiązania, stosowane na razie jedynie w skali laboratoryjnej, zbliżają się do wydajności ok. 45 % [18]. Dużą wadą

rozwiązań opartych na ogniwach fotowoltaicznych jest ich wysoka cena. Prowadzone są liczne badania nad zwiększeniem wydajności konwersji energii promieniowania Słonecznego, między innymi poprzez zastosowanie nanotechnologii, organicznych polimerów czy cienkowarstwowych filmów [19]. Wraz z obniżeniem kosztu uzyskania energii elektrycznej za pomocą ogniw słonecznych produkcja wodoru stanie się ekonomicznie bardziej opłacalna.

Promieniowanie elektromagnetyczne docierające do powierzchni Ziemi można wykorzystać również jako źródło ciepła, które może zostać użyte do dalszych celów. Ciepło można wykorzystać bezpośrednio do ogrzewania budynków lub wody użytkowej stosując zyskujące ostatnio na popularności kolektory słoneczne. Można je również wykorzystać do wytworzenia energii elektrycznej, która z kolei może służyć w procesie elektrolizy wody. Ponieważ ilość ciepła, jaka dociera do powierzchni planety, jest niewielka w przeliczeniu na jednostkę powierzchni stosuje się lustra skupiające promieniowanie słoneczne. Technika ta nosi nazwę CSP (concentrated solar power). Metoda CSP jest tańsza w użyciu



Rys. 2.4: Paraboliczne lustro skupiające promienie słoneczne na silniku Stirlinga

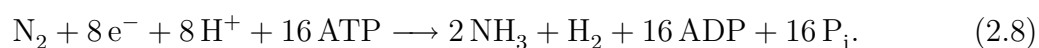
niż ogniwa paliwowe. Fundacja DESERTEC zaproponowała użycie elektrowni CSP na pustyniach, jako sposób stworzenia przyjaznego środowiska, wolnego od paliw kopalnych i stabilnego źródła odnawialnej energii [20]. Ciepło uzyskane ze Słońca ma zostać użyte produkcji energii elektrycznej za pomocą konwencjonalnych silników cieplnych. Na rys. 2.4 pokazano silnik Stirlinga zamontowany na lustrze parabolicznym, pozwalający przekształcać energię cieplną na elektryczną. Ciepło ma przewagę nad energią elektryczną - może być magazynowane w dużych ilościach. Dzięki temu, przy użyciu zbiorników ciepł-

nych, możliwa jest produkcja energii elektrycznej zarówno w dzień jak i w nocy. Wadą elektrowni CSP jest wysoka cena, ponieważ duży obszar musi zostać pokryty lustrami w celu uzyskania wymaganej ilości energii. Elektrownie CSP rozwijają się niezwykle dynamicznie w ostatnich latach. Między rokiem 2007 a 2010 inwestycje w ten sektor pozwoliły zwiększyć ilość uzyskiwanej energii o 740 MW tak, że w 2010 roku całkowita zdolność produkcyjna wynosiła 1095 MW w skali światowej [15]. Technologia CSP może wnieść duży wkład w produkcję wodoru, zapewniając stabilniejsze działanie niż farmy wiatrowe czy baterie ogniw fotowoltaicznych.

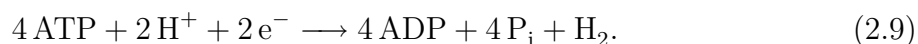
Rozważając sposoby produkcji wodoru nie można pominąć energii jądrowej, pomimo że jest to źródło energii od dawna budzące kontrowersje. Elektrownie jądrowe mają tę przewagę nad odnawialnymi źródłami energii, że są w stanie dostarczać energię nieprzerwanie, w sposób ciągły i ich działanie jest niezależne od lokalizacji. Ostatnie wydarzenia w elektrowni Fukushima Daiichi ożywiły dyskusje na temat przyszłości energetyki jądrowej. Technologia ta oprócz oczywistych zalet posiada również wiele wad. Elektrownie jądrowe stwarzają wiele zagrożeń dla ludzi i środowiska związanych m.in. z przetwarzaniem, transportem i składowaniem materiałów radioaktywnych. Należy również pamiętać, że wodór wytwarzany w prądu elektrycznego produkowanego w elektrowniach atomowych raczej nie może zostać nazwany „czystym”. Światowe trendy w nadchodzących latach będą najprawdopodobniej zdążyły w kierunku wycofania się z energii jądrowej, czego doskonałym przykładem są Niemcy, które zapowiedziały wyłączenie wszystkich swoich elektrowni atomowych do 2022 roku.

#### 2.4.2.2 Biologiczne metody produkcji wodoru

Biologiczne metody produkcji wodoru opierają się na wykorzystaniu żywych mikroorganizmów, takich jak fotosyntetyzujące bakterie, algi oraz cyjanobakterie. Wykorzystywane są też mikroorganizmy anaerobowe, prowadzące proces ciemnej fermentacji. Procesy redukcji protonów do wodoru mogą być prowadzone przez żywe organizmy przy wykorzystaniu specyficznych enzymów, np. nitrogenazy czy hydrogenazy. W normalnych warunkach żywe organizmy wykorzystują nitrogenazę do redukcji azotu do amoniaku [21], zgodnie z równaniem:



Jeżeli z medium, w którym zawieszono mikroorganizmy wyeliminować azot, nitroгеназа jest wykorzystywana do redukcji  $H^+$  do  $H_2$ , w sposób opisany poniższym równaniem:



Wydajność generowania wodoru przez mikroorganizmy, na obecnym etapie badań, nie jest wysoka. Wynika to m.in. z faktu, że proces redukcji protonów jest czuły na wiele czynników zewnętrznych, takich jak obecność tlenu, która powoduje inhibicję procesu, niepożądane działanie hydrogenazy, która katalizuje utlenianie wodoru oraz spowalniająca reakcję ciśnienie cząstkowe generowanego w procesie gazu czy też pH [22]. Niekorzystnie wpływa też, zwiększając się na skutek prowadzonych przez bakterie procesów metabolicznych, stężenie  $\text{CO}_2$  w układzie. Podczas projektowania bioreaktora należy więc rozwiązać problemy związane z ograniczeniem dostępu powietrza (z uwagi na tlen), wypłukaniem i separacją gazowych produktów z bioreaktora czy też zapewnieniem optymalnego nasświetlenia (efekt przesłaniania) [23]. Dodatkowo system powinien być tani (lub bardzo wydajny) aby był opłacalny ekonomicznie. Oczywiście niezwykle ważnym jest również zagadnienie przeniesienia projektu bioreaktora ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej. Wymienione czynniki utrudniają wykorzystanie metod biologicznych na dużą skalę, tak że na chwilę obecną metody te nie znalazły jeszcze zastosowania komercyjnego.

Mikroorganizmom produkującym wodór należy zapewnić odpowiednią pożywkę. Fakt ten może stanowić dużą zaletę, jeśli weźmie się pod uwagę fakt, że jako pożywkę można zastosować ścieki przemysłowe. Dzięki temu podczas produkcji wodoru możliwa będzie również utylizacja odpadów.

#### 2.4.2.3 Fotokatalityczny i fotoelektrochemiczny rozkład wody

Fotoelektrochemiczny rozkład wody jest w dużej mierze podobny do elektrolizy, z tą różnicą, że potrzebna energia elektryczna generowana jest przez samo ogniwo fotoelektrochemiczne (PEC) pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Fotokataliza działa na podobnej zasadzie, dokonując redukcji wody podczas kontaktu z drobinami półprzewodnikowego fotokatalizatora. Dzięki zastosowaniu fotokatalizy i ogniwa PEC można zaprząć energię słoneczną do produkcji wodoru w sposób bezpośredni, bez potrzeby konwersji na energię elektryczną i użycia elektrolizerów. Jest to bardzo ciekawa metoda, znacznie upraszczająca proces produkcji wodoru. Na chwilę obecną technologia jest jesz-

cze daleka od zastosowań wielkoskalowych lecz postęp w tej dziedzinie jest niezwykle dynamiczny i technika ta posiada duży potencjał.

Zastosowanie heterogenicznych układów fotokatalitycznych ma kilka zalet w stosunku do systemów PEC, między innymi większą prostotę i mniejszy koszt implementacji. Praca moja poświęcona jest zagadnieniu fotokatalitycznego generowania wodoru.

### 3 Fotokataliza

Fotokatalityczny rozkład wody jest stosunkowo nową metodą produkcji wodoru. Metoda jest przyjazna środowisku i niesie ze sobą niewielkie koszty instalacji. Pierwsze doniesienie o rozszczepieniu wody na materiale półprzewodnikowym, przy użyciu promieniowania UV pojawiło się w 1972 roku. Fujishima i Honda [24] dokonali rozkładu wody do wodoru na anodzie wykonanej z rutylu ( $\text{TiO}_2$ ), połączonej z platynową katodą. Od tego czasu zainteresowanie systemami fotokatalitycznymi wzrasta niemal w tempie eksponencjalnym. Jedną z przyczyn dużego zainteresowania fotokatalizatorami jest szerokie spektrum możliwych zastosowań tych materiałów.

Do najciekawszych zastosowań procesów fotokatalitycznych należą:

- Wytwarzanie wodoru z wody przy pomocy energii pochodzącej z promieniowania słonecznego.
- Wytwarzanie samoczyszczących się materiałów. Przykładem mogą być szyby pokryte  $\text{TiO}_2$ , które usuwają zabrudzenia ze swojej powierzchni. Organiczne zanieczyszczenia są utleniane przez wolne rodniki generowane na tlenku tytanu pod wpływem światła [25].
- Farby zawierające materiał fotokatalityczny są stosowane w szpitalach. Dzięki temu ściany mogą ulegać nieustannej dezynfekcji pod wpływem światła.
- Fotokatalizatory mogą zostać użyte do rozkładu organicznych zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie, np. oczyszczanie ścieków przemysłowych, uzdatnianie i sterylizacja wody pitnej.
- Konwersja dwutlenku węgla do gazowych węglowodorów w obecności wody [26].

Pomimo licznych zalet wykorzystanie systemów fotokatalitycznych na skalę przemysłową jest obecnie niewielkie.

## 3.1 Definicja i mechanizm reakcji fotokatalitycznej

Fotokatalizę można zdefiniować jako przyspieszenie reakcji zachodzącej z udziałem fotonów, w obecności katalizatora [27]. Ta definicja, tak jak zresztą sama definicja katalizy, jest pojęciem niezwykle szerokim. Nie precyzuje ona gdzie następuje absorpcja promieniowania elektromagnetycznego. Nie mówi też nic o mechanizmie reakcji fotokatalitycznej. Rozważmy prostą reakcję przekształcenia substratu A w produkt B, zachodzącą zgodnie z równaniem:



Po dodaniu katalizatora nastąpi przyspieszenie tej reakcji, poprzez zmianę mechanizmu reakcji i obniżenie energii aktywacji procesu. Nowe równanie ogólne będzie miało postać:



Ponieważ fotokataliza zachodzi z udziałem promieniowania elektromagnetycznego, musi ono zostać uwzględnione jako jeden z reagentów. Otrzymujemy równanie fotoreakcji.



Zazwyczaj reakcje fotochemiczne można traktować jako nieodwracalne, gdyż zajście reakcji chemicznej w przeciwnym kierunku (luminescencja), z wydzieleniem fotonu jest wysoce nieprawdopodobne. Zgodnie z definicją fotokatalizy reakcja przebiegająca z udziałem fotonów może zostać przyspieszona poprzez obecność katalizatora. Ogólne równanie reakcji przybiera więc postać:



W obrębie podanej definicji mieszczą się dwa podejścia do równania 3.4. Przekładają się one na dwa rodzaje reakcji fotokatalitycznych.

### 3.1.1 Reakcje fotogenerowanej katalizy

Pierwszym podejściem do zagadnienia jest rozważanie fotokatalizy jako sekwencji (3.1)  $\rightarrow$  (3.2)  $\rightarrow$  (3.4). Z tego punktu widzenia możemy rozumieć fotokatalizę jako zwykłą

reakcję termiczną, katalizowaną przez wzbudzony stan katalizatora powstający w wyniku absorpcji fotonu. W takim wypadku rolą światła jest wyprodukowanie aktywnego stanu fotokatalizatora, który po zajściu reakcji powraca do stanu podstawowego. Reakcja ta nosi nazwę *fotogenerowanej katalizy*. Podobnie jak podczas katalizy klasycznej istnieją dwa mechanizmy tłumaczące przebieg tej reakcji.

### 3.1.1.1 Mechanizm Langmuira–Hinshelwoda

Mechanizm ten zakłada, że absorpcja promieniowania zachodzi na powierzchni fotokatalizatora i prowadzi do generowania wolnych elektronów  $e^-$  i dziur elektronowych  $h^+$ , znanych pod wspólną nazwą ekscytonów. Czas życia ekscytonów jest niezwykle krótki (ok. 30 ns w  $TiO_2$  [28]) i z łatwością mogą ulegać zjawisku rekombinacji. Ekscytony zdolne są przeobrazić zaadsorbowany na powierzchni katalizatora substrat w produkt. Czwarta reakcja podanego mechanizmu obrazuje schwytnie dziury przez zaadsorbowany na powierzchni substrat, co prowadzi do powstania niezwykle reaktywnego stanu przejściowego  $A_{ads}^+$ . Stan przejściowy może powrócić do stanu podstawowego poprzez reakcję z elektronem lub przeobrazić się w produkt. Oczywiście stan wzbudzony substratu może powstać również w połączeniu z wolnym elektronem.



Przykładem reakcji przebiegającej zgodnie z tym mechanizmem może być utlenianie zanieczyszczeń organicznych na tlenku tytanu.

### 3.1.1.2 Mechanizm Eley–Rideala

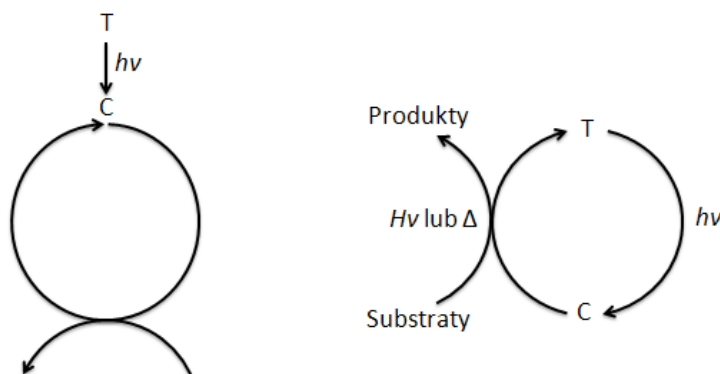
Mechanizm opisuje sytuację gdy zachodzi wzbudzenie fotokatalizatora, bez uprzedniej adsorpcji substratu na powierzchnię. Wygenerowany ekscyton (np.  $h^+$ ) może zostać uwię-

ziony na powierzchni tworząc tym samym miejsce aktywne katalitycznie  $S^+$ . Następnie do miejsca aktywnego przyłącza się substrat tworząc nietrwały stan przejściowy, który może zostać przekształcony w produkt.



Warto zwrócić uwagę, że wygenerowane miejsce aktywne może zostać odzyskane po desorpcji produktu. Oznacza to, że wzbudzenie fotokatalizatora jest potrzebne tylko na początku procesu.

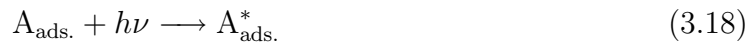
### 3.1.2 Reakcje katalizowanej fotolizy



Rys. 3.1: Porównanie reakcji fotokatalitycznych przebiegających zgodnie z mechanizmem katalizowanej fotolizy (po prawej) i fotogenerowanej katalizy (po lewej). Oznaczenia: T - katalizator w podstawowej formie, C - katalitycznie aktywna forma fotokatalizatora.

Drugie podejście do fotokatalizy to sekwencja (3.1)  $\rightarrow$  (3.3)  $\rightarrow$  (3.4). W tym przypadku fotokatalizę można traktować jako przyspieszenie reakcji fotochemicznej w obecności katalizatora. W tym wypadku najpierw zachodzi adsorpcja substratu  $A$  na powierzchni katalizatora  $S$ , tworząc w ten sposób układ zdolny do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Jeśli substrat nie ulegnie desorpcji zgodnie z równaniem 3.17, może

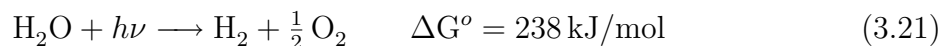
pochłonąć foton, co prowadzi do powstania stanu wzbudzonego substratu  $A_{\text{ads}}^*$  (równanie 3.18). Ten z kolei może powrócić do stanu podstawowego lub przekształcić się w produkt  $B$  i ulec desorpcji z powierzchni katalizatora. Kolejne kroki opisanego mechanizmu można zapisać następująco:



Reakcja opisana powyższym mechanizmem nosi nazwę *katalizowanej fotolizy* jako, że elementem absorbującym promieniowanie jest sam substrat, a nie katalizator. Obecność katalizatora ułatwia/umożliwia jedynie absorpcję fotonu. Na rys. 3.1 przedstawiono schematyczne porównanie reakcji katalizowanej fotolizy z fotogenerowaną katalizą według mechanizmu Eley–Rideala.

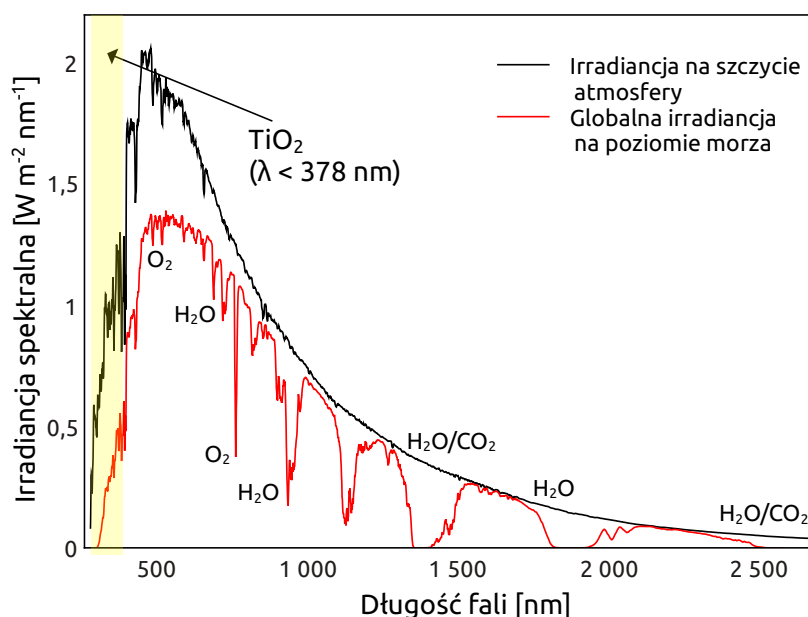
## 3.2 Fotokatalityczne generowanie wodoru

Fotokatalityczne generowanie wodoru, jak wspomniano wcześniej, może stanowić atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnych metod produkcji tego pierwiastka. Reakcja podczas której z wody pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego, wytwarzany jest cząsteczkowy wodór i tlen, zachodzi zgodnie z przedstawionym równaniem:



W chwili obecnej konwersja energii słonecznej do wodoru przebiega ze zbyt małą wydajnością aby technologia była ekonomicznie opłacalna. Mimo, że opracowano już ponad 100 układów fotokatalitycznych, które są zdolne do rozkładu wody na wodór i tlen, większość z nich operuje w zakresie promieniowania ultrafioletowego ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ). Jest to zjawisko niekorzystne, ponieważ promieniowanie UV stanowi jedynie około 2% promieniowania docierającego do powierzchni Ziemi. Na rys. 3.2 przedstawiono spektrum promieniowania elektromagnetycznego docierającego do naszej planety. Czarna linia przed-

stawia irradancję zmierzoną w przestrzeni kosmicznej. Czerwona natomiast, ukazuje ilość promieniowania docierającego do powierzchni Ziemi, mierzoną na poziomie morza. Została ona ukazana w postaci irradancji globalnej, czyli będącej sumą promieniowania padającego na powierzchnię Ziemi bezpośrednio oraz promieniowania rozproszonego. Na rysunku oznaczono składniki atmosfery, które w największym stopniu przyczyniają się do absorpcji promieniowania słonecznego [29].

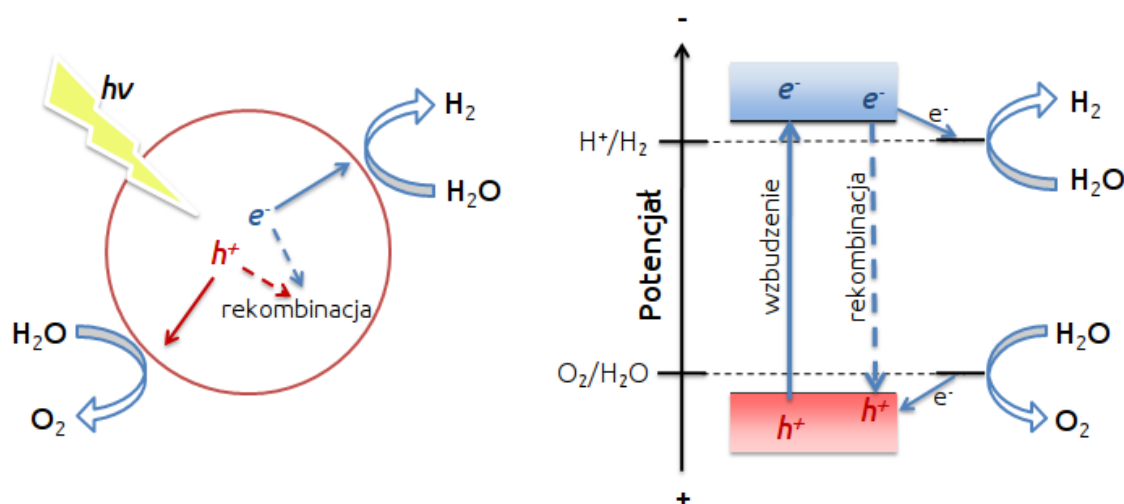


Rys. 3.2: Spektrum promieniowania słonecznego mierzone w przestrzeni kosmicznej oraz na poziomie morza [30]

Jak widać prawie połowa promieniowania padającego na powierzchnię naszej planety to promieniowanie z zakresu  $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ , czyli promieniowanie widzialne. Kluczowym wymogiem zastosowania technologii fotokatalitycznej jest więc wykorzystanie promieniowania z zakresu widzialnego. Tylko wtedy wydajność katalityczna układów generujących wodór będzie mogła okazać się na tyle wysoka, aby była opłacalna. Przy założeniu osiągnięcia wydajności kwantowej układu równej 100 %, teoretyczna maksymalna wydajność konwersji energii słonecznej fotokatalizatorów działających z zakresie promieniowania UV, nie jest w stanie przekroczyć granicy 2 %. Jednakże gdyby wykorzystać promieniowanie do 600 nm, teoretyczna wydajność wzrosła by do 16 %. Rozszerzenie obszaru działania fotokatalizatorów do 800 nm poskutkowałoby wzrostem maksymalnej wydajności aż do 32 %. Pierwszy układ fotokatalityczny, mający zdolność rozkładu wody do wodoru i tlenu i działający w świetle widzialnym został zaprezentowany dopiero

dziesięć lat temu przez Sayamę i współpracowników [31]. Układ składał się z dwóch fotokatalizatorów Pt–WO<sub>3</sub> i Pt–SrTiO<sub>3</sub> zawieszonych w wodnym roztworze anionów jodkowych. Jego wydajność była niewielka (oszacowano ją na ok 0,1 %) lecz pracował stabilnie, produkując H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> w stechiometrycznych ilościach.

Na rys. 3.3 w sposób schematyczny przedstawiono rozkład wody na fotokatalizatorze półprzewodnikowym. Zgodnie z teorią pasmową, elektronowa struktura półprzewodni-

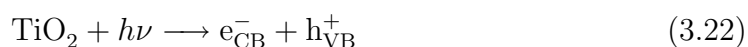


Rys. 3.3: Schemat fotokatalizacyjnego rozkładu wody na katalizatorze półprzewodnikowym

ka zbudowana jest z pasm energetycznych: wypełnione elektronami pasmo podstawowe, zwane walencyjnym (VB) i puste pasmo przewodnictwa (CB). Oba pasma oddzielone są od siebie tzw. pasmem wzbronionym (BG). Aby wzbudzić elektron z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa trzeba dostarczyć energii równej lub większej od różnicy między oboma pasmami. Zatem szerokość pasma wzbronionego jest funkcją długości fali elektromagnetycznej, która może zostać użyta do wzbudzenia elektronu.

Działanie fotokatalizatora można podzielić na trzy zasadnicze etapy [32, 33]. Dla lepszego zobrazowania przebiegających procesów poszczególne etapy zostaną omówione na przykładzie najbardziej znanego fotokatalizatora – TiO<sub>2</sub>.

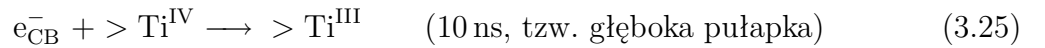
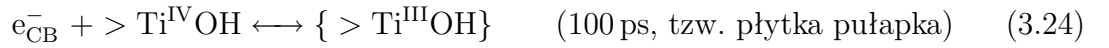
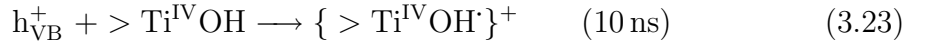
1. W pierwszej kolejności następuje absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego o energii  $h\nu$ , która prowadzi do powstania pary elektron ( $e_{CB}^-$ ) – dziura ( $h_{VB}^+$ ).



Proces ten jest bardzo szybki, i trwa kilka femtosekund.

2. Następnie zachodzą dwa konkurujące procesy: separacja ładunku połączona z uwięzieniem na powierzchni w postaci metastabilnego stanu przejściowego i rekombinacja, czyli reakcja pomiędzy przeciwnymi nośnikami ładunku [28]. Czasy trwania poszczególnych procesów zostały podane w nawiasach.

Uwięzienie ładunku na powierzchni:

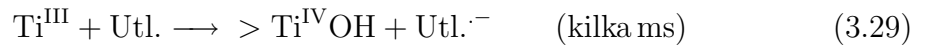
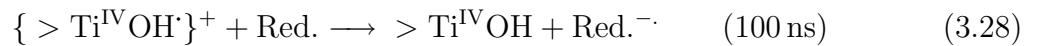


Rekombinacja ładunku:



Rekombinacja stanowi jedną z głównych przeszkód dla uzyskania wydajnych fotokatalitycznie półprzewodników.

3. Ładunki, które dotarły na powierzchnię mogą zostać użyte do reakcji redoks. Następuje wtedy zjawisko międzyfazowego transferu ładunku, które jest wolniejsze od poprzednich procesów i może trwać nawet kilka milisekund.



Wytworzenie wodoru (i tlenu) na półprzewodnikowym fotokatalizatorze wymaga spełnienia kilku kryteriów. Aby mogło dojść do redukcji wody do wodoru, dolna krawędź pasma przewodnictwa musi być bardziej negatywna niż potencjał redukcyjny wody. Z drugiej strony reakcja utlenienia może zajść tylko, gdy górna krawędź pasma walencyjnego półprzewodnika będzie bardziej dodatnia niż potencjał utleniający wody. Dodatkowo fotokatalizator powinien być stabilny w środowisku wodnym podczas naświetlania. Jak zauważył Scaife [34] w 1980 roku niezwykle trudno jest wyprodukować półprzewodnik

tlenkowy, który będzie miał odpowiednio negatywne pasmo przewodnictwa i jednocześnie pasmo wzbronione wystarczająco wąskie aby absorbować promieniowanie widzialne (tzn.  $\Delta E < 3,0 \text{ eV}$ ). Przyczyną jest silnie pozytywne pasmo walencyjne tworzone przez orbitale 2p tlenu [34]. Większość fotokatalizatorów, które działają w świetle widzialnym i są oparte na tlenkach, nie ma zdolności produkowania wodoru. Są aktywne jedynie w reakcji utleniania wody do tlenu. Doskonałymi przykładami są  $\text{WO}_3$  [35,36] i  $\text{BiVO}_4$  [37–40], które wykazują dużą aktywność w produkcji tlenu z wody. Oczywiście znane są przykłady fotokatalizatorów działających w świetle widzialnym posiadających zdolność redukcji wody. Są to głównie siarczki [41–43] i azotki [44–46]. Pomimo dobrej aktywności fotokatalitycznej nie znajdują praktycznego zastosowania ponieważ są niestabilne w roztworze wodnym i szybko ulegają dezaktywacji podczas naświetlania. Główną przyczyną dezaktywacji są zjawiska fotokorozji i samoutleniania.

## 4 Układy fotokatalityczne aktywne w procesie produkcji wodoru

Fotokatalityczne generowanie wodoru, z uwagi na duży potencjał metody, od wielu lat cieszy się zainteresowaniem naukowców. Pomimo licznych wysiłków, układy fotokatalityczne wciąż cechuje niska wydajność kwantowa. Większość układów fotokatalitycznych boryka się z podobnymi problemami, z których trzy najważniejsze to:

1. Zbyt duża szerokość pasma wzbronionego, a co za tym idzie niezdolność do wykorzystania widzialnej części spektrum promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi.
2. Rekombinacja generowanych przez absorpcję energii par elektron–dziura elektronowa. Szybkie tempo rekombinacji znacząco zmniejsza ilość ładunków schwytych na powierzchni fotokatalizatora, a przez to obniża tempo powierzchniowych reakcji redoks [28, 47].
3. Obecność reakcji zwrotnych. Podczas rozkładu wody powstają niezwykle reaktywne indywidua chemiczne, które z uwagi na dodatnią energię Gibbsa procesu rozkładu wody, łatwo ulegają rekombinacji tworząc cząsteczkę  $H_2O$ .

Aby stworzyć wydajny układ fotokatalityczny należy zatem znaleźć sposób rozwiązania powyższych problemów. Wysiłki licznych grup badawczych zaowocowały takimi pomysłami jak dodatek substancji elektronodonorowych [48], modyfikacja powierzchni fotokatalizatorów [49], domieszkowanie jonami metali [50], domieszkowanie anionami [51], sensybilizacja barwnikami [52], tworzenie materiałów kompozytowych [53], etc. Na wydajność fotokatalityczną wpływa również rozmiar drobin katalizatora, krystaliczność, właściwości powierzchni, etc. Zasadniczo wydajność fotokatalityczna rośnie wraz ze spadkiem rozmiaru cząstek katalizatora i wzrostem krystaliczności [54–56]. Niezwykle ważny jest więc sposób przygotowania fotokatalizatora.

## 4.1 Zapobieganie rekombinacji

Niezwykle szybka rekombinacja wzbudzanych przez padające promieniowanie elektronów pasma przewodnictwa i dziur pasma walencyjnego znacznie utrudnia uzyskanie reakcji rozkładu wody na wodór i tlen. Dla przykładu średni czas przebywania elektronu w stanie wzbudzonym w  $\text{TiO}_2$  wynosi ok. 30 ns [28]. Tak krótki czas wzbudzenia, znacznie zmniejsza prawdopodobieństwo zajścia reakcji powierzchniowej. Aby zwiększyć wydajność kwantową można dodać do układu niewielką ilość substancji, która ulegając reakcji utleniania, będzie dostarczała elektrony do układu. Ujmując to nieco inaczej, substancja elektronodonorowa może „wychwytywać” dziury elektronowe z pasma podstawowego półprzewodnika, poprawiając proces separacji ładunku i zwiększając prawdopodobieństwo zajścia reakcji redukcji wody. Opisany proces jest nieodwracalny (nie ma nic wspólnego z katalizą) i prowadzi do zmniejszenia stężenia substancji elektronodonorowej podczas trwania reakcji fotokatalitycznej, przez co zachodzi konieczność jej uzupełniania. Wśród wielu przetestowanych substancji warto wymienić alkohole: metanol i etanol, EDTA, formaldehyd czy kwas mlekowy [57–63]. Badania pokazały, że również alkohole wyższego rzędu, takie jak glikol etylenowy czy gliceryna, mogą z powodzeniem być użyte [64]. Nada et al. [62] przeprowadzili porównanie ilości wytwarzanego wodoru, przy użyciu różnych substancji dostarczających elektrony do układu. Z porównania wynika, że najlepiej w tej roli spisuje się EDTA. Ilość generowanego wodoru w zależności od użytej substancji przedstawiała się następująco: EDTA > metanol > etanol > kwas mlekowy.

Konieczność ciągłego uzupełniania substancji elektronodonorowej, na pierwszy rzut oka wygląda na przeszkodę. Może jednak stać się zaletą jeśli do tego celu zostaną użyte zanieczyszczenia organiczne, np. ścieki. Dzięki temu możliwe jest połączenie reakcji produkcji wodoru z wody i rozkładu zanieczyszczeń w jeden proces. System oparty o  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ , wykorzystujący ścieki organiczne jako źródło dodatkowych elektronów został zaprezentowany przez Li i współpracowników [59]. Rolę zanieczyszczeń pełniły kwas szczawiowy, kwas mrówkowy i formaldehyd. System był aktywny w reakcji rozkładu wody, a najwyższą wydajność uzyskał przy zastosowaniu kwasu szczawiowego.

W roli substancji elektronodonorowych z powodzeniem mogą występować również nieorganiczne związki posiadające zdolność utleniania się. Doniesienia literaturowe mówią o użyciu układów redoks  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  [65–67],  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  [68],  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  [69].

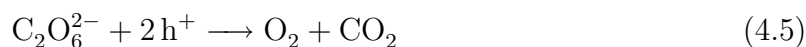
## 4.2 Zapobieganie reakcjom wstecznym

Dane literaturowe wskazują, że zmniejszenie tempa reakcji wstecznych przekłada się na znaczący wzrost wydajności generowania wodoru. Sayama et al. [70] pokazali, że dodanie soli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  powoduje wzrost ilości wodoru i tlenu produkowanych w układzie fotokatalitycznym opartym na modyfikowanym platyną tlenku tytanu Pt/TiO<sub>2</sub>. Pozytywny wpływ węglanu sodu udało się zaobserwować również dla innych fotokatalizatorów, m. in. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i ZrO<sub>2</sub> [71–73] zarówno w ich formach modyfikowanych jak i niemodyfikowanych. Przeprowadzono również porównanie wydajności fotokatalitycznej Pt/TiO<sub>2</sub> przy użyciu różnych soli kwasu węglowego [74]. Wyniki porównania przedstawiono w tabeli 4.1.

Tab. 4.1: Szybkość produkcji H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> na fotokatalizatorze Pt/TiO<sub>2</sub>, przy użyciu różnych soli kwasu węglowego. Wydajności zostały podane w przeliczeniu na 0,3 g Pt/TiO<sub>2</sub> (0,3 % wt.).

Dodany węglan	Stężenie węglanu [mol/dm <sup>3</sup> ]	pH	Szybkość produkcji wodoru [μmol/h]	
			H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,38	11,0	316	158
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,76	11,0	568	287
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,14	11,0	39	13
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,45	11,8	20	10
NaHCO <sub>3</sub>	0,10	8,4	4	2
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,06	10,8	13	3

Badania w podczerwieni wykazały, że w trakcie reakcji, powierzchnia katalizatora pokryta była pochodnymi grupy CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, takimi jak CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>•</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Zaproponowano następujące reakcje tworzenia wymienionych grup:



Dokładny mechanizm działania grup węglanowych na wydajność fotokatalityczną nie jest

jeszcze dobrze poznany, ale wydaje się on mieć związek z ułatwieniem desorpcji tlenu z powierzchni katalizatora (reakcja 4.5), a tym samym zahamowaniu reakcji wodoru z tlenem na powierzchni. W świetle tego stwierdzenia  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{K}_2\text{CO}_3$  powinny wykazywać podobny wpływ na aktywność fotokatalityczną. Jak widać w tabeli 4.1 wydajność przy zastosowaniu węglanu potasu jest niewielka. W chwili obecnej wyjaśnienie tego zjawiska nie jest znane. Warto zwrócić również uwagę, że obecność grup  $\text{CO}_3^{2-}$  na powierzchni fotokatalizatora, powoduje wychwytywanie powstających dziur elektronowych, co dodatkowo zapobiega rekombinacji.

Korzystny wpływ na ilość wodoru generowanego przez Pt/TiO<sub>2</sub> ma również obecność jonów I<sup>-</sup> w roztworze [75]. Jak dowodzi autor można to tłumaczyć adsorbowaniem warstwy cząsteczkowego jodu I<sub>2</sub> na powierzchnię platyny, co powoduje stłumienie reakcji tworzenia wody z wodoru i tlenu.

### 4.3 Modyfikowanie powierzchni fotokatalizatorów

Wzrost wydajności w reakcji fotokatalitycznej można osiągnąć na skutek naniesienia metali szlachetnych na powierzchnię fotokatalizatora. Doniesienia literaturowe mówią między innymi o zastosowaniu Pt, Pd, Au, Ni, Cu, Rh i Ag [76–90] do modyfikacji TiO<sub>2</sub> rezultatem czego był duży wzrost wydajności szeregu reakcji fotokatalitycznych, takich jak rozszczepienie wody, rozkład zanieczyszczeń organicznych, redukcja CO<sub>2</sub> czy utlenianie kwasu szczawiowego. Zazwyczaj najlepsze rezultaty daje nanoszenie platyny na powierzchnię katalizatora. Mizoguchi i współpracownicy przeprowadzili porównanie wydajności reakcji rozkładu wody przy użyciu CaTiO<sub>3</sub> modyfikowanego za pomocą Au, Ir, Ni, Pt, Ru [91]. Fotokatalizator modyfikowany platyną okazał się prawie trzykrotnie bardziej aktywny niż następny pod względem wydajności Rh/CaTiO<sub>3</sub>. Z kolei układ Ru/TaON zaprezentowany przez Hara et al. [92] okazał się niezwykle wydajny w produkcji wodoru, przewyższający wydajnością TaON modyfikowany za pomocą Pt, Rh i Ir. Mimo, że platyna wydaje się mieć najkorzystniejszy wpływ na wydajność fotokatalityczną prowadzone są intensywne poszukiwania alternatywnych rozwiązań, z uwagi na jej cenę. Niektóre doniesienia mówią o wykorzystaniu tlenków do modyfikacji powierzchni substancji fotokatalitycznie aktywnych. Dobrą aktywność fotokatalityczną uzyskano modyfikując SrTiO<sub>3</sub> za pomocą NiO [93].

Zjawisko przyspieszenia reakcji fotokatalitycznych w obecności metali szlachetnych

na powierzchni katalizatora można tłumaczyć ułatwieniem separacji powstających pod wpływem naświetlania elektronów i dziur elektronowych. Jako że poziom Fermiego w tych metalach jest położony niżej niż w fotokatalizatorze, wzbudzone elektrony mogą być przekazywane z pasma przewodnictwa do metalu. Dziury elektronowe pozostają tymczasem w półprzewodniku. Ułatwia to przemieszczenie się elektronów na powierzchnię i zapobiega rekombinacji znacznie zwiększając prawdopodobieństwo zajścia reakcji katalitycznej na powierzchni półprzewodnika. Zjawisko transferu elektronów z  $\text{TiO}_2$  do naniesionych na powierzchnię cząstek Pt, zostało potwierdzone za pomocą badań ESR [94]. Rozkład ładunku elektrycznego między półprzewodnikiem i cząstkami metalu powoduje nagromadzenie ładunku elektrycznego na naniesionym metalu. Przez co następuje przesunięcie poziomu Fermiego metalu w stronę niższej wartości potencjału [83, 95]. Oznacza to, że potencjał redukujący fotokatalizatora staje się bardziej negatywny co przyspiesza reakcję redukcji wody do wodoru.

Wpływ na wydajność fotokatalityczną ma również sposób naniesienia metalu na powierzchnię katalizatora oraz jego ilość. Do najczęściej stosowanych metod należą impregnacja, wytrącanie i fotoosadzanie. Bramwenda et al. przeprowadzili porównanie fotokatalitycznego rozkładu wody przy użyciu  $\text{Au/TiO}_2$  i  $\text{Pt/TiO}_2$  przy użyciu trzech wspomnianych metod modyfikacji powierzchni [57]. Badania pokazały, że metoda nanoszenia metalu przez fotodekompozycję prekursora daje najlepsze rezultaty, choć w przypadku platyny wpływ metody nanoszenia nie był tak znaczący jak w przypadku złota. Ilość naniesionego metalu wpływa bezpośrednio na liczbę miejsc aktywnych fotokatalitycznie na powierzchni półprzewodnika. Zbyt duża ilość metalu powoduje jednak spadek wydajności reakcji rozkładu wody, ponieważ pojawia się efekt przesłaniania powierzchni i ilość fotonów docierających do półprzewodnika ulega zmniejszeniu. Ponadto zbyt wiele cząstek metalu na powierzchni półprzewodnika może doprowadzić do zmniejszenia aktywności ponieważ mogą one przyjąć rolę centrów rekombinacji par elektron–dziura.

## 4.4 Domieszkowanie fotokatalizatorów

Domieszkowanie materiałów półprzewodnikowych polega na wprowadzaniu do sieci krystalicznej niewielkich ilości obcych pierwiastków. Nawet śladowe ilości „zanieczyszczeń” potrafią zmienić strukturę elektronową półprzewodnika. Odpowiedni dobór rodzaju i ilości materiału domieszkowanego pozwala na kontrolowanie, w pewnym zakresie, właści-

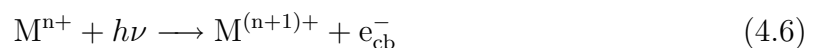
wości fizykochemicznych modyfikowanego materiału. Liczne eksperymenty wykazały, że poprzez domieszkowanie metalami przejściowymi, niemetalami i pierwiastkami ziem rzadkich można znacząco wpłynąć na morfologię, zakres absorbowanego promieniowania elektromagnetycznego i aktywność fotokatalityczną wielu fotokatalizatorów półprzewodnikowych [96, 97]. Dużą zaletą domieszkowania jest możliwość modyfikacji fotokatalizatorów, o których już wiemy, że są aktywne w procesie rozkładu wody, ale pracują jedynie przy udziale promieniowania UV. Dzięki rozszerzeniu absorbowanego przez nie promieniowania o zakres widzialny teoretycznie można znacznie zwiększyć wydajność wykorzystania energii pochodzącej ze Słońca [98].

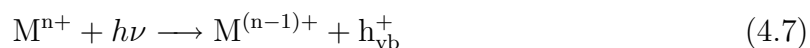
#### 4.4.1 Domieszkowanie kationami

Domieszkowanie półprzewodników jonami metali przejściowych i ziem rzadkich od dawna było przedmiotem zainteresowania badaczy ze względu na możliwość uzyskania fotokatalizatorów pracujących w widzialnym zakresie promieniowania [98–102]. Choi et al. [99] przeprowadzili porównanie wydajności fotokatalitycznej  $\text{TiO}_2$  domieszkowanego kationami metali z bloku d układu okresowego. Porównanie wykazało, że obecność jonów  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  przyczyniła się do znacznego wzrostu wydajności reakcji fotokatalitycznej, podczas gdy domieszkowanie jonami  $\text{Co}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  obniżyło wydajność.

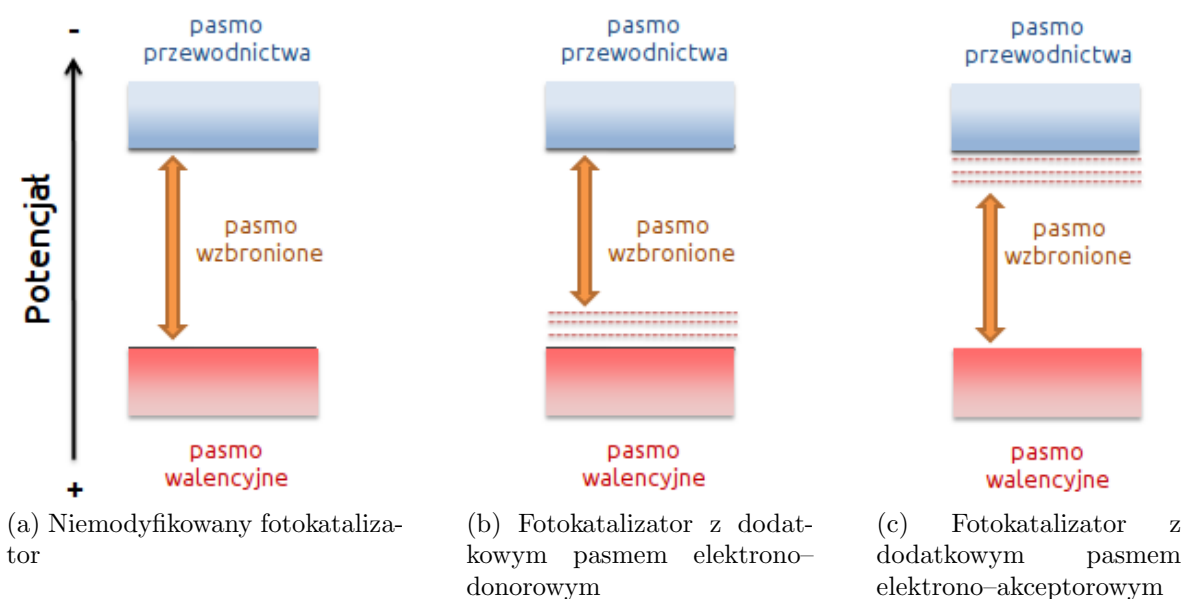
Dobrym przykładem przesunięcia rozszerzenia absorbowanych długości fal o zakres widzialny jest domieszkowanie  $\text{SrTiO}_3$  za pomocą jonów metali, takich jak Mn, Rh, Ir i Ru [103]. Tytanian strontu jest dobrze znanym fotokatalizatorem, aktywnym w procesie rozkładu wody. Ze względu na szerokość pasma wzbronionego równą energii 3,2 eV półprzewodnik ten operuje wyłącznie w obszarze promieniowania UV. W cytowanej pracy domieszkowanie  $\text{SrTiO}_3$  kationami metali zaowocowało pojawieniem się pasm absorpcji w zakresie widzialnym. Spośród uzyskanych fotokatalizatorów, najwyższą wydajnością charakteryzował się  $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ . W celu ułatwienia transferu ładunku powierzchnię wszystkich fotokatalizatorów modyfikowano platyną.

Absorpcja promieniowania o długości fali  $\lambda > 400$  nm jest możliwa ponieważ w domieszkowanym półprzewodniku pojawia się nowe pasmo absorpcji związane z obecnością zanieczyszczeń w sieci krystalicznej. Wprowadzony do półprzewodnika kation metalu  $\text{M}^{n+}$  jest dodatkowym źródłem wzbudzonych par elektron–dziura elektronowa, co można zapisać w postaci:





Potencjał układu  $M^{n+}/M^{(n+1)+}$  powinien być położony niżej niż dolna krawędź pasma przewodnictwa fotokatalizatora, natomiast potencjał  $M^{n+}/M^{(n-1)+}$  powinien mieć większą wartość niż górna krawędź pasma walencyjnego. W przypadku gdy zachodzi pierwszy przypadek, zostaje utworzone nowe pasmo elektrono–akceptorowe poniżej pasma przewodnictwa. W drugim przypadku nad pasmem walencyjnym powstaje elektrono–donorowe pasmo. W obu przypadkach następuje obniżenie szerokości pasma wzbronionego, a więc spektrum absorbowanego promieniowania zostaje rozszerzone w kierunku promieniowania o większej długości fali. Opisane zjawiska zostały przedstawione w sposób schematyczny na rys. 4.1. Jak widać nowe poziomy energetyczne związane z obecnością obcych jonów w sieci krystalicznej nie tworzą ciągłego pasma, a jedynie dyskretne poziomy energetyczne. Znane są również przypadki gdy domieszkowany metal spełnia oba wymienione warunki, tworząc dwa nowe pasma jednocześnie. Przykładem takiej sytuacji jest domieszkowanie  $TiO_2$  za pomocą  $Cu^{2+}$  oraz  $Fe^{3+}$  [99, 100].



Rys. 4.1: Mechanizm odpowiedzialny za absorpcję dłuższych fal pod wpływem domieszkowania fotokatalizatora kationami metalu

Dodatkowo może zajść transfer elektronów i dziur z półprzewodnika do kationów substancji domieszkowanej. Tak więc domieszkowany metal może posłużyć jako pułapka na elektrony  $e_{cb}^-$  i dziury elektrone  $h_{vb}^+$ , zmniejszając prawdopodobieństwo zajścia rekombinacji.

binacji.



Aby przedstawione tu wychwytywanie ekscytonów przekładało się na zwiększenie tempa reakcji fotokatalitycznej, musi ono nastąpić blisko powierzchni drobiny materiału półprzewodnikowego [104]. Reakcja fotokatalityczna możliwa jest jedynie wtedy, gdy możliwy jest transfer ładunku do substratu. Obecność atomów domieszkowanego metalu w głębi półprzewodnika jest więc niepotrzebna, a w wielu przypadkach staje się wręcz szkodliwa dla wydajności systemu. Obecne jony znajdujące się w głębi półprzewodnika często stają się centrami rekombinacji, skutecznie uniemożliwiając przekazywanie ładunku elektrycznego na powierzchnię. Wynika z tego, że metoda wprowadzenia obcego metalu do sieci krystalicznej fotokatalizatora odgrywa bardzo ważną rolę. Peng et al. [63] przeanalizowali zależność wydajności fotokatalitycznej  $TiO_2$  od metody domieszkowania jonami  $Be^{2+}$ . Domieszkowanie metodą współstrącania, skutkowało równomiernym rozkładem jonów berylu w sieci krystalicznej  $TiO_2$ . Wykorzystanie metody impregnacji powodowało skupianie się wprowadzanych jonów tuż przy powierzchni cząstek fotokatalizatora, promując tym samym transfer ładunku na powierzchnię i przyczyniając się do wzrostu wydajności fotokatalitycznej.

Innym sposobem walki ze spadkiem wydajności fotokatalitycznej na skutek tworzenia centrów rekombinacji jest współdomieszkowanie. Podczas wprowadzania obcych jonów do sieci krystalicznej materiału półprzewodnikowego następuje zachwianie równowagi ładunku elektrycznego, co jest przyczyną tworzenia centrów rekombinacji. Aby przeciwdziałać temu zjawisku, do sieci krystalicznej, można wprowadzać dodatkowe kationy metalu dobranego tak, aby skompensować tworzące się ładunki. Dla przykładu  $TiO_2$  domieszkowany Rh nie wykazuje aktywności w reakcji fotokatalitycznego rozkładu wody [105]. Jeśli jednak do  $TiO_2:Rh$  wprowadzi się dodatkową domieszkę w postaci jonów Sb, materiał staje się aktywny w reakcji utleniania wody do tlenu. Jak dowodzi autor, domieszkowanie  $TiO_2$  za pomocą samego tylko rodzaju powoduje zastępowanie  $Ti^{4+}$  kationami  $Rh^{4+}$  w sieci krystalicznej. Kationy  $Rh^{4+}$  wprowadzone w ten sposób stają się centrami rekombinacji. Obecność jonów  $Sb^{5+}$  w sieci krystalicznej przyczynia się do wyrównania ładunku i sprzyja tworzeniu  $Rh^{3+}$ , dzięki czemu zostaje utworzone pasmo elektronodonorowe. Podobny efekt zaobserwowano w fotokatalizatorze  $TiO_2:Cr/Sb$  [50]. W obu przypadkach ważnym

parametrem był stosunek ilości domieszkowanego i współdomieszkowanego metalu. Powyżej pewnej ilości Sb w obu wymienionych układach zaobserwowano spadek wydajności fotokatalitycznej.

W ostatnich latach coraz większą popularność zdobywa metoda domieszkowania polegająca na implantacji jonów w silnym polu magnetycznym. Zasada działania implantacji jonów polega na rozpędzeniu kationów metalu w polu elektrycznym i skierowaniu ich na próbkę [106]. Na skutek bombardowania próbki wiązką jonów następuje modyfikacja struktury krystalicznej materiału. Obce jony mogą zostać wbudowane w materiał, dochodzi również do powstania defektów sieciowych. Metoda ta posiada liczne zalety w porównaniu z tradycyjnymi sposobami wprowadzania domieszek do sieci krystalicznej. Przede wszystkim modyfikując parametry wysokoenergetycznej wiązki jonów można decydować o tym na jaką grubość i w jakiej ilości obce jony mają przeniknąć domieszkowany materiał. Dzięki temu możliwe staje się umieszczenie domieszki tylko w warstwie przypowierzchniowej cząstek półprzewodnika, uzyskując pozytywny efekt zwężenia szerokości pasma wzbronionego bez generowania centrów rekombinacji. Metoda implantacji jonów jest stosowana po syntezie i kalcynacji materiału półprzewodnikowego (choć sama również może wymagać kalcynacji w celu naprawy uszkodzonej sieci krystalicznej), a więc znacznie upraszcza się proces domieszkowania materiału. Istotną zaletą tej metody jest możliwość uzyskania próbek o wysokiej czystości, która jest zależna jedynie od czystości źródła jonów.

Sama ilość wprowadzanych domieszek powinna zostać również tak dobrana, żeby negatywny efekt domieszkowania nie przeważał nad jego pozytywną stroną. W zastosowaniach fotokatalitycznych ilości domieszkowanych metali są zazwyczaj dość duże, od 0,1 % do ok 4 % wagowych. Choć zdarzają się nawet przypadki stosowania 10 % wagowych domieszki [101]. Wprowadzanie tak dużych ilości obcych jonów do sieci krystalicznej fotokatalizatora, może być przyczyną uzyskania nietypowych efektów. Podczas domieszkowania  $\text{WO}_3$  jonami metali przejściowych (Fe, Co, Ni, Cu i Zn) Hameed et al. [101] odkryli, że tlenek wolframu, który ze względu na położenie pasma przewodnictwa, w normalnych warunkach nie redukuje protonów do wodoru, uzyskał zdolność do redukcji wody do  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  w stechiometrycznych ilościach. Przyczyną tego zjawiska okazało się tworzenie materiałów kompozytowych. Zastosowana metoda domieszkowania spowodowała osadzenie części jonów metalu na powierzchni  $\text{WO}_3$ . Jony te uległy następnie utlenieniu, tworząc odpowiednie tlenki, np. FeO, CoO, NiO, etc. Tym samym na powierzchni  $\text{WO}_3$  pojawił się

dotatkowy fotokatalizator, cechujący się bardziej negatywnym pasmem przewodnictwa, a przez to mający zdolność redukcji wody do wodoru.

#### 4.4.2 Domieszkowanie anionami

Najnowsze doniesienia literaturowe mówią o domieszkowaniu materiałów wykorzystywanych w fotokatalizie za pomocą anionów S, N, C, F, czy P [107–110]. Wykorzystanie anionów, tak samo jak kationów metali przejściowych, pozwala na rozszerzenie absorbowanego spektrum promieniowania o zakres widzialny. Aniony jednak wykazują znacznie mniejszą tendencję do odgrywania roli centrów rekombinacji, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie większej aktywności fotokatalitycznej. Teoretyczne obliczenia struktury  $\text{TiO}_2$  wykonane metodą FLAPW<sup>1</sup> przy użyciu teorii funkcjonału gęstości (DFT) pokazały, że najlepsze rezultaty przynosi wprowadzenie jonów azotu do sieci krystalicznej [111]. Jak dowodzi autor, na skutek nakładania orbitali  $p$  azotu, z orbitalami  $2p$  tlenu następuje przesunięcie górnej krawędzi pasma walencyjnego w stronę bardziej negatywnych wartości potencjału. Dzieje się tak, ponieważ poziom energetyczny orbitali N  $2p$  jest bardziej ujemny niż w przypadku O  $2p$ . Fakt ten można łatwo stwierdzić porównując położenie górnej krawędzi pasma podstawowego dla szeregu związków tantalu:  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ : 3,5 eV <  $\text{TaON}$ : 2,0 eV <  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ : 1,6 eV [112]. Pociąga to za sobą zmniejszenie szerokości pasma wzbronionego, a zatem umożliwia wykorzystanie promieniowania o większej długości fali. Obliczenia wykonane przez Asahi i współpracowników pokazały również, że dobre rezultaty można osiągnąć przy zastosowaniu siarki, ale wbudowanie jonów o tak dużej średnicy w strukturę  $\text{TiO}_2$  jest kłopotliwe.

Na przestrzeni ostatnich lat pojawiło się wiele doniesień o wykorzystaniu szeregu różnych metod mających na celu wbudowanie azotu do sieci krystalicznej fotokatalizatorów. Większość z tych badań była przeprowadzona przy wykorzystaniu  $\text{TiO}_2$ , z uwagi na jego popularność i dużą wydajność. W literaturze można odnaleźć opisy wykorzystania zarówno stosunkowo prostych metod, takich jak ogrzewanie  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  [113] czy  $\text{TiO}_2$  [114] w atmosferze amoniaku. Dobre rezultaty dało również osadzanie rozpylonych jonów w polu magnetycznym<sup>2</sup> [114–117] oraz zastosowanie soli alkiloamoniowych.

Yamasita et al. [118] przeprowadzili modyfikację półprzewodnika o strukturze typu perowskitu i wzorze ogólnym  $\text{MTaO}_3$  (M: Ca, Sr, Ba) poprzez ogrzewanie próbki w at-

---

<sup>1</sup>Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method

<sup>2</sup>Magnetron Sputtering PVD

mosferze amoniaku. Uzyskany materiał  $\text{MTaO}_2\text{N}$  cechował się dobrą wydajnością fotokatalityczną w reakcji redukcji wody do wodoru, przy zastosowaniu substancji elektronodorowej. Wielkość pasma wzbronionego odpowiadała energii 2,5–2,0 eV, co pozwoliło na działanie w obszarze promieniowania widzialnego, w zakresie od 500 do 630 nm. Materiał nie był jednak w stanie utlenić wody do tlenu. Niewątpliwą zaletą tego układu była jego stabilność. W warunkach, w których przeprowadzano reakcję fotokatalityczną, nie zaobserwowano degradacji fotokatalizatora, jak ma to miejsce w wypadku wielu innych półprzewodników domieszkowanych anionami siarki czy azotu.

Zjawisko samoutleniania fotokatalizatorów domieszkowanych anionami stanowi poważny problem, czasem uniemożliwiając stabilną pracę układu przy dłuższym działaniu. Kasahara et al. badając aktywność fotokatalityczną materiału  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , zaobserwowali niewielkie ilości  $\text{N}_2$  produkowane wraz z tlenem podczas utleniania wody [119]. Zostały one przypisane utlenianiu jonów  $\text{N}^{3-}$ , zgodnie z równaniem:

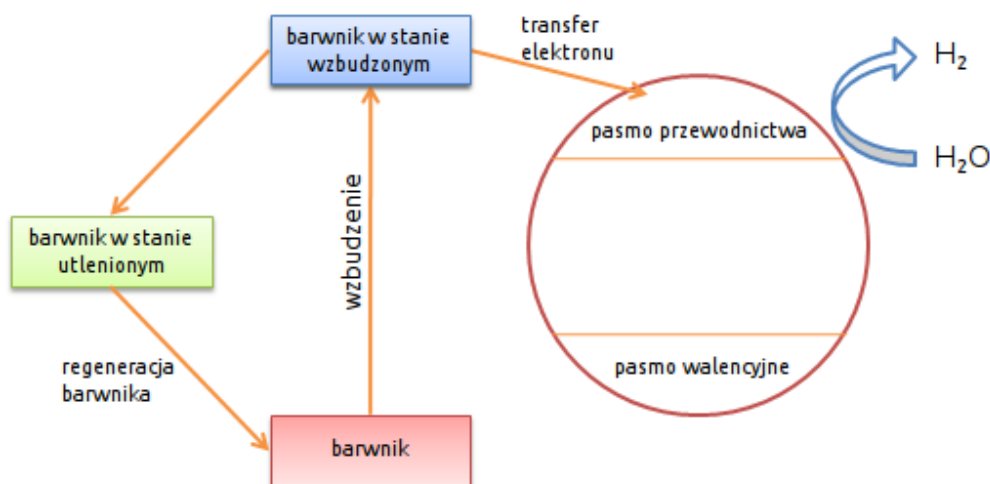


W celu zwiększenia stabilności układu, strukturę półprzewodnika zmodyfikowano jonami  $\text{Ca}^{2+}$  i na jego powierzchnię zaadsorbowano  $\text{IrO}_2$ , otrzymując  $\text{IrO}_2/\text{Ca}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{TiO}_{2.25}\text{N}_{0.75}$ . Wydajność fotokatalityczna i stabilność otrzymanego materiału rosły wraz z ilością  $\text{IrO}_2$  znajdującego się na powierzchni, aż do maksymalnej ilości 11 % wagowych.

## 4.5 Zastosowanie barwników

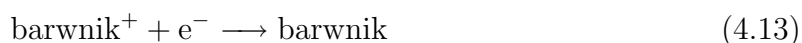
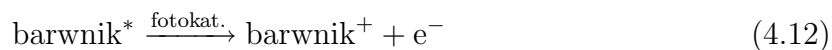
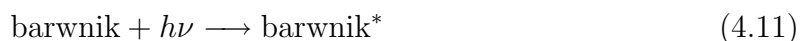
Większość fotokatalizatorów, które cechuje wysoka wydajność generowania wodoru pracuje jedynie w zakresie promieniowania ultrafioletowego. Dzięki zastosowaniu barwników (które ze swej natury potrafią absorbować promieniowanie widzialne) możliwe staje się wykorzystanie promieniowania większej długości fali. Barwniki znajdują obecnie zastosowanie zarówno w układach fotokatalitycznych, w budowie ogniw słonecznych jak i zastosowaniach elektrochemicznych [120–122].

Zasada działania barwników w układach fotokatalitycznych polega na transferze elektronów wzbudzonych w barwniku do pasma przewodnictwa fotokatalizatora. Elektrony te mogą następnie zostać użyte do redukcji wody. Wydajność fotokatalityczna takiego układu zależy od wielu czynników. Po pierwsze barwnik musi cechować się dobrą wy-



Rys. 4.2: Fotokatalityczny rozkład wody przy wykorzystaniu półprzewodnika uczulanego barwnikiem

dajnością absorpcji promieniowania widzialnego. Aby transfer wzbudzonych elektronów odbywał się wydajnie muszą one cechować się odpowiednio długim czasem życia. Na szczęście w przypadku większości barwników czas przebywania elektronu w stanie wzbudzonym jest wielkością rzędu mikrosekund lub nawet milisekund [123, 124], podczas gdy transfer elektronów między cząsteczkami barwnika i fotokatalizatora odbywa się w czasie kilkudziesięciu do kilkuset femtosekund [125, 126]. Rys. 4.2 ukazuje schemat mechanizmu produkcji wodoru przy wykorzystaniu barwnika do uczulania fotokatalizatora. Jak widać na schemacie, proces transferu elektronów powoduje generowanie kationów barwnika. Aby zregenerować cząsteczki barwnika do układu wprowadza się zazwyczaj substancje elektrodonorowe, takie jak EDTA [127] czy para redoks  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  [128]. Procesy przedstawione na schemacie mogą zostać zaprezentowane również w formie ogólnych równań [129]:



Na efektywność transferu elektronów ma wpływ również łatwość adsorpcji barwnika na powierzchni cząstek fotokatalizatora. Dhanalakshmi i współpracownicy [52] przetestowali wydajność rozkładu wody do wodoru za pomocą Pt/TiO<sub>2</sub> działającego w świetle widzialnym. Aby umożliwić wykorzystanie widzialnej części spektrum promieniowania wyko-

rzystano barwnik  $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{dpq})]^{2+3}$ , uzyskując niedrogi, stabilny i wydajny system fotokatalityczny. W badaniach zastosowano różne kombinacje składników systemu, przetestowano między innymi wpływ stężenia barwnika, ilości platyny naniesionej na fotokatalizator, czy wreszcie ilości samego fotokatalizatora w układzie reakcyjnym. Pozwoliło to znaleźć optymalne warunki prowadzenia procesu i zmaksymalizować ilość generowanego wodoru. Zauważono, że wzrost stężenia barwnika powyżej pewnej granicznej wartości nie powoduje dalszego wzrostu ilości generowanego wodoru. Można stąd wysnuć wniosek, że jedynie zaadsorbowane na powierzchni półprzewodnika cząsteczki barwnika są zdolne do „wstrzykiwania” elektronów do pasma przewodnictwa. Powyżej pewnego stężenia barwnika następuje wysycenie powierzchni i dalszy wzrost ilości barwnika nie zwiększa tempa transferu elektronów.

Gurunathan i współpracownicy [130] zastosowali  $\text{SnO}_2$  do produkcji wodoru w świetle widzialnym. Szerokość pasma wzbronionego  $\text{SnO}_2$  wynosi aż 3,5 eV, co powoduje że fotokatalizator ten pracuje wyłącznie w zakresie promieniowania UV. Aby umożliwić wykorzystanie widzialnej części spektrum promieniowania słonecznego zastosowano barwniki. Praca porównuje wydajność fotokatalityczną układu przy zastosowaniu barwników takich jak eozyna B, róż bengalski,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+4}$ , fluoresceina i rodamina B. W celu regeneracji barwników, podczas prowadzenia reakcji fotokatalitycznej, do układu wprowadzono EDTA. Najwyższą wydajność produkcji wodoru uzyskano stosując eozynę B. Uzyskane wyniki nie pozwoliły na znalezienie korelacji między właściwościami optycznymi barwników, a wzrostem ilości produkowanego wodoru. Najważniejszą rolę w opisanym procesie zdaje się pełnić wydajność transferu elektronów między barwnikiem i fotokatalizatorem.

Znane są również barwniki, które pod wpływem promieniowania widzialnego potrafią generować elektrony o wystarczająco negatywnym potencjale, aby móc samodzielnie redukować wodę, na przykład układ safranina O/EDTA oraz układ safranina T/EDTA [131]. Wydajność generowania wodoru zazwyczaj jest w takich układach bardzo niska ze względu na brak wspomagającego separację ładunku półprzewodnika.

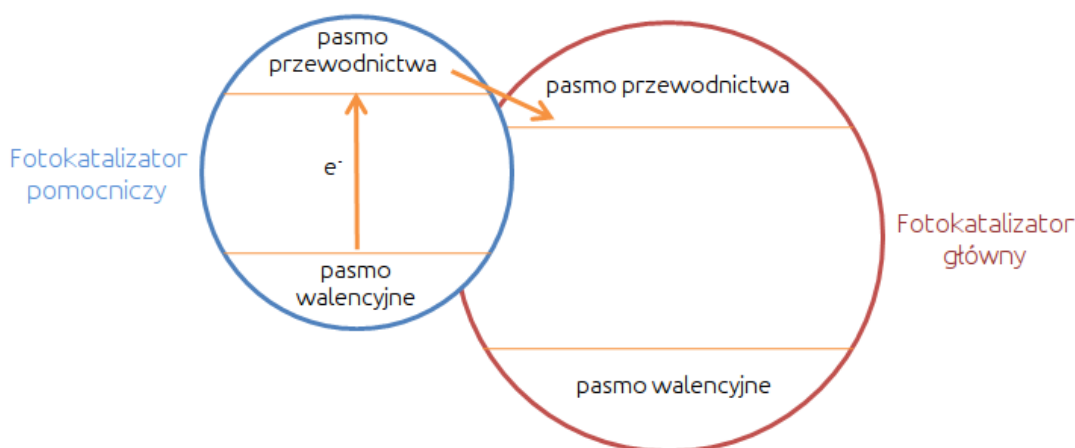
---

<sup>3</sup>dcbpy=4,4'-dikarboksy 2,2'-bipirydyna, dpq=2,3-bis-(2'-pyridylo)-chinoksalina

<sup>4</sup>bpy = 2,2'-bipirydyna

## 4.6 Półprzewodniki kompozytowe

Jeśli połączy się dwa materiały półprzewodnikowe o odpowiednio dobranych wartościach potencjału pasm elektronowych, można zbudować układ działający podobnie jak opisany w poprzednim rozdziale system fotokatalizator–barwnik. Aby umożliwić absorpcję promieniowania z zakresu widzialnego, na fotokatalizator o dużej szerokości pasma wzbronionego można nanieść drugi fotokatalizator. Ten drugi, pomocniczy fotokatalizator musi posiadać odpowiednie właściwości. Po pierwsze pasmo wzbronione tego materiału musi być na tyle wąskie, żeby był on w stanie absorbować promieniowanie widzialne. Elektrony wzbudzone pod wpływem promieniowania o odpowiedniej długości fali mogą następnie zostać przekazane do pasma walencyjnego głównego materiału półprzewodnikowego. Warunkiem możliwości zaistnienia transferu elektronów jest odpowiednie położenie dolnych krawędzi pasm walencyjnych obu półprzewodników. Dolna krawędź pasma przewodnictwa materiału dodatkowego musi być bardziej negatywna niż w przypadku głównego fotokatalizatora. Opisana idea została zilustrowana na rys. 4.3.



Rys. 4.3: Transfer elektronów w mieszanym materiale półprzewodnikowym

Transfer ładunku pomiędzy dwoma materiałami półprzewodnikowymi przebiega efektywniej niż w przypadku barwnika zaadsorbowanego na powierzchni fotokatalizatora. Wynika to z faktu, że natura kontaktu powierzchniowego obu materiałów jest inna. Choć w przypadku barwnika czas trwania procesu jest krótszy. Badania przeprowadzone za pomocą pikosekundowej błyskowej fotolizy dla układu CdS–TiO<sub>2</sub> pokazały, że wstrzyknięcie elektronów z CdS do TiO<sub>2</sub> to proces trwający krócej niż 20 ps [130], podczas gdy dla barwników transfer elektronu zawiera się w czasie rzędu femtosekund.

Niewątpliwym problemem przy konstruowaniu kompozytowych materiałów fotokatalitycznie aktywnych jest odpowiedni dobór materiału aktywnego w widzialnym zakresie promieniowania. Należy pamiętać, że większość półprzewodników które mają wystarczająco wąskie pasmo wzbronione to siarczki oraz azotki. Wykorzystanie tych materiałów zazwyczaj boryka się z problemem fotokorozji. Kang i współpracownicy [132] wykorzystali system CdS–TiO<sub>2</sub> do redukcji 4-chlorofenolu. Reakcja ta mogłaby znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu ścieków przemysłowych. Dla porównania tą samą reakcję przeprowadzono również przy użyciu czystego TiO<sub>2</sub>. W początkowym etapie reakcji wydajność układu CdS–TiO<sub>2</sub> przewyższała wydajność czystego TiO<sub>2</sub>. Z czasem następowało jednak obniżenie tempa reakcji, co zostało przypisane zjawisku utleniania CdS przez powstające w materiale półprzewodnikowym dziury elektronowe. Zaobserwowano również, że obecność jonów Cl<sup>-</sup> w układzie przyczyniła się do stłumienia zjawiska fotokorozji.

Jeszcze bardziej podatnym na fotokorozję był układ CdS–ZnS zastosowany przez Do i współpracowników do wytwarzania wodoru [133]. W celu przeciwdziałania samoutlenianiu się siarczków reakcję fotokatalityczną prowadzono w roztworze Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Dodatkowo fotokatalizator został zmodyfikowany platyną i krzemem domieszkowanym fosforem (półprzewodnik typu n). System ten można więc uznać za układ potrójny. Układ Pt<sub>(1,5% wag.)</sub>/CdS/n–Si<sub>(6-7% wag.)</sub>/ZnS<sub>(1,5:1 stos. wag.)</sub> cechował się najwyższą wydajnością fotokatalityczną.

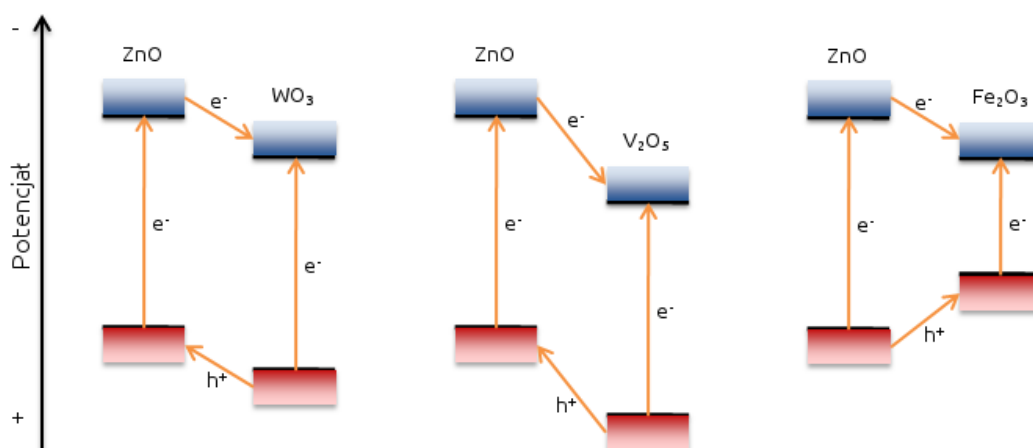
Innym potrójnym układem opisanym w literaturze jest, opracowany przez Kellera i Garina WO<sub>3</sub>/SiC–TiO<sub>2</sub> [134]. Badania pokazały znaczny wzrost wydajności reakcji rozkładu ketonu metylowo-etlowego (MEK) przy zastosowaniu układu potrójnego, w stosunku do czystego TiO<sub>2</sub> oraz do binarnych układów WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> i SiC–TiO<sub>2</sub>. Do uzyskania wysokiej wydajności układu przyczyniło się połączenie działania obu dodatkowych półprzewodników. Obecność WO<sub>3</sub> na powierzchni TiO<sub>2</sub> powodowała zmniejszenie tempa rekombinacji, ułatwiając tym samym separację ładunku. SiC służył natomiast jako źródło dodatkowych elektronów, które były przekazywane do pasma przewodnictwa TiO<sub>2</sub>. Układ działał jedynie w zakresie bliskiego ultrafioletu z uwagi na szerokość pasm wzbronionych zastosowanych fotokatalizatorów: 2,7 eV WO<sub>3</sub>, 3,0 eV SiC i 3,2 eV TiO<sub>2</sub>.

Di Paola et al. [53] zaprezentowali układ WO<sub>3</sub>/WS<sub>2</sub> aktywny w reakcji fotorozkładu fenolu. Reakcja ta zachodzi na obu materiałach stosowanych pojedynczo. Po sprzężeniu ich w jeden układ wydajność fotokatalityczna znacznie wzrosła, co autor tłumaczył opisanym wcześniej efektem transferu elektronów z półprzewodnika o mniejszej szerokości

pasma wzbronionego ( $WS_2$ ) do półprzewodnika o szerszej przerwie energetycznej ( $WO_3$ ). Dodatkowo następował transfer dziur w pasma podstawowego  $WO_3$  do pasma podstawowego CdS co przyczyniło się do jeszcze wydajniejszej separacji ładunku. Taka budowa elektronowa materiału spowodowała, że ładunki dodatnie gromadziły się głównie na  $WS_2$  (centra utleniania), a ujemne na  $WO_3$  (centra redukcji).

Wynika stąd, że dodatkową zaletą mieszanych fotokatalizatorów jest brak konieczności stosowania substancji elektronodonorowych w celu wyłapywania dziur elektronowych z pasma walencyjnego półprzewodnika. Oczywiście pozostaje jeszcze problem fotokorozji, który wymusza obecnie zastosowanie takich substancji.

Jednym z najciekawszych jest zaprezentowany przez K. Maeda i współpracowników [135] układ  $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ , który wykazał zdolność do całkowitego rozkładu wody przy naświetlaniu promieniowaniem z zakresu widzialnego. W celu uzyskania aktywności fotokatalitycznej powierzchnia materiału została poddana modyfikacji mieszanym tlenkiem chromu i rodu. Fotokatalizator pracował stabilnie, produkując tlen i wodór w stechiometrycznych ilościach.



Rys. 4.4: Schematyczne porównanie separacji ładunku w układach  $MO_x - ZnO$ , gdzie  $M = W, V, Fe$  (kolorem czerwonym oznaczono pasma walencyjne, niebieskim pasma przewodnictwa).

W układzie fotokatalitycznym  $MO_x - ZnO$  ( $M = W, V, Fe$ ) opisanym przez Li i współpracowników [51] zastosowano jedynie materiały oparte na tlenkach, dzięki czemu wyeliminowano zjawisko fotokorozji. Badaną reakcją był fotorozkład acetaldehydu. Aby rozszerzyć zakres promieniowania absorbowanego przez  $ZnO$ , zastosowano domieszkowanie azotem. Podczas porównania trzech materiałów mieszanych zauważono, że zastosowanie  $WO_3 - ZnO$  i  $V_2O_5 - ZnO$  przyczynia się do wzrostu wydajności prowadzonej reakcji.

Natomiast układ  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$  cechował się wyraźnie niższą wydajnością niż czysty  $\text{ZnO}$ . Aby wytłumaczyć to zjawisko autorzy zaproponowali strukturę pasm energetycznych w badanych materiałach, która została przedstawiona na rys. 4.4. Położenie górnej granicy pasma podstawowego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powyżej pasma podstawowego  $\text{ZnO}$  uniemożliwia transfer dziur elektronowych we właściwym kierunku, zmniejszając skuteczność separacji ładunku w układzie.

## 4.7 Schemat Z

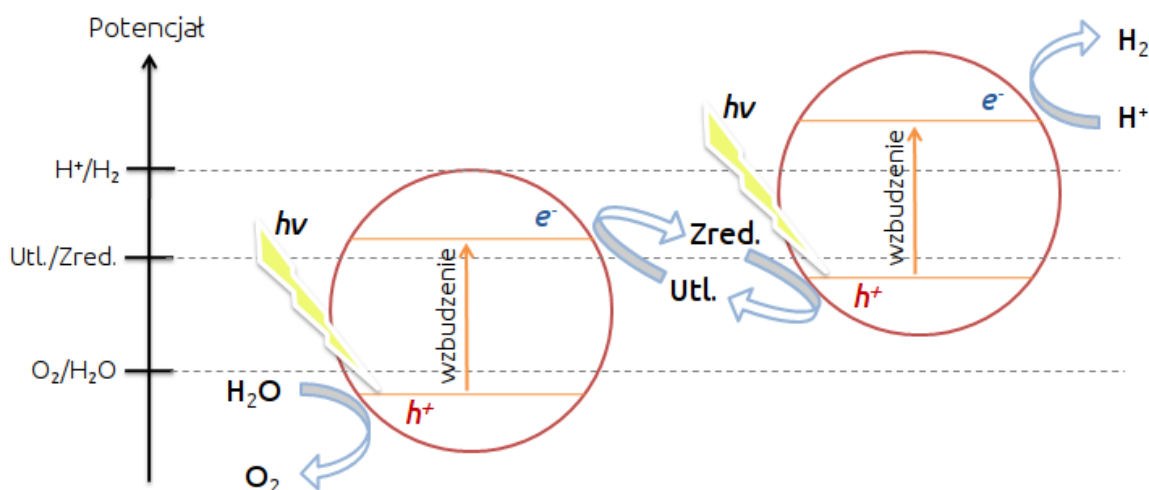
Jeśli potraktować reakcję fotokatalitycznego rozkładu wody do tlenu i wodoru jak zwykłą reakcję redoks, można zauważyć, że większość wymienionych w poprzednich rozdziałach układów fotokatalitycznych jest zdolna do wykonania tylko jednej z połówkowych reakcji rozkładu wody. Większość fotokatalizatorów operujących w zakresie promieniowania widzialnego potrafi jedynie utleniać wodę do tlenu. Z kolei fotokatalizatory zdolne do redukcji wody do wodoru pracują zazwyczaj w zakresie promieniowania ultrafioletowego. Takie rozwiązanie wymaga użycia odpowiedniej substancji elektronoakceptorowej lub elektronodonorowej, która ma za zadanie wyrównywać ładunek układu. Liczba stabilnych fotokatalizatorów, które umożliwiają jednoczesną redukcję i utlenianie wody pod wpływem promieniowania widzialnego jest niewielka. Dobrym przykładem takiego systemu jest opisany w poprzednim rozdziale  $\text{GaN--ZnO}$  [135].

W ostatnich latach coraz bardziej popularne staje się rozwiązanie, w którym proces rozkładu wody jest podzielony na dwie części. W jednej zachodzi redukcja wody do wodoru, a w drugiej utlenianie wody do tlenu. Układ składa się więc z dwóch osobnych fotokatalizatorów o odpowiednio dobranym położeniu pasma podstawowego i pasma przewodnictwa. Rozwiązanie to nie jest niczym nowym, jak to zwykle bywa, zostało ono zaczerpnięte z natury. W procesie fotosyntezy, rośliny zielone wytwarzają węglowodory i tlen z dwutlenku węgla i wody wykorzystując energię promieniowania słonecznego. System umożliwiający wykorzystanie promieniowania widzialnego składa się z dwóch centrów wzbudzenia elektronów, zwanych fotoukładami i oznaczanych jako  $\text{PS1}$  i  $\text{PS2}$ <sup>5</sup>. Oba układy połączone są serią substancji przekazujących elektrony. Ze względu na to, że graficzny schemat opisanego układu tworzy charakterystyczny kształt przypominający literę „Z”, przyjęło się nazywać go schematem Z. Taka konstrukcja systemu fotosyntetyzującego

---

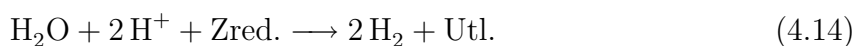
<sup>5</sup>ang. Photo-System

ma liczne zalety. Przede wszystkim umożliwia efektywne wykorzystanie promieniowania widzialnego do przeprowadzenia niezwykle energochłonnych reakcji. Dodatkowo umożliwia wykorzystanie szerszego zakresu promieniowania elektromagnetycznego dzięki temu, że pasma absorpcji obu fotosystemów są położone w nieco innych miejscach spektrum. Nic więc dziwnego, że tak skuteczne rozwiązanie, wypracowane przez naturę stało się inspiracją licznych badań w dziedzinie fotokatalitycznego rozkładu wody.



Rys. 4.5: Mechanizm działania układu fotokatalitycznego zbudowanego w oparciu o dwa fotokatalizatory

Układ fotokatalityczny zbudowany w oparciu o schemat Z składa się z dwóch fotokatalizatorów. Pierwszy fotokatalizator odpowiada za reakcję utleniania wody do tlenu, a więc jest odpowiednikiem fotosystemu [PS2]. Na drugim materiale aktywnym fotokatalitycznie zachodzi reakcja redukcji wody do wodoru, co stanowi ekwiwalent fotosystemu [PS1]. Oba układy połączone są substancją przekazującą elektrony, która jest zazwyczaj odwracalną parą utleniacz-reduktor, co eliminuje konieczność stosowania substancji elektronodonorowych i elektronoakceptorowych [136]. Reakcje zachodzące na obu fotokatalizatorach można schematycznie zapisać jako:

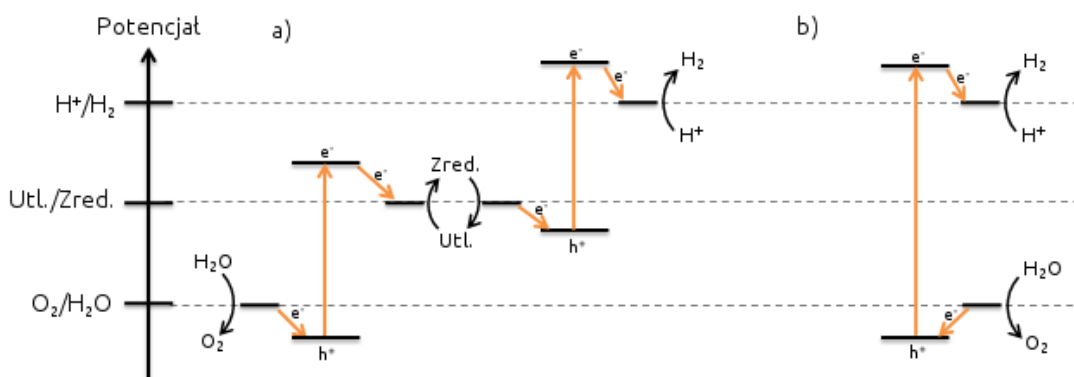


Forma utleniona przekaźnika elektronów została oznaczona jako *Utl.*, natomiast forma zredukowana to *Zred.*. Mechanizm działania układu zbudowanego z dwóch różnych materiałów półprzewodnikowych został przedstawiony na rys. 4.5. Absorpcja promieniowania

elektromagnetycznego przez fotokatalizator odpowiadający systemowi [PS1] (po prawej) prowadzi do wzbudzenia elektronów  $e^-$  do pasma przewodnictwa [65]. Wzbudzone elektrony mogą zostać użyte w reakcji redukcji wody do wodoru. Jednocześnie w paśmie walencyjnym półprzewodnika powstają dziury elektronowe  $h^+$ . Brakujące elektrony są uzupełniane poprzez reakcję utleniania zredukowanej formy (Zred.) substancji pełniącej rolę przekaźnika elektronów. Jednocześnie na fotokatalizatorze, który jest odpowiednikiem fotosystemu [PS2] również zachodzi absorpcja kwantów promieniowania elektromagnetycznego prowadząca do wzbudzenia elektronów i separacji powstałych ładunków [65]. Dziury elektronowe, które tworzą się w paśmie walencyjnym tego półprzewodnika mają wystarczająco dodatni potencjał aby posłużyć do utleniania wody do tlenu. Natomiast elektrony przebywające w paśmie przewodnictwa zostają użyte do redukcji utlenionej formy (Utl.) przekaźnika elektronów. Prowadzi to do wyrównania ładunków tworzących się na obu fotokatalizatorach i umożliwia regenerację substancji służącej do przekazywania ładunków.

Materiały użyte do konstrukcji przedstawionego układu muszą spełniać kilka kryteriów. Górna krawędź pasma podstawowego fotokatalizatora generującego tlen musi być położona niżej niż potencjał redoks  $O_2/H_2O$ . Dolna krawędź pasma przewodnictwa fotokatalizatora produkującego wodór musi leżeć powyżej poziomu odpowiadającego redukcji  $H^+/H_2$  [136]. Wymienione kryteria są analogiczne jak w przypadku wykorzystania pojedynczego fotokatalizatora. Różnica polega na tym, że każdy ze składowych fotokatalizatorów układu Z musi spełniać tylko jedno kryterium, a więc do budowy systemu fotokatalitycznego można zastosować znacznie szersze spektrum materiałów aktywnych fotokatalitycznie. Na przedstawionym schemacie łatwo zauważyć, że fotokatalizator odpowiedzialny za utlenianie wody do tlenu nie jest zdolny do przeprowadzenia reakcji redukcji wody. Z kolei położenie pasma walencyjnego fotokatalizatora generującego wodór nie pozwala na przeprowadzenie reakcji utleniania wody. Oczywiście z racji zastosowania pary utleniacz–reduktor do transferu elektronów pojawia się dodatkowe kryterium: fotokatalizator produkujący tlen musi być zdolny do redukcji przekaźnika elektronów, a fotokatalizator wytwarzający wodór musi posiadać zdolność utleniania przekaźnika elektronów.

Jak wynika ze schematu przedstawionego na rys. 4.5 podwójny układ fotokatalizatorów wymaga dwa razy więcej fotonów do działania, niż układ pojedynczy. Energia każdego z tych fotonów może jednak być mniejsza niż w przypadku jednoetapowego rozkładu

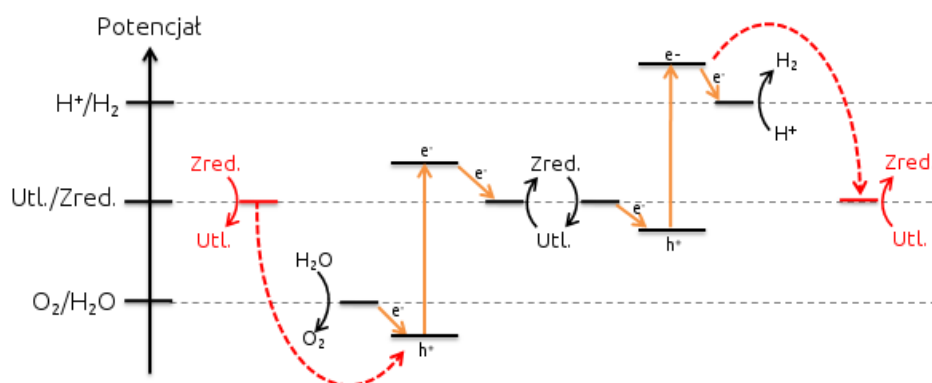


Rys. 4.6: Porównanie energii potrzebnej do przeprowadzenia rozkładu wody w: a) systemie dwuetapowym b) systemie jednoetapowym

wody, co zostało zaprezentowane na rys. 4.6. Tak więc system fotokatalityczny skonstruowany zgodnie ze schematem Z pozwala na przeprowadzenie reakcji rozkładu wody za pomocą promieniowania o mniejszej energii, a więc umożliwia wykorzystanie widzialnego zakresu promieniowania słonecznego.

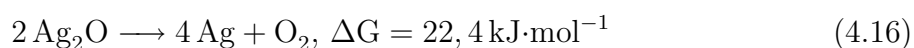
Pomimo niewątpliwych zalet dwuetapowego systemu fotokatalitycznego, uzyskanie jednoczesnej produkcji wodoru i tlenu jest dość trudne z uwagi na przebiegające z łatwością reakcje wsteczne [137]. Obecność substancji umożliwiającej transfer elektronów między oboma fotokatalizatorami mimo, że jest niezbędna, stanowi również niekorzystny czynnik. Reakcje redukcji i utleniania poszczególnych form przekaźnika elektronów są termodynamicznie bardziej korzystne niż reakcje z udziałem wody, co zostało schematycznie zaprezentowane na rys. 4.7 Reakcje utleniania wody na fotokatalizatorze symulującym fotosystem [PS2] konkurują z reakcjami utleniania zredukowanej formy przekaźnika elektronów *Zred.* Z kolei konkurencją dla reakcji redukcji wody do wodoru na fotokatalizatorze [PS1] stanowią reakcje redukcji *Utl.* Zatem aby uzyskać dobrą wydajność w reakcji rozkładu wody, w układzie opartym o schemat Z, konieczne jest opracowanie materiałów o wysokiej selektywności względem reakcji rozkładu wody.

Jeden z pierwszych dwuetapowych układów fotokatalitycznych zdolnych do rozszczepienia wody na wodór i tlen został zaprezentowany w 1985 roku przez Tennakone i Pushpa [138]. Układ składał się z wodnej zawiesiny sproszkowanego  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Jego działanie było silnie uzależnione od pH roztworu, w którym prowadzono reakcję. Dla pH poniżej 7,4 naświetlanie układu promieniowaniem UV powodowało generowanie  $\text{O}_2$  i jednoczesną redukcję  $\text{Ag}_2\text{O}$  do  $\text{Ag}$ . Po zakończeniu reakcji zwiększano pH do wartości w zakresie 12,3–12,6. W tych warunkach układ produkował  $\text{H}_2$  w tym samym czasie utlenia-



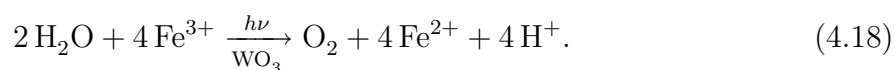
Rys. 4.7: Mechanizm powstawania reakcji wstecznych w układzie fotokatalitycznym działającym w oparciu o schemat Z. Reakcje wsteczne zostały oznaczone czerwonym kolorem.

jąc Ag do Ag<sub>2</sub>O. Reakcje zachodzące w opisanym układzie można zapisać następująco:

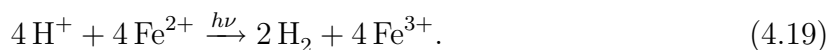


Jako, że system pracował w dwóch osobnych cyklach, wymagał okresowej ingerencji w celu zmiany warunków, co stanowiło jego poważną wadę. Natomiast niewątpliwą zaletą systemu była jego zdolność do całkowitego rozkładu wody, bez udziału dodatkowych substancji elektronodonorowych i elektroakceptorowych.

Kolejne osiągnięcia w dziedzinie fotokatalitycznego rozkładu wody przy użyciu układu dwóch fotokatalizatorów zaowocowały umożliwieniem pracy układu w trybie ciągłym. Naświetlanie WO<sub>3</sub> zawieszzonego w wodnym roztworze zawierającym jony Fe<sup>3+</sup> powoduje wytwarzanie tlenu z wody i jednoczesną redukcję Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup> [35], co można zapisać równaniem:



Z kolei jon Fe<sup>2+</sup> posiada zdolność absorbowania promieniowania UV [139], co prowadzi do jego utlenienia, skutkiem czego jest produkcja wodoru zgodnie z równaniem:



Oba te fakty zostały wykorzystane przez Sayamę i współpracowników do stworzenia układu działającego zgodnie z mechanizmem podobnym do schematu Z [36]. Potencjał pasma przewodnictwa WO<sub>3</sub> wynosi +0,5 V (w stosunku do NHE, pH = 0) [140], więc fotoka-

talizator ten nie ma możliwości redukcji  $H^+$  do  $H_2$ .  $WO_3$  może jednak redukować jony  $Fe^{3+}$  do  $Fe^{2+}$ , jako że potencjał  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 V$ . W celu zwiększenia aktywności fotokatalitycznej, powierzchnia  $WO_3$  została zmodyfikowana za pomocą  $RuO_2$ . System ten posiadał zdolność pracy ciągłej, jako że jony żelaza, które uległy redukcji w procesie rozkładu wody przez tlenek wolframu były z powrotem utleniane pod wpływem padającego promieniowania UV. Poważną wadą tego systemu było to, że wzbudzenie  $Fe^{2+}$  wymagało dostarczenia dużej energii, tj. promieniowania o długości fali poniżej 280 nm. System nie potrafił więc wykorzystać energii pochodzącej z promieniowania słonecznego.

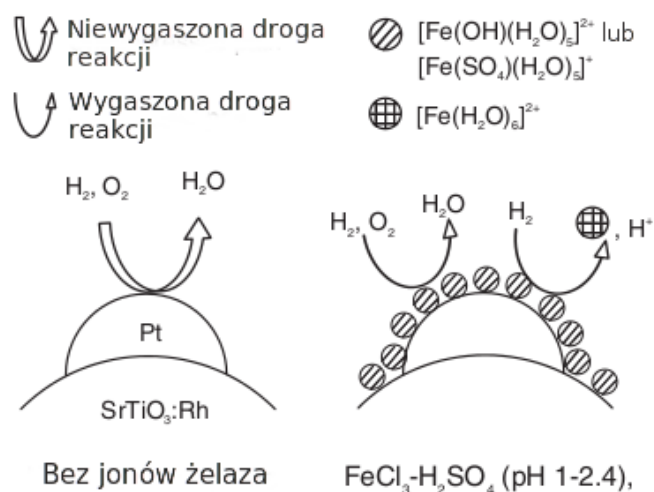
W 2001 roku Abe et al. [65] zaprezentowali rozkład wody przy użyciu dwóch fotokatalizatorów opartych na  $TiO_2$  (anataz i rutył) sprzężonych za pomocą odwracalnej pary redoks  $IO_3^-/I^-$ . Reakcja fotorozkładu wody była prowadzona w pojedynczym naczyniu reakcyjnym. Redukcja wody do wodoru odbywała się na zmodyfikowanym platyną  $TiO_2$  (anataz), a generowanie tlenu następowało na rutyłu. Z uwagi na dużą szerokość przerwy wzbronionej tlenku tytanu system działał jedynie pod wpływem promieniowania UV. Działanie układu było mocno uzależnione od pH roztworu, z uwagi na różne zachowanie pary redoks. W środowisku kwaśnym ( $pH < 5$ ) utlenianie jonów  $I^-$  skutkowało wytworzeniem cząsteczkowego jodu, co z kolei prowadziło do tworzenia jonów  $I_3^-$ . Zasadowe środowisko ( $pH > 9$ ) sprzyjało natomiast utlenianiu  $I^-$  do  $IO_3^-$ . Jeśli pH roztworu zawierało się w przedziale od 5 do 9 utlenianie anionów jodkowych prowadziło do powstania mieszaniny obu form. Autorzy zaproponowali następujące reakcje, tłumaczące przebieg procesu:



Najwyższą wydajność w reakcji całkowitego rozkładu wody uzyskano prowadząc proces w środowisku zasadowym (przy  $pH = 11$ ), czyli w obecności jonów  $IO_3^-$ . Świadczy to o tym, iż redukcja  $IO_3^-$  przebiega sprawniej niż  $I_3^-$ . Zastosowanie dwóch odmian tlenku tytanu w jednym układzie było możliwe ze względu na wysoką selektywność rutyłu względem reakcji utleniania wody. Jak wykazały badania elektrochemiczne, jony  $I^-$  re-

agują silnie z dziurami elektronowymi tworzącymi się podczas naświetlania anatazu. Z drugiej strony ta sama reakcja przy zastosowaniu rutylu przebiega znacznie wolniej, co promuje wykorzystanie dziur elektronowych do utleniania cząsteczek wody.

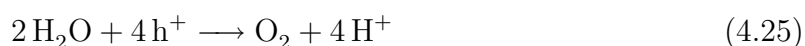
Opisane powyżej układy fotokatalityczne wykazywały zdolność do generowania wodoru i tlenu jedynie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Pierwszy system pracujący w świetle widzialnym został stworzony przez połączenie Pt/SrTiO<sub>3</sub> jako fotokatalizatora generującego wodór i Pt/WO<sub>3</sub> do produkcji tlenu [31, 66]. Tytanian strontu został dodatkowo zmodyfikowany przez domieszkowanie jonami chromu i tantalu, tak aby absorbowane przez niego promieniowanie rozszerzyć o zakres widzialny. Jako przekaźnik elektronów została użyta odwracalna para redoks IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>. Układ zdolny był wykorzystywać promieniowanie widzialne do 440 nm długości fali. Produkcja wodoru i tlenu odbywała się w stechiometrycznych ilościach, a układ cechował się stabilnością w czasie wykonywania eksperymentu. Szybkość generowania wodoru w opisanym układzie była ponad dwa razy większa niż w przypadku wykorzystania Pt/SrTiO<sub>3</sub>:CrTa oddzielnie. Ważną cechą tego układu była wysoka selektywność wykorzystanych do jego budowy fotokatalizatorów. Pomimo, że termodynamicznie jest mniej korzystne, utlenianie wody przez WO<sub>3</sub> następowało z wysoką wydajnością, nawet w obecności wysokiego stężenia jonów I<sup>-</sup>. Efekt ten jest spowodowany jest wysokim powinowactwem jonów IO<sub>3</sub><sup>-</sup> do powierzchni tlenku wolframu, podczas gdy jony I<sup>-</sup> adsorbują się jedynie w niewielkim stopniu.



Rys. 4.8: Mechanizm wygaszania reakcji zwrotnych przebiegających na cząstkach platyny w systemie fotokatalitycznym zawierającym jony żelaza [141]

W 2004 roku zaprezentowano układ wykorzystujący promieniowanie widzialne aż do 520 nm [142]. Układ składał się z Pt/SrTiO<sub>3</sub>:Rh i BiVO<sub>4</sub>. Fotokatalizatory włączone

zostały w układ za pomocą pary redoks  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Ze względu na dużą aktywność w nadaniu bizmutu w reakcji fotokatalitycznego utleniania wody, układ w początkowej fazie produkował nadmiar  $\text{O}_2$  w stosunku do  $\text{H}_2$  lecz po pewnym czasie system ulegał stabilizacji i generował wodór i tlen w stosunku 2:1. Wyhamowanie produkcji tlenu było spowodowane nagromadzeniem się nadmiaru  $\text{Fe}^{2+}$ . Działanie układu fotokatalitycznego z udziałem jonów żelaza można zobrazować równaniami [141]:



W większości przypadków użycie platyny w celu modyfikacji fotokatalizatora wchodzącego w skład systemu działającego w oparciu o schemat Z nie jest efektywne. Zazwyczaj wzrost wydajności fotokatalitycznej jaki się przez to uzyskuje jest niewielki w porównaniu ze spadkiem wydajności na skutek wzmożonych reakcji zwrotnych. Dzieje się tak, ponieważ platyna doskonale katalizuje reakcję między tlenem i wodorem. Obecność jonów  $\text{Fe}^{3+}$  znacznie zmniejsza tempo reakcji zwrotnych, zarówno rekombinacji  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  jak i redukcji  $\text{Fe}^{3+}$  przez  $\text{H}_2$ . We wspomnianych pracach efekt występował tylko w określonych warunkach pH i w obecności  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , co doprowadziło do wniosku, że był on skutkiem absorpcji wodnych kompleksów żelaza na powierzchni platyny. Proponowany mechanizm wygaszania reakcji zwrotnych został przedstawiony na rys. 4.8. Mechanizm zakłada, że kompleksy żelaza znajdujące się w roztworze mogą ulegać chemisorpcji na powierzchni cząstek platyny, skutecznie blokując reakcje zwrotne. Badania spektrofotometryczne pokazały, że chemisorpcji ulegają głównie  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  i  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]_2^+$ , przy czym pierwszy kompleks wykazuje znacznie silniejsze powinowactwo do powierzchni Pt. Kompleksy te tworzą się w roztworze wodnym kwasu siarkowego (VI) przy pH zawierającym się w przedziale od 1 do 2,4.

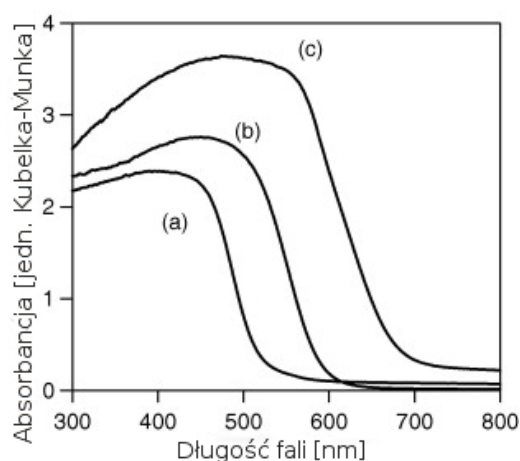
### 4.7.1 Związki tantalu w dwuetapowych układach fotokatalitycznych

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się związki tantalu, głównie azotki i tlenoazotki, które mogą z powodzeniem zostać wykorzystane jako fotokatalizatory generujące wodór w systemie opartym o układ Z. Są to jedne z nielicznych materiałów aktywnych fotokatalitycznie, które zdolne są wydajnie produkować wodór z wody, przy wykorzystaniu promieniowania widzialnego [48]. Pierwsze doniesienie o wykorzystaniu tlenoazotku tantalu do stworzenia systemu sztucznej fotosyntezy pojawiło się w 2005 roku. Abe et al. [137] zaprezentowali wówczas układ fotokatalityczny składający się z TaON oraz WO<sub>3</sub> połączonych parą redoks IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>. Szerokość pasma wzbronionego TaON wynosi 2,5 eV, a więc może on absorbować promieniowanie o długości fali do 500 nm. W celu uzyskania lepszej wydajności fotokatalitycznej powierzchnie obu fotokatalizatorów zostały zmodyfikowane platyną. Jak dowodzą poprzednie prace, TaON wykazuje wysoką wydajność produkcji tlenu w obecności Ag<sup>+</sup> [143]. W opisywanej pracy nie udało się jednak osiągnąć znaczącej produkcji tlenu w obecności jonów IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, czego prawdopodobną przyczyną jest wysoka wydajność uzupełniania dziur elektronowych przez jony I<sup>-</sup>, co skutecznie blokuje reakcje utleniania wody. Co ciekawe modyfikacja powierzchni fotokatalizatora za pomocą tlenku platyny (PtO) powoduje znacznie większy wzrost produkcji tlenu w obecności anionów jodanowych, w porównaniu z metaliczną platyną [136]. Wykorzystując ten fakt, udało się uzyskać jeszcze większą wydajność fotokatalityczną, przy wykorzystaniu układu Pt/TaON–PtPtO/WO<sub>3</sub>.

Wysoka selektywność TaON w obecności jonów IO<sub>3</sub><sup>-</sup> względem reakcji redukcji wody została wykorzystana do stworzenia dwuetapowego systemu opartego o dwie zmodyfikowane wersje tego fotokatalizatora [144]. Do produkcji wodoru użyto Pt/TaON, natomiast produkcja tlenu odbywała się na RuO<sub>2</sub>/TaON. Tlenek rutenu został w tym wypadku wykorzystany do wytworzenia centrów utleniania na powierzchni fotokatalizatora. Układ pracował stabilnie przez osiem godzin, produkując wodór i tlen w stechiometrycznych ilościach podczas naświetlania promieniowaniem widzialnym.

Modyfikacja TaON za pomocą ZrO<sub>2</sub> doprowadziła do dalszego zwiększenia wydajności generowania wodoru. Układ składający się z Pt/ZrO<sub>2</sub>/TaON i Pt/WO<sub>3</sub>, zaprezentowany przez Maeda i współpracowników [145], osiągnął wydajność kwantową rzędu 6,3%. Jest to obecnie najwydajniejszy układ fotokatalityczny, pracujący w świetle widzialnym i nie

korzystający z substancji elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych.

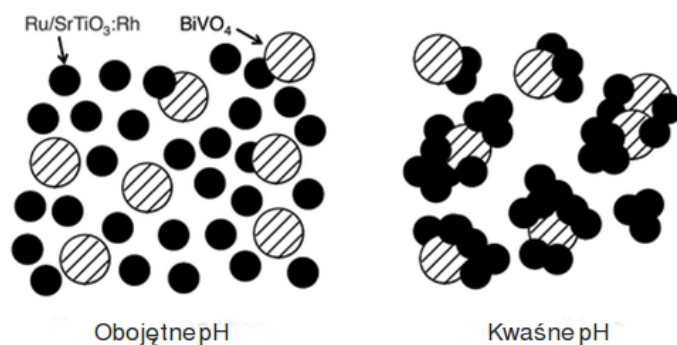


Rys. 4.9: Przesunięcie zakresu absorbowanego promieniowania wraz ze wzrostem średnicy jonu: a) CaTaO<sub>2</sub>N b) SrTaO<sub>2</sub>N c) BaTaO<sub>2</sub>N [146]

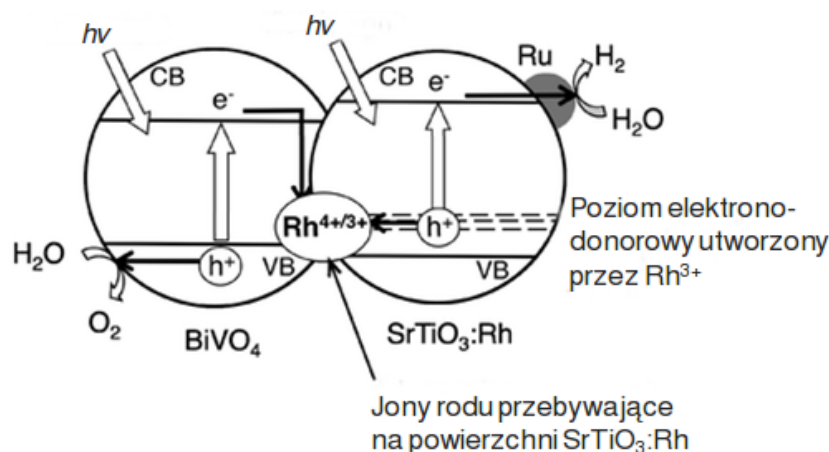
Bardzo dobre rezultaty uzyskano wykorzystując mieszane tlenoazotki o strukturze typu perowskitu. W 2008 roku Higashi i współpracownicy [146] użyli ATaO<sub>2</sub>N (A = Ca, Sr, Ba) w połączeniu z tlenkiem wolframu uzyskując układ fotokatalityczny zdolny do całkowitego rozkładu wody. Wszystkie trzy fotokatalizatory absorbowwały promieniowanie w zakresie widzialnym. Co ciekawe krawędź absorpcji promieniowania ulegała przesunięciu w stronę dłuższych fal wraz ze wzrostem promienia wykorzystanego jonu (Ca<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup> < Ba<sup>2+</sup>). Efekt ten jest dobrze widoczny gdy porównamy spektra DR UV-VIS przedstawione na rys. 4.9. Wykorzystując Pt/BaTaO<sub>2</sub>N w połączeniu z Pt/WO<sub>3</sub> udało się uzyskać układ fotokatalityczny wykorzystujący promieniowanie widzialne aż do 660 nm. Jest to pierwszy układ potrafiący wykorzystać promieniowanie widzialne o długości fali powyżej 600 nm. Dodatkową zaletą tego układu jest jego wysoka stabilność, gdyż nie jest on podatny na zjawisko fotokorozji, jakie często obserwuje się w układach wykorzystujących azotki [119].

#### 4.7.2 Dwuetapowy rozkład wody bez udziału przekaźnika elektronów

Obecność odwracalnego układu utleniacz/reduktor wydaje się być konieczna, aby możliwy był transfer elektronów między fotokatalizatorami wchodzącymi w skład systemu opartego o schemat Z. W 2009 roku udało się stworzyć układ zdolny do całkowitego rozkładu wody, nie korzystający z substancji pośredniczącej w przekazywaniu elektro-



(a) Zachowanie zawiesiny fotokatalizatorów w środowisku obojętnym i kwaśnym.



(b) Schemat fotokatalicznego rozkładu wody

Rys. 4.10: Mechanizm działania fotokatalicznego systemu wykorzystującego schemat Z, bez udziału pośrednika elektronów [147]

nów [147]. Do produkcji wodoru został wykorzystany domieszkowany rodem tytanian strontu, z powierzchnią zmodyfikowaną rutenem Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh, a do produkcji tlenu posłużył BiVO<sub>4</sub>. Wprowadzenie domieszki, w postaci jonów rodu, do sieci krystalicznej SrTiO<sub>3</sub> miało na celu wytworzenie dodatkowego pasma elektronodonorowego, co pozwoliło rozszerzyć spektrum absorbowanego promieniowania o zakres widzialny. Dzięki temu opisywany system pracował w świetle widzialnym. Aktywność fotokatalityczna układu była silnie uzależniona od pH. Silnie wzrastała w kwaśnym środowisku, poniżej pH = 4, a najwyższe tempo rozkładu wody zanotowano dla pH = 3,5. Obserwacje z użyciem mikroskopu optycznego pokazały, że w kwaśnym środowisku cząstki obu materiałów półprzewodnikowych ulegały agregacji, a największe agregaty tworzyły się przy pH równym 3,5. W neutralnym środowisku zjawisko agregacji cząstek nie zostało zaobserwowane. Opisany efekt przedstawiono schematycznie na rys. 4.10a. Fizyczny kontakt fotokatali-

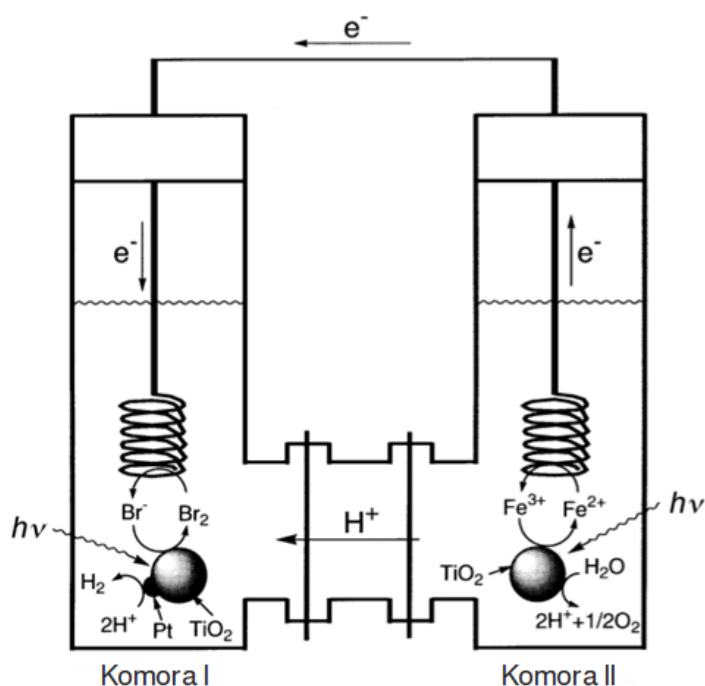
zatorów umożliwiał zajście zjawiska międzycząsteczkowego transferu elektronów. Dobra wydajność transferu elektronów w opisywanym układzie została wyjaśniona obecnością odwracalnej pary redoks  $\text{Rh}^{4+}/\text{Rh}^{3+}$  na powierzchni tytanianu strontu. Mechanizm działania systemu został przedstawiony w sposób schematyczny na rys. 4.10b. Gdy zawieszinę naświetlano promieniowaniem widzialnym, następowało wzbudzenie elektronów do pasma przewodnictwa w obu fotokatalizatorach. Wzbudzone elektrony redukowały wodę na powierzchni  $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ , natomiast dziury elektronowe w paśmie walencyjnym  $\text{BiVO}_4$  reagowały z wodą tworząc tlen. Transfer elektronów odbywał się między pasmem przewodnictwa  $\text{BiVO}_4$ , a pasmem wytworzonym przez domieszki w sieci krystalicznej  $\text{SrTiO}_3$ . Modyfikacja powierzchni tytanianu baru za pomocą platyny powodowała obniżenie wydajności fotokatalitycznej systemu. Można to tłumaczyć faktem, że cząstki platyny na powierzchni fotokatalizatora katalizują reakcje łączenia się wodoru i tlenu w wodę, a należy pamiętać, że w opisanym układzie oba gazy produkowane były w jednym naczyniu reakcyjnym, co sprzyjało rekombinacji.

Wydajność fotokatalityczna układu nie była więc wysoka. Wąskim gardłem systemu był proces transferu elektronów między cząstkami fotokatalizatorów. Z drugiej strony prezentowany system nie musiał borykać się z negatywnymi efektami użycia substancji przekazującej elektrony, takimi jak reakcje zwrotne czy ekranowanie padającego promieniowania.

### 4.7.3 Konstrukcja dwuetapowego układu fotokatalitycznego

W typowym układzie fotokatalitycznym, zbudowanym w oparciu o schemat Z, fotokatalizatory tworzące układ zostają umieszczone w jednym naczyniu, wraz z substancją umożliwiającą transfer elektronów [31, 65, 66, 137, 146, 148, 149]. Rozwiązanie to jest powszechnie stosowane ze względu na jego prostotę. Ponieważ cząstki materiałów półprzewodnikowych przebywają w reaktorze zawieszane obok siebie, wódór i tlen, produkowane w trakcie prowadzenia procesu, łatwo mogą łączyć się z powrotem w wodę. Występowanie reakcji zwrotnych, które zresztą są znacznie bardziej faworyzowane termodynamicznie niż rozkład wody, jest jednym z najpoważniejszych problemów z jakimi borykają się dwuetapowe układy fotokatalityczne. Jednym ze sposobów zapobiegania reakcjom zwrotnym jest fizyczne rozdzielenie fotokatalizatorów. Jeśli oba materiały aktywne fotokatalitycznie umieścić w dwóch różnych segmentach fotoreaktora i rozdzielić membraną umożliwiającą transfer jonów substancji przekazującej elektrony, można znacznie zmniejszyć tempo

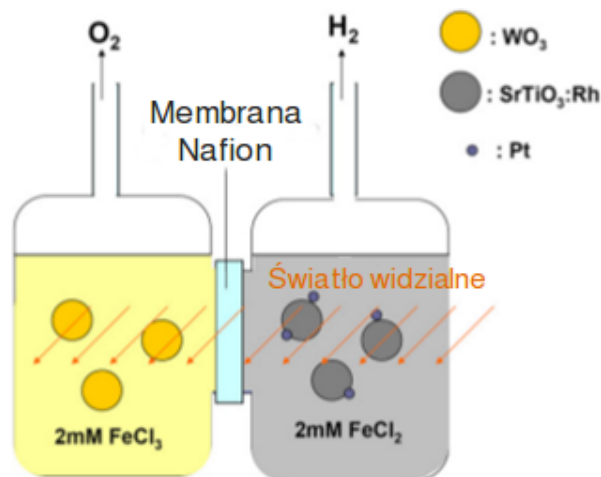
reakcji wstecznych. Ponieważ tlen i wodór są w takim przypadku produkowane w oddzielnych częściach fotoreaktora, ich łączenie się w cząsteczki wody jest utrudnione. Niesie to ze sobą dodatkową korzyść w postaci rozdziału produkowanych gazów już na etapie ich powstawania. Jest to niezwykle korzystne z punktu widzenia zastosowania tej techniki w przemysłowej produkcji wodoru, ponieważ pozwala na pomniejszenie kosztów prowadzenia procesu o nakłady związane z rozdzieleniem tlenu i wodoru. Separacja tlenu i wodoru już na etapie reakcji rozkładu wody zwiększa również bezpieczeństwo, ponieważ eliminuje ryzyko wybuchu produkowanych gazów.



Rys. 4.11: Schemat reaktora składającego się w dwóch komór reakcyjnych [150]

W 1998 roku Fujihara i współpracownicy [150] zaprezentowali układ, w którym całkowity rozkład wody został osiągnięty poprzez połączenie dwóch osobnych układów fotoelektrochemicznych. Omawiany układ został przedstawiony schematycznie na rys. 4.11. Jako materiał aktywny fotokatalitycznie w obu układach zastosowano TiO<sub>2</sub> w formie anatazu. Każdy układ używał odrębnej pary utleniacz/reduktor. Reakcja redukcji wody do wodoru prowadzona była przy użyciu jonów Br<sup>-</sup>, które były utleniane do Br<sub>2</sub> (komora I). Produkcja tlenu odbywała się przy wykorzystaniu jonów Fe<sup>3+</sup>, które ulegały redukcji do Fe<sup>2+</sup> (komora II). Obie komory były połączone za pomocą platynowych elektrod oraz membrany umożliwiającej transport kationów. Zadaniem elektrod było umożliwienie utleniania Fe<sup>2+</sup> przez powstające w drugiej komorze cząsteczki Br<sub>2</sub>, dzięki czemu nastę-

powołała regeneracja obu par redoks. Kationy wodorowe powstające w komorze II były transportowane do komory I, co pozwalało na wyrównanie ładunku elektrycznego w obu komorach i zachowanie stałego pH. Pomimo niewielkich problemów, takich jak zanieczyszczenie platynowej elektrody przez osadzające się żelazo, układ pracował stabilnie, produkując wodór i tlen w stechiometrycznych ilościach.



Rys. 4.12: Reaktor fotokatalityczny składający się z dwóch komór, rozdzielonych membraną, umożliwiającą separację tlenu i wodoru w trakcie reakcji [151]

Lo i współpracownicy [151] skonstruowali reaktor składający się z dwóch komór rozdzielonych zmodyfikowaną membraną Nafion-117. Schemat układu został zaprezentowany na rys. 4.12. Jako fotokatalizatora generującego wodór użyto Pt/SrTiO<sub>3</sub>:Rh, natomiast do produkcji tlenu zastosowano WO<sub>3</sub>. Transfer elektronów między fotokatalizatorami odbywał się za pośrednictwem układu redoks Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Układ produkował wodór i tlen w stechiometrycznych ilościach, tzn. w stosunku 2:1. Średnia ilość produkowanego wodoru wynosiła 1,59 μmol/h na gram każdego z fotokatalizatorów, co według autorów stanowi ilość dwa razy większą niż w przypadku prowadzenia tej samej reakcji w jednej komorze fotoreaktora. Wysoka wydajność układu została przypisana załagodzeniu reakcji zwrotnych.

## 5 Perowskity

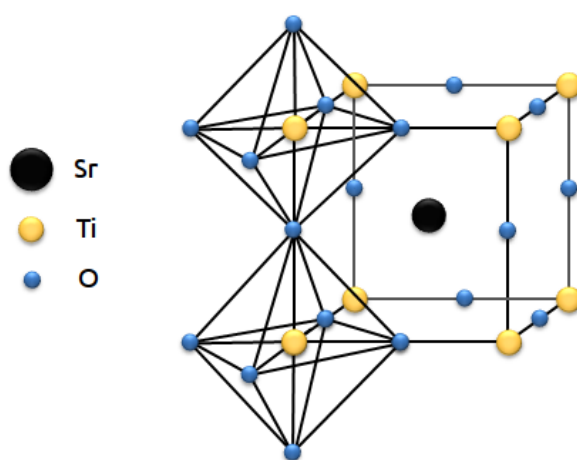
W niniejszej pracy jako materiały aktywne w reakcji fotokatalitycznej redukcji wody do wodoru zastosowano mieszane tlenki o strukturze typu perowskitu. Są to związki o wzorze ogólnym  $ABO_3$ , gdzie A to kation o większej średnicy niż B. Przy zastosowaniu odpowiednich metod syntezy, można uzyskać materiały ceramiczne o strukturze typu perowskitu, o niezwykle szerokim spektrum właściwości fizycznych i chemicznych. Do najcenniejszych właściwości podwójnych tlenków o strukturze perowskitu należą ferroelektryczność ( $BaTiO_3$ ), ferromagnetyzm ( $SrRuO_3$ ), superprzewodnictwo ( $YBa_2Cu_3O_7$ ), wysokie przewodnictwo termiczne ( $LaCoO_3$ ), fluorescencja ( $LaAlO_3:Nd$ ) czy też silne zjawisko termoelektryczne ( $La_2CuO_4$ ) [152]. Materiały oparte o tę strukturę znajdują zastosowanie jako półprzewodniki, katalizatory, materiały piro- i piezoelektryczne, wysokotemperaturowe superprzewodniki, materiały o gigantycznym magnetooporze czy nawet materiały o bardzo wysokich temperaturach topnienia. Duża różnorodność właściwości jakie przejawiają te związki po części wynika z faktu, że około 90% metalicznych pierwiastków układu okresowego może tworzyć stabilne struktury typu perowskitu [152].

Nazwa *perowskit* pochodzi od nazwy minerału  $CaTiO_3$ , odkrytego w 1839 roku w górach Ural i nazwanego na cześć rosyjskiego mineraloga Lwa Perowskiego. Obecnie pod nazwą perowskit kryje się również rodzina związków chemicznych o takiej samej strukturze jaką posiada  $CaTiO_3$ . Struktura perowskitu jest, obok spinelu i ilmenitu, jedną z trzech najważniejszych struktur w których występują tlenki złożone. Ma jednak przewagę nad pozostałymi strukturami, wynikająca z mnogości możliwych do uzyskania własności fizykochemicznych i z łatwości manipulowania tymi własnościami.

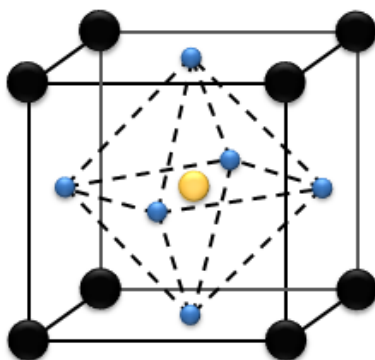
### 5.1 Struktura typu perowskitu

Perowskity to materiały o wzorze ogólnym  $ABO_3$ , gdzie A to najczęściej metal z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego, rzadziej metal przejściowy, a B to najczęściej metal o liczbie koordynacyjnej równej 6, na przykład Ti, Ta, Mo. Istnieją również perowskity, które zamiast tlenu mają aniony siarczkowe lub halogenkowe. Budowę struktury typu perowskitu opisuje się zazwyczaj na podstawie  $SrTiO_3$ , a nie  $CaTiO_3$ . Idealna struktura

krystaliczna perowskitu ma prostą budowę.  $\text{SrTiO}_3$  krystalizuje u układzie regularnym, grupa przestrzenna  $\text{Pm}\bar{3}\text{m-O}_h^1$ , z parametrami komórki  $a = 3,905 \text{ \AA}$  i  $Z = 1$ . Idealna struktura tytanianu strontu została przedstawiona na rys. 5.1. W narożnikach sześcianu umieszczone są atomy tytanu, a w jego środku znajduje się atom strontu. Atomy tlenu znajdują się na środku krawędzi, tak że wspólnie z atomami przyległych komórek elementarnych tworzą oktaedry, w których środku znajdują się atomy Ti (rys. 5.1a). Kąty między wiązaniami Ti–O wynoszą  $90^\circ$  i mają długość  $1,952 \text{ \AA}$ . Każdy atom strontu jest otoczony przez 12 równoodległych atomów tlenu, a długość wiązania Sr–O wynosi  $2,761 \text{ \AA}$ .



(a) Struktura  $\text{SrTiO}_3$  przedstawiona jako układ regularny



(b) Struktura perowskitu przedstawiona jako sieć gęsto upakowana ccp

Rys. 5.1: Idealna struktura typu perowskitu, przedstawiona na przykładzie  $\text{SrTiO}_3$  [153]

Inny sposób przedstawienia sieci krystalicznej  $\text{SrTiO}_3$  został zaprezentowany na rys.

**5.1b.** Struktura  $\text{SrTiO}_3$  może również zostać opisana jako sieć regularna centrowana ścienne, w której atomy strontu i tlenu są gęsto upakowane wzdłuż kierunku  $[111]$ . Powstające w rezultacie takiego upakowania wolne przestrzenie są wypełnione atomami tytanu.

Zmiana średnicy jonów zajmujących pozycje A i B w strukturze typu perowskitu może doprowadzić do znaczących deformacji. Aby oszacować odchylenie od idealnej struktury perowskitu Goldschmidt et al. [152] wprowadzili współczynnik tolerancji  $t$ , definiowany równaniem:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$

gdzie  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  oznaczają doświadczalnie wyznaczone średnice odpowiednich jonów. Aby struktura  $\text{ABO}_3$  była trwała, wartość współczynnika tolerancji musi zawierać się w przedziale od 0,75 do 1,00 [152]. Idealną strukturę, opisaną powyżej, można spotkać tylko w przypadku kilku związków, dla których współczynnik  $t$  jest bliski jedności. Większość perowskitów to związki o strukturze tetragonalnej (np.  $\text{BaTiO}_3$  [154]), heksagonalnej (np.  $\text{Ba}[\text{Cr}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}]\text{O}_3$  [155]), czy też ortorombowej (np.  $\text{LaFeO}_3$  [156]). Nawet naturalnie występujący  $\text{CaTiO}_3$ , który początkowo uważano za układ regularny, okazał się w rzeczywistości mieć strukturę ortorombową [157]. Dodatkowym warunkiem stabilności struktury perowskitu jest elektryczna obojętność. Suma ładunków jonów A i B musi równoważyć się z całkowitym ładunkiem anionów tlenu, możliwe są więc połączenia typu  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  czy też  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ . Możliwe jest uzyskanie niestechiometrycznych związków typu perowskitów, jak długo całkowity ładunek pozostaje w równowadze. Przykładami takich związków mogą być  $\text{Tm}_{0,75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  [158] lub  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  [159].

## 5.2 Zastosowanie materiałów o strukturze $\text{ABO}_3$

Biorąc pod uwagę szerokie spektrum właściwości fizycznych i chemicznych materiałów o strukturze typu perowskitu, nie dziwi fakt, że znajdują one zastosowanie w wielu obszarach technologicznych. Jedną z najważniejszych własności omawianych materiałów jest ferromagnetyzm. Niektóre z praktycznych zastosowań ferromagnetycznych perowskitów zostały przedstawione w tabeli 5.1.

Przykładem zastosowania ferroelektrycznych właściwości perowskitów w elektronice jest wykorzystanie  $\text{BaTiO}_3$  do budowy scalonych układów pamięci typu DRAM<sup>1</sup> spoty-

---

<sup>1</sup>Dynamic Random Access Memory

Tab. 5.1: Obszary praktycznego wykorzystania ferroelektrycznych perowskitów i ich stałych roztworów [153].

Perowskit	Zastosowanie
BaTiO <sub>3</sub>	Kondensatory, termistory typu PTC (stosowane w suszarkach do włosów, etc.)
PbTiO <sub>3</sub>	Detektory piroelektryczne (czujniki podczerwieni, systemy alarmowe), hydrofony
Pb(Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	Wszelkie zastosowania piezoelektryczne. Proste modyfikacje składu lud domieszkowanie jest używane w celu uzyskania materiału do konkretnego celu, np. przetworniki, hydrofony, urządzenia wykonawcze
PbLa(ZrTi)O <sub>3</sub>	Przezroczyste materiały ceramiczne
LiNbO <sub>3</sub>	Optyczne modulatory
LiTaO <sub>3</sub>	Czujniki piroelektryczne
KNbO <sub>3</sub>	Najlepsze generatory drugiej harmonicznej
Rh.BaTiO <sub>3</sub> ,	Materiały refraktywne
KNbO <sub>3</sub> , Fe.LiNbO <sub>3</sub>	
SrTiO <sub>3</sub> , KTaO <sub>3</sub>	Urządzenia mikrofalowe z możliwością strojenia

kanych, w każdym niemal, systemie komputerowym. Jednakże w temperaturze pokojowej, wraz ze zmniejszeniem rozmiaru krystalitów, tytanian baru wykazuje tendencję do przejścia z fazy tetragonalnej, o właściwościach ferroelektrycznych, do paraelektrycznej fazy regularnej [160]. Zjawisko to ogranicza gęstość upakowania informacji w nośniku. Prowadzone są więc poszukiwania materiałów ceramicznych, które pozwolą na dalszą miniaturyzację układów pamięci komputerowych [161].

Perowskity takie jak SrTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, (BaSr)TiO<sub>3</sub> czy też (PbSr)TiO<sub>3</sub> są jednymi z najlepszych materiałów do budowy urządzeń mikrofalowych, a więc znajdują szerokie zastosowanie w urządzeniach telekomunikacyjnych [153].

Obecnie trwają badania nad wykorzystaniem materiałów o strukturze perowskitu w budowie ogniwo paliwowych, ze względu na wysokie przewodnictwo jonowe, jakim cechują się te materiały [162–164]. Perowskity wykorzystywane są głównie do budowy ogniwo wysokotemperaturowych, pracujących w temperaturze rzędu 1073 K [165].

W 1975 roku Sleight et al. [166] wykorzystali strukturę perowskitu do stworzenia superprzewodnika BaBiPbO<sub>x</sub>, pracującego możliwie w najwyższej temperaturze. BaLaCuO<sub>x</sub> był pierwszym perowskitem, którego temperatura przejścia w stan nadprzewodnictwa T<sub>c</sub> przekraczała 30 K [153]. Od tego momentu pojawiło się wiele prac dotyczących wysokotemperaturowych superprzewodników opartych o materiały ceramiczne typu perowskitu,

jak na przykład nadprzewodzący w 90 K  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [167]. Dziś znanych jest wiele materiałów zdolnych do nadprzewodnictwa w temperaturach powyżej 130 K.

Materiały ceramiczne o strukturze perowskitu wykazują aktywność katalityczną w wielu reakcjach utleniania i redukcji, takich jak reforming  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  do gazu syntezowego [168], utlenianie lotnych związków organicznych [169, 170] czy utlenianie CO [171]. Prowadzone są również liczne badania nad zastosowaniem perowskitów do kontroli spalin produkowanych przez samochody [172, 173]. Perowskity wykazują wysoką aktywność także w procesach odbywających się przy udziale promieniowania elektromagnetycznego.

### 5.3 Metody syntezy perowskitów

Istnieje wiele metod wytwarzania materiałów ceramicznych o strukturze typu perowskitu. Do najczęściej wykorzystywanych należą metody takie jak reakcja w ciele stałym, wytrącanie [174], synteza hydrotermalna [40, 175], metoda mikroemulsji [176], czy wreszcie metoda zol-żel [177]. Istnieje również szereg metod opartych na chemicznym osadzaniu z fazy gazowej takich jak metoda CVD<sup>2</sup> [178, 179] czy MBE<sup>3</sup> [180, 181].

Najpowszechniej używanym sposobem produkcji materiałów ceramicznych o strukturze perowskitu jest reakcja w stanie stałym. Prekursorami używanymi do syntezy są w tej metodzie zazwyczaj tlenki lub węglany odpowiednich metali. Regenty są dokładnie mieszane, a następnie spiekane w temperaturze zbliżonej do 2/3 temperatury topnienia. Otrzymane w ten sposób materiały cechują się dobrą krystalicznością lecz małą powierzchnią właściwą [182]. Metoda ta pomimo swej prostoty posiada kilka wad, przede wszystkim jest mało elastyczna przez co ogranicza możliwości manipulowania właściwościami uzyskanego materiału, co z kolei prowadzi do problemów związanych z powtarzalnością syntez [183]. W przypadku użycia toksycznych materiałów jako prekursorów powstaje dodatkowo problem parowania tych związków w trakcie syntezy. Jak pokazała praca Cheng i współpracowników [184] zastosowanie promieniowania mikrofalowego do wygrzewania prekursorów można znacznie skrócić czas syntezy i zmniejszyć wymaganą temperaturę. Próbkę prekursorów umieszczono w polu promieniowania mikrofalowego o częstotliwości 2,540 GHz i poddano obróbce termicznej w temperaturach od 573 do 973 K. Badania wykazały, że już po 2 minutach pojawiła się dobrze wykształcona faza

---

<sup>2</sup>Chemical Vapour Deposition

<sup>3</sup>Molecular Beam Epitaxy

typu perowskitu, co jest czasem niezwykle krótkim. Ciekawą odmianą syntezy poprzez reakcję w ciele stałym jest obróbka prekursorów w młynie kulowym. W tej metodzie stałe prekursory (tlenki, węglany) zostają umieszczone w młynie razem z kulami wykonanymi z odpowiednio twardego materiału (np. z agatu). Parametry otrzymanego materiału mogą być kontrolowane przez zmianę długości czasu obróbki. Zostało dowiedzione, że wydłużenie czasu mielenia powoduje spadek rozmiaru otrzymanych krystalitów materiału ceramicznego [185].

Znacznie większą kontrolę nad kształtem, rozmiarem i stopniem krystaliczności drobin produkowanego materiału dają „mokre“ metody syntezy, które pozwalają uzyskać materiały o wysokiej czystości, cechujące się dużą jednorodnością. Wśród nich na uwagę zasługują metoda hydrotermalna i metoda zol-żel.

Odpowiedni dobór metody syntezy może mieć duże znaczenie dla wydajności fotokatalitycznej uzyskanego materiału. Porównanie aktywności fotokatalitycznej tytanianu strontu przygotowanego metodą hydrotermalną z dostępnym komercyjnie  $\text{SrTiO}_3$  pokazało, że pomimo podobnego rozmiaru i kształtu krystalitów, oba materiały różniły się aktywnością w reakcji rozkładu błękitu anilinowego pod wpływem promieniowania UV [186]. Aktywność perowskitu przygotowanego metodą hydrotermalną była wyższa niż dostępnego komercyjnie, co autorzy tłumaczyli obecnością większej ilości grup hydroksylowych na powierzchni materiału przez nich przygotowanego. To z kolei miało wpływ na zwiększenie ilości centrów mających zdolność wyłapywania dziur elektronowych powstających w paśmie walencyjnym półprzewodnika, co sprzyjało separacji ładunku i zwiększało prawdopodobieństwo zajścia reakcji fotokatalitycznej. Atrakcyjność tych metod potęguje fakt, że pozwalają uzyskać te same fazy krystaliczne, co metoda reakcji w ciele stałym, w znacznie niższych temperaturach. Xu i współpracownicy zastosowali połączenie metody zol-żel i metody hydrotermalnej do syntezy  $\text{SrTiO}_3$  [187]. Żel, otrzymany przez hydrolizę i sieciowanie organicznych prekursorów Ti i Sr, został umieszczony w wyłożonym teflonem autoklawie i poddany reakcji w zasadowym pH. Metoda pozwoliła uzyskać kryształy  $\text{SrTiO}_3$  już w 473 K. Umożliwiła także daleko idącą kontrolę kształtu i rozmiaru cząstek perowskitu. Wraz z wydłużaniem czasu reakcji w autoklawie, kształt krystalitów zmieniał się z bezkształtnych zgrupowań przez gwiazdę, do sześciangu. Stosując  $\text{TiCl}_4$  i  $\text{SrCl}_2$  przeprowadzono syntezę tytanianu strontu w temperaturze 453 K, przy ciśnieniu 4 atm [188]. Badania pokazały, że wielkość krystalitów  $\text{SrTiO}_3$  można kontrolować wydłużając lub skracając czas reakcji. Na rozmiar krystalitów można również wpływać,

kontrolując ilość wody jaka znajduje się w układzie, np. poprzez zastosowanie jako rozpuszczalnika mieszaniny wody i etanolu w różnych stosunkach (metoda solwotermalna). Badania wskazują, że wraz ze wzrostem ilości wody w układzie, rozmiar krystalitów rośnie [186]. Równie ważny jest dobór samego rozpuszczalnika w metodzie solwotermalnej. Dla przykładu zastosowanie polarnych rozpuszczalników z reguły prowadzi do uzyskania szerszego rozkładu wielkości krystalitów [189]. Niewątpliwą zaletą metody hydrotermalnej jest możliwość użycia w niej niedrogich i ogólnodostępnych odczynników. Dodatkowo, metoda hydrotermalna nie wymaga kalcynowania materiału i jest jednoetapowa.

Dużą kontrolę nad parametrami otrzymanego materiału ceramicznego daje zastosowanie metody zol-żel. Metoda ta pozwala uzyskać materiały o dobrze wykształconej strukturze krystalicznej, jednocześnie cechujące się rozwiniętą powierzchnią właściwą, dzięki obniżeniu temperatury kalcynacji. W typowym procesie zol-żel, materiał zazwyczaj kalcynowany jest w temperaturze poniżej 1273 K [190, 191], choć znane są przypadki jeszcze niższych temperatur obróbki termicznej, rzędu 773 K [192, 193]. Zaletą metody zol-żel jest możliwość kontrolowania właściwości uzyskanego materiału poprzez wprowadzanie do układu substancji powierzchniowo czynnych wpływających na proces żelowania. Yu i współpracownicy [194] zbadali efekt dodania pięciu różnych kwasów organicznych o długich łańcuchach węglowych na właściwości  $\text{BaTiO}_3$ . Zastosowano kwasy: heksanowy, dekanowy, dodekanowy, heksadekanowy i oktadekanowy. Badania dowiodły, że długość łańcucha węglowego zastosowanego surfaktantu wpływa na rozmiar i kształt krystalitów, a także na ich jednorodny rozmiar. Ogólnie wraz ze wzrostem długości łańcucha kwasu organicznego, rozmiar cząstek  $\text{BaTiO}_3$  ulega zmniejszeniu. Metoda zol-żel pozwala na uzyskanie cienkich filmów materiału ceramicznego [195] znajdujących zastosowanie w elektronice oraz optyce, a nawet struktur takich jak nanorurki [196].



## Część II

### Cel pracy



## Cel pracy

Jakkolwiek rozwój badań fotokatalitycznych z wykorzystaniem fotokatalizatorów półprzewodnikowych nie trwa dłużej niż około 40 lat, to jednak ta dziedzina wiedzy uzyskuje coraz większe zainteresowanie zarówno ze strony nauki jak i przemysłu. Fotokatalityczny rozkład wody czy fotokatalityczna detoksykacja ścieków przemysłowych jest obecnie przedmiotem badań wielu ośrodków. Potencjalne wykorzystanie darmowego promieniowania słonecznego jak podstawowego źródła energii w procesach fotokatalitycznych jest niewątpliwą zaletą tej metody. Trwające od lat poszukiwania nowych fotokatalizatorów aktywnych w obszarze promieniowania widzialnego doprowadziło, jak na razie, do miernego postępu w tym zakresie. Nadal brakuje efektywnych fotokatalizatorów, zwłaszcza do fotokatalitycznego rozkładu wody. Tu w warunkach bezwzględnie beztlenowych wydajności kwantowe są bardzo niskie. Dlatego też prace w wielu laboratoriach koncentrują się na zwiększeniu wydajności fotokatalitycznej badanych fotokatalizatorów, konstrukcji nowych fotokatalizatorów czy też konstrukcji układów hybrydowych.

Spośród tradycyjnych fotokatalizatorów stosowanych podczas fotokatalitycznego rozkładu wody do wodoru prym wiodą tlenek tytanu oraz jego modyfikacje poprzez dotowanie takimi pierwiastkami jak np. C, N, P czy też nanoszenie metali szlachetnych na powierzchnię. Podobne modyfikacje stosuje się dla perowskitów, które również wykazują aktywność w reakcji rozkładu wody. Wysokotemperaturowa metoda syntezy perowskitów z odpowiednich tlenków lub węglanów prowadzi do otrzymania materiałów o dobrze wykształconej strukturze krystalicznej ale o niewielkiej powierzchni właściwej. Mimo, że wielkość powierzchni właściwej, w przeciwieństwie do katalizy klasycznej, odgrywa w fotokatalizie drugoplanową rolę, to jednak jej zwiększenie pozwala na uzyskanie lepszej dyspersji platyny na powierzchni materiału. Platyna jest jednym z istotnych elementów transferu wzbudzonych elektronów do układu reakcyjnego. Jej obecność, poprzez ułatwienie separacji ładunku, w znacznym stopniu zapobiega szybkiej rekombinacji wzbudzonych par elektron - dziura elektronowa. Możliwości modyfikacji powierzchni perowskitów metalami szlachetnymi (a zwłaszcza platyną) są więc ograniczone jej wielkością.

Celem niniejszej pracy było opracowanie metody syntezy perowskitów, która pozwoliłaby na zwiększenie ich powierzchni właściwej, co w konsekwencji umożliwiłoby na uzy-

skanie znaczącej dyspersji platyny. Ponadto celem pracy była charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz przetestowanie aktywności fotokatalitycznej przygotowanych perowskitów ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  i  $\text{BaTiO}_3$ ) w reakcji rozkładu wody do wodoru.

## Część III

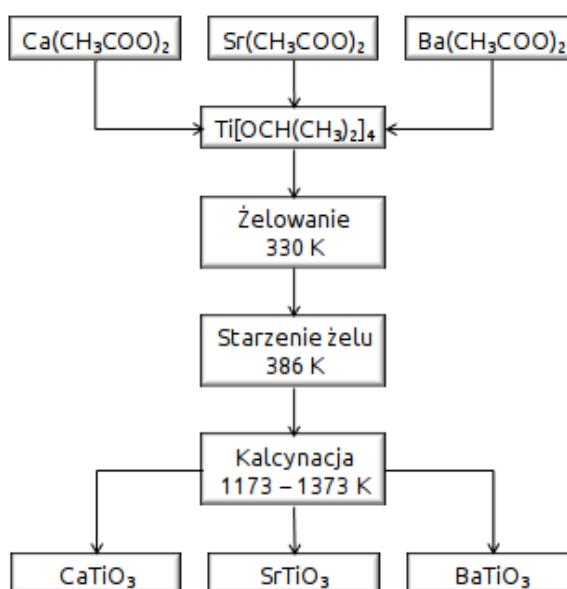
### Część eksperymentalna



## 6 Preparatyka fotokatalizatorów

### 6.1 Synteza perowskitów metodą zol-żel

Fotokatalizatory typu perowskitu zostały przygotowane metodą zol-żel w celu uzyskania dużej powierzchni właściwej. Metoda syntezy została opracowana na podstawie pracy Wang i współpracowników [192]. Prekursorami perowskitów były octany baru, strontu i wapnia (Aldrich) oraz izopropanolan tytanu (IV) (Aldrich) zmieszane w ilościach dobranych tak aby stosunek molowy X:Ti (X = Ca, Sr, Ba) wynosił 1:1. Octan odpowiedniego metalu rozpuszczono w wodnym roztworze kwasu octowego w temperaturze 323 K, a następnie kroplami wprowadzono do wcześniej przygotowanego roztworu izopropanolanu tytanu (IV) w bezwodnym alkoholu izopropylowym. Intensywnie mieszając, pH roztworu zostało ustalone na 2, przy pomocy kwasu cytrynowego (Aldrich, cz. d. a.). Podczas żelowania roztwór był ogrzewany do temperatury 333 K do utworzenia żelu. Powstały żel został podany starzeniu w temperaturze 368 K, a następnie wysuszony. Uzyskaną substancję mielono przy użyciu młynka i poddawano kalcynacji w temperaturach z zakresu od 1173 do 1373 K w celu wytworzenia fazy krystalicznej perowskitu.



Rys. 6.1: Schemat syntezy zol-żel perowskitów.

### 6.1.1 Synteza $\text{CaTiO}_3$

Sporządzono roztwór 11,2037 g octanu wapnia w mieszaninie 70 cm<sup>3</sup> wody i 30 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego w temperaturze 323 K. 20 cm<sup>3</sup> izopropanolanu tytanu (IV) rozpuszczono w bezwodnym alkoholu izopropylowym, a następnie intensywnie mieszając dodano kroplami do roztworu octanu wapnia. Roztwór mieszano aż do rozpuszczenia powstałego osadu, dodając jednocześnie taką ilość kwasu cytrynowego aby pH wyniosło 2. Mieszaninę pozostawiono do żelowania w temperaturze 333 K przez okres 24 h. Tak przygotowany żel poddano starzeniu w temperaturze 368 K przez 24 h, a następnie suszono w 383 K. Czas suszenia wynosił ok. 12 h.

### 6.1.2 Synteza $\text{SrTiO}_3$

Rozpuszczono 13,4206 g octanu strontu w mieszaninie 50 cm<sup>3</sup> wody i 20 cm<sup>3</sup> bezwodnego kwasu octowego w temperaturze 323 K. 20 cm<sup>3</sup> Izopropanolanu tytanu (IV) rozpuszczono w 20 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu izopropylowego. Otrzymany roztwór dodano kroplami do roztworu octanu strontu, intensywnie mieszając. pH roztworu zostało ustalone na 2 przy pomocy kwasu cytrynowego. Proces żelowania prowadzono w temperaturze 333 K, a starzenie żelu w 368 K. Otrzymany żel został wysuszony w 383 K. Czas żelowania wahał się w przedziale od 24 do 48 h. Starzenie żelu prowadzono przez 24 h.

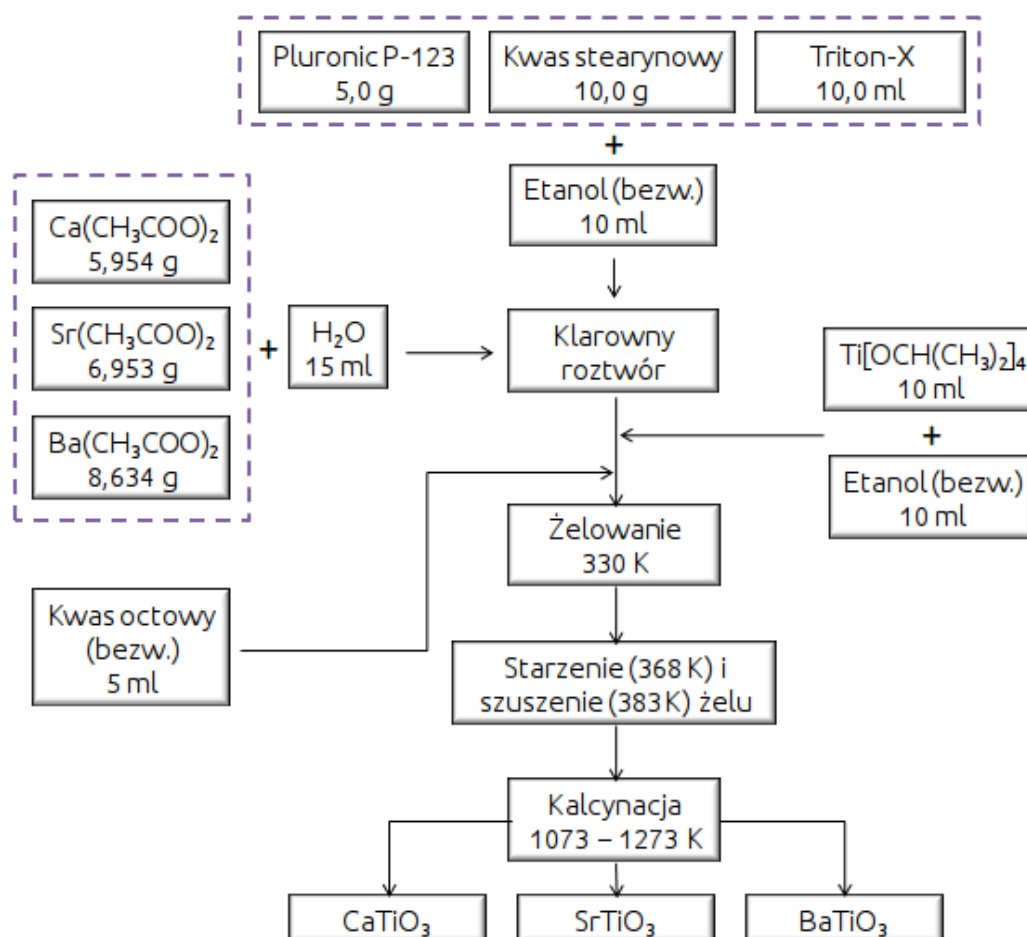
### 6.1.3 Synteza $\text{BaTiO}_3$

25,543 g octanu baru rozpuszczono w roztworze składającym się z 150 cm<sup>3</sup> bezwodnego kwasu octowego i 50 cm<sup>3</sup> wody (temperatura 323 K). Następnie kroplami dodano roztwór składający się z 27,3 cm<sup>3</sup> izopropanolanu tytanu rozpuszczonego w 50 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu izopropylowego. Po dokładnym wymieszaniu i ustaleniu pH na 2 roztwór pozostawiano do żelowania w temperaturze 333 K. Czas żelowania wynosił od 12 do 24 h. Po uzyskaniu żelu przez 24 h prowadzono starzenie w temperaturze 368 K. Otrzymany prekursor perowskitu suszono w 383 K przez 12 h.

## 6.2 Zmodyfikowana metoda zol-żel

W celu uzyskania lepszej krystaliczności oraz większej powierzchni właściwej materiałów, wprowadzono modyfikację syntezy zol-żel, polegającą na zastosowaniu substancji

powierzchniowo czynnych: Pluronic P-123 (Aldrich), Triton-X (Aldrich) i kwas stearynowy (Aldrich). Obecność surfaktantów w układzie wymusiła zmodyfikowanie przebiegu syntezy zol-żel. W pierwszej kolejności octan odpowiedniego metalu został rozpuszczony w 15 cm<sup>3</sup> wody w temperaturze pokojowej. Jednocześnie sporządzono roztwór odpowiedniej ilości surfaktantu w 10 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu etylowego, który następnie dodano do roztworu octanu. Tak uzyskany roztwór mieszano intensywnie przez 0,5 h. W tym czasie 10 cm<sup>3</sup> izopropanolanu tytanu zostało rozpuszczone w 10 cm<sup>3</sup> bezwodnego etanolu. Otrzymaną, lekko żółtawą mieszaninę, dodano wkraplając powoli do roztworu odpowiedniego octanu. Czynność przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Następnie do uzyskanej mieszaniny wprowadzono 5 cm<sup>3</sup> bezwodnego kwasu octowego. Po dokładnym wymieszaniu roztwór ogrzewano do temperatury 323 K aż do uzyskania stałego żelu. Ilość surfaktantu została tak dobrana, aby stosunek surfaktant:Ti wynosił 1:1. Dokładne dane dotyczące syntezy zostały zaprezentowane na rysunku 6.2.



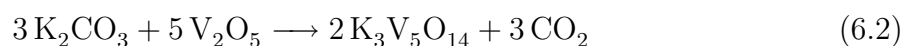
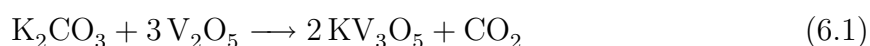
Rys. 6.2: Schemat zmodyfikowanej syntezy zol-żel przy wykorzystaniu substancji powierzchniowo czynnych.

## 6.3 Synteza $\text{WO}_3$

Tlenek wolframu został przygotowany przy użyciu metody opracowanej przez Meda i współpracowników [197]. 5 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczono w  $100\text{ cm}^3$  wody w temperaturze pokojowej. Z roztworu soli wytrącono kwas wolframowy poprzez dodanie w szybkim tempie  $20\text{ cm}^3$  stężonego (36%) kwasu solnego. Powstałą zawiesinę odwirowano, przejmując obficie wodą. Otrzymany osad rozpuszczono w  $10\text{ cm}^3$  wodnego roztworu zawierającego 2 g kwasu szczawiowego, ogrzewając mieszaninę do 333 K. Po całkowitym rozpuszczeniu kwasu wolframowego do roztworu dodano odczynnika ułatwiającego dyspersję. W tym celu użyto 2 g glikolu etylenowego lub 0,5 g glikolu polietylenowego (PEG). Roztwór ogrzewano w celu odparowania nadmiaru rozpuszczalnika. Powstały prekursor wysuszono w 358 K przez 12 godzin, a następnie poddano prażeniu w temperaturze 823 K w atmosferze powietrza przez 6 godzin.

## 6.4 Synteza $\text{BiVO}_4$

Metoda przygotowania wanadanu bizmutu została opracowana na podstawie pracy Kudo i współpracowników [38]. Do przygotowania fotokatalizatora użyto  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oraz  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Materiał aktywny fotokatalitycznie został przygotowany przy użyciu dwóch prekursorów ( $\text{KV}_3\text{O}_8$  i  $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ ), które utworzono poprzez reakcję w ciele stałym zgodnie z podanymi poniżej równaniami.



Do obu reakcji użyto 5,000 g tlenku wanadu (V). Masa bezwodnego  $\text{K}_2\text{CO}_3$  użytego do reakcji 6.1 wynosiła 1,2664 g. Do reakcji 6.2 użyto 2,2795 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Oba materiały zostały zmieszane i dokładnie zmielone przy użyciu młynka agatowego. Następnie przygotowany proszek poddano sprasowaniu pod ciśnieniem ok. 130 atm uzyskując pastylki o grubości kilku milimetrów. Pastylki prażono w atmosferze powietrza przez 10 godzin w temperaturze 731 K. Uzyskaną substancję zmielono, zważono i umieszczono w naczyniu zawierającym  $50\text{ cm}^3$  wody, tworząc zawiesinę. Do zawiesiny dodano  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  w ilości obliczonej na podstawie uzyskanej masy wanadanu potasu. Użyta ilość jonów  $\text{Bi}^{3+}$

odpowiadała stosunkowi molowemu Bi:V wynoszącemu 1:1 w każdej z reakcji. Tak utworzona zawiesina była mieszana w temperaturze pokojowej przez 3 dni. Po zakończonej reakcji wymiany jonowej, osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Tak otrzymany proszek poddano prażeniu w temperaturze 673 K w atmosferze powietrza przez 12 godzin.

## 6.5 Modyfikacja powierzchni fotokatalizatorów platyną

Modyfikację fotokatalizatorów prowadzono za pomocą metody zwilżania oraz metody fotodekompozycji. W każdym przypadku prekursorem platyny był kwas heksachloroplatynowy o stężeniu 3,6 g w 200 cm<sup>3</sup> wody. W celu znalezienia optymalnej ilości platyny, modyfikację przeprowadzano nanosząc różne ilości Pt na powierzchnię fotokatalizatorów: 0,1 %, 0,3 % i 0,5 %. Stosując metodę zwilżania, w pierwszej kolejności badano zwilżalność próbki modyfikowanego materiału. Następnie przygotowywano roztwór o odpowiednim stężeniu dobranym do masy fotokatalizatora oraz jego zwilżalności. Odpowiednia ilość roztworu była stopniowo dodawana kroplami do próbki fotokatalizatora, czemu towarzyszyło intensywne mieszanie. Tak przygotowana próbka była suszona, a następnie poddawana prażeniu. W przypadku modyfikacji perowskitów prażenie odbywało się w atmosferze wodoru, dzięki czemu powstający na powierzchni fotokatalizatora tlenek tytanu ulegał redukcji do metalicznej platyny. Temperatura prażenia wynosiła 673 K. W przypadku modyfikacji WO<sub>3</sub> prażenie odbywało się w atmosferze powietrza w temperaturze 623 K.

Fotodekompozycja platyny na powierzchni fotokatalizatorów jest metodą wykorzystującą reakcje fotokatalitycznego rozkładu kwasu heksachloroplatynowego w celu modyfikacji materiału aktywnego fotokatalitycznie. Odpowiednią ilość H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, dobraną na podstawie masy próbki modyfikowanego fotokatalizatora, rozpuszczano w wodzie, w naczyniu wykonanym ze szkła borokrzemowego. Następnie dodawano 5 cm<sup>3</sup> bezwodnego metanolu. W tak przygotowanym roztworze umieszczano zważoną wcześniej próbkę fotokatalizatora. Następnie intensywnie mieszana zawiesina przez 3 godziny była poddawana działaniu promieniowania UV, którego źródłem były lampy Ultra Vitalux firmy Osram. Po zakończonej reakcji osad był przemywany wodą, odwirowany i suszony. Zmodyfikowane w ten sposób materiały poddawano prażeniu w analogiczny sposób jak w przypadku metody zwilżania.

## 7 Metody charakterystyki fotokatalizatorów

### 7.1 Badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego

Badania rentgenostrukturalne zostały wykonane przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Bruker AXS D8 Advance. Aparat wyposażony był w monochromator Johanssona ( $\lambda$  Cu  $K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) oraz detektor paskowy LynxEye. W przypadku materiałów o strukturze typu perowskitu i  $\text{WO}_3$  pomiarów dokonano w zakresie od  $21\text{-}80^\circ$  kąta  $2\theta$  (stosując krok co  $0,05^\circ$  i szybkość 1 s na krok). Charakterystyka  $\text{BiVO}_4$  odbywała się w zakresie od  $6$  do  $60^\circ$  kąta  $2\theta$ , z krokiem co  $0,05^\circ$  i czasem pomiaru 1 s na krok.

### 7.2 Analiza termogravimetryczna

Pomiary termogravimetryczne zostały wykonane za pomocą aparatu Setsys 1200 firmy Setaram. Badania wykonane zostały w zakresie  $293\text{-}1273 \text{ K}$ , z szybkością narostu równą  $10 \text{ K/min}$ . Podczas analizy stosowano atmosferę powietrza. Jako odniesienia używano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 7.3 Analiza sorptometryczna

Badania stopnia adsorpcji i desorpcji gazu na powierzchni ciała stałego zostały wykonane przy użyciu aparatów ASAP-2000, firmy Micromeritics oraz Quantachrome Autosorb iQ. W każdym przypadku, przed dokonaniem pomiarów próbki odgazowano w temperaturze  $573 \text{ K}$  przez 3 godziny pod próżnią ( $10^{-3} \text{ mmHg}$ ). Pomiary wykonywane były przy użyciu ciekłego azotu. Wielkość powierzchni właściwej była obliczana za pomocą metody BET, natomiast rozkład rozmiaru porów wyznaczano za pomocą metody BJH.

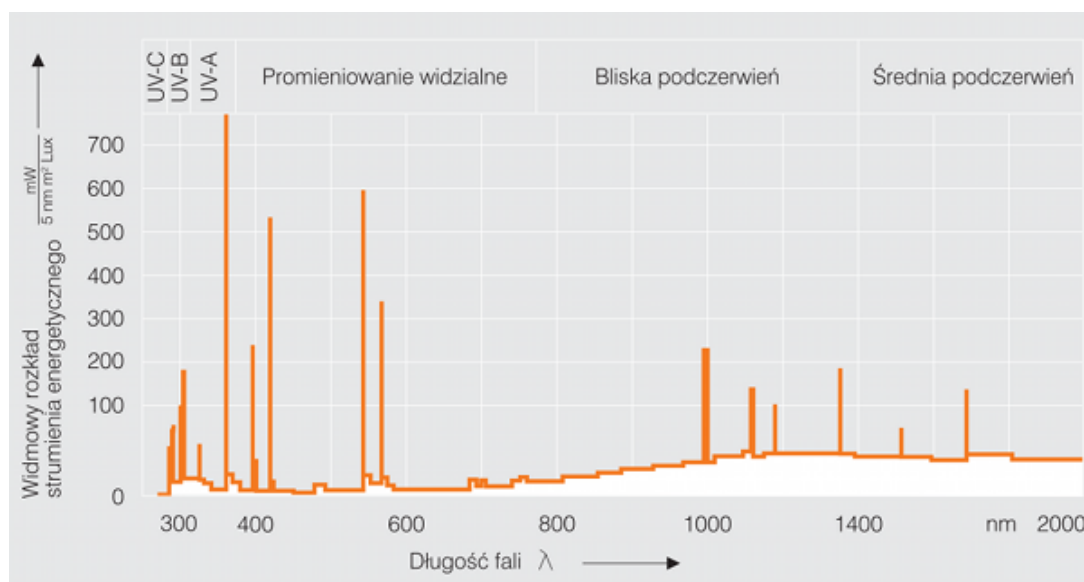
## 7.4 Analiza spektrofotometryczna DR UV-VIS

Analizy spektrofotometrycznej dokonano za pomocą aparatu Varian Cary 100, przy zastosowaniu przystawki odbiciowej (ciała stałe) oraz transmisyjnej (ciecze). Pomiarów wykonywano w temperaturze pokojowej. Pomiarów wykonywano w zakresie od 200 do 800 nm, z szybkością zbierania 250 nm/min.

## 7.5 Analiza mikroskopowa

Analiza mikroskopowa została wykonana za pomocą mikroskopu elektronowego zarówno metodą odbiciową jak i transmisyjną. Analiza SEM została wykonana za pomocą aparatu EVO 40 firmy Zeiss. Napięcie przyspieszające elektrony wynosiło 20 kV. Badania TEM przeprowadzono przy wykorzystaniu urządzenia JOEL JEM 1200 EX. Pomiarów prowadzone były na próbkach zawieszonych w butanolu. Napięcie przyspieszające miało wartość 80 kV.

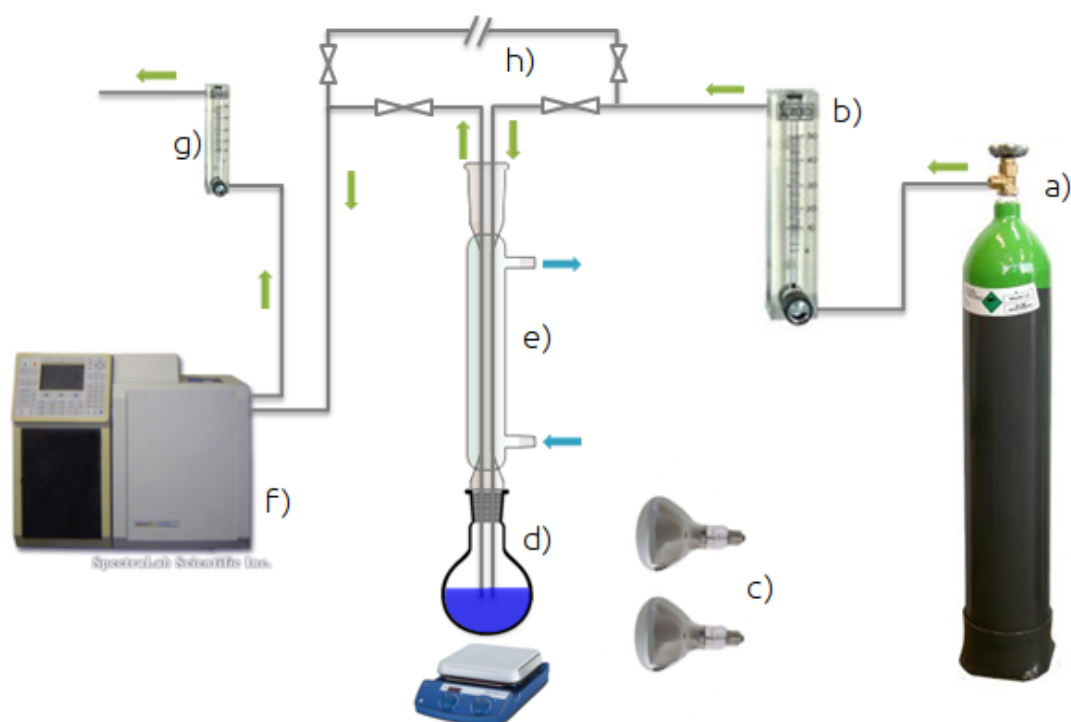
## 7.6 Pomiar wydajności fotokatalitycznej



Rys. 7.1: Widmo promieniowania emitowanego przez lampę Ultra-Vitalux.

Do pomiarów wydajności fotokatalitycznej wykorzystano chromatografię gazową. Schemat układu, w którym prowadzone były reakcje fotokatalityczne przedstawiono na rysun-

ku 7.2. Reakcje fotokatalityczne były prowadzone w fotoreaktorze wykonanym ze szkła borokrzemowego. Gazowe produkty reakcji analizowane były w trakcie procesu na chromatografie Varian CP-3800 wyposażonym w kolumnę Carboplot P7, pętlę gazową i detektor typu TCD. Jako gaz nośny wykorzystano argon 5,0 N, którego przepływ ustalono na  $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Temperatura kolumny wynosiła 358 K, a detektora 383 K. Do transportu gazowych produktów reakcji do chromatografu wykorzystywany był argon 4,5 (pozycja c) na rys. 7.2). Ilość wydzielonego wodoru obliczana była na podstawie powierzchni piku, przy wykorzystaniu przygotowanej uprzednio krzywej wzorcowej.



Rys. 7.2: Układ fotokatalityczny stosowany do badania wydajności rozkładu wody na fotokatalizatorach półprzewodnikowych. Poszczególne elementy układu to: a) butla z argonem b) rotametr c) źródło promieniowania (lampy Ultra-Vitalux) d) reaktor fotokatalityczny e) układ chłodzenia reaktora f) chromatograf Varian CP 3800 g) rotametr h) zestaw kranów umożliwiający podłączenie drugiego układu. Zielone strzałki ukazują kierunek przepływu gazu nośnego, a niebieskie symbolizują chłodziwo układu.

Jako źródło promieniowania użyte zostały cztery lampy Ultra-Vitalux firmy Osram. Są one zdolne emitować promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym oraz w bliskim ultrafiolecie. Widmo emisji promieniowania omawianej lampy zostało przedstawione na rysunku 7.1. Natężenie promieniowania padającego na układ reakcyjny było równe 54 klux.

Procedura testu katalitycznego dla każdego fotokatalizatora była jednakowa. Fotoka-

talizator w postaci sproszkowanej umieszczano w reaktorze o objętości 250 cm<sup>3</sup>. Masa próbki wynosiła 0,1 g, z wyjątkiem testów WO<sub>3</sub>, gdzie stosowano naważkę równą 0,3 g. Gdy testowany był fotokatalizator generujący wodór, reaktor wypełniony był roztworem metanolu w wodzie zmieszany w stosunku objętościowym 1:50. Medium reakcyjne dla fotokatalizatorów produkujących tlen stanowiły roztwory substancji elektronoakceptorowych (np. Fe<sup>3+</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) o różnych stężeniach i zmiennym pH. Przed każdym testem fotokatalitycznym układ reakcyjny był przepłukiwany gazem inertym przez 30 do 40 min, aż do całkowitego usunięcia rozpuszczonego powietrza. Czas trwania testu wynosił około 2,5 h.

## 8 Wyniki

### 8.1 Perowskity przygotowane metodą zol–żel

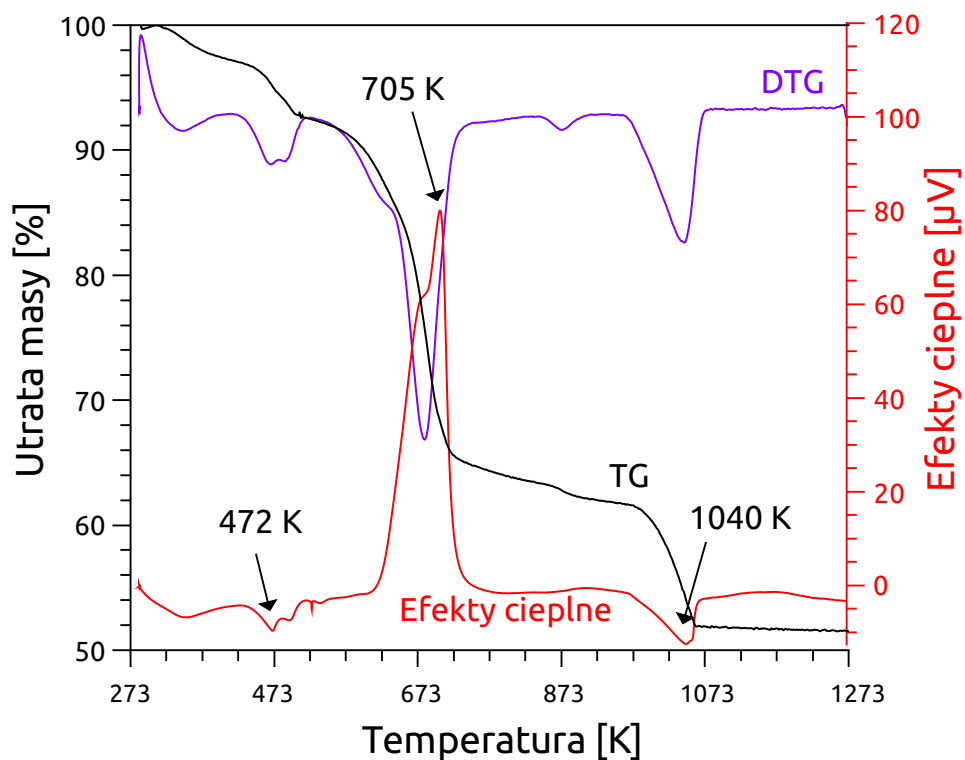
Wszystkie trzy perowskity zostały przygotowane metodą zol–żel, opisaną w rozdziale 6.1. Synteza zol–żel stanowi ciekawą alternatywę dla powszechnie używanej metody spiekania. Substancje ceramiczne przygotowane poprzez syntezę w ciele stałym posiadają zazwyczaj pożądane w fotokatalizie cechy, takie jak dobrze wykształcona struktura krystaliczna oraz niewielka ilość defektów. Jak wspomniano w rozdziale 5.3 metoda ta nie pozwala na kontrolę nad kształtem i rozmiarem krystalitów w zadowalającym stopniu. Dodatkowo powierzchnia właściwa tak przygotowanych materiałów jest zazwyczaj niewielka, a to ogranicza możliwość uzyskania dobrej dyspersji platyny podczas modyfikacji materiału. Zastosowanie metody zol–żel miało na celu uzyskanie materiału o większej powierzchni właściwej i bardziej jednolitym rozkładzie wielkości krystalitów niż w perowskitach dostępnych komercyjnie.

#### 8.1.1 Analiza termogravimetryczna

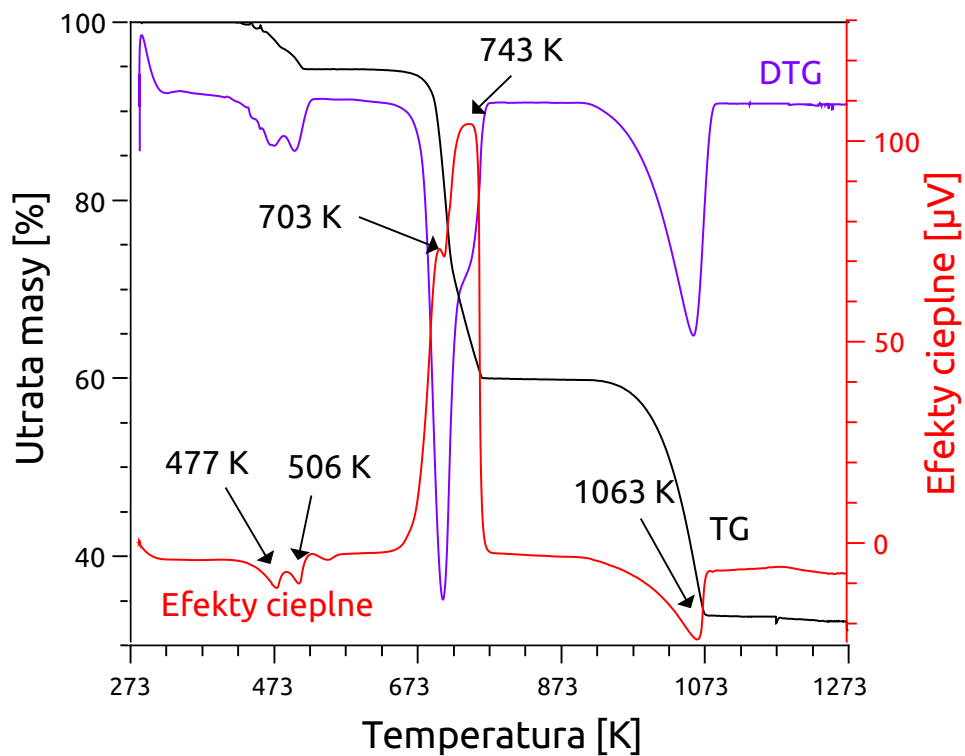
Wysuszone żele, stanowiące prekursory perowskitów, zostały poddane analizie termogravimetrycznej. Analiza TG/DTG miała na celu ustalenie optymalnej temperatury kalcynacji oraz zbadanie przebiegu syntezy materiału ceramicznego. Dla porównania analogiczną analizę przeprowadzono również dla używanych w syntezie octanów wapnia, strontu i baru.

##### 8.1.1.1 $\text{CaTiO}_3$

W przypadku prekursora  $\text{CaTiO}_3$  poddanego obróbce termicznej w atmosferze powietrza utrata masy wyniosła 48,5%. Krzywa DTG ukazuje, że obecne są trzy główne obszary utraty masy. Początkowy spadek masy w temperaturze od 298 do 509 K, stanowiący 7,8% masy próbki, można powiązać z odparowaniem wody, kwasu octowego i rozpuszczalnika organicznego (alkohol izopropylowy). W tym obszarze widoczny jest niewielki efekt endotermiczny. Największy spadek masy, stanowiący 27%, zaobserwować można w tem-



Rys. 8.1: Derywatogram prekursora  $\text{CaTiO}_3$  przygotowanego metodą zol-żel



Rys. 8.2: Derywatogram używanego w syntezie, dostępnego komercyjnie  $\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2$ .

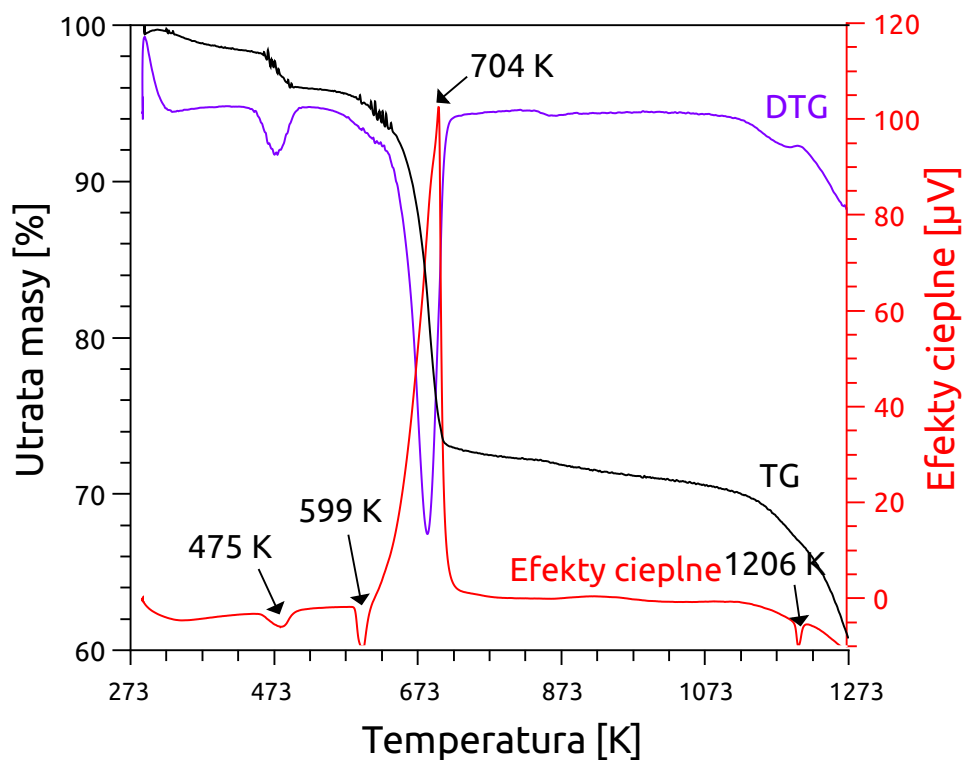
peraturze od około 563 do 773 K. Towarzyszy mu duży efekt egzotermiczny, osiągający maksimum przy temperaturze 705 K. Jest on związany z rozkładem grup organicznych (octanowych i izopropylanowych) z wydzieleniem  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Na tym etapie następuje utworzenie węglanu wapnia. W temperaturze między 965 a 1073 K widoczny jest trzeci spadek masy, wynoszący 10 %. Towarzyszy mu niewielki efekt endotermiczny osiągający największą intensywność przy 1040 K. Można go przypisać procesowi tworzenia się struktury  $\text{CaTiO}_3$  z jednoczesnym wydzieleniem  $\text{CO}_2$ .

Podobny przebieg rozkładu termicznego można zaobserwować dla octanu wapnia, gdzie również widoczne są trzy etapy utraty masy. Do temperatury 517 K następuje 5,5 % spadek masy związany z odparowaniem wody. Następnie wyraźnie widoczny jest, połączony z wydzieleniem dużej ilości ciepła, spadek masy związany z rozkładem grup organicznych. Stanowi on 34 % masy naważki. W dalszej kolejności, w temperaturze od 920 do 1074 K następuje spadek masy związany z rozkładem grup węglanowych i utworzeniem tlenku wapnia.

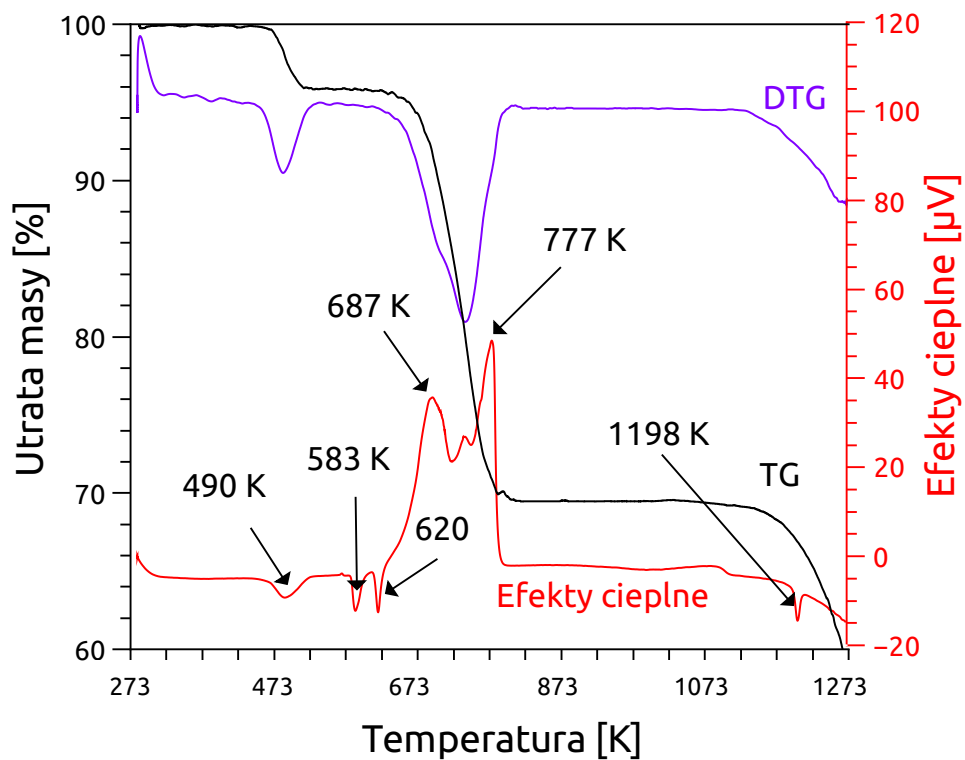
#### 8.1.1.2 $\text{SrTiO}_3$

Derywatogram prekursora tytanianu strontu ukazuje, podobnie jak w przypadku  $\text{CaTiO}_3$ , trzy etapy rozkładu termicznego. Utrata masy podczas ogrzewania do 1273 K wyniosła 39 %. Utratę 4 % masy w temperaturze od 303 do 501 K należy przypisać odparowaniu rozpuszczalników używanych w trakcie syntezy. Towarzyszy mu niewielki efekt endotermiczny, mający swoje maksimum przy temperaturze 475 K. Największy spadek masy można zaobserwować w przedziale temperatur od 303 do 718 K. Stanowi on 22 % masy naważki i towarzyszy mu wydzielenie dużej ilości ciepła, co sugeruje, że jego przyczyną jest utlenienie związków organicznych znajdujących się w próbce. Ostatni spadek masy rozpoczyna się w temperaturze 1118 K i ma miejsce aż do maksymalnej temperatury pracy aparatu. Widoczny jest towarzyszący mu niewielki efekt endotermiczny znajdujący się w temperaturze 1266 K. Można więc wnioskować, że w tej temperaturze rozpoczyna się rozkład węglanu strontu i tworzenie struktury krystalicznej perowskitu. Proces ten nie jest jednak jeszcze zakończony w temperaturze 1273 K.

Analogiczne zachowanie wykazuje octan wapnia, który traci 40 % masy podczas prżenia do temperatury 1273 K, aczkolwiek nie zostaje osiągnięte plateau sugerujące zakończenie procesu rozkładu węglanu strontu.



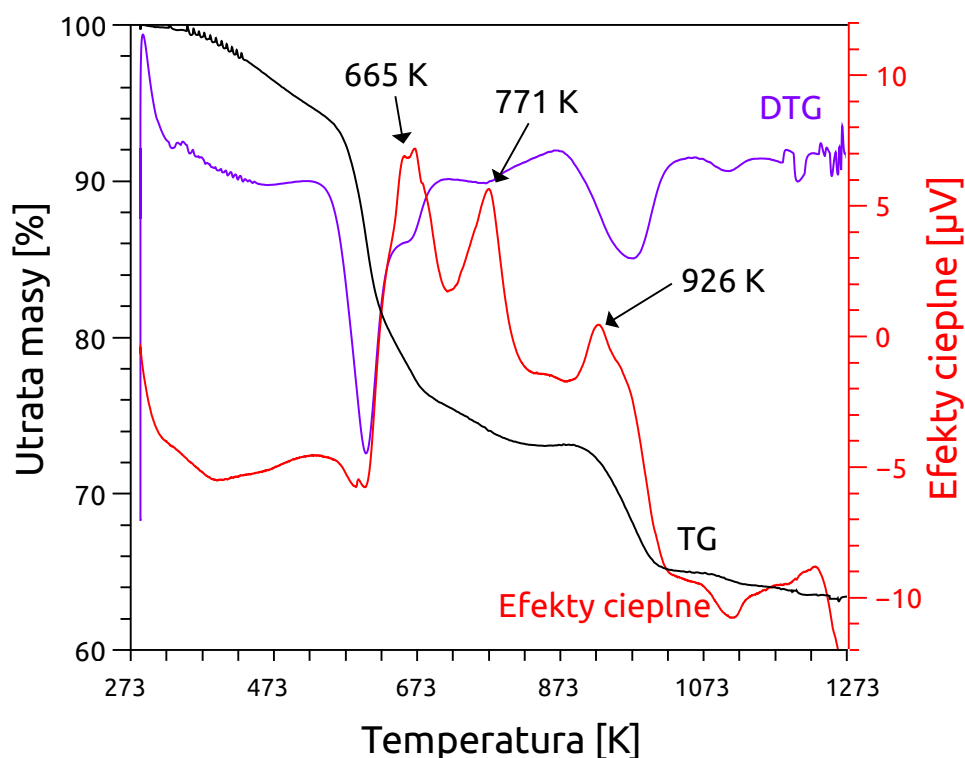
Rys. 8.3: Derywatogram prekursora SrTiO<sub>3</sub> przygotowanego metodą zol-żel.



Rys. 8.4: Derywatogram Sr(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> przygotowanego metodą zol-żel.

### 8.1.1.3 BaTiO<sub>3</sub>

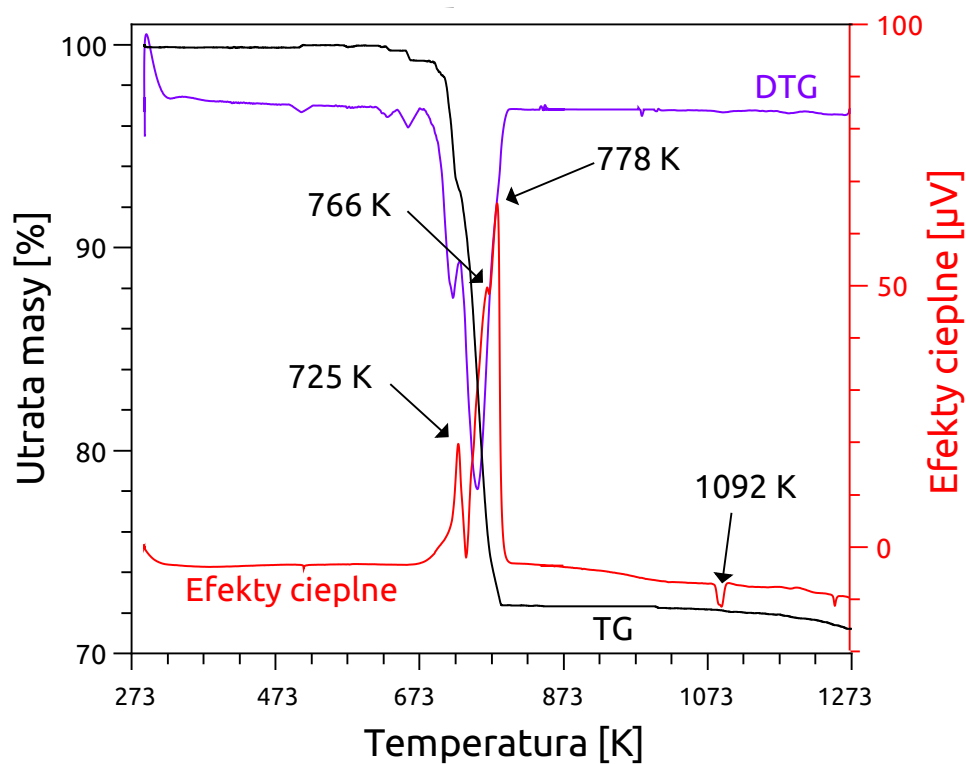
Prażenie prekursora tytanianu baru skutkuje utratą 37% masy. Przebieg krzywej TG wyraźnie ukazuje obecność czterech etapów rozkładu termicznego. Początkową utratę masy w temperaturze od 298 do 525 K, podobnie jak w poprzednich przypadkach, należy przypisać odparowaniu wody, alkoholu izopropylowego i kwasu octowego. W tym etapie próbka traci 5,5% masy. Druga utrata masy, w przedziale od 533 do 707 K, związana jest z rozkładem grup octanowych i izopropylanowych do węglanów. Skutkuje ona spadkiem masy o 18,6%. Towarzyszy jej efekt egzotermiczny mający maksimum w temperaturze 665 K. Następujący w dalszej kolejności spadek masy wynoszący 2,9% można przypisać przejściu BaCO<sub>3</sub> i związku tytanu ze stanu nieuporządkowanego do uporządkowanego [192]. Efekt ten można zaobserwować w temperaturze od 711 do 866 K, towarzyszy mu wydzielanie ciepła osiągające największą wartość w temperaturze 771 K. Ostatni etap utraty masy rozpoczyna się w temperaturze 871 K i kończy w temperaturze 1054 K. Masa naważki zmniejsza się o 8,1%, a krzywa TA ukazuje wyraźny efekt endotermiczny. Można więc wnioskować, że następuje tutaj rozkład węglanów z utworzeniem BaTiO<sub>3</sub>.



Rys. 8.5: Derywatogram prekursora BaTiO<sub>3</sub> przygotowanego metodą zol-żel.

Derywatogram wykonany dla octanu baru ukazuje jeden duży (28%) spadek masy

w przedziale od 675 do 788 K. Towarzyszą mu dwa silne efekty energetyczne związane z wydzieleniem energii. Można go powiązać z rozkładem grup octanowych i utworzeniem  $\text{BaCO}_3$ . Natomiast z uwagi na wysoką czystość stosowanego związku prawie nie występuje spadek masy związany z odparowaniem wody krystalizacyjnej.



Rys. 8.6: Derywatogram  $\text{Ba(OOCCH}_3)_2$  używanego podczas syntezy metodą zol-żel.

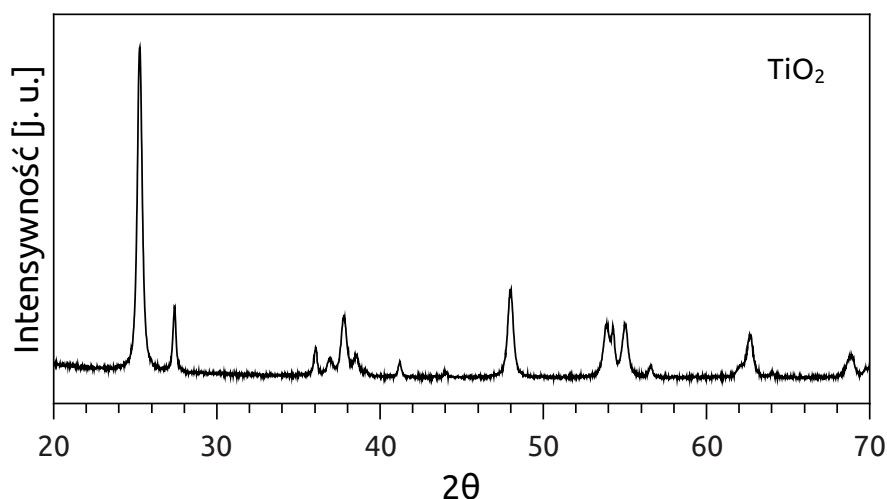
Bazując na rezultatach analizy TG wybrano trzy temperatury kalcynacji prekursorów: 1173, 1273 i 1373 K.

### 8.1.2 Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego

Perowskity otrzymane poprzez prażenie prekursorów w różnych temperaturach poddano badaniom rentgenostrukturalnym. Pozwoliło to na charakteryzację otrzymanych struktur krystalicznych. Podczas identyfikacji posługiwano się dyfraktogramami wykonanymi dla komercyjnie dostępnych odpowiedników syntezowanych materiałów. Dodatkowo wykorzystane zostały dane referencyjne dostępne w COD<sup>1</sup> oraz dane dostępne w literaturze naukowej.

W celu identyfikacji refleksów pochodzących od różnych faz wykonano również dyfraktogramy odpowiednich octanów, prażonych w temperaturze 753 K i 1373 K. Temperatury te zostały dobrane tak, aby odpowiadały zakończeniu poszczególnych etapów utraty masy podczas prażenia prekursorów perowskitów. Porównując derywatogramy 8.1, 8.3 i 8.5 można zauważyć, że proces termicznego rozkładu grup organicznych zostaje zakończony w temperaturze nieco niższej niż 753 K. Drugi główny ubytek masy, związany z rozkładem grup węglanowych, ma zazwyczaj miejsce w temperaturze powyżej 1073 K. Aby mieć pewność, że proces ten zostanie zakończony prażenie octanów przeprowadzono w temperaturze 1373 K.

Intensywności refleksów na wszystkich dyfraktogramach zostały przedstawione w sposób względny. Jako że przedstawiane dane zbierane były na pewniej przestrzeni czasu, zmiany w stosowanej aparaturze (np. wymiana lampy czy monochromatora) uniemożliwiają porównanie intensywności refleksów na uzyskanych wykresach.

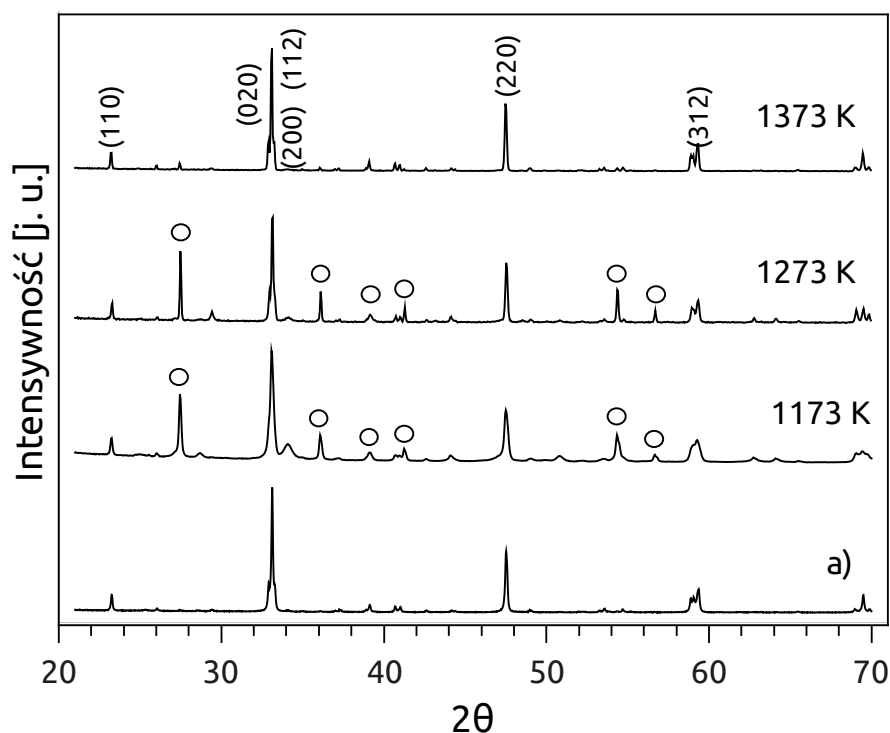


Rys. 8.7: Dyfraktogram TiO<sub>2</sub> (rutyl).

<sup>1</sup>Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net>

### 8.1.2.1 CaTiO<sub>3</sub>

Badanie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego zostało wykonane dla próbek CaTiO<sub>3</sub> kalcynowanych w 1173, 1273 i 1373 K. Na wszystkich dyfraktogramach wyraźnie widoczne są refleksy odpowiadające następującym płaszczyznom krystalograficznym: 23,2° - (110), 33,1° - (112), 47,4° - (220), 59,2° - (312). Dodatkowo wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji pojawiają się refleksy przy 33,4 i 33,6° kąta  $2\theta$ , odpowiadające płaszczyznom (020) i (200). Zgodnie z danymi literaturowymi i danymi bazy OCD taki układ refleksów odpowiada rombowej fazie CaTiO<sub>3</sub>, grupa przestrzenna Pnmb. Porównanie refleksów otrzymanych próbek CaTiO<sub>3</sub> z dyfraktogramem rutylu (rys. 8.7) ukazuje, że dla próbek prażonych w 1173 i 1273 K obecne są refleksy odpowiadające TiO<sub>2</sub>. Refleksy te zanikają dla próbki prażonej w temperaturze 1373 K.



Rys. 8.8: Dyfraktogramy próbek CaTiO<sub>3</sub> przygotowanych metodą zol-żel, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego CaTiO<sub>3</sub> oznaczony jako a). Refleksy posiadające wskaźniki płaszczyzn należą do fazy perowskitu, a oznaczone kółkami do rutylu.

Pozwala to wnioskować, że proces wykształcania się struktury krystalicznej perowskitu dobiega końca dopiero w temperaturze 1373 K. Porównanie pola powierzchni odpowiednich refleksów pozwala szacować, że po kalcynacji w 1073 K uzyskany materiał składa

się w 66 % z  $\text{CaTiO}_3$  i w 34 % z  $\text{TiO}_2$ . Wielkości te podane są w procentach wagowych i zostały obliczone techniką RIR<sup>2</sup> opracowaną przez de Wolffa i Vissera [198]. Dla próbki kalcynowanej w 1273 K zawartość  $\text{CaTiO}_3$  wynosi 69 %, a  $\text{TiO}_2$  31 %. Po prażeniu w temperaturze 1373 K otrzymany materiał składa się niemal całkowicie z fazy  $\text{CaTiO}_3$ , obecne są jedynie śladowe ilości  $\text{TiO}_2$ . Na żadnym z dyfraktogramów nie zaobserwowano obecności refleksów pochodzących od węglanu wapnia czy też od tlenku wapnia.

### 8.1.2.2 $\text{SrTiO}_3$

W przypadku  $\text{SrTiO}_3$  badania dyfrakcyjne pokazały, że struktura perowskitu zostaje utworzona już w temperaturze 1173 K. Dyfraktogramy próbek  $\text{SrTiO}_3$  zostały pokazane na rysunku 8.9. Poza dwoma refleksami przy kątach 31,2 i 31,8 ° (zidentyfikowanymi jako pochodzące od  $\text{SrTiO}_3$ ) nie stwierdzono obecności żadnych zanieczyszczeń w strukturze krystalicznej tytanianu strontu. Refleksy widoczne na dyfraktogramach odpowiadają następującym płaszczyznom krystalograficznym: 22,6 ° - (100), 32,3 ° - (110), 39,8 ° - (111), 46,4 ° - (200), 57,8 ° - (211), 68,1 ° - (220). Rozkład refleksów świadczy o uzyskaniu krystalicznej struktury perowskitu typu regularnego [199], co potwierdza porównanie z bazą COD (wpis numer 9006864).

Wytworzenie struktury  $\text{SrTiO}_3$  już w 1173 K pokrywa się z wynikiem uzyskanym w analizie termogravimetrycznej. Aczkolwiek na podstawie kształtu krzywej TG można by się spodziewać obecności zanieczyszczeń co najmniej do temperatury 1273 K czemu przeczy brak obecności charakterystycznych refleksów przy tych temperaturach.

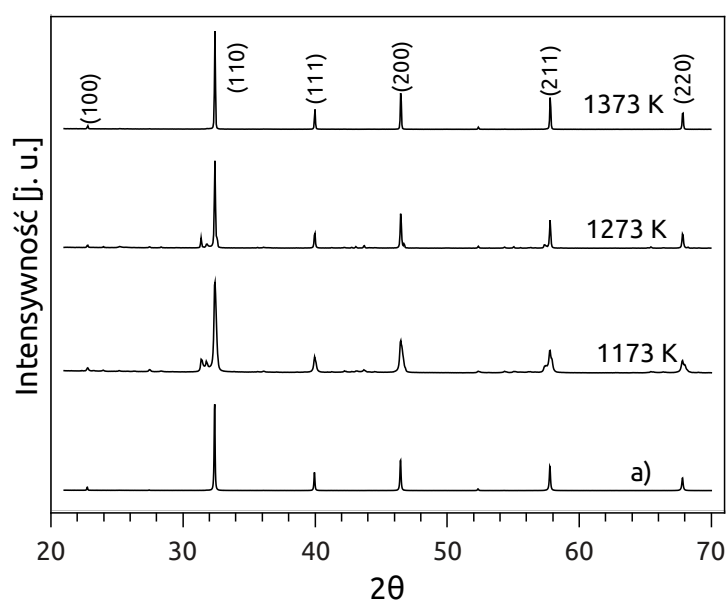
### 8.1.2.3 $\text{BaTiO}_3$

Analiza dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach przygotowanego  $\text{BaTiO}_3$  pokazała, że już w temperaturze 1173 K zostaje utworzona struktura typu perowskitu. Układ refleksów widocznych po prażeniu w temperaturze 1173 K wskazuje na obecność regularnej fazy perowskitu, o grupie przestrzennej  $Pm\bar{3}m$  (numer bazy COD 2100862). Widoczne na dyfraktogramie refleksy zostały przypisane następującym płaszczyznom kryształu: 22,2 ° - (100), 31,5 ° - (101), 38,9 ° - (111), 45,3 ° - (200), 50,9 ° - (201), 56,2 ° - (211), 65,9 ° - (202). Na dyfraktogramie  $\text{BaTiO}_3$  prażonego w temperaturze 1373 K widoczne są dodatkowe refleksy: 31,8 ° - (110), 45,1 ° - (002), 50,7 ° - (012), 66,1 ° - (220) (numer bazy

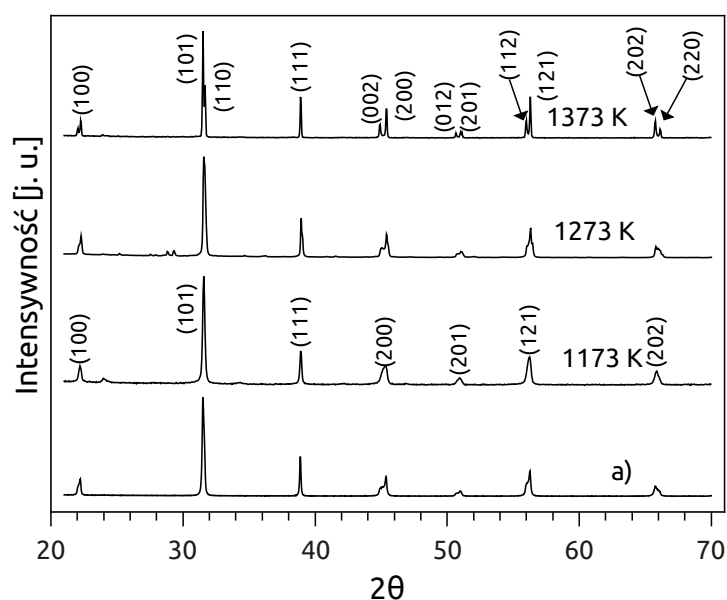
---

<sup>2</sup>Reference Intensity Ratio

COD: 2100858). Obecność dodatkowych refleksów wskazuje obecność fazy tetragonalnej, charakteryzującej się grupą przestrzenną  $P4mm$ .



Rys. 8.9: Dyfraktogramy SrTiO<sub>3</sub> przygotowanego metodą zol-żel. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego SrTiO<sub>3</sub> oznaczony jako a). Refleksy posiadające wskaźniki płaszczyzn należą do fazy perowskitu, a oznaczone kółkami do rutylu.



Rys. 8.10: Dyfraktogramy próbek BaTiO<sub>3</sub> przygotowanych metodą zol-żel, prażonych w różnych temperaturach. Refleksy oznaczone wskaźnikami płaszczyzn należą do fazy perowskitu, a oznaczone kółkami do rutylu. a) dyfraktogram komercyjnie dostępnego materiału

Niewielka ilość fazy tetragonalnej widoczna jest również na dyfraktogramie materiału prażonego w 1273 K. Tytaniań baru krystalizuje zwykle w układzie tetragonalnym, a w temperaturze powyżej 393 K następuje przemiana prowadząca do powstania struktury regularnej [200]. Na ogół podczas ochładzania BaTiO<sub>3</sub> do temperatury poniżej 393 K następuje przejście z fazy regularnej do tetragonalnej, które zanika gdy rozmiar krystalitów będzie odpowiednio mały [201, 202]. Można więc wnioskować, że wraz z malejącym rozmiarem krystalitów dla próbek kalcynowanych w niższych temperaturach zostaje przekroczone granica rozmiaru krystalitów. Granica rozmiaru krystalitów została ustalona na około 0,1 μm [203]. Analogiczny efekt obserwowali Mao i współpracownicy [189].

### 8.1.3 Analiza sorptometryczna

Analiza powierzchni właściwej przygotowanych fotokatalizatorów została wykonana przy pomocy analizy fizycznej adsorpcji azotu na powierzchni materiału. Fizysoadsorpcja gazu jest powszechnie używaną metodą określania powierzchni właściwej i rozmiaru porów. Ze względu na rozmiar, pory dzieli się na: poniżej 2 nm - mikropory, od 2 do 50 nm - mezopory, powyżej 50 nm - makropory. Poniżej przedstawiono wykresy pełnych izoterm adsorpcji/desorpcji azotu na powierzchni perowskitów.

#### 8.1.3.1 CaTiO<sub>3</sub>

Posługując się nomenklaturą zaproponowaną przez IUPAC, izotermy otrzymane dla próbek CaTiO<sub>3</sub> prażonych w temperaturach 1173, 1273 i 1373 K można zaklasyfikować jako krzywe IV typu, z pętlą histerezy typu H3 [204]. Obecność pętli histerezy jest wynikiem zachodzącej w porach kondensacji kapilarnej gazu. Wskazuje to na charakter mezoporowaty badanego materiału. Obecność mezoporów nie jest w tym wypadku skutkiem odpowiednio ukształtowanej struktury krystalicznej, lecz stanowi niejako produkt uboczny silnej tendencji do aglomeracji krystalitów. Uzyskane wyniki wskazują, że na powierzchni cząstek powstających w wyniku łączenia się krystalitów tworzą się nieregularności o rozmiarze odpowiadającym mezoporom. Jest to doskonale widoczne na zdjęciach wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym (rys. 8.14, strona 114). Podobne zjawisko tworzenia drugorzędowej struktury mezoporowatej obserwuje się podczas dealuminacji zeolitów [205]. Wszystkie perowskity uzyskane metodą zol-żel cechowały się obecnością mezoporów, świadczącą o występowaniu opisanego zjawiska.

Początkowa część otrzymanych izoterm odpowiada adsorpcji gazu na zewnętrznej powierzchni drobin materiału i jest zgodna z przebiegiem izotermy II typu. W każdym z przypadków wykres histerezy przy niskich wartościach ciśnienia  $P/P_0$  rozciąga się do najniższego osiągalnego ciśnienia. Oznacza to, że desorpcja azotu następuje niecałkowicie. Zjawisko to tłumaczone jest jako skutek zablokowania części azotu w kanałach o średnicy zbliżonej do rozmiaru jego cząsteczek [204]. Z kolei w obszarze izotermy gdzie ilość zaadsorbowanego N<sub>2</sub> zbliża się do stanu nasycenia krzywe adsorpcji i desorpcji położone są bardzo blisko siebie. Może to świadczyć o obecności zgrupowań cząstek w kształcie płytek ułożonych jedna na drugiej i tworzących przez to pory w kształcie podłużnych szczelin [204, 206]. Zdjęcia wykonane mikroskopem elektronowym potwierdzają ten wnio-

sek.

Tab. 8.1: Zestawienie powierzchni właściwej oraz średnicy i objętości porów próbek  $\text{CaTiO}_3$  otrzymanych za pomocą metody zol-żel

Temperatura prażenia [°C]	Powierzchnia właściwa (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Objętość porów (BJH) [cm <sup>3</sup> ]	Objętość mikroporów (t-plot) [cm <sup>3</sup> ]	Średnia średnica porów [nm]
900	14,040	0,057	0,002	3,941
1000	13,596	0,045	0	3,935
1100	9,667	0,024	0,002	3,937

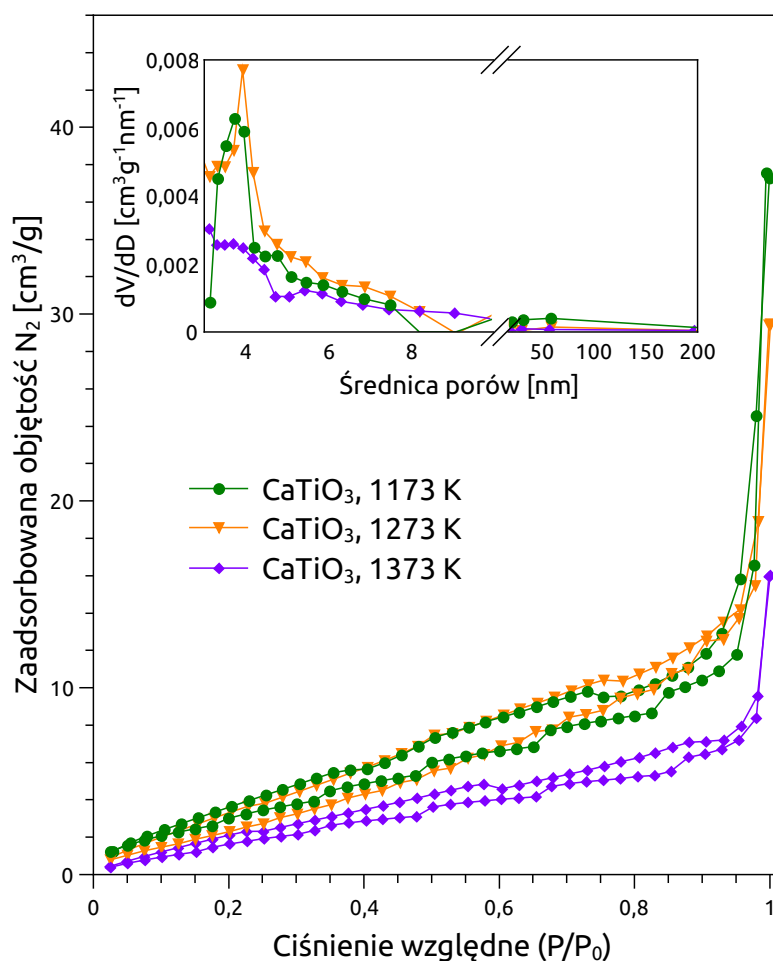
Porównując izotermy pokazane na rysunku 8.11 można zauważyć, że wraz z rosnącą temperaturą prażenia ilość azotu zaadsorbowanego w obszarze mezoporów i w obszarze wysokiego ciśnienia względnego ulega zmniejszeniu. Można to tłumaczyć zjawiskiem spiekania badanego materiału w wysokich temperaturach, co skutkuje zmniejszeniem rozmiaru i objętości porów, a co za tym idzie również powierzchni właściwej.

Powierzchnia właściwa  $\text{CaTiO}_3$  otrzymanego w temperaturach 1173, 1273 i 1373 K wyniosła odpowiednio 14,0, 13,6 i 9,7 m<sup>2</sup>/g. Objętość porów, jak można przewidzieć na podstawie kształtu izoterm, maleje wraz ze wzrostem temperatury. I tak, dla 1173 K wynosi ona 0,057 cm<sup>3</sup> na gram materiału, w temperaturze 1273 K spada do 0,045 cm<sup>3</sup>/g, a w 1373 K osiąga wartość 0,024 cm<sup>3</sup>/g. Uśredniona średnica porów otrzymanych materiałów utrzymuje się natomiast na stałym poziomie, zmieniając się w niewielkim stopniu z 3,94 nm przy 1173 K do 3,93 nm przy prażeniu w 1373 K.

Przedstawione izotermy adsorpcji/desorpcji azotu cechują się nietypowym, nierównomiernym przebiegiem. Może to być wynikiem obecności dużej liczby nieregularności w analizowanych materiałach. Podobny przebieg mają izotermy tytanianu baru przygotowanego metodą zol-żel.

### 8.1.3.2 $\text{SrTiO}_3$

Przebieg izoterm adsorpcji/desorpcji azotu dla próbek tytanianu strontu kalcynowanych w temperaturach 1173, 1273 i 1373 K sugeruje obecność porów o rozmiarze z przedziału od 2 do 50 nm w badanych materiałach. Wszystkie przedstawione izotermy posiadają pętlę histerezy, charakterystyczną dla izoterm IV typu. Izotermy adsorpcji i desorpcji położone są bardzo blisko siebie w całym zakresie ciśnień względnych, co świadczy o niewielkiej objętości porów materiału. Opisany przebieg krzywych jest charakterystyczny

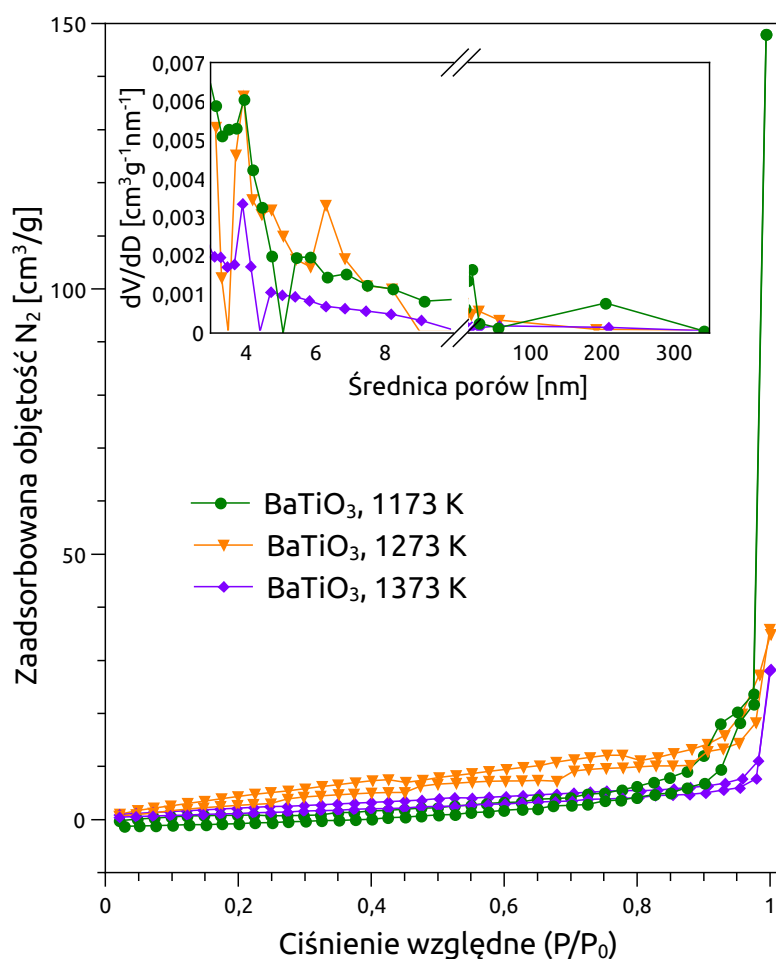


Rys. 8.11: Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu na powierzchni CaTiO<sub>3</sub>. Na wewnętrznym wykresie przedstawiono rozkład średnicy porów wyznaczony metodą BJH.

dla materiału, którego krystality mają kształt płaskich płytek i na skutek aglomeracji tworzą podłużne, wąskie kanały (jak zostało to opisane w przypadku CaTiO<sub>3</sub>).

Tabela 8.2 przedstawia zestawienie wielkości otrzymanych w wyniku analizy sorptometycznej. Tytanian strontu otrzymany w wyniku kalcynacji w temperaturze 1173 K posiada powierzchnię właściwą równą 22,5 m<sup>2</sup>/g. Przy prażeniu w temperaturze 1273 K wielkość ta zmniejsza się do 18,0 m<sup>2</sup>/g, a w temperaturze 1373 K wynosi 6,1 m<sup>2</sup>/g. Wraz z malejącą powierzchnią właściwą zmniejsza się również sumaryczna objętość porów, która w kolejnych temperaturach wynosi odpowiednio 0,246, 0,055 i 0,043 cm<sup>3</sup>. Wartość średniej średnicy porów nie ulega praktycznie zmianie wraz z podwyższeniem temperatury kalcynacji. Proces ten jest zgodny z oczekiwaniami i jego przyczyną jest spiekanie materiału.

Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu przedstawione na rysunku 8.12 zostały odwzorowane w skali rzeczywistej. Można więc łatwo zaobserwować zależność ilości zaadsorbowa-



Rys. 8.12: Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu na powierzchni  $\text{SrTiO}_3$ . Na wewnętrznym wykresie przedstawiono rozkład średnicy porów wyznaczony metodą BJH.

Tab. 8.2: Powierzchnia właściwa oraz średnicy i objętości porów  $\text{SrTiO}_3$  otrzymanego za pomocą metody zol-żel

Temperatura prażenia [°C]	Powierzchnia właściwa (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Objętość porów (BJH) [cm <sup>3</sup> ]	Objętość mikroporów (t-plot) [cm <sup>3</sup> ]	Średnia średnica porów [nm]
900	22,542	0,246	0	3,976
1000	17,977	0,055	0	3,936
1100	6,112	0,043	0	3,944

nego azotu od temperatury prażenia materiału, co potwierdza wcześniejsze obserwacje.

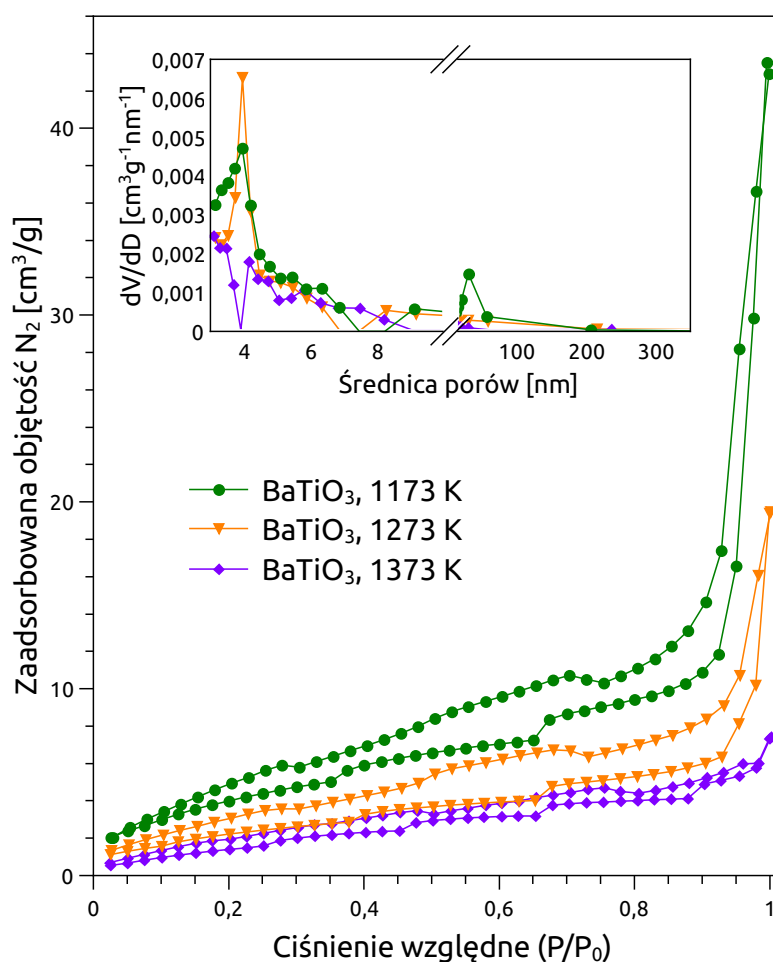
### 8.1.3.3 $\text{BaTiO}_3$

Tytanian baru otrzymany poprzez prażenie prekursora w różnych temperaturach posiada przebieg izoterm adsorpcji i desorpcji azotu, który można zaklasyfikować jako typ IV.

Pętla histerezy dla każdej z temperatur prażenia ma podobny przebieg, jak w przypadku pozostałych perowskitów. Sugeruje to podobny kształt i ułożenie krystalitów wszystkich otrzymanych materiałów, co potwierdzają zdjęcia wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym.

Tab. 8.3: Powierzchnia właściwa oraz średnica i objętość porów BaTiO<sub>3</sub> otrzymanego za pomocą metody zol-żel

Temperatura prażenia [°C]	Powierzchnia właściwa (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Objętość porów (BJH) [cm <sup>3</sup> ]	Objętość mikroporów (t-plot) [cm <sup>3</sup> ]	Średnia średnica porów [nm]
900	15,847	0,065	0,003	3,936
1000	8,998	0,030	0,001	3,943
1100	7,531	0,010	0,001	3,139



Rys. 8.13: Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu na powierzchni BaTiO<sub>3</sub>. Na wewnętrznym wykresie przedstawiono rozkład średnicy porów wyznaczony metodą BJH.

Największą powierzchnią właściwą cechuje się BaTiO<sub>3</sub> przygotowany poprzez kalcyna-

cję w 1173 K. Obliczona metodą BET jej wartość wynosi 15,8 m<sup>2</sup>/g. Podczas prażenia w temperaturze 1273 i 1373 K powierzchnia właściwa spada kolejno do 9,0 i 7,5 m<sup>2</sup>/g. Równolegle ze spadkiem powierzchni materiału obserwuje się zmniejszenie objętości porów od wartości 0,065 cm<sup>3</sup> dla 1173 K, przez 0,030 cm<sup>3</sup> dla 1273 K, do 0,010 cm<sup>3</sup> dla 1373 K.

#### 8.1.3.4 Podsumowanie

W tabeli 8.4 zebrano dane charakteryzujące przygotowane materiały pod kątem uzyskanej powierzchni właściwej, rozmiaru porów oraz objętości porów i mikroporów. Jak widać powierzchnie właściwe otrzymanych materiałów nie są wysokie. Należy jednak zwrócić uwagę, że są wyższe od powierzchni właściwych otrzymywanych w materiałach przygotowanych metodą reakcji w ciele stałym. Największą powierzchnią właściwą i objętością porów cechuje się SrTiO<sub>3</sub> kalcynowany w 1173 K. Żaden z przygotowanych materiałów nie posiada znaczącej ilości mikroporów, czego dowodzą wartości obliczone za pomocą metody t-plot. Średnica porów jest we wszystkich przypadkach podobna i oscyluje wokół wartości 3,9 nm za wyjątkiem BaTiO<sub>3</sub> kalcynowanego w 1373 K, gdzie przybiera wartość 3,1 nm.

Tab. 8.4: Zestawienie powierzchni właściwej oraz średnicy i objętości porów próbek perowskitów otrzymanych za pomocą metody zol-żel

Perowskit	Temperatura prażenia [°C]	Powierzchnia właściwa (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Objętość porów (BJH) [cm <sup>3</sup> ]	Objętość mikroporów (t-plot) [cm <sup>3</sup> ]	Średnia średnica porów [nm]
CaTiO <sub>3</sub>	900	14,040	0,057	0,002	3,941
	1000	13,596	0,045	0	3,935
	1100	9,667	0,024	0,002	3,937
SrTiO <sub>3</sub>	900	22,542	0,246	0	3,976
	1000	17,977	0,055	0	3,936
	1100	6,112	0,043	0	3,944
BaTiO <sub>3</sub>	900	15,847	0,065	0,003	3,936
	1000	8,998	0,030	0,001	3,943
	1100	7,531	0,010	0,001	3,139
CaTiO <sub>3</sub>	komercyjny	8,392	0,122	0,001	4,175
SrTiO <sub>3</sub>	komercyjny	3,352	0,014	0	3,940
BaTiO <sub>3</sub>	komercyjny	4,614	0,019	0,001	3,139

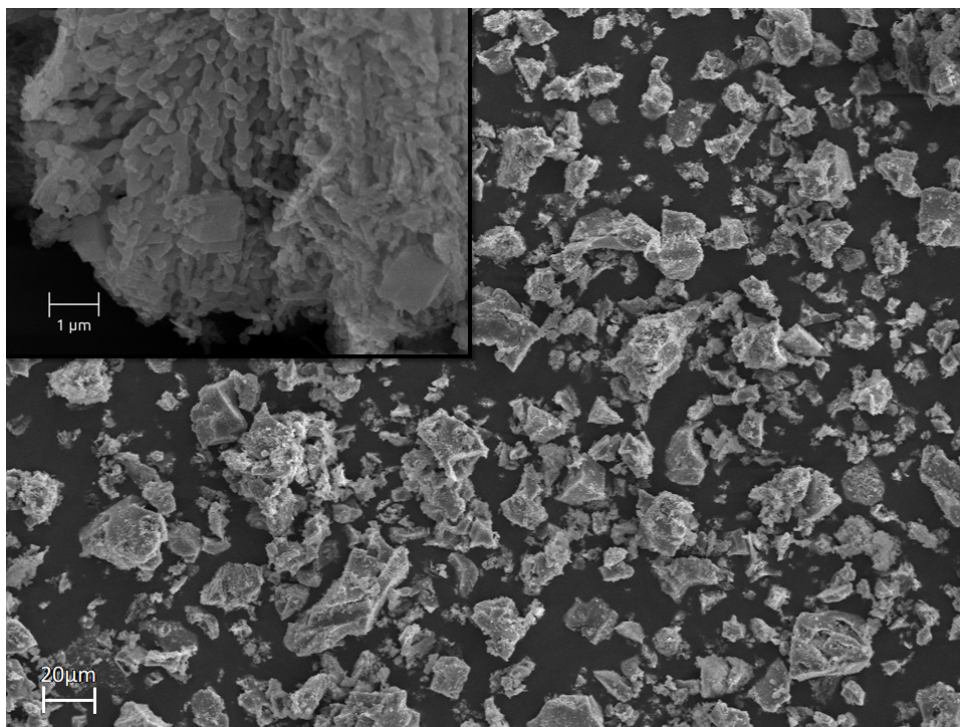
Dla porównania dodano również wyniki analizy przeprowadzonej dla komercyjnie dostępnych materiałów (Aldrich). Perowskity otrzymane metodą zol-żel cechują się wyż-

szą powierzchnią właściwą niż materiały dostępne w sprzedaży komercyjnej. Największy wzrost powierzchni właściwej odnotowano dla  $\text{SrTiO}_3$ .

## 8.1.4 Mikroskopia elektronowa

### 8.1.4.1 $\text{CaTiO}_3$

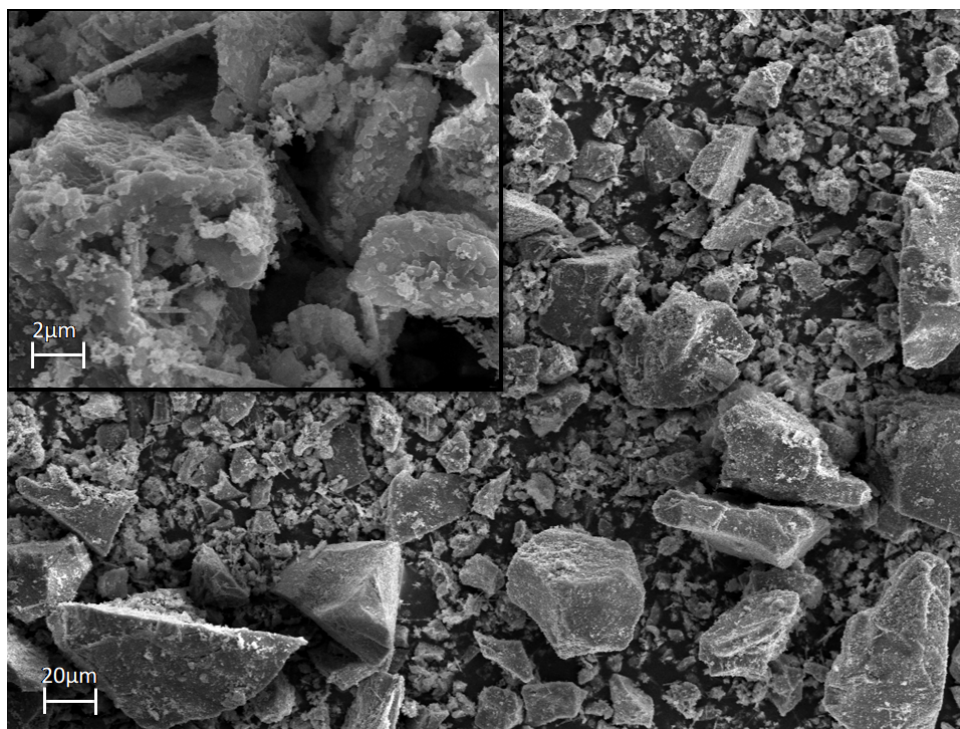
Zdjęcia  $\text{CaTiO}_3$  wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym ukazują dwa główne efekty towarzyszące zmianie temperatury kalcynacji prekursora w toku syntezy. Dla próbki kalcynowanej w 1173 K wielkość krystalitów wynosi ok.  $0,24 \mu\text{m}$ . W wyższych temperaturach przybiera wartość  $0,7 \mu\text{m}$  dla 1273 K i  $1,1 \mu\text{m}$  dla 1373 K. Zwiększenie rozmiaru krystalitów wraz ze wzrostem temperatury prażenia jest efektem dobrze znanym i charakterystycznym dla materiałów ceramicznych. Zwiększenie powierzchni właściwej otrzymanych perowskitów (w porównaniu z komercyjnie dostępnym materiałem) pociąga za sobą wzrost energii powierzchniowej krystalitów, przez co wykazują one silną tendencję do łączenia się w większe aglomeraty [190]. Efekt ten jest widoczny na wszystkich przedstawionych zdjęciach SEM. Dodatkowo dla próbek kalcynowanych w wyższej temperaturze aglomeracja nasila się, co jest zapewne spowodowane efektem spiekania materiału.



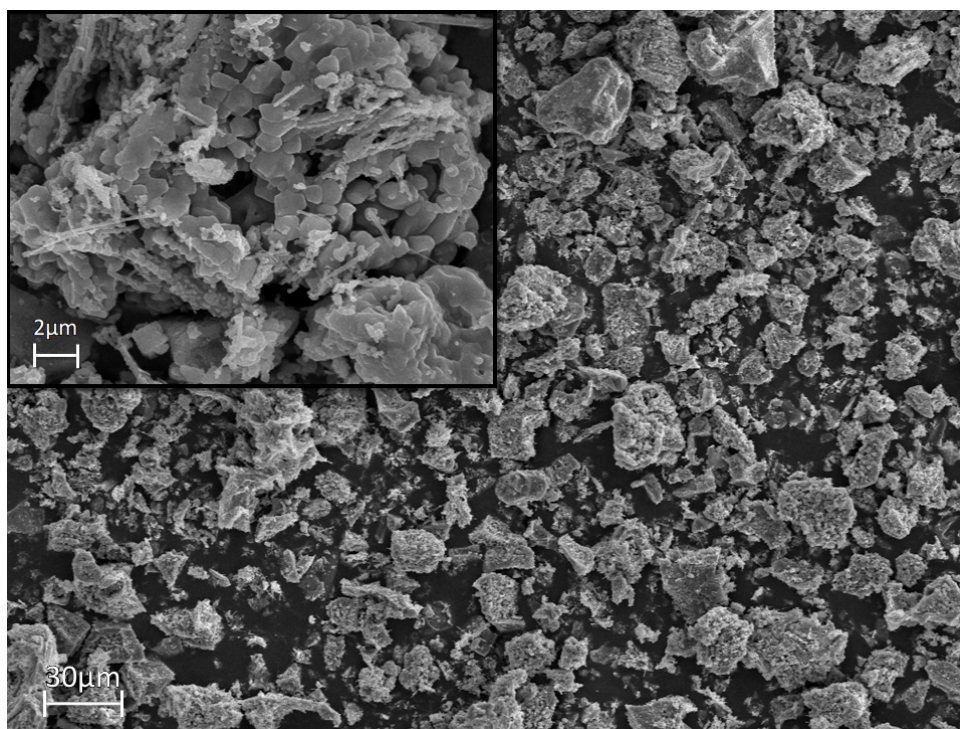
Rys. 8.14: Zdjęcie SEM  $\text{CaTiO}_3$  kalcynowanego w temperaturze 1173 K

Na wewnętrznym zdjęciu przedstawionym na rys. 8.14 wyraźnie widać kształt krystalitów przypominający dyski. Krystality ułożone są jeden na drugim, co może dawać początek wąskim kanałom o „igłowym“ kształcie. Może to tłumaczyć opisany w rozdziale

8.1.3.1 kształt krzywych adsorpcji/desorpcji azotu przy wysokich wartościach ciśnienia względnego.



Rys. 8.15: Zdjęcie SEM  $\text{CaTiO}_3$  kalcynowanego w temperaturze 1273 K

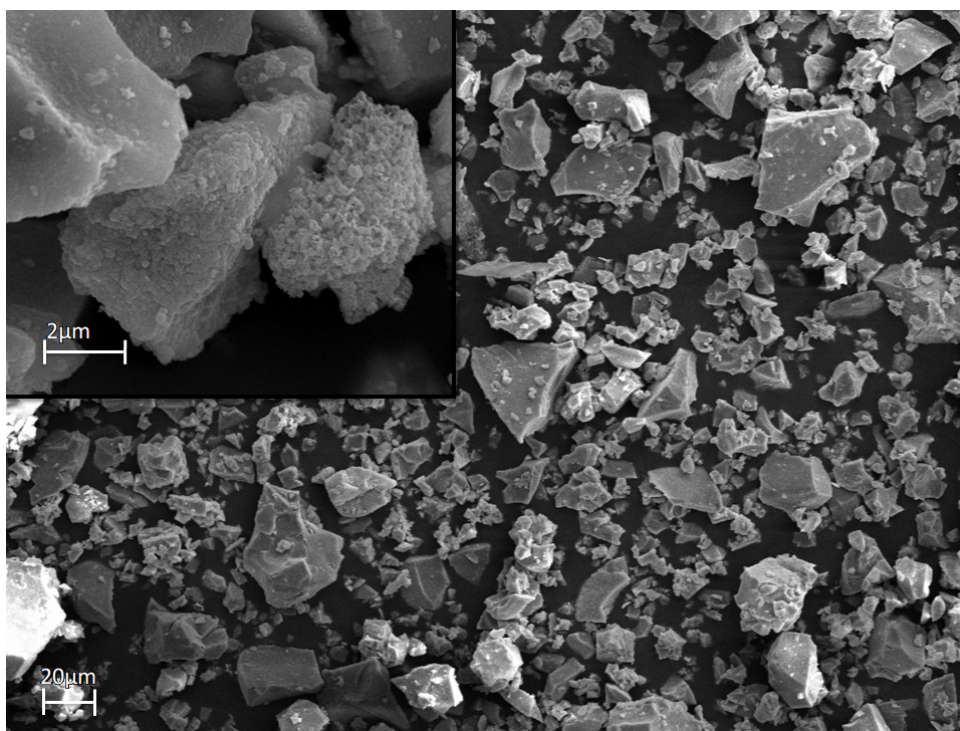


Rys. 8.16: Zdjęcie SEM  $\text{CaTiO}_3$  kalcynowanego w temperaturze 1373 K

Na zdjęciu wykonanym dla próbki  $\text{CaTiO}_3$  prażonej w 1173 K widoczne są, charakterystyczne dla perowskitów, kryształy w kształcie sześciianu.

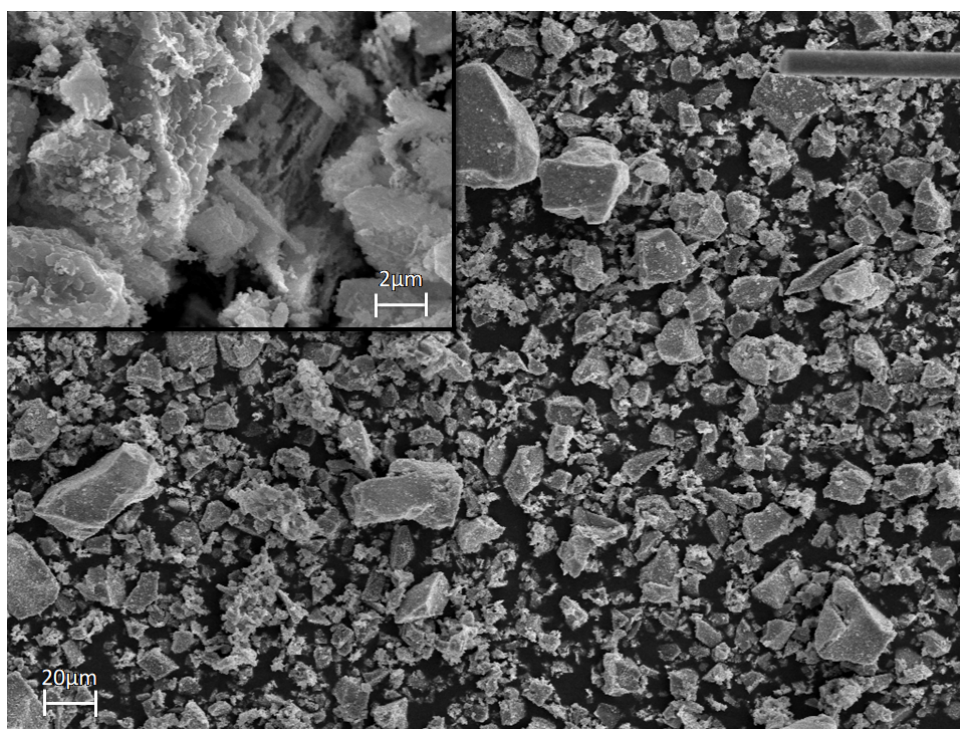
#### 8.1.4.2 $\text{SrTiO}_3$

W przypadku tytanianu strontu analiza zdjęć wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym pokazała podobne zależności jak dla tytanianu wapnia. Rozmiar kryształitów rośnie wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji prekursora badanego materiału. Prażenie w 1173 K skutkuje powstaniem kryształitów o rozmiarze 0,3  $\mu\text{m}$ , w 1273 K wzrasta do 0,5  $\mu\text{m}$ , a w temperaturze 1373 K wynosi 1,5  $\mu\text{m}$ . Podobnie jak w przypadku  $\text{CaTiO}_3$ , tu również widoczna jest silna tendencja do tworzenia dużych skupisk kryształitów. Rozmiary aglomeratów, jak można się spodziewać, rosą wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji.

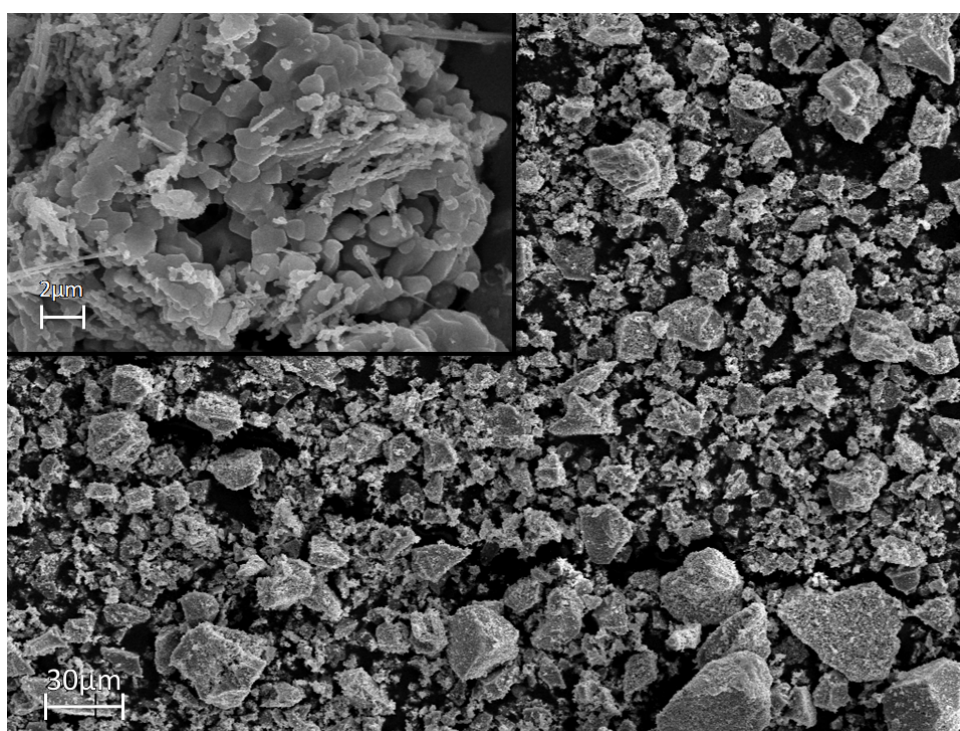


Rys. 8.17: Zdjęcie SEM  $\text{SrTiO}_3$  kalcynowanego w temperaturze 1173 K

Zdjęcia o dużym powiększeniu pokazują wyraźnie „dyskowaty” kształt kryształitów, które ułożone są warstwami jeden na drugim.



Rys. 8.18: Zdjęcie SEM  $\text{SrTiO}_3$  kalcynowanego w temperaturze 1273 K

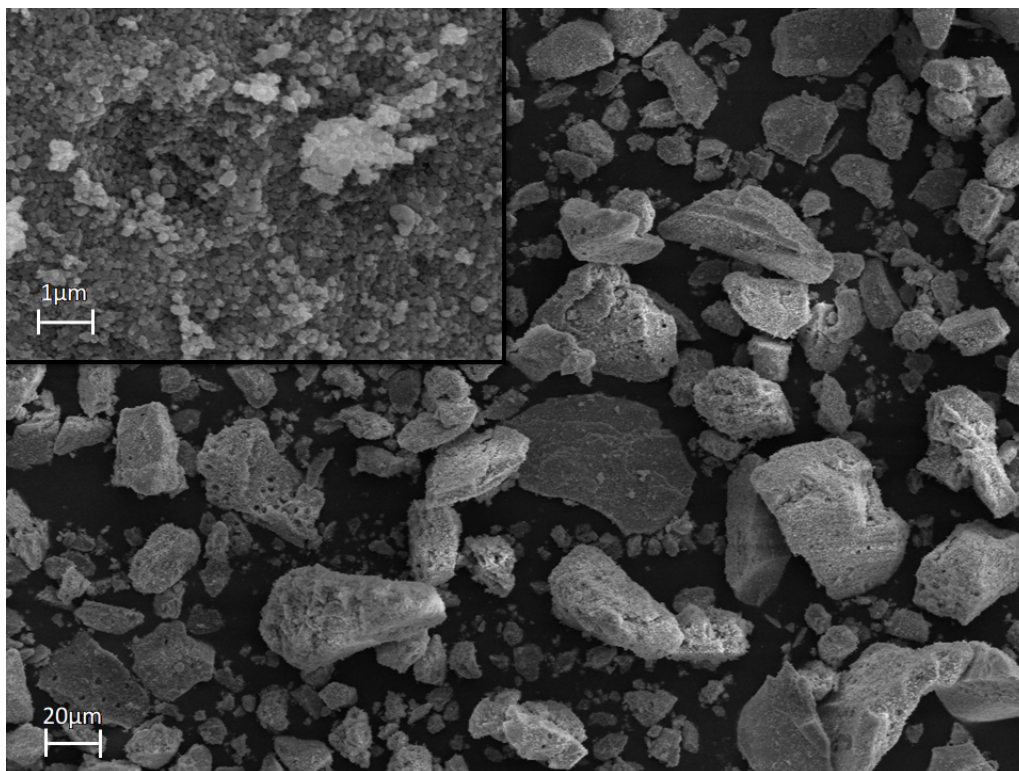


Rys. 8.19: Zdjęcie SEM  $\text{SrTiO}_3$  kalcynowanego w temperaturze 1373 K

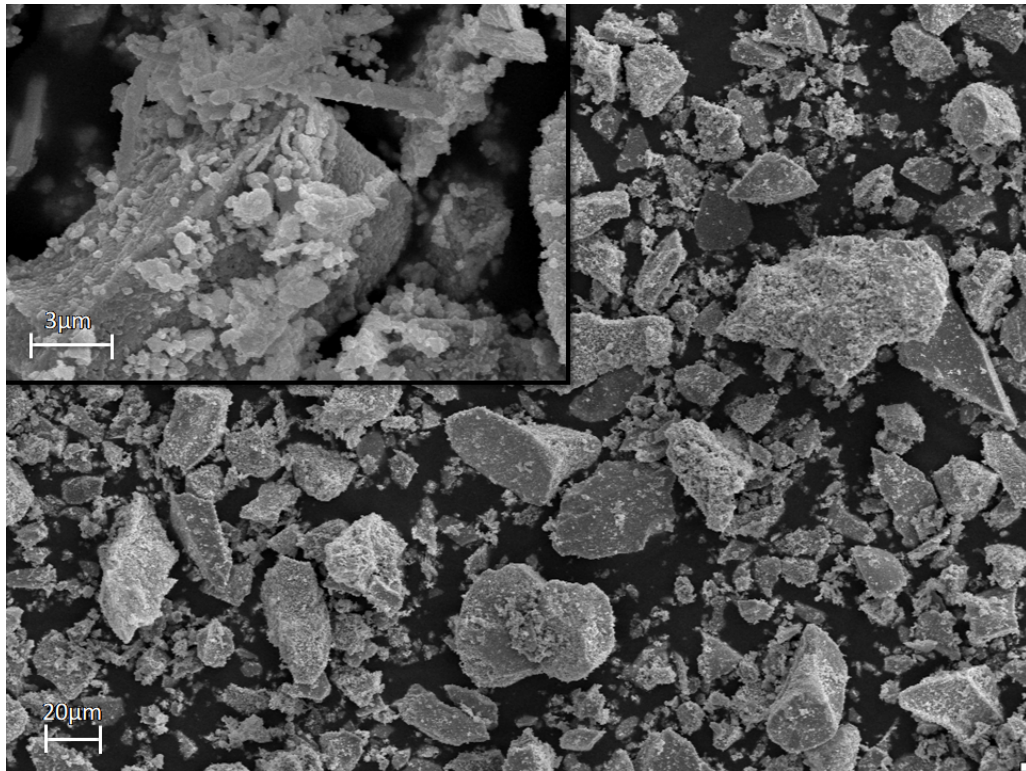
#### 8.1.4.3 $\text{BaTiO}_3$

Zdjęcia SEM próbek tytanianu baru pokazują, że ten perowskit przejawia analogiczną zależność wielkości krystalitów od temperatury kalcynacji. Krystality mają kształt owalnych

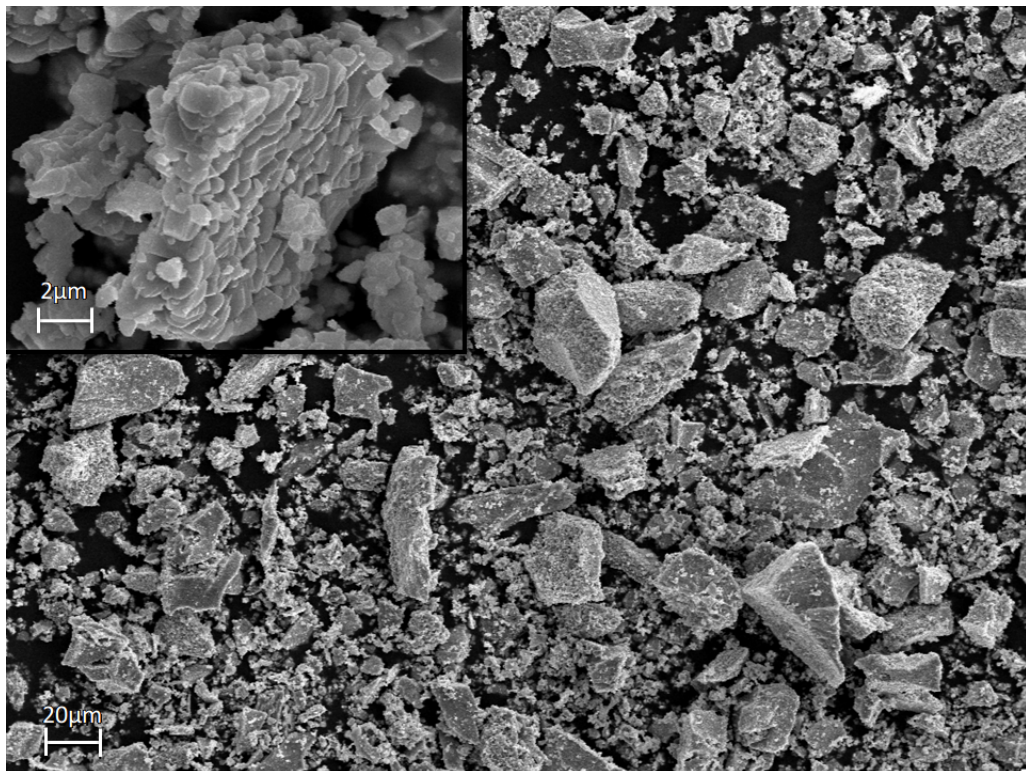
płytek i są ułożone warstwami. Dla wszystkich trzech temperatur prażenia istnieje silna tendencja do agregacji krystalitów w większe struktury, sięgające rozmiarami 20-30  $\mu\text{m}$ .  $\text{BaTiO}_3$  posiada krystality o najmniejszym rozmiarze ze wszystkich syntezowanych perowskitów. Materiał kalcynowany w temperaturze 1173 K ma krystality o rozmiarze około 0,2  $\mu\text{m}$ . W temperaturze 1273 K uzyskano krystality sięgające wielkością 0,5  $\mu\text{m}$ . Prażenie  $\text{BaTiO}_3$  w temperaturze 1373 K skutkowało zwiększeniem rozmiaru krystalitów do około 1,7  $\mu\text{m}$ .



Rys. 8.20: Zdjęcie SEM  $\text{BaTiO}_3$  kalcynowanego w temperaturze 1173 K



Rys. 8.21: Zdjęcie SEM BaTiO<sub>3</sub> kalcynowanego w temperaturze 1273 K

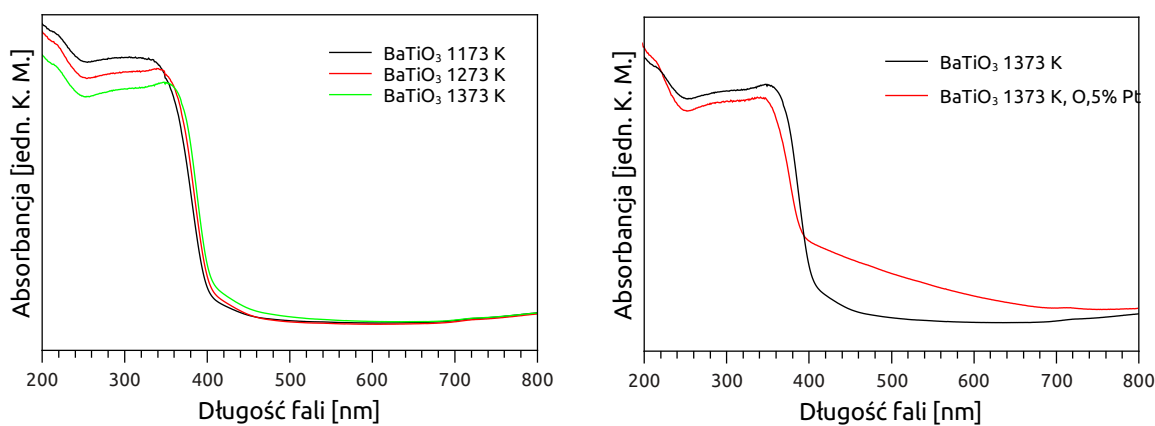


Rys. 8.22: Zdjęcie SEM BaTiO<sub>3</sub> kalcynowanego w temperaturze 1373 K

### 8.1.5 Analiza DR UV-VIS

Dla każdego z przygotowanych perowskitów została przeprowadzona analiza spektroskopowa w zakresie promieniowania widzialnego i ultrafioletowego. Analizę wykonano za pomocą aparatu wyposażonego w przystawkę odbiciową, lecz wyniki zostały przedstawione jako wykresy absorbancji. Ze względu na dużą ilość widm oraz ich podobny przebieg, w pracy przedstawiono jedynie wykresy, które dobrze oddają zachodzące zależności.

Na rysunku 8.23 przedstawiono wykres ilości absorbowanego promieniowania w zależności od długości fali dla próbek tytanianu baru kalcynowanych w różnych temperaturach. Wykres pokazuje, że położenie krawędzi absorpcji ulega nieznacznemu przesunięciu w stronę krótszych długości fal wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Jest to dobrze znany efekt, będący skutkiem zwiększenia rozmiaru krystalitów. Podobny przebieg miały widma wykonane dla pozostałych materiałów. Wszystkie otrzymane perowskity absorbowały promieniowanie głównie z zakresie ultrafioletowym. Na rysunku 8.23b pokazano wpływ modyfikacji powierzchni fotokatalizatora na absorpcję promieniowania. W zakresie fal ultrafioletowych obserwowano niewielki spadek absorbancji, na skutek przesłaniania powierzchni półprzewodnika przez cząstki Pt. Absorbancja promieniowania z zakresu widzialnego zazwyczaj wzrastała.



(a) BaTiO<sub>3</sub> prażony w różnych temperaturach

(b) Niemodyfikowany i modyfikowany BaTiO<sub>3</sub>

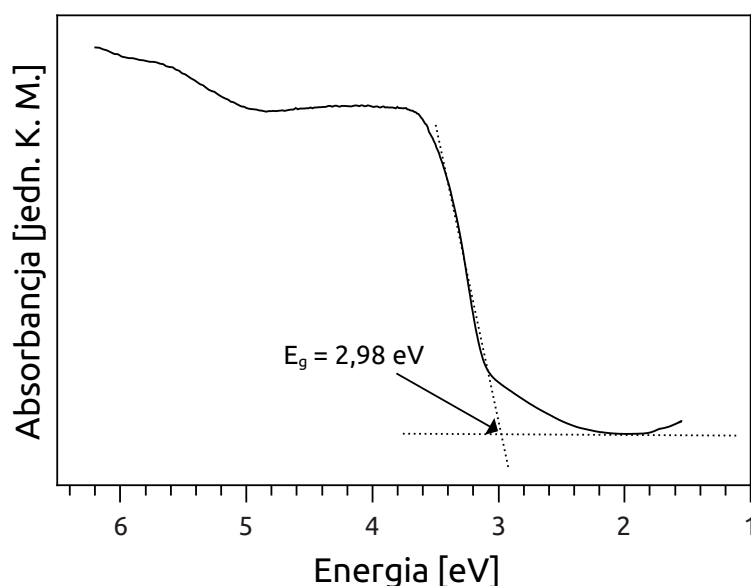
Rys. 8.23: Porównanie wpływu temperatury prażenia oraz modyfikacji platyną, na absorpcję promieniowania przez BaTiO<sub>3</sub>

Otrzymane widma posłużyły również do wyznaczenia szerokości pasma wzbronionego w analizowanych materiałach półprzewodnikowych. Do wyznaczenia wielkości przerwy energetycznej użyto procedury podanej przez J. Tauca i współpracowników [207]. W

Tab. 8.5: Wielkość przerwy energetycznej w otrzymanych materiałach półprzewodnikowych

Perowskit	Temperatura prażenia [°C]	Wielkość przerwy energetycznej $E_g$ [eV]
CaTiO <sub>3</sub>	900	2,5
	1000	2,9
	1100	3,3
SrTiO <sub>3</sub>	900	2,9
	1000	2,9
	1100	3,0
BaTiO <sub>3</sub>	900	3,1
	1000	3,0
	1100	3,0

pierwszej kolejności wykres przedstawiano w postaci zależności absorpcji od szerokości pasma wzbronionego wyrażonej w eV. Następnie na podstawie kształtu widma absorpcji promieniowania wyznaczano położenie krawędzi absorpcji, dzięki czemu możliwe było wyznaczenie wielkości przerwy wzbronionej w półprzewodniku. Graficzna reprezentacja użytej metody została pokazana na rys. 8.24 na przykładzie BaTiO<sub>3</sub>.



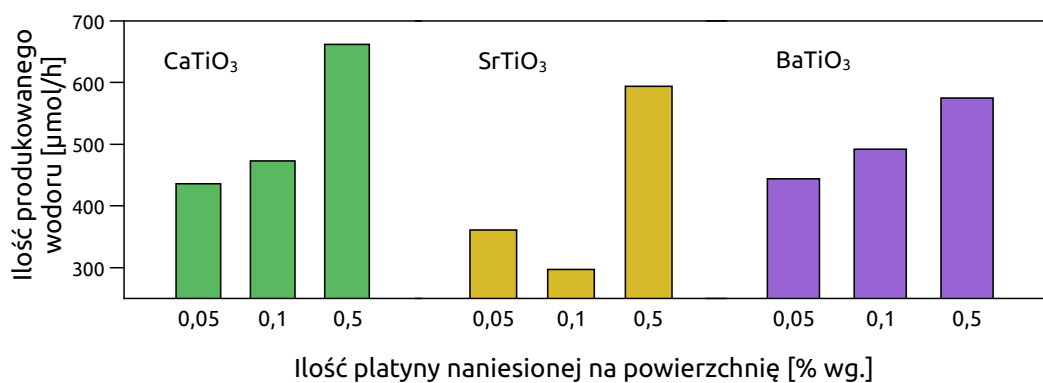
Rys. 8.24: Metoda wyznaczania wielkości przerwy wzbronionej na przykładzie BaTiO<sub>3</sub> przygotowanego metodą zol-żel i kalcynowanego w temperaturze 1273 K

Wyniki uzyskane na podstawie prowadzonych obliczeń zostały zebrane w tabeli 8.5. W przypadku CaTiO<sub>3</sub> dobrze widoczna jest tendencja do przesunięcia zakresu absorbo-

wanego promieniowania w stronę fal widzialnych dla próbek kalcynowanych w niższej temperaturze. Tendencja ta zanika wraz ze wzrostem średnicy kationu  $A^{2+}$  tak, że jest słabo widoczna dla  $SrTiO_3$  i nie występuje wcale dla  $BaTiO_3$ . Najmniejszą szerokością pasma wzbronionego cechuje się tytanian wapnia, dla którego najmniejsza uzyskana wartość przerwy energetycznej wynosi 2,5 eV. Szerokość ta rośnie w szeregu  $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ , czyli wraz z rosnącym promieniem kationu metalu drugiej grupy. Uzyskane wartości  $E_g$  są nieco niższe niż w przypadku tlenku tytanu (3,2 eV) czy też perowskitów otrzymywanych innymi metodami.

### 8.1.6 Pomiar aktywności fotokatalitycznej

Pomiary aktywności fotokatalitycznej prowadzono dla próbek wszystkich otrzymanych materiałów półprzewodnikowych na podstawie reakcji rozkładu wody do wodoru. We wstępnej fazie badań przeprowadzono pomiary wydajności wybranych, reprezentatywnych materiałów modyfikowanych różnymi ilościami platyny. Miało to na celu ustalenie optymalnej ilości platyny, jaka zostanie użyta do modyfikacji perowskitów. W tabeli 8.25 przedstawiono przykładową zależność aktywności fotokatalitycznej od ilości platyny użytej do modyfikacji perowskitu. W tabeli ukazano wyniki otrzymane dla perowskitów przygotowanych metodą zol-żel i kalcynowanych w temperaturze 1173 K. Poza niewielkimi odstępstwami badania pokazały, że najbardziej odpowiednią ilością platyny jest 0,5 % wagowych. Zastosowanie większej ilości platyny powodowało zwykle spadek wydajności fotokatalitycznej na skutek zmniejszenia ilości promieniowania docierającego do powierzchni półprzewodnika (efekt przesłaniania powierzchni). Użycie zbyt małej ilości platyny powoduje niecałkowite wykorzystanie dostępnej powierzchni właściwej, co wpływa niekorzystnie na wydajność fotokatalizatora. Z drugiej strony jeśli do modyfikacji fotokatalizatora zostanie użyta zbyt duża ilość platyny, występuje efekt przesłaniania powierzchni. Oznacza to, gorsze wykorzystanie padającego promieniowania elektromagnetycznego, a zatem i gorszą wydajność w reakcji rozkładu wody.



Rys. 8.25: Porównanie zależności wydajności fotokatalitycznej od ilości Pt użytej do modyfikacji na przykładzie perowskitów kalcynowanych w 1173 K

Wszystkie przygotowane fotokatalizatory wykazywały aktywność fotokatalityczną w reakcji rozkładu wody. Wyniki testów katalitycznych zostały podane w μmol/h, w przeliczeniu na 1 g sproszkowanego fotokatalizatora. Tabela 8.6 przedstawia zestawienie ilości

Tab. 8.6: Produkcja wodoru za pomocą perowskitów otrzymanych metodą zol-żel i modyfikowanych 0,5 % wg. platyny. Podane wartości zostały przeliczone na 1 g katalizatora

Temperatura prażenia [K]	Produkcja wodoru [ $\mu\text{mol/h}$ ] przy użyciu:		
	CaTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>
1173	754	465	488
1273	580	595	469
1373	562	401	576
Materiał dostępny komercyjnie	445	267	317

wodoru produkowanego przez perowskity modyfikowane za pomocą 0,5 % wagowych Pt. Z tabeli wynika, że największą wydajnością cechuje się CaTiO<sub>3</sub> kalcynowany w 1173 K. Jednakże w tym wypadku zachodzą uzasadnione podejrzenia, że pewną część obserwowanej aktywności można przypisać obecnemu w fazie krystalicznej TiO<sub>2</sub>. Potwierdza to przedstawiona w rozdziale 8.1.2.1 analiza dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, która wykazała obecność 34 % wagowych TiO<sub>2</sub> w omawianym materiale. Tak więc w przypadku CaTiO<sub>3</sub> wydajność produkcji wodoru maleje wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji, co jest skutkiem zanikania fazy rutylu. Próbką tytanianu wapnia kalcynowana w 1373 K, składająca się całkowicie z fazy perowskitu, produkowała wodór z szybkością 562  $\mu\text{mol}$  na godzinę. W przypadku tytanianu strontu najbardziej aktywna fotokatalitycznie okazała się próbka prażona w temperaturze 1273 K. Natomiast w przypadku tytanianu baru największą wydajność posiadał materiał kalcynowany w temperaturze 1373 K, produkując wodór z szybkością 576  $\mu\text{mol/h}$ .

Każdy pomiar trwał 2,5 h, wliczając w to czas potrzebny na odgazowanie układu (ok. 30 min). Wszystkie przygotowane fotokatalizatory były poddawane działaniu wodoru w podwyższonej temperaturze w celu zredukowania tlenku platyny, naniesionego na powierzchnię, do platyny metalicznej. Dzięki temu po umieszczeniu w układzie reakcyjnym bardzo szybko, już 10 do 15 minut po rozpoczęciu naświetlania osiągnano stabilną produkcję wodoru. Najbardziej aktywny, z każdego rodzaju perowskitów, został przetestowany pod kątem stabilności. W tym celu prowadzono reakcje fotokatalityczne trwające przez 72 h. Wszystkie materiały pracowały stabilnie przez cały czas trwania reakcji i nie odnotowano żadnego przypadku spadku aktywności.

## 8.2 Zmodyfikowana metoda zol-żel z wykorzystaniem surfaktantów

Metoda zol żel pozwala na otrzymanie krystalicznej struktury perowskitu w niższej temperaturze niż tradycyjna reakcja w ciele stałym. Dzięki temu można otrzymać materiały o lepiej rozwiniętej powierzchni właściwej. Wyniki otrzymane dla perowskitów przygotowanych metodą zol-żel ukazały silną tendencję do grupowania się krystalitów w większe aglomeraty, sięgające rozmiarami nawet 20-30  $\mu\text{m}$ . Doniesienia literaturowe sugerują, że obecność surfaktantu podczas procesu żelowania może prowadzić do ograniczenia opisanego efektu [?]. Dzięki temu można się spodziewać otrzymania perowskitów o jeszcze większej powierzchni właściwej, ale zachowanej dobrej krystaliczności i równomiernym rozkładzie rozmiary krystalitów. W syntezie fotokatalizatorów zostały użyte trzy surfaktanty o odmiennej budowie: kwas stearynowy, Pluronic-P123 i Triton X-100. Kwas stearynowy zbudowany jest z prostego, nasyconego łańcuch o 17 atomach węgla, zakończonego grupą karboksykową. Pluronic P-123 jest kopolimerem blokowym o skomplikowanej budowie, składającym się z bloków glikolu polietylenowego i glikolu polipropylenowego. Triton X-100 jest eterem polimeru glikolu polietylenowego (PEG) i p-t-oktylofenolu.

### 8.2.1 Analiza termograwimetryczna

Poprzez zastosowanie substancji czynnych powierzchniowo spodziewano się obniżenia temperatury kalcynacji prekursorów perowskitów, co miało umożliwić uzyskanie wyższej wartości powierzchni właściwej materiałów. Analiza termograwimetryczna posłużyła jak narzędzie dające wgląd w procesy zachodzące podczas ogrzewania prekursora w atmosferze powietrza. Analiza została przygotowana w warunkach analogicznych do tych, które zastosowano dla perowskitów syntezowanych niemodyfikowaną metodą zol-żel. Podczas analizy uzyskanych rezultatów uwagę skupiono głównie na procesach prowadzących do utworzenia fazy perowskitu, bez zagłębiania się w skomplikowane mechanizmy utleniania obecnych w próbkach związków organicznych.

### 8.2.1.1 CaTiO<sub>3</sub>

Wyniki analizy grawimetrycznej prekursorów tytanianu wapnia zostały przedstawione na rysunku 8.26a. Na rysunku ukazano również pierwszą pochodną krzywej TG<sup>3</sup>, oznaczoną jako DTG<sup>4</sup>, aby uwypuklić miejsca ubytku masy. Rysunek 8.26b przedstawia efekty energetyczne towarzyszące procesom prażenia omawianych materiałów. Ze względu na zbiorczy charakter wykresów, zdecydowano się na zastosowanie jednostek w skali umownej. Procentowe wartości zaobserwowanych ubytków masy zostaną przedstawione bezpośrednio w tekście. Dodatkowo położenie maksimów (lub minimów) poszczególnych efektów grawimetrycznych i termicznych zostało zestawione w tabeli 8.7.

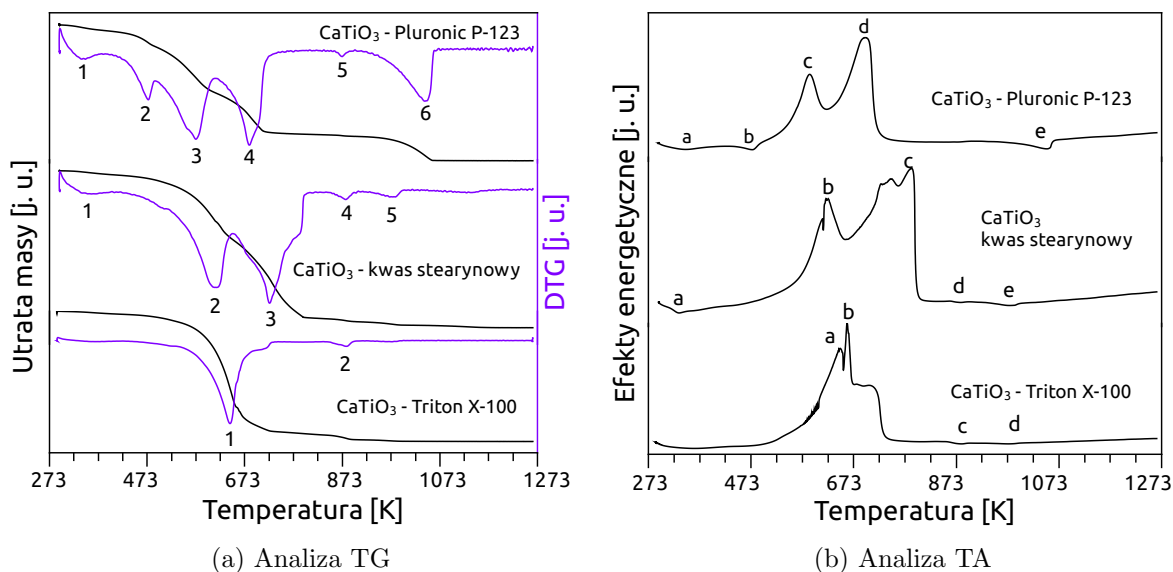
W początkowym okresie prażenia próbki CaTiO<sub>3</sub> przygotowanej z udziałem surfaktantu Pluronic-P123, do temperatury 488 K, widoczny jest niewielki spadek masy związany z odparowaniem rozpuszczalników użytych w trakcie syntezy. Utrata masy wynosi 9,8%. Odparowaniu rozpuszczalników towarzyszą dwa dobrze widoczne efekty endotermiczne, przy 338 i 473 K. W dalszej kolejności następuje spadek masy związany z rozkładem organicznej części próbki. Próbka CaTiO<sub>3</sub>-Pluronic P-123 traci 37,4% masy w temperaturze od 489 do 725 K. Wyraźnie widoczne są dwa etapy procesu utleniania substancji organicznych wraz z towarzyszącymi im silnymi efektami egzotermicznymi, które prowadzą do powstania CaCO<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub>. Położenie minimów na krzywej DTG odpowiada niemal dokładnie położeniu efektów egzotermicznych widocznych na rys. 8.26b (punkty c i d). W temperaturze 870 K widoczny jest niewielki ubytek masy (punkt 5), któremu towarzyszy słaby efekt endotermiczny. Możliwym wyjaśnieniem tego spadku masy jest rozkład niewielkiej ilości węglanu wapnia. Po przekroczeniu temperatury 923 K zaczyna się rozkład CaCO<sub>3</sub>, któremu towarzyszy reakcja z TiO<sub>2</sub> i utworzenie fazy perowskitu. Proces ten kończy się w temperaturze 1067 K, przyczyniając się do utraty 11% masy. Utworzenie fazy krystalicznej CaTiO<sub>3</sub> potwierdza znajdujący się w temperaturze 1045 K niewielki efekt endotermiczny, oznaczony na wykresie literą e, oraz analiza dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przedstawiona w następnym rozdziale. Łącznie, proces prażenia omawianego prekursora w temperaturze 373 K skutkuje utratą 60% masy.

Analogiczny przebieg krzywej TG obserwujemy dla prekursora przygotowanego z kwasem stearynowym. W tym wypadku, utrata masy w temperaturze do 373 K jest niewielka i stanowi jedynie 2% masy naważki. Sugeruje to obecność niewielkiej ilości lotnych roz-

---

<sup>3</sup>Thermal Gravimetry

<sup>4</sup>Differential Thermal Gravimetry



Rys. 8.26: Analiza termogravimetryczna prekursorów  $\text{CaTiO}_3$  przygotowanych metodą zol-żel z udziałem surfaktantów

Tab. 8.7: Położenie efektów termogravimetrycznych dla próbek  $\text{CaTiO}_3$  przygotowanych w obecności surfaktantów

Surfaktant	Efekty grawimetryczne [K]						Efekty cieplne [K]				
	1	2	3	4	5	6	a	b	c	d	e
Pluronic P-123	338	473	571	681	870	1046	341	472	585	694	1045
Kwas stearynowy	351	610	720	878	977		333	620	781	878	974
Triton X-100	640	881					645	659	879	980	

puszczalników w wysuszonej próbce. Główny ubytek masy odpowiadający za utratę 62 % masy, rozpoczyna się w temperaturze 518 K. Towarzyszą mu dwa silne efekty związane z wydzieleniem ciepła i osiagające największą wartość w temperaturze 347 i 781 K (punkty b i c). Świadczy to o intensywnym utlenianiu obecnych w naważce związków organicznych. Proces ten kończy się w temperaturze 793 K i stanowi ostatni znaczący spadek masy. W temperaturach 878 i 983 K widoczne są jeszcze dwa niewielkie efekty endotermiczne, którym towarzyszy niewielki spadek masy. Związane są z przekształceniem  $\text{TiO}_2$  i  $\text{CaCO}_3$  do fazy krystalicznej perowskitu. Widać więc, że pomimo zakończenia spalania organicznej części próbki już w temperaturze nieco powyżej 773 K, utworzenie struktury perowskitu nie następuje aż do temperatury powyżej 973 K. Całkowity spadek masy w toku analizy wyniósł 74 %.

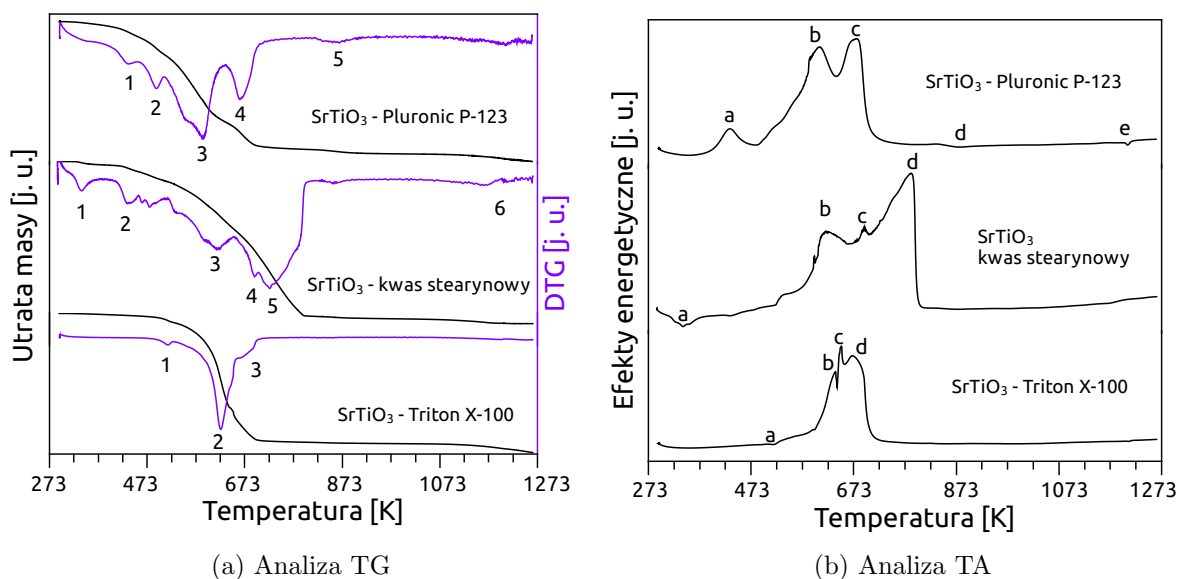
Derywatogram prekursora przygotowanego w obecności Triton X-100 ma najprost-

szy przebieg z tu opisanych. Ubytek masy związany z odparowaniem wody, alkoholu 2-propyloвого i niezwiązanego kwasu octowego stanowi mniej niż 2 % masy próbki i kończy się w temperaturze 518 K. Po nim następuje 65 % utrata masy w temperaturze od 555 do 723 K, której towarzyszy wydzielenie dużych ilości ciepła. Jej przyczyną jest reakcja organicznych części próbki z powietrzem. Jak można się spodziewać, widoczne są dwa główne piki endotermiczne: przy 645 K (a) i przy 659 K (b). Ostatnim etapem prażenia jest rozkład węglanu wapnia i utworzenie perowskitu w reakcji w tlenkiem tytanu. Procesowi temu towarzyszy utrata masy i niewielki efekt endotermiczny oznaczony na wykresie literą c. Derywatogram sugeruje, że proces ten zostaje zakończony dopiero w temperaturze 976 K gdzie widoczny jest kolejny niewielki ubytek masy związany z redukcją pośrednich produktów tworzenia fazy krystalicznej  $\text{CaTiO}_3$ .

### 8.2.1.2 $\text{SrTiO}_3$

Derywatogram  $\text{SrTiO}_3$  - Pluronic P-123 ukazuje spadek masy o 56 % podczas prażenia do 1273 K. W początkowej fazie prażenia następuje utrata 14 % masy, która jest wynikiem odparowania obecnych w próbce rozpuszczalników. W temperaturze 511 K rozpoczyna się rozkład grup organicznych z wydzieleniem  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ , na skutek czego masa naważki spada o 39 %. Procesowi temu towarzyszą dwa silne efekty egzotermiczne (b i c) osiągające maksymalną intensywność w temperaturze 605 i 676 K odpowiednio. Pierwszy efekt można przypisać utlenianiu lżejszych grup organicznych (np. octanowych i 2-propyloanych), natomiast drugi jest wynikiem rozkładu surfaktantu, który posiada wyższą temperaturę topnienia. Ostatni spadek masy, połączony ze słabym efektem endotermicznym następuje w pobliżu temperatury 861 K (punkt 5). W tej temperaturze rozpoczyna się rozkład  $\text{SrCO}_3$  połączony z reakcją z  $\text{TiO}_2$ . Wraz z rosnącą temperaturą wykształca się faza  $\text{SrTiO}_3$  i obserwowany jest zanik faz  $\text{TiO}_2$  i  $\text{SrCO}_3$ , co potwierdzają dyfraktogramy, przedstawione w rozdziale 8.2.3.2. W temperaturze 1204 K widoczny jest efekt endotermiczny sugerujący utworzenie fazy  $\text{SrTiO}_3$ .

Podczas prażenia prekursora tytanianu strontu przygotowanego w obecności kwasu stearynowego nastąpiła utrata 69 % masy. Przebieg krzywej DTG sugeruje skomplikowany, wieloetapowy mechanizm rozkładu próbki. Proces można jednak, w uproszczeniu, opisać jako trzyetapowy. Poszczególne etapy nie są jednak wyraźnie od siebie oddzielone, co może być spowodowane relatywnie niewielką masą cząsteczkową użytego surfaktantu (w porównaniu z pozostałymi). Kwas stearynowy topi się w temperaturze 345 K, a wrze w



Rys. 8.27: Analiza termogravimetryczna prekursorów  $\text{SrTiO}_3$  przygotowanych metodą zol-żel z udziałem surfaktantów

Tab. 8.8: Położenie efektów termogravimetrycznych dla próbek  $\text{SrTiO}_3$  przygotowanych w obecności surfaktantów

Surfaktant	Efekty grawimetryczne [K]						Efekty cieplne [K]				
	1	2	3	4	5	6	a	b	c	d	e
Pluronic P-123	434	491	586	664	861		429	605	676	878	1204
Kwas stearynowy	338	434	616	690	722	855	339	616	691	781	
Triton X-100	511	622	678				254	628	649	670	

634 K. Na derywatogramie widoczne są więc efekty związane ze stopieniem i parowaniem kwasu stearynowego, przyczyniając się do skomplikowanego kształtu krzywej ubytku masy. Proces spalania grup organicznych kończy się w temperaturze 798 K i towarzyszy mu wydzielanie ciepła osiągające najwyższą wartość przy temperaturze 781 K (punkt d). W temperaturze powyżej 1133 K następuje trzeci etap spadku masy wynoszący 2,5% (punkt 6). Związany jest on w wytworzeniem struktury perowskitu.

Proces kalcynacji prekursora  $\text{SrTiO}_3$  otrzymanego z udziałem surfaktantu Triton-X w 1273 K prowadzi do utraty 70% masy. W tym wypadku przebieg procesu również można podzielić na trzy etapy. Pierwszy, skutkujący utratą 5% masy w przedziale temperatury od 303 do 523 K, jest skutkiem odparowania lotnych rozpuszczalników. Najwięcej masy zostaje wydzielone w temperaturze od 258 do 708 K, tj. 59%. Na tym etapie prażenia pojawiają się silne efekty energetyczne związane z wydzielaniem się ciepła do układu. Można

więc wnioskować iż zachodzi proces utleniania organicznych łańcuchów węglowych i utworzone zostają węglan strontu i tlenek tytanu. Na derywatogramie nie jest widoczny efekt endotermiczny związany z utworzeniem struktury krystalicznej perowskitu. Sugeruje to, że w badanym zakresie temperatur (303–1273 K) proces taki nie zachodzi. Potwierdza to kształt krzywej TG, która ukazuje zmniejszanie się masy próbki w temperaturze powyżej 1128 K. Proces ten nie jest jeszcze zakończony w temperaturze 1273 K. Do tego samego wniosku można dojść na podstawie porównania dyfraktogramów omawianego materiału, przedstawionych w rozdziale 8.2.3.2.

### 8.2.1.3 BaTiO<sub>3</sub>

Wszystkie prekursory BaTiO<sub>3</sub> wykazywały niewielką utratę masy w początkowej fazie ogrzewania, związaną z odparowaniem rozpuszczalników stosowanych podczas syntezy. W przypadku BaTiO<sub>3</sub> przygotowanego w obecności Pluronic P-123 i Triton X-100 spadek masy obserwowany był w temperaturze do ok. 403 K. W próbce zawierającej kwas stearynowy, na skutek jego parowania, spadek masy odbywał się w sposób ciągły, aż do temperatury w której rozpoczęło się spalanie obecnych w materiale węglowodorów. We wszystkich trzech przypadkach widoczne były niewielkie efekty endotermiczne, oznaczone na rysunku 8.28b literą a. Wartości temperatury, indykujące położenie efektów grawimetrycznych i cieplnych, zostały zebrane w tabeli 8.9.

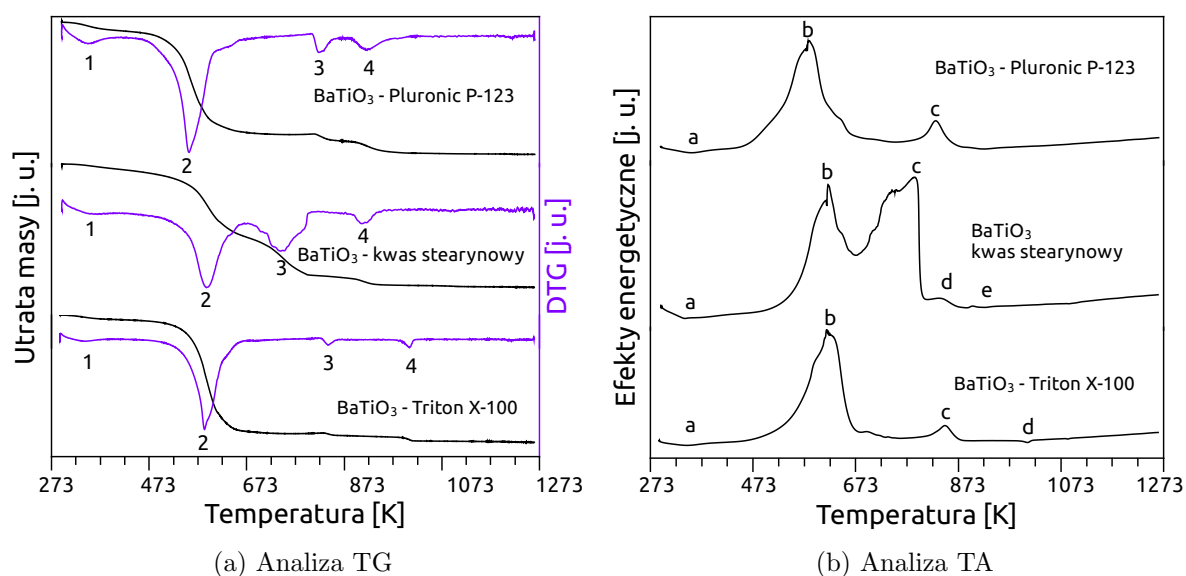
Tab. 8.9: Położenie efektów termogravimetrycznych dla próbek BaTiO<sub>3</sub> przygotowanych w obecności surfaktantów

Surfaktant	Efekty grawimetryczne [K]						Efekty cieplne [K]				
	1	2	3	4	5	6	a	b	c	d	e
Pluronic P-123	347	554	822	920			346	581	826		
Kwas stearynowy	356	589	741	911			341	619	787	835	920
Triton X-100	339	586	840	1005			342	613	846	1005	

W temperaturze od około 473 do 673 K następowało spalanie organicznej części próbek, co skutkowało dużym ubytkiem masy. W przypadku BaTiO<sub>3</sub> - Pluronic P-123 utrata masy wyniosła 42 %, a procesowi towarzyszył duży efekt egzotermiczny, mający maksimum w temperaturze 581 K (punkt b). Utlenianie związków organicznych znajdujących się w prekursorze przygotowanym w obecności kwasu stearynowego przebiegało dwuetapowo. Najpierw w temperaturze od 473 do 673 K utleniały się lżejsze substancje organiczne (alkohol izopropylowy, grupy octanowe, etc.), czemu towarzyszyło wydzielenie

dużej ilości ciepła, z maksimum w temperaturze 619 K. W dalszej kolejności następował rozkład kwasu stearynowego w temperaturze od 673 do 803 K [194]. Towarzyszący mu efekt egzotermiczny osiągał największą wartość w temperaturze 787 K. Łącznie, oba etapy rozkładu przyczyniły się do utraty 41 % masy. Utrata masy związana ze spalaniem związków organicznych w prekursorze BaTiO<sub>3</sub> - Triton X-100 wyniosła 50 %. Maksimum towarzyszącego mu efektu egzotermicznego przypadło na 613 K.

Na wszystkich trzech derywatogramach obserwowane były niewielkie spadki masy w temperaturze powyżej 823 K. Były one skutkiem rozkładu BaCO<sub>3</sub> z wydzieleniem CO<sub>2</sub>, któremu towarzyszyła reakcja w TiO<sub>2</sub> prowadząca do utworzenia BaTiO<sub>3</sub> [208]. Procesowi temu towarzyszyło wydzielenie niewielkich ilości ciepła. Efekty te występowały aż do temperatury 1023 K.



Rys. 8.28: Analiza termogravimetryczna prekursorów BaTiO<sub>3</sub> przygotowanych metodą zol-żel z udziałem surfaktantów

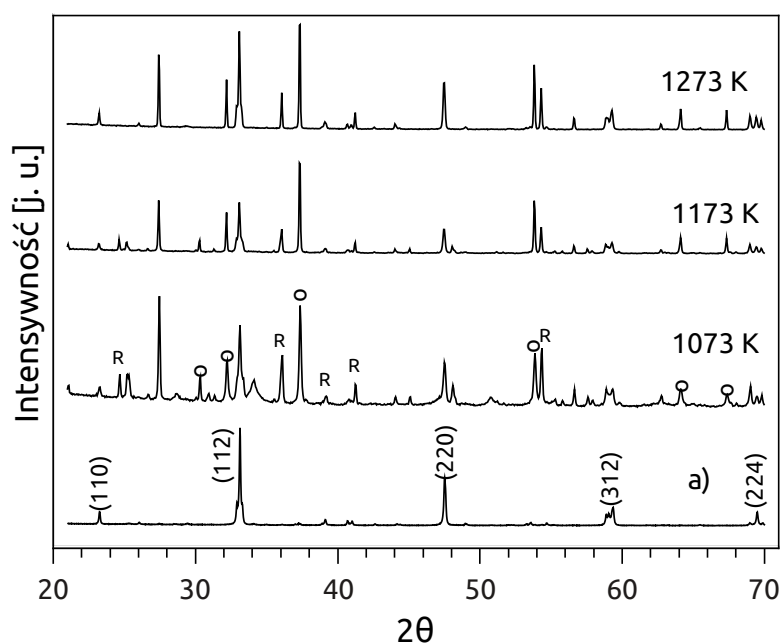
## 8.2.2 Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego

Materiały przygotowane z użyciem surfaktantów zostały poddane kalcynacji w temperaturach 1073, 1173 i 1273 K. Oznaczenie faz krystalicznych jakie otrzymano w wyniku prażenia zostało wykonane na podstawie danych dyfrakcyjnych oraz, dyfraktogramów przygotowanych dla komercyjnie dostępnych materiałów. Dyfraktogramy te zostały umieszczone na dole każdego z rysunków. We wszystkich przypadkach udało się otrzymać fazę krystaliczną o strukturze perowskitu.

### 8.2.2.1 $\text{CaTiO}_3$

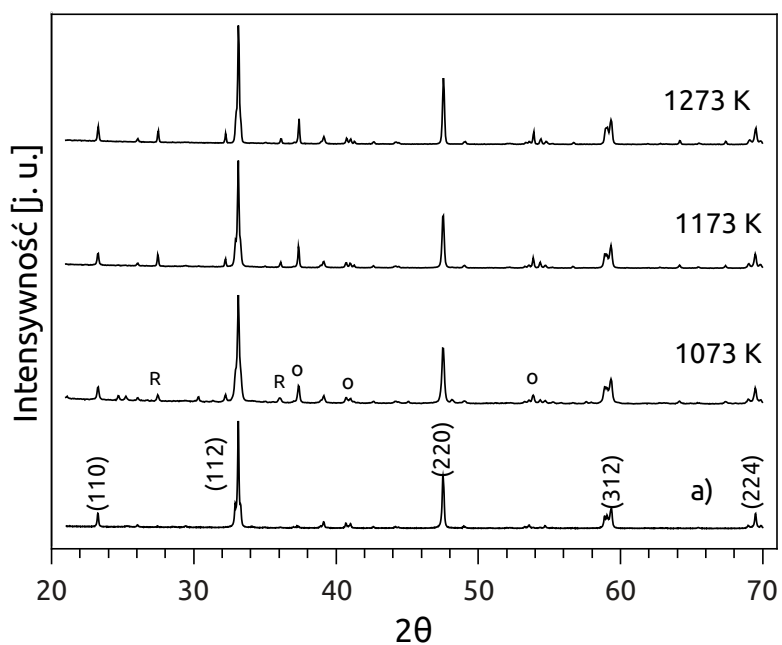
W przypadku użycia surfaktantu Pluronic P-123 podczas syntezy  $\text{CaTiO}_3$  faza krystaliczna perowskitu została utworzona we wszystkich trzech temperaturach prażenia. Na rysunku 8.29 przedstawiono dyfraktogramy próbek kalcynowanych w 1073, 1173 i 1273 K. Refleksy zidentyfikowane jako pochodzące od fazy  $\text{CaTiO}_3$  oznaczono odpowiednimi wskaźnikami płaszczyzn krystalograficznych. Układ refleksów jest charakterystyczny dla tytanianu strontu w układzie rombowym, grupa przestrzenna  $\text{Pbnm}$  (COD, 9013383). Na dyfraktogramach, oprócz refleksów pochodzących od perowskitu, obecne są refleksy związane z obecnością  $\text{TiO}_2$  (rutyl) i  $\text{CaO}$ . Dodatkowe refleksy cechują się najwyższą intensywnością dla próbki kalcynowanej w 1073 K. Wraz z podwyższeniem temperatury kalcynacji następuje stopniowy zanik dodatkowych faz, aczkolwiek dla próbki prażonej w temperaturze 1273 K refleksy te są wciąż jeszcze widoczne. Porównanie powierzchni refleksów pozwoliło oszacować skład fazowy próbki: 43,5%  $\text{CaTiO}_3$ , 31,8%  $\text{CaO}$  i 24,7%  $\text{TiO}_2$ .

Zdecydowanie lepszy wpływ na syntezę  $\text{CaTiO}_3$  ma wprowadzenie kwasu stearynowego. Dyfraktogramy wykonane dla próbek prażonych w różnych temperaturach pokazują, że już dla próbki kalcynowanej w 1073 K obecne są refleksy charakterystyczne dla tytanianu wapnia krystalizującego w układzie rombowym. Dodatkowe refleksy, o niewielkiej intensywności, zostały zidentyfikowane jako pochodzące od  $\text{CaO}$  i  $\text{CaCO}_3$ . Faza krystaliczna tlenku wapnia obecna jest w próbkach prażonych we wszystkich temperaturach. Obliczenia wykonane metodą RIR pokazały, że we wszystkich próbkach ilość  $\text{CaO}$  jest mniej więcej stała i wynosi od 9 do 10% wagowych, niezależnie od temperatury prażenia. We wszystkich przedstawionych próbkach widoczne są również refleksy świadczące o obecności śladowych ilości rutyli. Można na tej podstawie wnioskować, że obecność



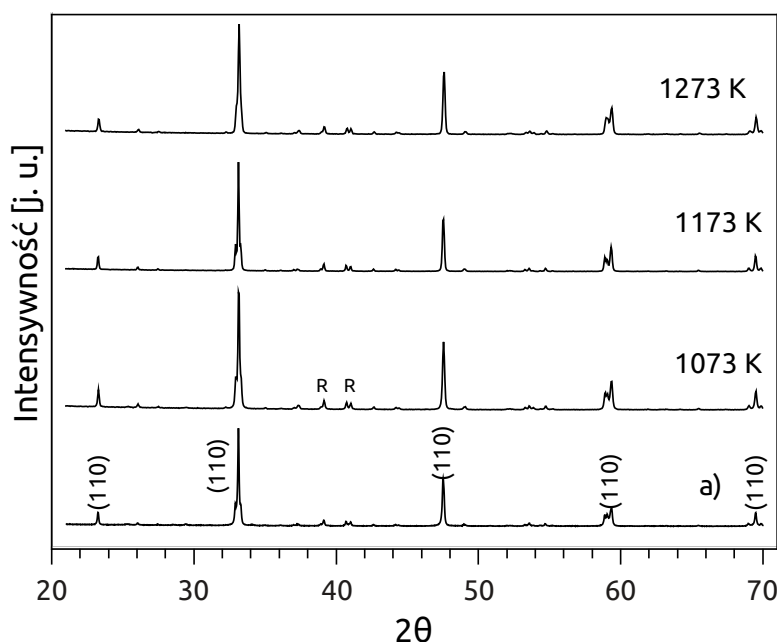
Rys. 8.29: Dyfraktogramy próbek  $\text{CaTiO}_3$  przygotowanych metodą zol-żel z udziałem Pluronic P-123, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego  $\text{CaTiO}_3$

surfaktantu przesuwają równowagę reakcji tworzenia perowskitu w stronę substratów.



Rys. 8.30: Dyfraktogramy próbek  $\text{CaTiO}_3$  przygotowanych metodą zol-żel z udziałem kwasu stearynowego, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego  $\text{CaTiO}_3$

Najkorzystniejszy wpływ na syntezę  $\text{CaTiO}_3$  miało użycie Triton X-100 jako środka powierzchniowo czynnego. Na przedstawionych na rys. 8.31 dyfraktogramach widoczne są jedynie refleksy odpowiadające płaszczyznom krystalicznym tytanianu wapnia. Układ refleksów jest charakterystyczny dla układu rombowego (grupa przestrzenna Pbnm). Uzyskany rezultat jest zgodny z oczekiwanym na podstawie przebiegu krzywych termograviometrycznych dla opisywanej próbki.

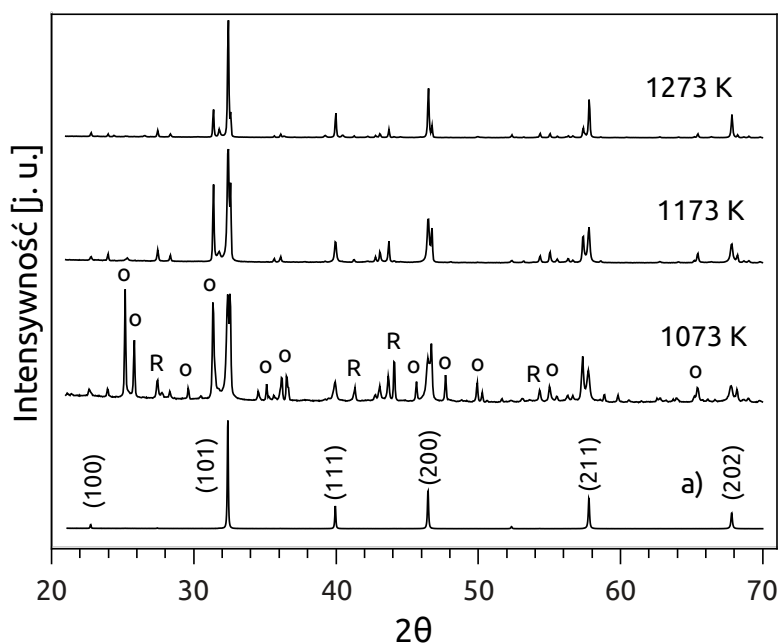


Rys. 8.31: Dyfraktogramy próbek  $\text{CaTiO}_3$  przygotowanych metodą zol-żel z udziałem Triton-X, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego  $\text{CaTiO}_3$

### 8.2.2.2 $\text{SrTiO}_3$

Dyfraktogram  $\text{SrTiO}_3$  przygotowanego z udziałem Pluronic P-123 i prażonego w 1073 K, oprócz refleksów charakterystycznych dla fazy perowskitu posiada znaczą ilość refleksów świadczących o obecności dodatkowych faz. Podobne rezultaty otrzymano również w czasie syntezy  $\text{CaTiO}_3$  z tym surfaktantem. Na rysunku 8.32 refleksy pochodzące od węglanu strontu oznaczono kółkami, a te pochodzące od rutylu literą R. Analiza położenia dodatkowych refleksów doprowadziła do konkluzji, że w próbce znajdują się znaczne ilości nieprzereagowanego  $\text{SrCO}_3$ . Obecne są również refleksy o niewielkiej intensywności, świadczące o obecności rutylu. Obliczenia RIR wykonane na podstawie analizy powierzchni refleksów ukazały następujący skład otrzymanego materiału: 32,8%  $\text{SrTiO}_3$ ,

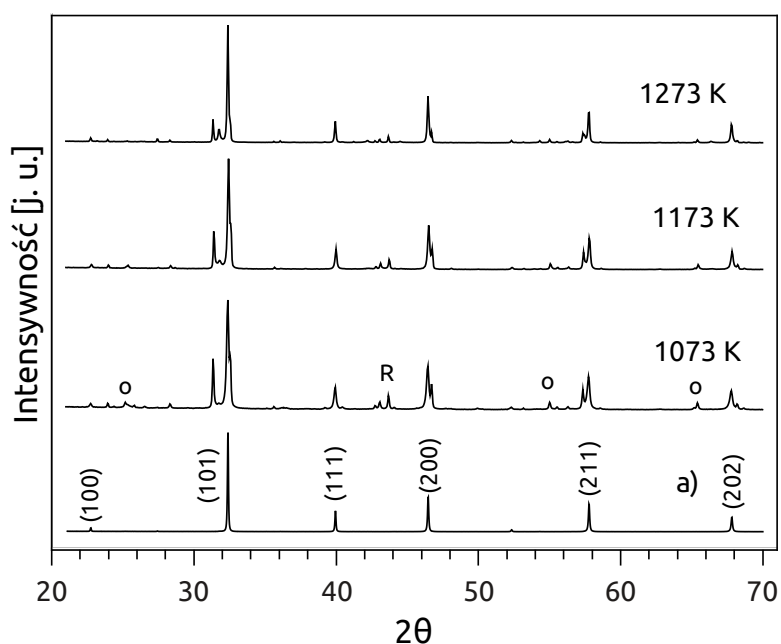
53,9%  $\text{SrCO}_3$ , 13,3%  $\text{TiO}_2$ . Dodatkowe fazy zanikają dla próbek prażonych w wyższej temperaturze, tak że dyfraktogram  $\text{SrTiO}_3$  kalcynowanego w 1273 K wykazuje obecność jedynie śladowych ilości zanieczyszczeń. Otrzymana faza perowskitu, przy prażeniu we wszystkich temperaturach, jest fazą regularną, co potwierdza porównanie z bazą COD (próbka nr. 9006864). Dodatkowo próbka prażona w temperaturze 1273 K wykazuje obecność niewielkiej ilości rombowej fazy  $\text{SrTiO}_3$ .



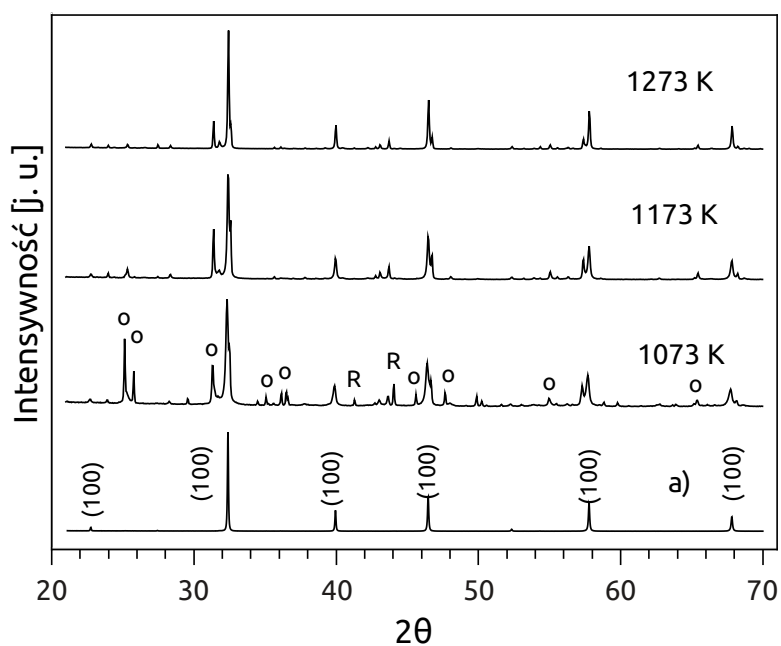
Rys. 8.32: Dyfraktogramy próbek  $\text{SrTiO}_3$  przygotowanych metodą zol-żel z udziałem Pluronic P-123, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego  $\text{SrTiO}_3$

W przypadku syntezy  $\text{SrTiO}_3$  w obecności kwasu stearynowego struktura krystaliczna charakterystyczna dla regularnej fazy tytanianu strontu została utworzona dla próbek prażonych we wszystkich temperaturach. Na dyfraktogramie próbki kalcynowanej w 1073 K widnieją refleksy pochodzące od węglanu strontu i od tlenku tytanu. Ich intensywność jest jednak bardzo mała i ulega znacznemu zmniejszeniu na wykresach wykonanych dla próbek kalcynowanych w wyższych temperaturach. Nie zanika jednak całkowicie nawet w temperaturze 1273 K. Zachodzi więc podoba zależność jak w przypadku użycia Pluronic-P123, przy czym w tym wypadku ilość węglanu jest zdecydowanie mniejsza.

Ostatnim z użytych surfaktantów był Triton X-100. Analiza dyfraktogramów perowskitów syntetyzowanych w jego obecności doprowadziła do podobnych rezultatów co w przypadku pozostałych surfaktantów. Już w 1073 K zostaje utworzona faza perowskitu,



Rys. 8.33: Dyfraktogramy próbek  $\text{SrTiO}_3$  przygotowanych metodą zol-żel z udziałem kwasu stearynowego, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego  $\text{SrTiO}_3$



Rys. 8.34: Dyfraktogramy próbek  $\text{SrTiO}_3$  przygotowanych metodą zol-żel z udziałem Triton-X, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego  $\text{SrTiO}_3$

lecz proces ten nie zachodzi całkowicie w tej temperaturze. Świadczy o tym obecność dodatkowych refleksów na dyfraktogramach przedstawionych na rys. 8.34. Podobnie jak

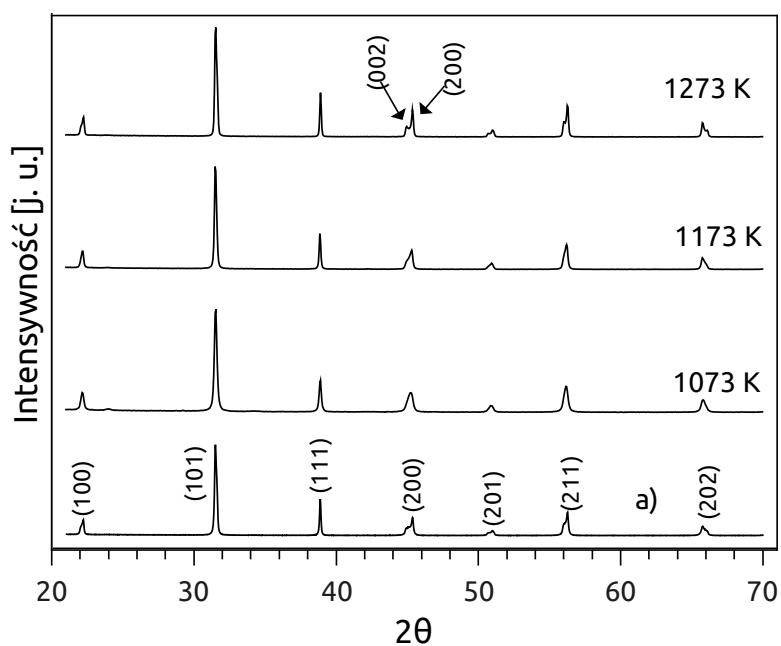
poprzednio, refleksy te pochodzą głównie od węglanu strontu i zanikają wraz z podwyższeniem temperatury kalcynacji. Faza krystaliczna  $\text{SrTiO}_3$  została zidentyfikowana jako układ regularny na podstawie danych krystalograficznych pochodzących z bazy COD, próbka o numerze 9006864.

### 8.2.2.3 $\text{BaTiO}_3$

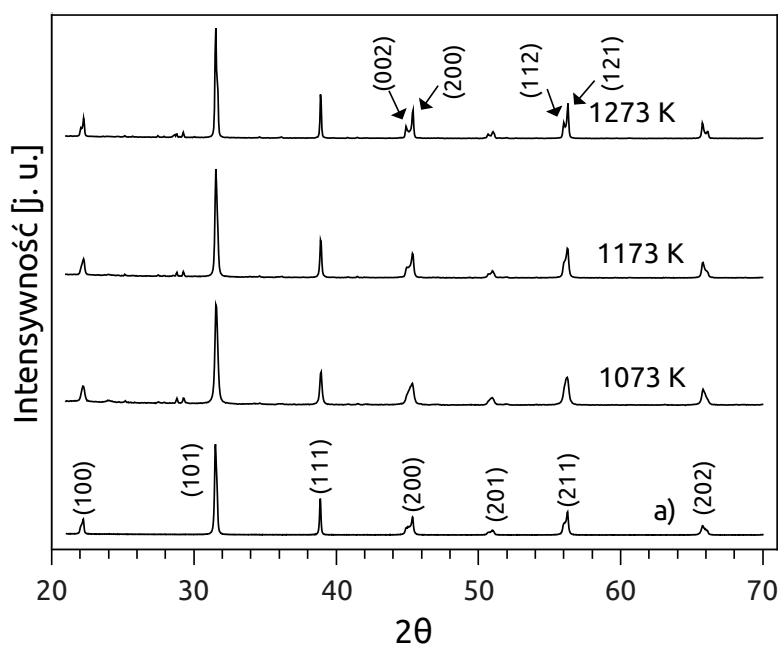
W przypadku syntezy tytanianu strontu, modyfikacja poprzez wprowadzenie surfaktantów przyniosła najlepsze rezultaty. Dyfraktogramy przedstawione na rysunku 8.35 ukazują obecność refleksów pochodzących praktycznie jedynie od  $\text{BaTiO}_3$  dla próbek kalcynowanych w temperaturach 1073, 1173 i 1273 K. We wszystkich trzech próbkach nie stwierdzono obecności znaczących ilości dodatkowych faz krystalicznych. Układ refleksów widoczny na dyfraktogramach wszystkich omawianych próbek odpowiada regularnej fazie tytanianu baru, o grupie przestrzennej  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (COD, 2100862). Dodatkowo dla materiałów kalcynowanych w 1273 K pojawiają się niewielkie refleksy, z których najbardziej widoczny jest refleks przy kącie  $2\Theta$  równym  $45,1^\circ$ . Został on zidentyfikowany jako pochodzący od płaszczyzny (002), co świadczy o obecności fazy tetragonalnej [193] w analizowanym materiale. Intensywność dodatkowych refleksów jest niewielka, przez co nie są wyraźnie oddzielone od tych, które pochodzą od fazy regularnej (jako rezultat powiększenia szerokości połówkowej na skutek niewielkiego rozmiaru krystalitów i efektów aparaturowych). Nie jest więc możliwe zadowalające oszacowanie składu fazowego. Można jedynie domniemać iż ilość fazy tetragonalnej jest mniejsza niż dla próbki  $\text{BaTiO}_3$  przygotowanej niemodyfikowaną metodą zol-żel i kalcynowanej w tej samej temperaturze.

Na dyfraktogramach  $\text{BaTiO}_3$  przygotowanego w obecności kwasu stearynowego widoczne są niewielkie refleksy świadczące o obecności śladowych ilości zanieczyszczeń. Ich intensywność jest zbyt mała aby pozwoliła na jednoznaczną identyfikację, jednakże na podstawie analizy poprzednich próbek można przypuszczać, że pochodzą od nieprzereagowanych  $\text{BaCO}_3$  lub  $\text{BaO}$ . Obecność  $\text{TiO}_2$  nie została stwierdzona na żadnym dyfraktogramie. Podobnie jak w przypadku  $\text{BaTiO}_3$  - Pluronic P-123, tu również podczas kalcynacji w temperaturze 1273 K pojawia się tetragonalna faza tytanianu baru w niewielkiej ilości. Porównując uzyskane wyniki z dyfraktogramem materiału dostępnego komercyjnie, można stwierdzić, że kalcynacja w temperaturze 1073 K i wyższej pozwala na uzyskanie dobrze wykształconej fazy  $\text{BaTiO}_3$ .

Synteza w obecności Triton X-100 pozwoliła na uzyskanie struktury krystalicznej



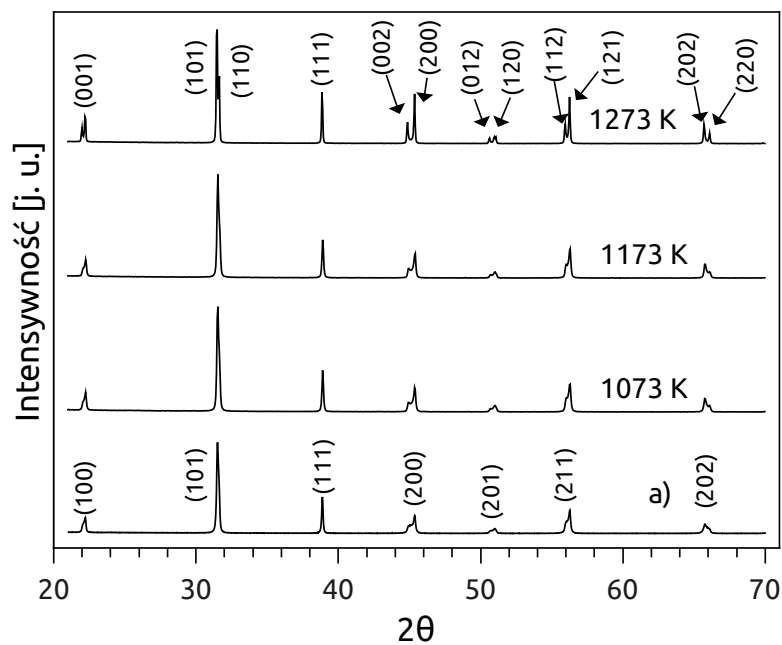
Rys. 8.35: Dyfraktogramy próbek BaTiO<sub>3</sub> przygotowanych metodą zol-żel z udziałem Pluronic P-123, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego BaTiO<sub>3</sub>



Rys. 8.36: Dyfraktogramy próbek BaTiO<sub>3</sub> przygotowanych metodą zol-żel z udziałem kwasu stearynowego, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego BaTiO<sub>3</sub>

BaTiO<sub>3</sub> przy zastosowaniu wszystkich użytych temperatur kalcynacji. Położenie i względna intensywność refleksów dla wszystkich próbek są charakterystyczne dla perowskitu o

strukturze tetragonalnej i grupie przestrzennej  $P4mm$  (COD, 2100858). Obecne są niewielkie ilości fazy regularnej, która zanika wraz ze wzrostem temperatury prażenia. W materiale kalcynowanym w temperaturze 1273 K faza regularna obecna jest jedynie w śladowych ilościach. Obecność surfaktantu Triton-X sprzyja więc tworzeniu fazy krystalicznej o strukturze tetragonalnej.



Rys. 8.37: Dyfraktogramy próbek BaTiO<sub>3</sub> przygotowanych metodą zol-żel z udziałem Triton-X, prażonych w różnych temperaturach. Dla porównania dodano dyfraktogram komercyjnie dostępnego BaTiO<sub>3</sub>

### 8.2.3 Analiza sorptometryczna

Podobnie jak w przypadku niemodyfikowanej metody zol-żel, dla perowskitów syntezowanych w obecności surfaktantu wykonano analizę adsorpcji/desorpcji azotu na powierzchni. Analiza miała na celu wykonanie charakterystyki otrzymanych materiałów pod kątem wielkości powierzchni właściwej oraz rozmiaru i rozkładu wielkości porów i mikroporów. Dzięki temu możliwe było porównanie wpływu zastosowanej modyfikacji metody zol-żel na jej przydatność w procesie wytwarzania materiałów aktywnych w fotokatalitycznym rozkładzie wody do wodoru.

W przypadku wszystkich perowskitów otrzymanych w obecności surfaktantów stwierdzono obecność większej ilości porów o rozmiarze od 20 do 200 nm niż w materiałach przygotowanych metodą niemodyfikowaną. Zostało to ukazane na wewnętrznych wykresach na przedstawionych rysunkach. Ilość mezoporów była największa dla materiałów kalcynowanych temperaturze 1073 K i ulegała zmniejszeniu przy zastosowaniu wyższych temperatur prażenia. W świetle opisanego w rozdziale 8.1.3.1 efektu, polegającego na tworzeniu drugorzędowej struktury mezoporowatej na skutek powstawania nieregularności podczas aglomeracji krystalitów, można stwierdzić nasilenie opisanego zjawiska w przypadku użycia surfaktantów.

#### 8.2.3.1 $\text{CaTiO}_3$

Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu uzyskane dla  $\text{CaTiO}_3$  syntezowanego w obecności surfaktantu Pluronic P-123 (jak również pozostałych surfaktantów) posiadają pętlę histerezy charakterystyczną dla materiałów mezoporowatych [204]. Obie krzywe są położone bardzo blisko siebie, co świadczy o niewielkiej ilości mezoporów obecnych w analizowanych materiałach. Jednocześnie histerezę obserwuje się nawet przy niskich wartościach ciśnienia względnego, co było obserwowane także w przypadku materiałów przygotowanych niemodyfikowaną metodą zol-żel. Pozwala to domniemać iż mamy tu do czynienia z podobnym kształtem i ułożeniem krystalitów, prowadzącym do powstania podłużnych, wąskich szczelin, które utrudniają całkowitą desorpcję azotu.

Zestawienie rezultatów otrzymanych w wyniku analizy sorptometrycznej przedstawiono w tabeli 8.10. Zgodnie z oczekiwaniami na powierzchnia właściwa maleje wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Tą samą zależność obserwuje się dla całkowitej objętości porów. Średnica porów nie ulega jednak zmianie ze zmianą temperatury prażenia.

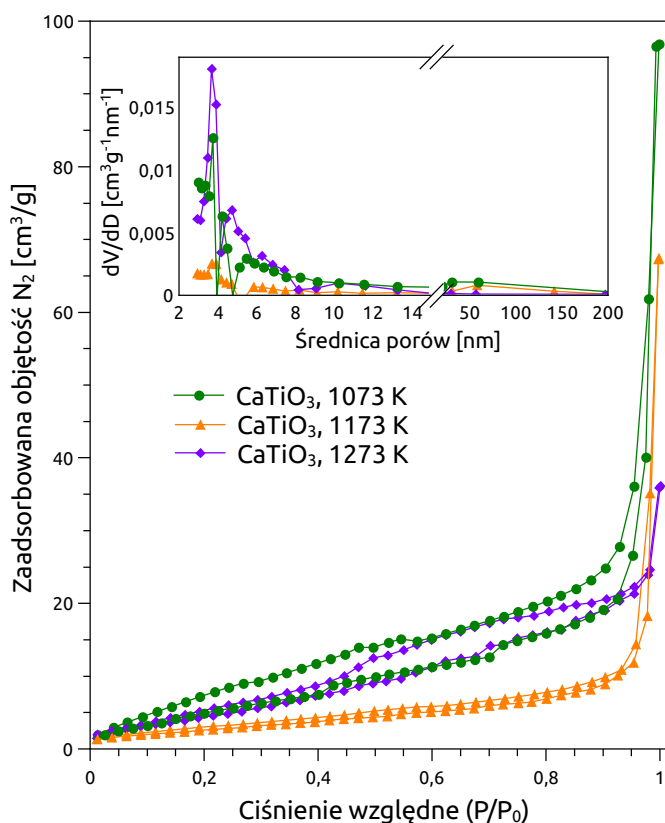
Tab. 8.10: Zestawienie powierzchni właściwej  $\text{CaTiO}_3$  otrzymanego za pomocą metody zol-żel z użyciem surfaktantów

Surfaktant	Temperatura prażenia [K]	Powierzchnia właściwa (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Objętość porów (BJH) [cm <sup>3</sup> ]	Objętość mikroporów (t-plot) [cm <sup>3</sup> ]	Średnia średnica porów [nm]
Pluronic P-123	1073	23,939	0,148	0	3,720
	1173	10,580	0,104	0	3,717
	1273	19,440	0,053	0	3,712
Kwas stearynowy	1073	22,319	0,262	0	4,301
	1173	17,793	0,169	0	3,941
	1273	5,252	0,051	0	2,971
Triton-X	1073	18,876	0,175	0	2,975
	1173	14,114	0,084	0,003	3,715
	1273	9,570	0,175	0	2,976

Powierzchnia właściwa  $\text{CaTiO}_3$  otrzymanego w obecności Pluronic P-123 jest większa niż w podstawowej metodzie zol-żel, poza wyjątkiem próbki kalcynowanej w 1173 K, która wykazuje anormalne cechy. Próbka prażona w 1073 K posiada powierzchnię właściwą równą 24 m<sup>2</sup>/g. Żaden z opisanych materiałów nie posiada natomiast mikroporów, co potwierdza analiza wykonana metodą t-plot.

Podobne rezultaty uzyskano stosując kwas stearynowy podczas syntezy  $\text{CaTiO}_3$ . Powierzchnia właściwa uzyskana dla próbki kalcynowanej w 1073 K wynosiła 22,3 m<sup>2</sup>/g. Dla wyższych temperatur prażenia, na skutek spiekania materiału, wartość ta ulegała obniżeniu, co widać w tabeli 8.10. Proces spiekania jest wyraźnie widoczny, jeśli porówna się objętość porów, która ulega stopniowemu zmniejszeniu podczas prażenia próbki. Dla próbek prażonych w temperaturze 1073 i 1173 K na wykresie rozkładu rozmiaru porów widoczne są pory w obszarze od 20 do 100 nm. Ich obecność jest wynikiem powstawania nieregularności (szczelin, kanałów) na powierzchni drobin materiału tworzących się w wyniku aglomeracji krystalitów. W temperaturze 1273 K pory te zanikają na skutek spiekania materiału. Podobnie jak poprzednio, w tym wypadku również nie stwierdzono obecności mikroporów w analizowanym materiale.

Modyfikacja syntezy zol-żel przez zastosowanie Triton X-100 pozwoliło na uzyskanie powierzchni właściwej równej 18,9 m<sup>2</sup>/g dla próbki kalcynowanej w temperaturze 1073 K. Objętość porów w tej próbce wyniosła 0,175 cm<sup>3</sup>. Wielkości te, jak można się spodziewać, ulegają zmniejszeniu przy zastosowaniu wyższych temperatur prażenia. Dla  $\text{CaTiO}_3$  prażonego w 1173 K zanotowano obecność niewielkiej ilości mikroporów. Ilość ta była

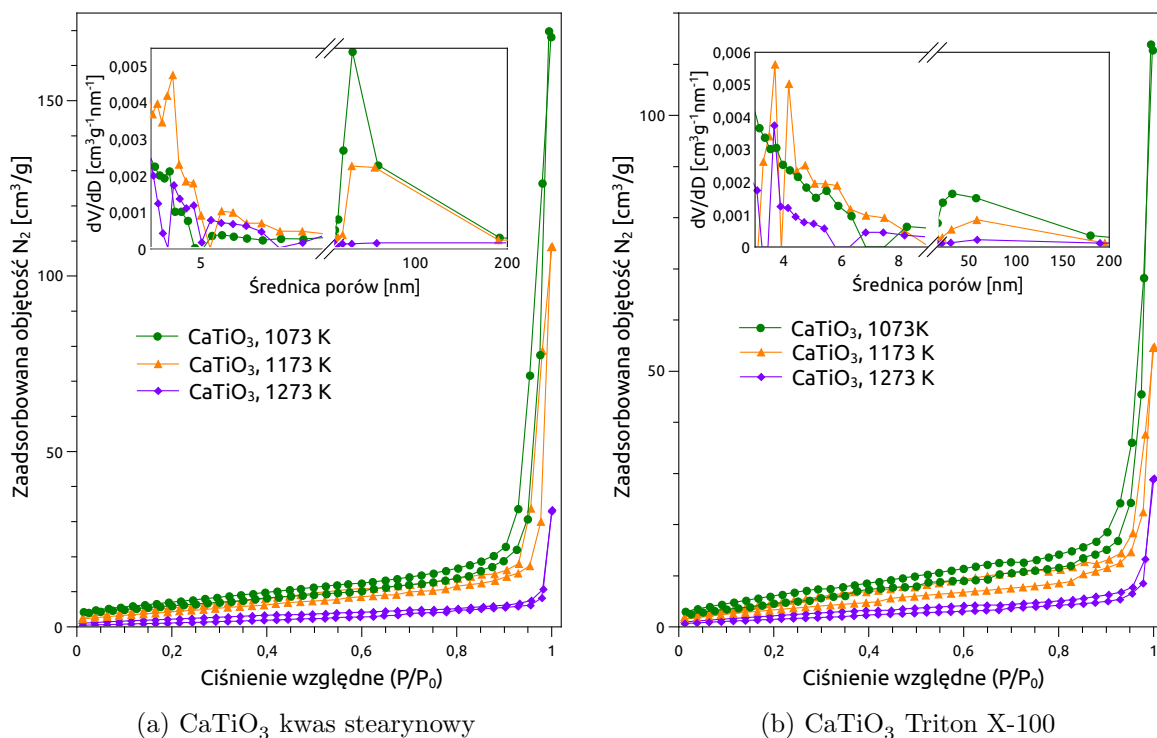


Rys. 8.38: Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu na powierzchni CaTiO<sub>3</sub> przygotowanego z udziałem Pluronic P-123 jako surfaktantu i prażonego w różnych temperaturach. Na wewnętrznym wykresie przedstawiono rozkład średnicy porów wyznaczony metodą BJH

jednak tak mała, że można sądzić iż jest wynikiem niedokładności powstającej jako efekt uboczny uproszczeń zastosowanych w modelu matematycznym użytym podczas obliczeń. Wniosek ten potwierdza analiza przebiegu pętli histerezy w obszarze niskiego ciśnienia względnego, który jest analogiczny do pozostałych krzywych. Kształt krzywej wyrażającej rozkład wielkości porów, przedstawionej na rys. 8.39b, ukazuje obecność porów o średnicy od 20 do 200 nm, powstających podczas aglomeracji krystalitów. Podobnie jak w przypadku próbki syntezowanej w obecności kwasu stearynowego, pory te zanikają przy podwyższeniu temperatury kalcynacji.

### 8.2.3.2 SrTiO<sub>3</sub>

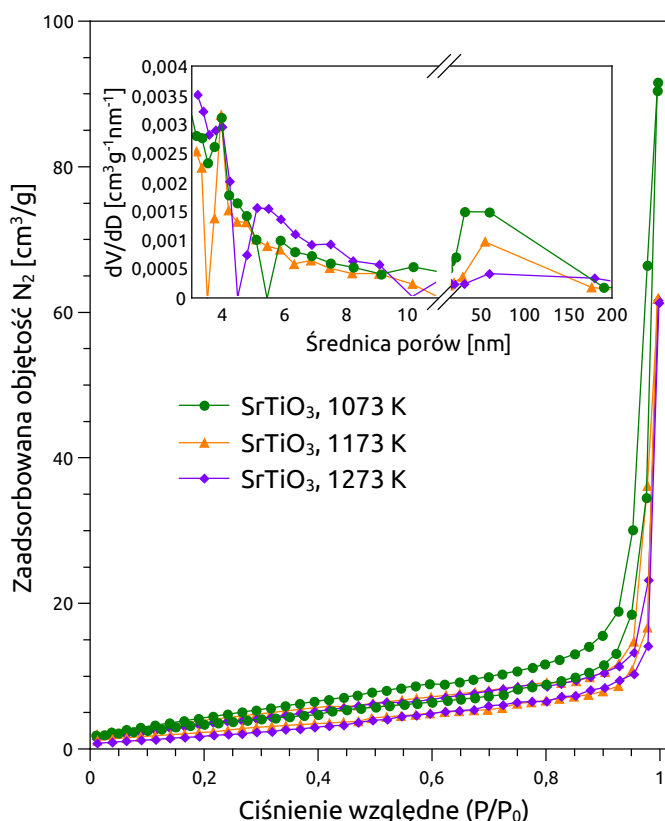
Tytanian strontu przygotowany zmodyfikowaną metodą zol-żel cechuje się powierzchnią właściwą większą niż w przypadku tradycyjnych metod syntezy, ale nie tak dużą jak powierzchnia uzyskana w standardowej metodzie zol-żel. Zastosowanie Pluronic P-123 pozwoliło na uzyskanie powierzchni właściwej rzędu 13,7 m<sup>2</sup>/g podczas prażenia prób-



Rys. 8.39: Analiza sorptometryczna  $\text{CaTiO}_3$  przygotowanego z udziałem kwasu stearynowego i Triton X-100, prażonego w różnych temperaturach. Na wewnętrznym wykresie przedstawiono rozkład średnicy porów wyznaczony metodą BJH

ki w 1073 K. Kształt izoterm przedstawionych na rysunku 8.40 jest charakterystyczny dla typu IV, przy czym we wszystkich przypadkach kształt pętli histerezy wskazuje na niewielką ilość mezoporów. Ilość azotu zaadsorbowana w części izotermi przypisywanej mezoporom jest niewielka i ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Analiza rozkładu rozmiaru porów pokazuje, że największa ich ilość jest obecna w próbce prażonej w 1073 K. Występują one w obszarze od 20 do 200 nm i są skutkiem nieregularnej aglomeracji krystalitów. Gdy temperatura prażenia ulega zwiększeniu następuje spiekanie krystalitów, na skutek czego pory te zanikają.

Analogiczny przebieg mają izotermie adsorpcji/desorpcji azotu wykonane dla  $\text{SrTiO}_3$  przygotowanego z udziałem kwasu stearynowego i surfaktantu Triton X-100. Zostały one przedstawione na rysunku 8.41. Co ciekawe próbka  $\text{SrTiO}_3$  przygotowany w obecności wszystkich omawianych surfaktantów wykazuje relatywnie mały spadek powierzchni właściwej wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Szczególnie dobrze jest to widoczne dla materiału przygotowanego w obecności kwasu stearynowego, gdzie powierzchnia właściwa wynosi 14,3, 13,1 i 13,8  $\text{m}^2/\text{g}$  dla temperatur prażenia równych odpowiednio 1073, 1173



Rys. 8.40: Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu na powierzchni SrTiO<sub>3</sub> przygotowanego z udziałem Pluronic P-123 i prażonego w różnych temperaturach. Na wewnętrznym wykresie przedstawiono rozkład średnicy porów wyznaczony metodą BJH

i 1273 K. Jeśli porównać te wyniki z dyfraktogramami prekursorów tytanianu strontu, przedstawionymi w rozdziale , można dojść do wniosku, że nawet w temperaturze 1273 K proces kalcynacji nie jest jeszcze zakończony. Wszystkie trzy dyfraktogramy przedstawione na rys. 8.27 wykazują utratę masy w temperaturze powyżej 1123 K. Kształt krzywych w tym obszarze wskazuje na trwający proces rozkładu SrTiO<sub>3</sub> z wydzieleniem CO<sub>2</sub> i utworzeniem perowskitu na skutek reakcji z TiO<sub>2</sub>. Proces ten jest dobrze widoczny na dyfraktogramach próbek prażonych w coraz to wyższych temperaturach (rozdział 8.2.3.2, strona 144). „Czysta” faza SrTiO<sub>3</sub> tworzy się w temperaturze powyżej 1273 K, lecz powierzchnia właściwa tak przygotowanego materiału była by zbyt niska, porównywalna z tradycyjnymi technikami syntezy perowskitów.

### 8.2.3.3 BaTiO<sub>3</sub>

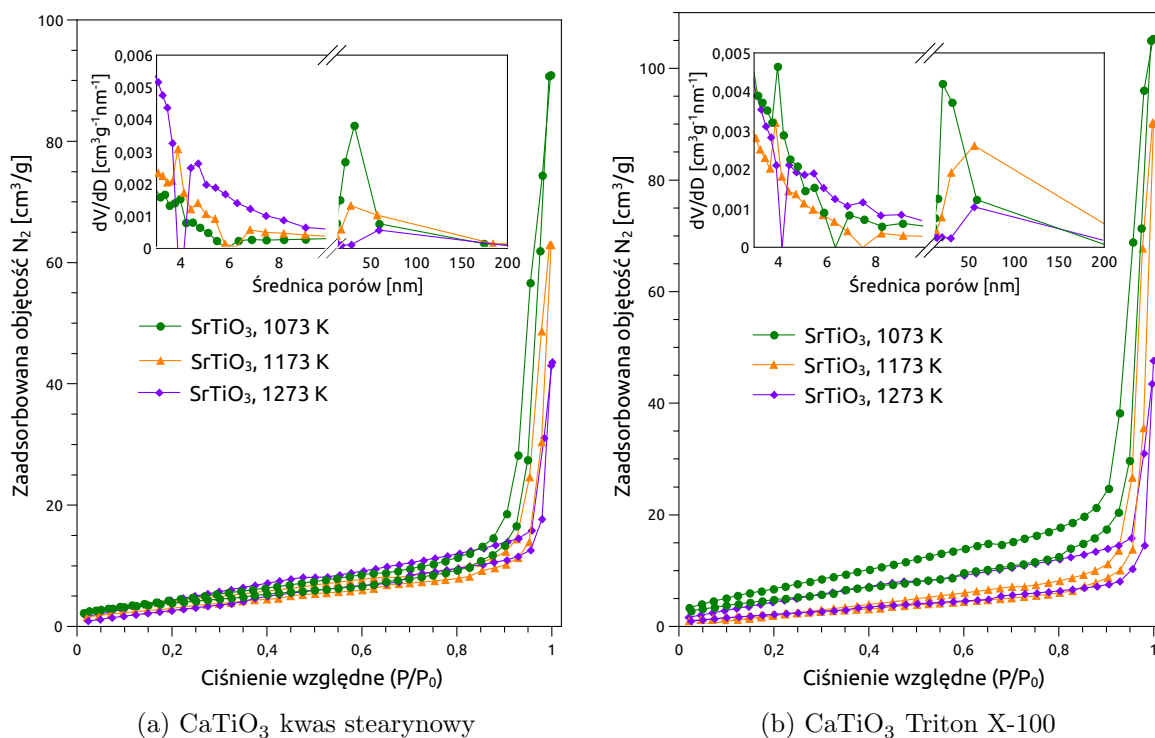
Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu sporządzone dla tytanianu baru syntezowanego w obecności wszystkich trzech surfaktantów są charakterystyczne dla materiałów zawie-

Tab. 8.11: Zestawienie powierzchni właściwej  $\text{SrTiO}_3$  otrzymanego za pomocą metody zol-żel z użyciem surfaktantów

Surfaktant	Temperatura prażenia [K]	Powierzchnia właściwa (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Objętość porów (BJH) [cm <sup>3</sup> ]	Objętość mikroporów (t-plot) [cm <sup>3</sup> ]	Średnia średnica porów [nm]
Pluronic P-123	1073	13,747	0,140	0	2,974
	1173	10,243	0,093	0	3,937
	1273	8,286	0,093	0	3,191
Kwas stearynowy	1073	14,292	0,142	0	2,970
	1173	13,120	0,096	0	3,939
	1273	13,836	0,064	0	2,974
Triton-X	1073	18,616	0,163	0	3,946
	1173	9,194	0,142	0	3,941
	1273	9,570	0,073	0	2,976

rających mezopory. Podobnie jak w poprzednich przypadkach izotermy te można zaklasyfikować jako typ IV, podtyp H3, zgodnie z systemem zalecanym przez IUPAC [204]. Przebieg izoterm, przedstawionych na rys. 8.42, jest analogiczny do wyników uzyskanych dla  $\text{BaTiO}_3$  przygotowanego niemodyfikowaną metodą zol-żel. Dobrze widoczny jest efekt spiekania materiałów kalcynowanych w wysokich temperaturach. Ilość azotu zaadsorbowanego ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Dla wszystkich próbek przedstawionych na rysunku 8.42 metoda BJH wykazała obecność porów o wielkości od 20 do 200 nm. Pory te są dobrze widoczne dla niskich temperatury kalcynacji równej 1073 K i zanikają w wyższych temperaturach, co jest skutkiem spiekania drobin materiałów.

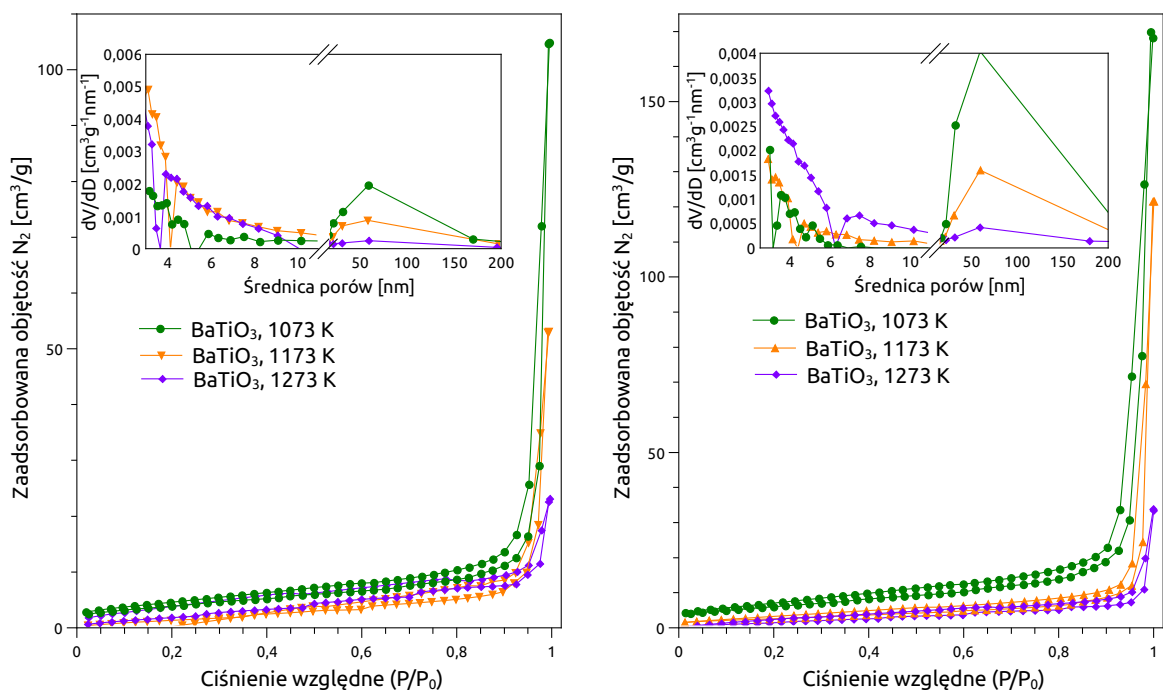
Powierzchnia właściwa  $\text{BaTiO}_3$  otrzymanego zmodyfikowaną metodą zol-żel jest porównywalna z powierzchnią uzyskaną przy zastosowaniu metody niemodyfikowanej. Jednakże, jak pokazuje tabela 8.12, całkowita objętość porów i ich średni rozmiar uległy nieznacznemu zwiększeniu. Nie stwierdzono natomiast obecności mikroporów w badanych materiałach.



Rys. 8.41: Analiza sorptometryczna SrTiO<sub>3</sub> syntezowanego w obecności kwasu stearynowego i Triton X-100. Na wewnętrznym wykresie przedstawiono rozkład średnicy porów wyznaczony metodą BJH

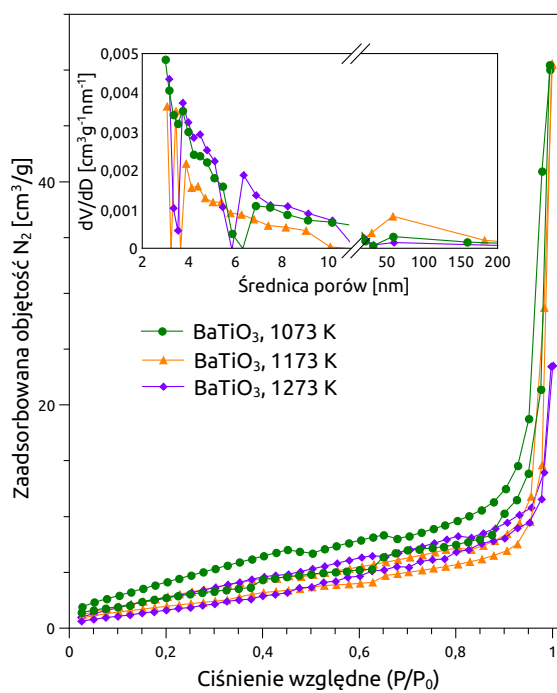
Tab. 8.12: Zestawienie powierzchni właściwej BaTiO<sub>3</sub> otrzymanego za pomocą metody zol-żel z użyciem surfaktantów

Surfaktant	Temperatura prażenia [K]	Powierzchnia właściwa (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Objętość porów (BJH) [cm <sup>3</sup> ]	Objętość mikroporów (t-plot) [cm <sup>3</sup> ]	Średnia średnica porów [nm]
Pluronic P-123	1073	14,845	0,160	0	3,506
	1173	6,405	0,086	0	3,145
	1273	8,481	0,033	0	2,973
Kwas stearynowy	1073	13,823	0,259	0	2,973
	1173	9,939	0,191	0	2,974
	1273	9,352	0,053	0	2,975
Triton-X	1073	14,856	0,054	0	2,974
	1173	8,411	0,078	0	3,137
	1273	8,392	0,035	0	3,141



(a) BaTiO<sub>3</sub> Pluronic P-123

(b) BaTiO<sub>3</sub> kwas stearynowy

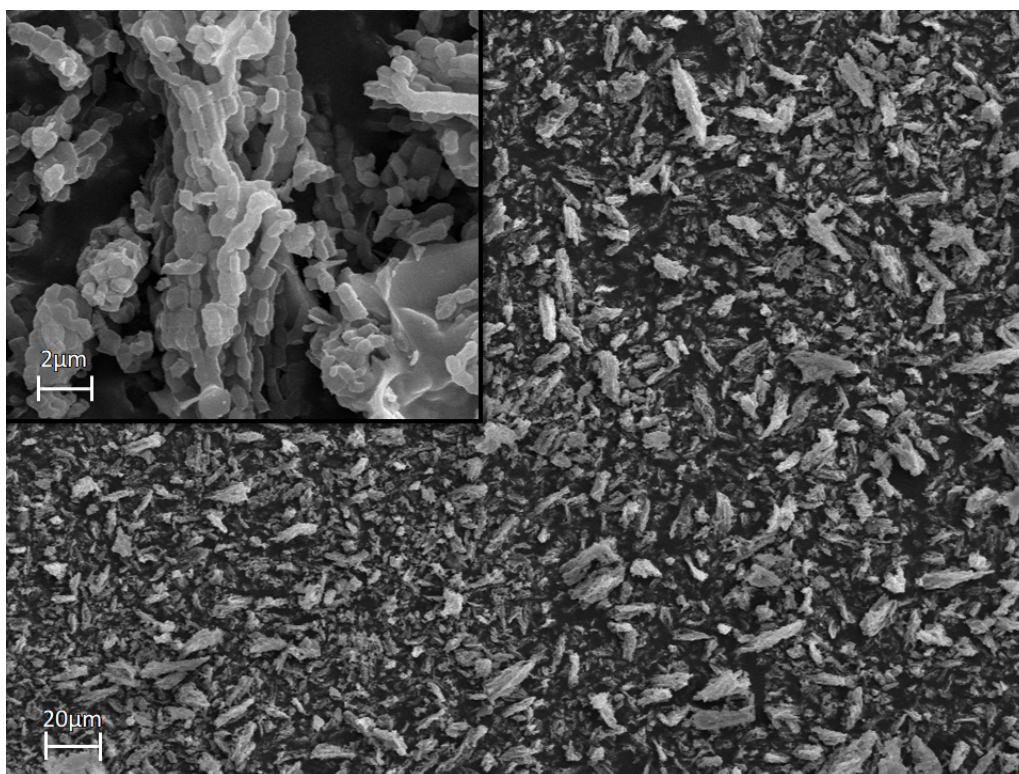


(c) BaTiO<sub>3</sub> Triton X-100

Rys. 8.42: Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu na powierzchni BaTiO<sub>3</sub>syntezowanego w obecności surfaktantów. Na wewnętrznym wykresie przedstawiony został rozkład średnicy porów wyznaczony metodą BJH

## 8.2.4 Mikroskopia elektronowa

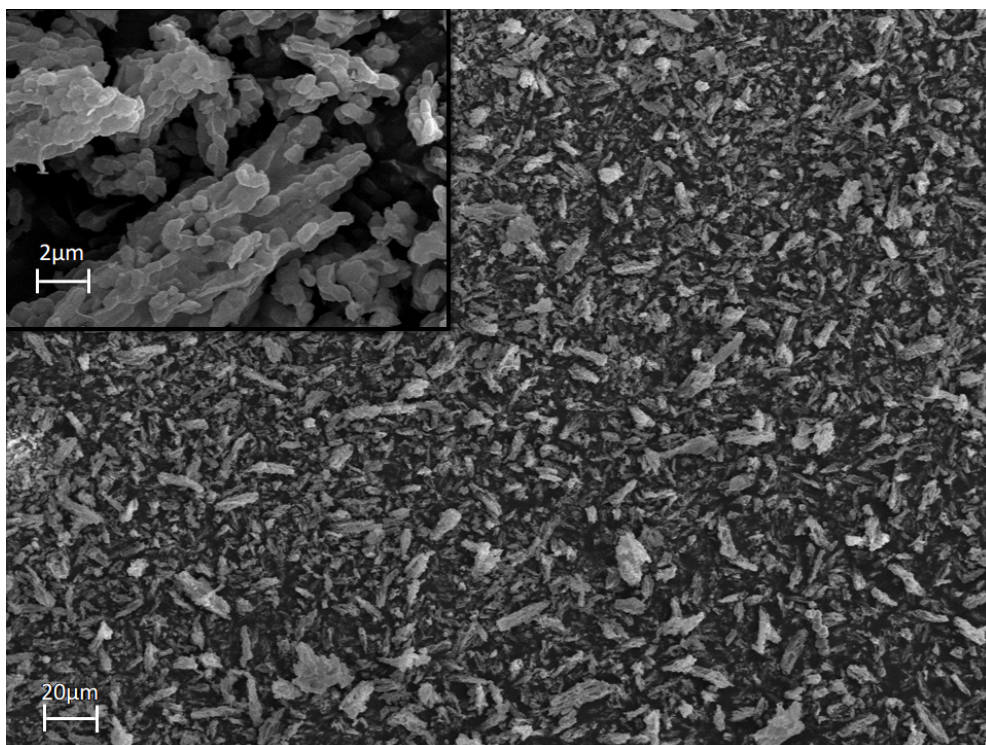
Technika mikroskopii elektronowej została wykorzystana w celu wizualnego oszacowania rozmiaru, kształtu i tendencji do aglomeracji krystalitów. Z uwagi na dużą liczbę próbek przedstawione zostaną tylko zdjęcia, które stanowią dobrą reprezentację uzyskanych wyników. Analiza SEM miała w tym wypadku za zadanie wykazać podobieństwa i różnice wyników uzyskanych za pomocą zmodyfikowanej metody zol-żel, w stosunku do metody niezmodyfikowanej.



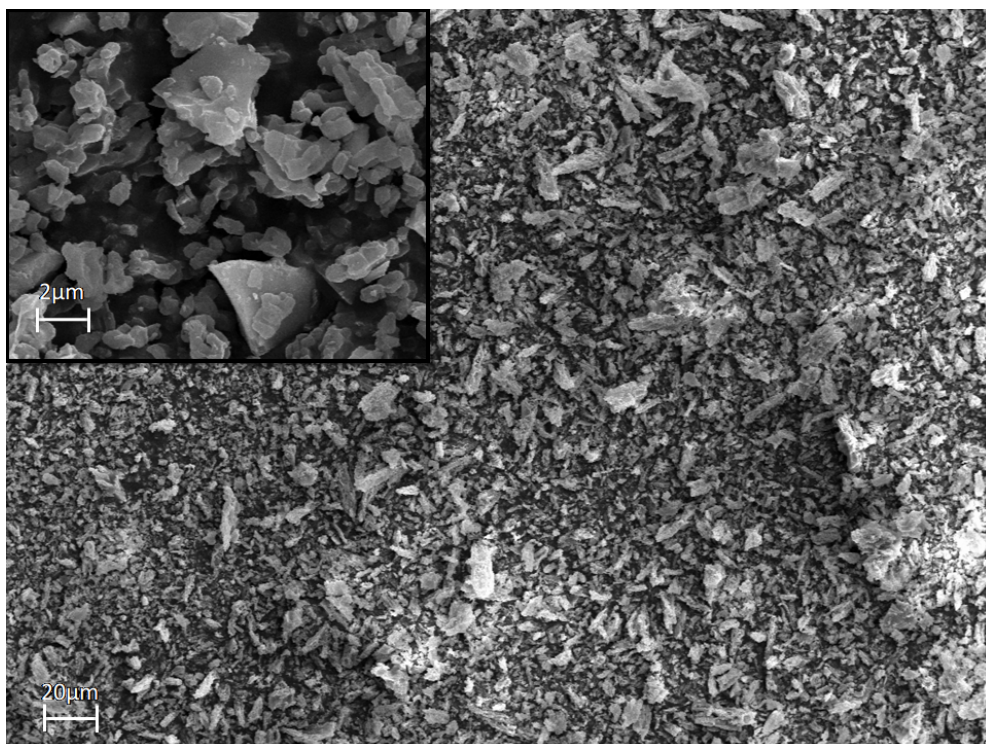
Rys. 8.43: Zdjęcie SEM  $\text{CaTiO}_3$  syntezowanego w obecności kwasu stearynowego i kalcynowanego w temperaturze 1173 K

Jak można zauważyć porównując przedstawione zdjęcia trzech różnych perowskitów przygotowanych w obecności kwasu stearynowego, zastosowanie surfaktantu podczas syntezy nie zmieniło kształtu ani rozmiarów krystalitów. Jak widać na przedstawionych zdjęciach, krystality wykazują tendencję do przybierania kształtu dysków. We wszystkich analizowanych przypadkach istniała podobna zależność rozmiaru krystalitów od temperatury prażenia. Podobnie jak w przypadku niemodyfikowanej metody zol-żel rozmiar krystalitów wzrastał przy użyciu wyższych temperatur kalcynacji.

Zdjęcia ukazują, iż w analizowanych materiałach nadal występuje tendencja do łącze-



Rys. 8.44: Zdjęcie SEM SrTiO<sub>3</sub> syntezowanego w obecności kwasu stearynowego i kalcynowanego w temperaturze 1173 K



Rys. 8.45: Zdjęcie SEM BaTiO<sub>3</sub> syntezowanego w obecności kwasu stearynowego i kalcynowanego w temperaturze 1173 K

nia się krystalitów w aglomeraty, lecz nie jest ona tak silna jak w przypadku niemodyfikowanej metody zol-żel. Zastosowanie środków powierzchniowo czynnych przyczyniło się do znacznego zmniejszenia aglomeracji. Drobin materiałow były zdecydowanie mniejsze we wszystkich przypadkach. W wielu przypadkach wykazywały tendencję do przybierania podłużnego kształtu. Dla przykładu średni rozmiar drobin w  $\text{BaTiO}_3$  przygotowanym w obecności kwasu stearynowego i prażonym w 1173 K wynosi mniej niż 10  $\mu\text{m}$ , podczas gdy w analogicznej próbce przygotowanej niemodyfikowaną metodą zol-żel drobin osiągały rozmiary sięgające 20-30  $\mu\text{m}$ . Dodatkowo obecność surfaktantów przyczyniła się do uzyskania drobin o bardziej jednolitym, równomiernym rozmiarze i lepszej dyspersji. Doniesienia literaturowe mówią o podobnych obserwacjach poczynionych dla syntezy zol-żel z wykorzystaniem surfaktantów [209]. Wszystkie uzyskane materiały cechowały się obecnością drobin o podobnym rozmiarze i budowie. Najlepsze rezultaty uzyskano dla perowskitów przygotowanych w obecności kwasu stearynowego co sugeruje, że ważnym czynnikiem jest kształt i rozmiar cząsteczek surfaktantu.

## 8.2.5 Analiza DR UV-VIS

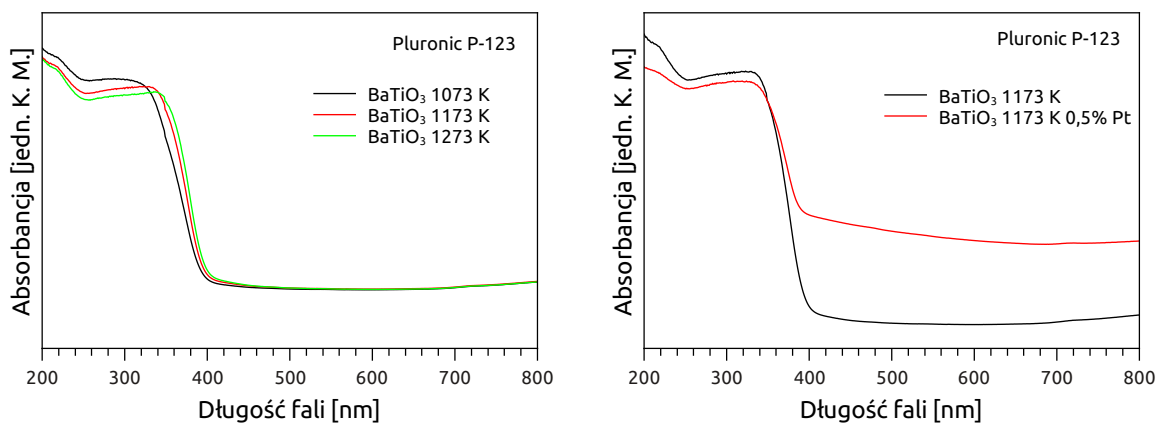
Badanie absorpcji promieniowania widzialnego i ultrafioletowego przez otrzymane perowskity zostało przeprowadzone analogicznie jak w przypadku metody zol-żel. Widma były wykonywane zarówno dla niemodyfikowanych próbek, jak i dla materiałów z platyną naniesioną na powierzchnię. Przez wzgląd na dużą ilość zarejestrowanych widm oraz fakt, że wszystkie one ukazywały analogiczne zależności, w pracy zostaną przedstawione tylko wybrane widma. Na rysunku 8.46a przedstawiono przykładowe widma  $\text{BaTiO}_3$  dobrze oddające zależność między zakresem promieniowania absorbowanego przez perowskit, a temperaturą jego kalcynacji. Dodatkowo przedstawiono wpływ modyfikacji powierzchni półprzewodnika metaliczną platyną na zakres absorbowanego promieniowania (rys. 8.46b).

Tab. 8.13: Szerokość przerwy wzbronionej dla perowskitów syntezowanych z udziałem surfaktantów

Surfaktant	Temperatura prażenia [K]	Szerokość pasma wzbronionego [eV] dla:		
		$\text{CaTiO}_3$	$\text{SrTiO}_3$	$\text{BaTiO}_3$
Pluronic P-123	1073	2,9	2,9	3,1
	1173	2,9	3,0	3,1
	1273	2,9	3,0	3,1
Kwas stearynowy	1073	3,5	3,1	3,0
	1173	3,4	3,1	3,1
	1273	3,4	3,1	3,0
Triton X-100	1073	3,5	3,0	3,1
	1173	3,5	3,0	3,1
	1273	3,5	2,9	3,0

Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji obserwowano niewielkie przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal. Efekt ten był obserwowany niezależnie od badanego perowskitu czy surfaktantu użytego do syntezy. Obserwowane przesunięcie zazwyczaj było bardzo małe, tak że przekładało się na zwięźenie pasma wzbronionego jedynie o kilka dziesiątych lub nawet setnych części elektronowolta. Wartości te były bliskie granicy błędu używanej metody, nie zostały więc uwzględnione w pracy, ze względu na dużą niepewność z nimi związaną. Drugim obserwowanym efektem było obniżenie absorpcji w zakresie fal ultrafioletowych wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Modyfikacja powierzchni perowskitu platyną powodowała zazwyczaj wzrost ilości absorbowanego pro-

mieniowania z zakresu widzialnego (próbka nabierała koloru, zazwyczaj szarego). Jednocześnie następował niewielkie obniżenie ilości absorbowanego promieniowania UV, co jest naturalną konsekwencją przesłonięcia części powierzchni fotokatalizatora przez drobiny platyny. Pozostałe perowskity wykazały mniejszą wrażliwość na rodzaj użytego surfaktantu. Szerokość pasma wzbronionego  $\text{SrTiO}_3$  oscylowała w zakresie od 2,9 do 3,1 eV, a  $\text{BaTiO}_3$  zmieniała się od 3,0 do 3,1 eV.



(a)  $\text{BaTiO}_3$  prażony w różnych temperaturach (b) Niemodyfikowany i modyfikowany platyną  $\text{BaTiO}_3$

Rys. 8.46: Analiza UV-VIS dla  $\text{BaTiO}_3$  przygotowanego z udziałem Pluronic P-123

W tabeli 8.13 zebrano obliczone, za pomocą opisanej wcześniej metody Tauca, szerokości pasm wzbronionych dla wszystkich perowskitów otrzymanych z udziałem środków powierzchniowo czynnych. W przypadku  $\text{CaTiO}_3$  zaobserwowano najsilniejszy wpływ użytego surfaktantu na szerokość przerwy energetycznej. Dla próbek przygotowanych z udziałem Pluronic P-123 przerwa energetyczna wynosiła 2,9 eV. Przy zastosowaniu pozostałych surfaktantów wzrastała do 3,4 - 3,5 eV.

## 8.2.6 Pomiar aktywności fotokatalitycznej

Aktywność fotokatalityczna perowskitów przygotowanych w obecności surfaktantów została zmierzona dla próbek modyfikowanych platyną w ilości równej 0,5 % wagowych. Perowskity, których powierzchnia nie została poddana modyfikacji nie wykazywały aktywności w reakcji rozkładu wody. Wyniki testów katalitycznych zostały zebrane w tabeli 8.14.

Tab. 8.14: Ilość wodoru produkowanego przez perowskity przygotowane metodą zol-żel z udziałem surfaktantów i zmodyfikowane za pomocą 0,5 % wg. Pt. Wartości podano w przeliczeniu na 1 g fotokatalizatora

Surfaktant	Temperatura prażenia [K]	Ilość wodoru produkowanego [ $\mu\text{mol/h}$ ]		
		CaTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>
Pluronic P-123	1073	458	141	223
	1173	392	113	112
	1273	313	0	562
Kwas stearynowy	1073	782	190	313
	1173	0	491	281
	1273	178	80	115
Triton X-100	1073	672	240	160
	1173	290	143	114
	1273	282	92	776

Do najbardziej aktywnych fotokatalitycznie materiałów należą CaTiO<sub>3</sub> przygotowany z kwasem stearynowym i kalcynowany w 1073 K oraz BaTiO<sub>3</sub> przygotowany z Triton X-100 i kalcynowany w temperaturze 1273 K. Produkowały one odpowiednio 782  $\mu\text{mol/h}$  i 776  $\mu\text{mol/h}$ . Tytanium wapnia we wszystkich przypadkach cechował się najwyższą wydajnością w reakcji rozkładu wody dla najniższej temperatury kalcynacji. Przyczyny można doszukiwać się w lepiej wykształconej powierzchni właściwej przy niższej temperaturze kalcynacji, dzięki czemu możliwe było uzyskanie lepszej dyspersji Pt. Nietypowy rezultat otrzymano dla próbki CaTiO<sub>3</sub> otrzymanej w obecności kwasu stearynowego i prażonej w 1173 K. Próbka ta nie wykazała żadnej aktywności fotokatalitycznej (bądź wydajność była niższa od czułości metody pomiarowej). W przypadku tytanianu strontu zależność wyglądała podobnie, tzn. wydajność fotokatalityczna materiałów o mniejszej powierzchni właściwej była z reguły niższa. Próbka przygotowana przy użyciu Pluronic P-123 i prażona w 1273 K była jedyną próbką tytanianu strontu nie wykazującą mierzalnej ak-

tywności w reakcji rozkładu wody. W przypadku  $\text{BaTiO}_3$  wszystkie otrzymane materiały wykazywały aktywność fotokatalityczną.

Aktywność perowskitów przygotowanych w obecności surfaktantów wykazuje większy rozrzut wartości i mniejszą przewidywalność niż ma to miejsce dla perowskitów przygotowanych zwykłą metodą zol-żel. Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem takiego stanu, rzeczy jest zwiększona skłonność do powstawania defektów sieciowych. Defekty sieciowe pełnią zazwyczaj rolę centrów rekombinacji wzbudzonych par elektron - dziura elektronowa, skutecznie hamując tempo przebiegu reakcji fotokatalitycznej [210]. Znane są przypadki gdy zmniejszenie ilości defektów sieciowych w strukturze półprzewodnika na skutek podwyższenia temperatury kalcynacji potrafi zwiększyć wydajność fotokatalityczną nawet pomimo znacznie ograniczonej powierzchni właściwej materiału [211]. Efekt ten może tłumaczyć nagły wzrost aktywności fotokatalitycznej  $\text{BaTiO}_3$ , przygotowanego z udziałem Triton X-100, na skutek prażenia w 1273 K.

## 8.3 Porównanie niemodyfikowanej i modyfikowanej metody zol-żel

W tabeli 8.15, w celu lepszego zobrazowania zachodzących zależności, zebrano najważniejsze dane eksperymentalne, charakteryzujące otrzymane perowskity zarówno pod kątem ich właściwości fizykochemicznych jak i fotokatalitycznych. Wyniki analizy dyfrakcyjnej wykorzystano do ustalenia składu fazowego otrzymanych materiałów. W zdecydowanej większości przypadków dominującą fazą krystaliczną była faza perowskitu, a dodatkowe fazy stanowiły niewielką część materiału. Wyjątkiem był  $\text{CaTiO}_3$  przygotowany niemodyfikowaną metodą zol-żel, gdzie zawartość nieprzereagowanego  $\text{TiO}_2$  była porównywalna z ilością  $\text{CaTiO}_3$  dla niskich temperatur prażenia oraz  $\text{SrTiO}_3$  przygotowany w obecności Pluronic P-123, który zawierał znaczną ilość  $\text{SrCO}_3$ . Tytanium baru, niezależnie od użytej metody syntezy, krystalizował w układzie rombowym.  $\text{SrTiO}_3$  z kolei charakteryzował się siecią krystaliczną o charakterze regularnym. W przypadku  $\text{BaTiO}_3$  zaobserwowano występowanie dwóch faz krystalicznych: regularnej i tetragonalnej. Synteza zarówno niemodyfikowaną jak i modyfikowaną metodą zol-żel pozwoliła na uzyskanie czystej fazy  $\text{BaTiO}_3$ , bez obecności tlenku baru czy też rutyłu.

Porównanie powierzchni właściwej tytanianu wapnia otrzymanego obiema metodami pokazuje, że na skutek wprowadzenia surfaktantów podczas syntezy nastąpiło znaczne zwiększenie powierzchni właściwej. Dla pozostałych perowskitów nie obserwowano zwiększenia powierzchni właściwej dzięki obecności środków powierzchniowo czynnych. Aczkolwiek widoczne było znaczne zwiększenie ilości azotu absorbowanego w obszarze ciśnienia względnego odpowiadającego mezoporom. Świadczy to o zwiększeniu liczby nieregularności w tworzących się aglomeratach krystalitów, co opisano w rozdziale 8.2.3.

W przypadku  $\text{CaTiO}_3$  widoczna jest silna zależność wydajności fotokatalitycznej od wielkości powierzchni właściwej otrzymanego materiału. Zależność ta jest obecna zarówno przy użyciu surfaktantów jak i bez nich. Co ciekawe tytanium baru przygotowany zmodyfikowaną metodą zol-żel, wykazuje odwrotną zależność. Najbardziej aktywne są materiały kalcynowane w temperaturze 1273 K, a więc posiadające najmniejszą powierzchnię właściwą. Prawdopodobną przyczyną takiego stanu rzeczy może być zwiększenie tempa rekombinacji elektronów i dziur elektronowych na skutek istnienia dużej ilości defektów sieciowych w próbkach kalcynowanych w niższych temperaturach.

Tab. 8.15: Właściwości fizykochemiczne i fotokatalityczne stosowanych perowskitów

Perowskit	Modyfikacja	Temperatura prażenia [K]	Analiza XRD		Analiza sorptometyczna			Analiza UV- VIS	Pomiar wydajności fo- tokatalitycznej [ $\mu\text{mol/h}$ ]
			Skład fazowy	Układ krystalogra- ficzny	Powierzchnia właściwa (BET) [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Objętość porów (BJH) [ $\text{cm}^3$ ]	Średnia średnica porów [nm]		
CaTiO <sub>3</sub>	—	1173	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	rombowy	14,040	0,057	3,941	2,5	754
		1273	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	rombowy	13,596	0,045	3,935	2,9	580
		1373	CaTiO <sub>3</sub>	rombowy	9,667	0,024	3,937	3,3	562
	Pluronic P-123	1073	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /CaO	rombowy	23,939	0,148	3,720	2,9	458
		1173	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /CaO	rombowy	10,580	0,104	3,717	2,9	392
		1273	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /CaO	rombowy	19,440	0,053	3,712	2,9	313
	Kwas stearynowy	1073	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /CaO	rombowy	22,319	0,262	4,301	3,5	782
		1173	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /CaO	rombowy	17,793	0,169	3,941	3,4	0
		1273	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /CaO	rombowy	5,252	0,051	2,971	3,4	178
Triton X-100	1073	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	rombowy	18,876	0,175	2,975	3,5	672	
	1173	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	rombowy	14,114	0,084	3,715	3,5	290	
	1273	CaTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	rombowy	9,570	0,17	2,976	3,5	282	
SrTiO <sub>3</sub>	—	1173	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub>	regularny	22,542	0,246	3,976	2,9	465
		1273	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub>	regularny	17,977	0,055	3,936	2,9	595
		1373	SrTiO <sub>3</sub>	regularny	6,112	0,043	3,944	3,0	401
	Pluronic P-123	1073	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	regularny	13,747	0,140	2,974	2,9	141
		1173	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	regularny	10,243	0,093	3,937	3,0	113
		1273	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub>	regularny	8,286	0,093	3,191	3,0	0
	Kwas stearynowy	1073	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	regularny	14,292	0,142	2,970	3,1	190
		1173	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	regularny	13,120	0,096	3,939	3,1	491
		1273	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	regularny	13,836	0,064	2,974	3,1	80
	Triton X-100	1073	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	regularny	18,616	0,163	3,946	3,0	240
		1173	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	regularny	9,194	0,142	3,941	3,0	143
		1273	SrTiO <sub>3</sub> /SrCO <sub>3</sub>	regularny	9,570	0,073	2,976	2,9	92
BaTiO <sub>3</sub>	—	1173	BaTiO <sub>3</sub>	regularny	15,847	0,065	3,936	3,1	488
		1273	BaTiO <sub>3</sub>	regularny/tetragonalny	8,998	0,030	3,943	3,0	469
		1373	BaTiO <sub>3</sub>	regularny/tetragonalny	7,531	0,010	3,139	3,0	576
	Pluronic P-123	1073	BaTiO <sub>3</sub>	regularny	14,845	0,160	3,506	3,1	233
		1173	BaTiO <sub>3</sub>	regularny	6,405	0,086	3,145	3,1	112
		1273	BaTiO <sub>3</sub>	regularny/tetragonalny	8,481	0,033	2,973	3,1	562
	Kwas stearynowy	1073	BaTiO <sub>3</sub>	regularny	13,823	0,259	2,973	3,0	313
		1173	BaTiO <sub>3</sub>	regularny	9,939	0,191	2,974	3,1	281
		1273	BaTiO <sub>3</sub>	regularny/tetragonalny	9,352	0,053	2,975	3,0	115
	Triton X-100	1073	BaTiO <sub>3</sub>	regularny	14,856	0,054	2,974	3,1	160
		1173	BaTiO <sub>3</sub>	regularny	8,411	0,078	3,137	3,1	114
		1273	BaTiO <sub>3</sub>	tetragonalny	8,392	0,035	3,141	3,0	776

W przypadku tytanianu wapnia obserwowano znaczną różnicę w szerokości pasma wzbronionego w zależności od użytej metody syntezy. Przy zastosowaniu niemodyfikowanej metody zol-żel, szerokość przerwy energetycznej była silnie uzależniona od temperatury kalcynacji. Dla materiału kalcynowanego w 1173 K wynosiła 2,5 eV, a po prażeniu w 1373 K wzrosła do 3,3 eV. Po zastosowaniu syntezy w obecności Pluronic P-123 szerokość pasma wzbronionego wynosiła 2,9 eV, niezależnie od temperatury kalcynacji. Użycie pozostałych surfaktantów skutkowało otrzymaniem materiałów, których pasmo wzbronione miało szerokość 3,4 - 3,5 eV. Pozostałe perowskity wykazywały niewielką zmianę szerokości przerwy energetycznej podczas stosowania różnych metod syntezy i różnych temperatur kalcynacji. Warto jednak zaznaczyć, że we wszystkich przypadkach obserwowane było, opisane wcześniej, zjawisko niewielkiego przesunięcia absorpcji w stronę promieniowania widzialnego, wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji.

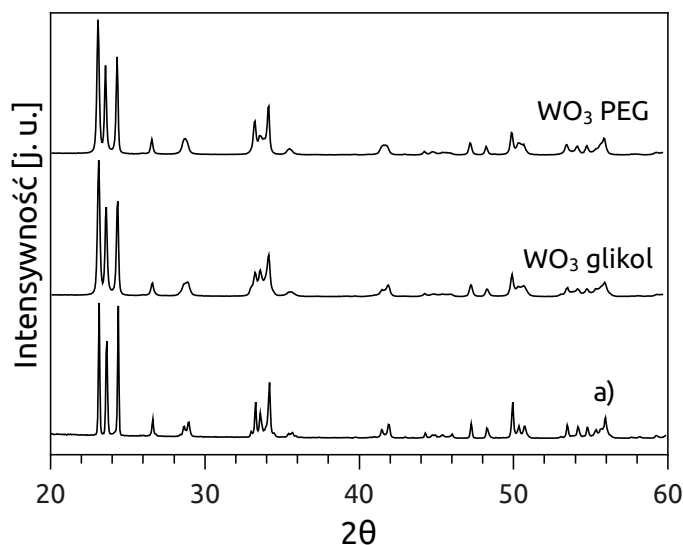
## 8.4 Fotokatalizatory generujące tlen

Bazując na opisanych w części literaturowej doniesieniach postanowiono przeprowadzić syntezę i zbadać właściwości fotokatalizacyjne materiałów półprzewodnikowych o mniejszej szerokości pasma wzbronionego. Miało to na celu oszacowanie potencjalnej możliwości połączenia dwóch fotokatalizatorów w jeden układ, produkujący jednocześnie tlen i wodór (tzw. schemat Z). Do tego celu wybrano dobrze opisany w literaturze  $\text{WO}_3$  i stosunkowo od niedawna stosowany w fotokatalizie  $\text{BiVO}_4$ .

### 8.4.1 $\text{WO}_3$

Tlenek wolframu został przygotowany zgodnie z opisem podanym w rozdziale 6.3.  $\text{WO}_3$  syntezowano, używając dwóch różnych środków czynne powierzchniowo (glikol etylenowy i PEG), które miały poprawić dyspersję cząstek  $\text{WO}_3$ . W celu potwierdzenia uzyskania struktury krystalicznej  $\text{WO}_3$  wykonano pomiary dyfrakcyjne. Zastosowana metoda pozwoliła na uzyskanie dobrze wykształconej struktury krystalicznej  $\text{WO}_3$  przy zastosowaniu oby surfaktantów. Porównanie układu refleksów pokazanego na rysunku 8.47, z materiałem dostępnym komercyjnie oraz z bazą COD pokazało, że oba analizowane materiały mają strukturę tlenku wolframu. Otrzymana faza krystaliczna została zidentyfikowana jako układ trójskośny, grupa przestrzenna  $P\bar{1}$  (COD, 1010618). Na otrzymanych

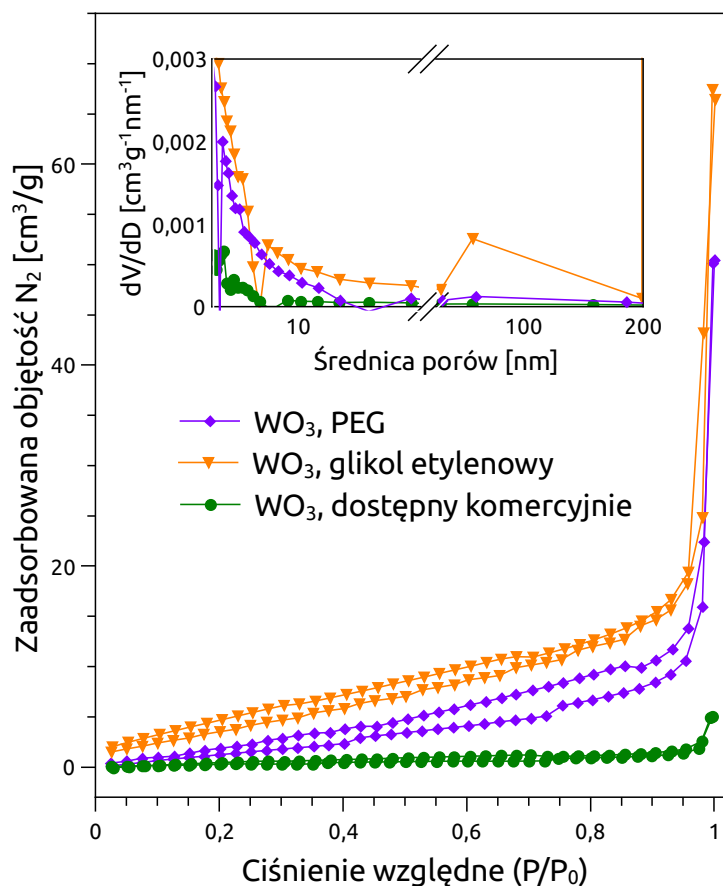
dyfraktogramach brak jest refleksów wskazujących na obecność dodatkowych faz krystalicznych.



Rys. 8.47: Analiza XRD przygotowanego WO<sub>3</sub>. Dyfraktogram a) został wykonany dla komercyjnie dostępnego materiału

Jedną z przyczyn wyboru użytej metody syntezy była możliwość zwiększenia powierzchni właściwej otrzymanego materiału, w stosunku do WO<sub>3</sub> dostępnego komercyjnie. Podobnie jak w przypadku perowskitów, duża powierzchnia właściwa tlenku wolframu jest pożądana ze względu na przeprowadzaną modyfikację jego powierzchni metaliczną platyną. W celu oszacowania wielkości powierzchni właściwej, materiały poddano analizie sorptometycznej. Otrzymane izotermy zostały przedstawione na rys. 8.48. Kolorem zielonym oznaczono izotermę wykonaną dla materiału dostępnego komercyjnie. Kształt przedstawionych izoterm oraz widoczna pętla histerezy wskazują na obecność niewielkiej ilości mezoporów w analizowanych materiałach. Największą powierzchnię właściwą otrzymano dla WO<sub>3</sub> przygotowanego z glikolem etylenowym – 17,7 m<sup>2</sup>/g. Próbka WO<sub>3</sub> PEG cechowała się powierzchnią wynoszącą 9,1 m<sup>2</sup>/g. Dla porównania powierzchnia właściwa WO<sub>3</sub> dostępnego komercyjnie jest równa 1,3 m<sup>2</sup>/g. Obecność środka ułatwiającego dyspersję cząstek podczas tworzenia fazy krystalicznej WO<sub>3</sub> ma więc pozytywny wpływ na przebieg syntezy. Analiza metodą t-plot pozwoliła stwierdzić brak obecności mikroporów w przygotowanych materiałach.

Analiza spektrum promieniowania absorbowanego przez otrzymane próbki WO<sub>3</sub> ujawniła, że oba fotokatalizatory posiadają zdolność pracy w widzialnym zakresie promieniowania. Dodatkowo, co pokazano na rysunku 8.49, tlenek wolframu przygotowany w obec-

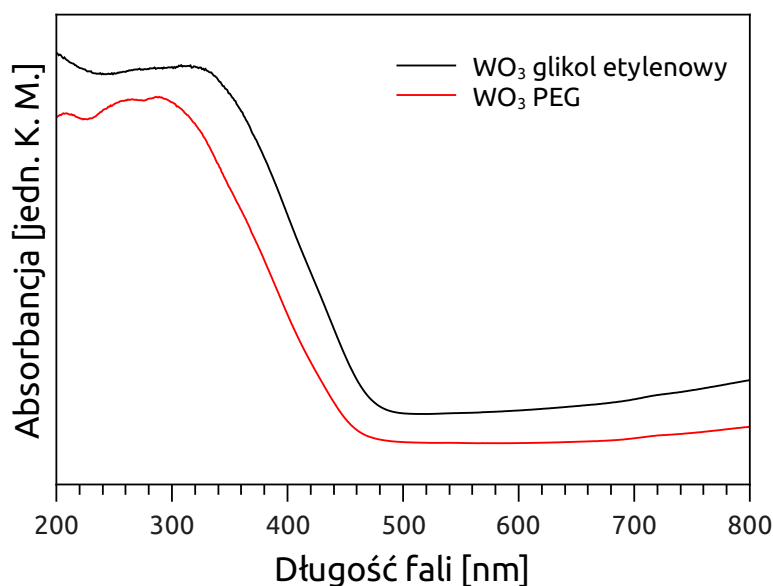


Rys. 8.48: Pełna izoterma adsorpcji/desorpcji azotu na  $\text{WO}_3$ . Wewnętrzny wykres przedstawia rozkład rozmiaru porów.

ności glikolu etylenowego posiadał krawędź absorpcji przesuniętą w stronę dłuższych fal. Położenie krawędzi absorpcji dla  $\text{WO}_3$  (glikol etylenowy) zostało ustalone na 473 nm, a dla  $\text{WO}_3$ (PEG na 455 nm. Obliczone na tej podstawie wartości energii pasma wzbronionego wyniosły odpowiednio 2,6 i 2,7 eV.

Analiza zdjęć obu materiałów, wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym, pokazała, że uzyskane fotokatalizatory cechują się jednorodnym rozkładem wielkości kryształitów. Kryształity wykazywały tendencję do przybierania sferycznego kształtu, a ich rozmiary wynosiły ok. 3  $\mu\text{m}$  w przypadku zastosowania glikolu etylenowego i 4-5  $\mu\text{m}$  przy wykorzystaniu PEG. Porównanie obu zdjęć pozwala stwierdzić, że użycie glikolu etylenowego podczas syntezy pozwoliło na zmniejszenie efekty aglomeracji kryształitów w większe cząstki. Na zdjęciu 8.50b wyraźnie widoczne są aglomeraty wielkości 20-30  $\mu\text{m}$ .

Pomiary aktywności fotokatalitycznej  $\text{WO}_3$  przeprowadzono w analogicznych warunkach, co w przypadku perowskitów. Do reakcji stosowano 0,3 g fotokatalizatora modyfikowanego za pomocą 0,5 g Pt. Jako akceptora elektronów użyto  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{NaIO}_3$ .



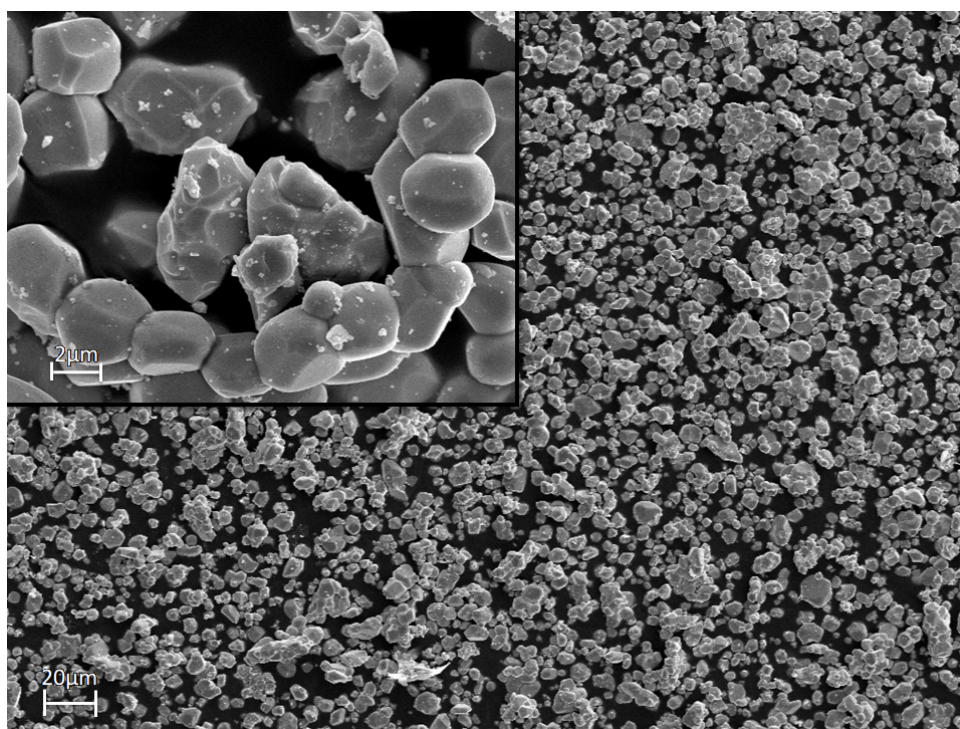
Rys. 8.49: Analiza DR UV-VIS tlenku wolframu

Aktywność fotokatalityczną wykazał jedynie WO<sub>3</sub> przygotowany w obecności glikolu etylenowego, podczas reakcji w  $5 \cdot 10^{-3}$  M roztworze jonów Fe<sup>3+</sup>. Szybkość produkcji tlenu wynosiła 0,17 μmol/h. Najprawdopodobniej tempo wytwarzania tlenu przez WO<sub>3</sub> PEG było zbyt małe aby możliwa była jego detekcja przy pomocy chromatografu gazowego z detektorem TCD. Gdy reakcja prowadzona była w roztworze jodanu sodu, nie wykryto żadnej aktywności fotokatalitycznej. Wydajności fotokatalitycznej nie obserwowano również podczas zmiany pH. Reakcje prowadzono w pH 7, 4, 3, 2 i 1 zarówno w roztworach jonów żelaza jak i jonów jodanowych.

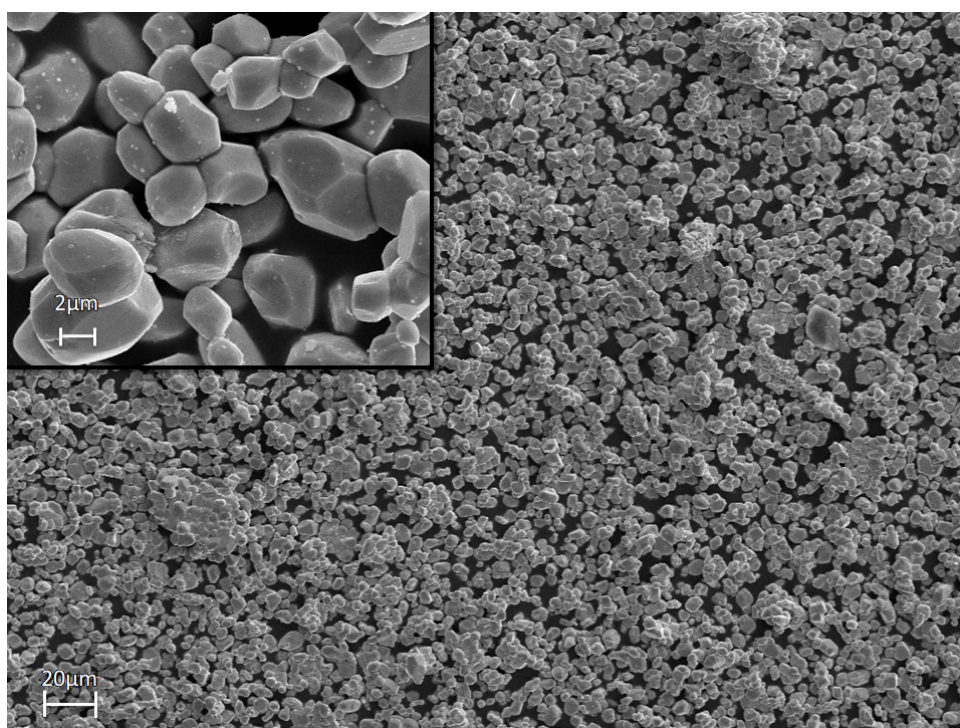
## 8.4.2 BiVO<sub>4</sub>

Drugim z przygotowanych fotokatalizatorów, przeznaczonych do wytwarzania tlenu, był BiVO<sub>4</sub>. Przebieg syntezy został opisany w rozdziale 6.4. Syntezę przeprowadzoną przy wykorzystaniu dwóch różnych, wcześniej wytworzonych prekursorów: KV<sub>3</sub>O<sub>5</sub> i K<sub>3</sub>V<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. Dla uproszczenia próbka przygotowana z pierwszego prekursora oznaczana będzie jako BiVO<sub>4</sub> K, a z drugiego BiVO<sub>4</sub> K3.

Otrzymanie struktury BaVO<sub>4</sub> potwierdziły badania rentgenograficzne. Na rysunku 8.51 przedstawiono dyfraktogramy uzyskanych materiałów (*d* i *e*) oraz użytych w trakcie syntezy prekursorów (*a*, *b* i *c*). W obu przypadkach otrzymano materiał o takiej samej strukturze krystalicznej, który został zidentyfikowany jak BiVO<sub>4</sub> na podstawie porów-



(a)  $\text{WO}_3$  - glikol etylenowy

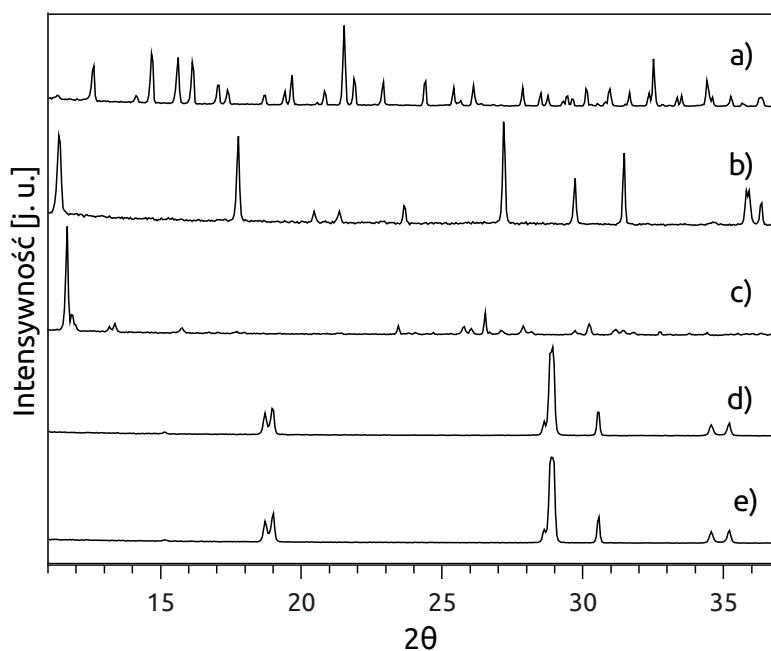


(b)  $\text{WO}_3$  - PEG

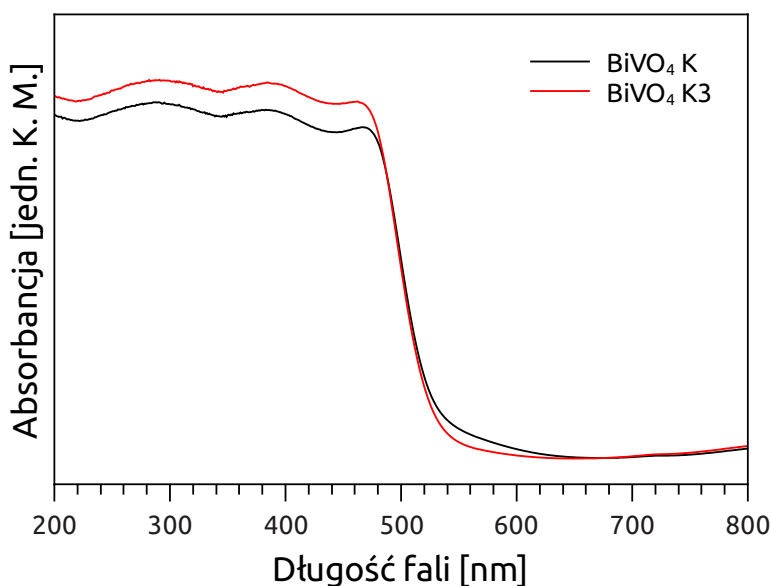
Rys. 8.50: Zdjęcia SEM tlenku wolframu

nania z bazą COD (9013437). Na dyfraktogramach otrzymanych fotokatalizatorów nie obserwuje się refleksów pochodzących od faz krystalicznych substancji użytych w trakcie

syntezy.



Rys. 8.51: Dyfraktogramy  $\text{BiVO}_4$  przygotowanego z  $\text{KV}_3\text{O}_8$  i  $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$  zmieszanych z  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ : a)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  b)  $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$  c)  $\text{KV}_3\text{O}_8$  d) wanadan bizmutu przygotowany przy użyciu prekursorów z a i b e) wanadan bizmutu przygotowany przy użyciu prekursorów z a i c



Rys. 8.52: Wykres absorpcji  $\text{BiVO}_4$

Oba wytworzone materiały półprzewodnikowe absorbowwały promieniowanie zarówno w zakresie ultrafioletowym jak i widzialnym. Szerokość przerwy energetycznej obu

materiałów była jednakowa i została ustalona na 2,3 eV. Rysunek 8.52, przedstawiający spektrum promieniowania absorbowanego przez  $\text{BiVO}_4$  pokazuje, iż przebieg syntezy ma niewielki wpływ na absorbancję uzyskanych półprzewodników.

Testy fotokatalityczne uzyskanych materiałów nie wykazały ich aktywności w procesie rozkładu wody do tlenu. Reakcje prowadzono w takich samych warunkach jak w przypadku  $\text{WO}_3$ . Przyczyna braku aktywności jest niejasna i wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań.



**Część IV**

**Wnioski**



# Wnioski

Opisane w tej pracy badania pozwoliły wysnuć następujące wnioski:

- Stwierdzono, że synteza perowskitów za pomocą metody zol-żel (oraz jej zmodyfikowanych wersji) pozwala na wytworzenie materiałów półprzewodnikowych, o dobrze wykształconej strukturze krystalicznej, jednocześnie cechujących się wyższą powierzchnią właściwą niż ma to miejsce w przypadku stosowania tradycyjnych metod syntezy materiałów ceramicznych. Otrzymane materiały cechują się znacznie lepszą wydajnością fotokatalityczną w procesie rozkładu wody do wodoru niż perowskity dostępne komercyjnie.
- Zastosowanie metody zol-żel zmodyfikowanej przez obecność surfaktantów prowadzi do uzyskania mieszanych rezultatów. Badania pokazały, że metoda ta umożliwia uzyskanie materiałów o strukturze perowskitu przy zastosowaniu niższych temperatur kalcynacji niż metoda niemodyfikowana. Zwiększenie powierzchni właściwej uzyskano jednak jedynie dla  $\text{CaTiO}_3$ , w przypadku pozostałych perowskitów uzyskano porównywalne wartości powierzchni właściwej, co przy użyciu metody niemodyfikowanej. Badania wykazały, że rezultaty uzyskane zmodyfikowaną metodą zol-żel są mniej przewidywalne. Do najbardziej prawdopodobnych przyczyn spadku aktywności w niektórych próbkach przygotowanych tą metodą można zaliczyć zwiększenie tendencji do powstawania defektów sieci krystalicznej oraz możliwość wbudowania śladowych ilości węgla w strukturę perowskitu. Widoczna jest silna zależność zdolności tworzenia struktury perowskitu w obecności surfaktantu od średnicy jonu użytego metalu z drugiej grupy układu okresowego.
- Stwierdzono, że ważnym czynnikiem wpływającym na wydajność fotokatalizatora jest stopień zdyspergowania metalu szlachetnego na powierzchni materiału półprzewodnikowego. Równie ważnym czynnikiem jest dobrze wykształcona struktura krystaliczna jako, że wszelkie defekty w sieci krystalicznej półprzewodnika pełnią rolę centrów rekombinacji, skutecznie hamując tempo przebiegu reakcji fotokatalitycznej.

- Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono istnienie zależności między średnicą jonu  $A^{2+}$  w strukturze  $ATiO_3$ , otrzymanego niemodyfikowaną metodą zol-żel, a położeniem krawędzi absorpcji materiału półprzewodnikowego. Im mniejsza jest średnica jonu, tym bardziej krawędź absorpcji jest przesunięta w stronę promieniowania widzialnego. W przypadku metody zmodyfikowanej opisana zależność nie została zaobserwowana. W tym wypadku obserwowano bardzo niewielkie wahania szerokości pasma wzbronionego.
- Stwierdzono, że wszystkie przygotowane perowskity posiadają niższą energię pasma wzbronionego, w porównaniu z materiałami dostępnymi komercyjnie. Dla porównania, większość uzyskanych wartości energii pasma wzbronionego oscylowała w zakresie od 2,9 do 3,1 eV, podczas gdy dla materiałów dostępnych komercyjnie wartość ta wynosi 3,2 - 3,3 eV, a dla  $TiO_2$  jest równa 3,2 eV. Dzięki temu mogą skuteczniej wykorzystać promieniowanie słoneczne. Stwarza to potencjalną możliwość wykorzystania tych materiałów do ekologicznie przyjaznej produkcji wodoru jako paliwa czy też do fotokatalitycznego oczyszczania ścieków.
- Stwierdzono, że niezależnie od metody syntezy najbardziej skuteczną modyfikację powierzchni perowskitu uzyskuje się stosując 0,5 % wagowych platyny, w stosunku do masy perowskitu. Stosowanie mniejszej ilości prowadzi do niecałkowitego wykorzystania dostępnej powierzchni fotokatalizatora, a naniesienie zbyt dużej ilości Pt wywołuje efekt przesłaniania powierzchni. W obu tych przypadkach wydajność fotokatalityczna materiału zostaje obniżona na skutek gorszego wykorzystania padającego promieniowania elektromagnetycznego.
- Badania fotokatalizatorów generujących tlen ( $WO_3$  i  $BiVO_4$ ) nie pozwoliły na jednoznaczne określenie ich przydatności w procesie rozkładu wody. Jedynym aktywnym fotokatalizatorem okazał się  $WO_3$ . Zastosowana metoda syntezy tlenku wolframu doprowadziła do uzyskania materiału o znacznie większej powierzchni właściwej niż w przypadku komercyjnie dostępnego  $WO_3$ .
- Perowskity otrzymane metodą zol-żel oraz  $WO_3$  o wyższej powierzchni mogą być dobrymi prekursorami fotokatalizatorów wykorzystywanych do reakcji przebiegającej według schematu Z.

# Bibliografia

- [1] International Energy Agency, *World Energy Outlook* (2011).
- [2] E. Information, Administration, *International Energy Outlook* (2011).
- [3] T. Veziroglu, S. Sahin, *21<sup>st</sup> Century's energy: Hydrogen energy system*, *Energy Convers. Manage.*, 49 (2008), 7 1820–1831.
- [4] D. S. Scott, *Hydrogen – the case for inevitability*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 225–227.
- [5] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010).
- [6] United Nations Environment Programme, *Global Trends in Renewable Energy Investment* (2011).
- [7] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, editors, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH (2008).
- [8] V. Balzani, L. Moggi, M. Manfrin, F. Bolletta, M. Gleria, *Solar energy conversion by water photodissociation*, *Science*, 189 (1975) 852–856.
- [9] F. Barbir, *Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier*, *Energy*, 34 (2009), 3 308–312.
- [10] M. Wietschel, P. Seydel, *Economic impacts of hydrogen as an energy carrier in European countries*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007), 15 3201–3211.
- [11] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy* (2006).
- [12] United States Department of Energy, *Hydrogen Posture Plan. An Integrated Research, Development and Demonstration Plan* (2006).
- [13] J. R. Wilson, G. Burgh, *Energizing Our Future*, John Wiley & Sons, Inc. (2007).
- [14] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, S. Peteves, *Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007), 16 3797–3810.
- [15] REN21, *Renewables 2011 Global Status Report* (2011).
- [16] M. Z. Jacobson, *Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security*, *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009) 148–173.
- [17] IEA, *Key World Energy Statistics 2011* (2011).

- [18] A. Luque, *Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics?*, J. Appl. Phys., 110 (2011), 3 031301.
- [19] M. Pagliaro, R. Ciriminna, G. Palmisano, *Flexible Solar Cells*, ChemSusChem, 1 (2008), 11 880–891.
- [20] DESERTEC Foundation, *projekt DESERTEC*.
- [21] D. C. Rees, F. Akif Tezcan, C. A. Haynes, M. Y. Walton, S. Andrade, O. Einsle, J. B. Howard, *Structural basis of biological nitrogen fixation*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 363 (2005), 1829 971–984.
- [22] S. K. Khanal, W.-H. Chen, L. Li, S. Sung, *Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products*, International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004), 11 1123 – 1131.
- [23] D. Das, T. Veziroglu, *Hydrogen production by biological processes: a survey of literature*, International Journal of Hydrogen Energy, 26 (2001), 1 13 – 28.
- [24] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature, 238 (1972) 37–38.
- [25] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass*, Thin Solid Films, 351 (1999), 1–2 260–263.
- [26] S. S. Tan, L. Zou, E. Hu, *Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO<sub>2</sub> pellets*, Catal. Today, 115 (2006), 1–4 269–273.
- [27] N. Serpone, A. V. Emeline, *Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis*, Int. J. Photoenergy, 4 (2002) 91–131.
- [28] G. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *Charge Carrier Trapping and Recombination Dynamics in Small Semiconductor Particles*, J. Am. Chem. Soc., 107 (26) (1985) 8054–8059.
- [29] M. Iqbal, *An introduction to solar radiation*, Academic Press, Orlando, FL (1983).
- [30] A. S. for Testing, M. (ASTM), *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5*.
- [31] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *Stoichiometric water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using a mixture of two different photocatalysts and an IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> shuttle redox mediator under visible light irradiation*, Chem. Commun., (2001) 2416–2417.
- [32] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, *Time-resolved Microwave Conductivity. Part 1.-TiO<sub>2</sub> Photoreactivity and Size Quantization*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90 (21) (1994) 3315–3322.

- [33] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, *Time-resolved Microwave Conductivity. Part 2.—Quantum-sized  $TiO_2$ , and the Effect of Adsorbates and Light Intensity on Charge-carrier Dynamics*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90 (21) (1994) 3323–3330.
- [34] D. Scaife, *Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy*, Sol. Energy, 25 (1980), 1 41–54.
- [35] J. R. Darwent, A. Mills, *Photo-oxidation of Water Sensitized by  $WO_3$  Powder*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 78 (1982) 359–367.
- [36] K. Sayama, R. Yoshida, H. Kusama, K. Okabe, Y. Abe, H. Arakawa, *Photocatalytic decomposition of water into  $H_2$  and  $O_2$  by a two-step photoexcitation reaction using a  $WO_3$  suspension catalyst and an  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  redox system*, Chem. Phys. Lett., 277 (1997) 387–391.
- [37] A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami, *Photocatalytic  $O_2$  evolution under visible light irradiation on  $BiVO_4$  in aqueous  $AgNO_3$  solution*, Catal. Lett., 53 (1998) 229–230.
- [38] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline  $BiVO_4$  Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties*, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999), 49 11459–11467.
- [39] S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, *Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal  $BiVO_4$  with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties*, Chem. Mater., 13 (2001), 12 4624–4628.
- [40] J. Yu, A. Kudo, *Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized  $BiVO_4$* , Adv. Funct. Mater., 16 (2006), 16 2163–2169.
- [41] A. Kudo, A. Nagane, I. Tsuji, H. Kato,  *$H_2$  Evolution from Aqueous Potassium Sulfite Solutions under Visible Light Irradiation over a Novel Sulfide Photocatalyst  $NaInS_2$  with a Layered Structure*, Chem. Lett., 31 (2002), 9 882–883.
- [42] Z. Lei, W. You, M. Liu, G. Zhou, T. Takata, M. Hara, K. Domen, C. Li, *Photocatalytic water reduction under visible light on a novel  $ZnIn_2S_4$  catalyst synthesized by hydrothermal method*, Chem. Commun., (2003) 2142–2143.
- [43] A. Kudo, *Development of photocatalyst materials for water splitting*, Int. J. Hydrogen Energy, 31 (2006), 2 197–202.
- [44] G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen,  *$Ta_3N_5$  as a Novel Visible Light-Driven Photocatalyst ( $\lambda < 600$  nm)*, Chem. Lett., 31 (2002), 7 736–737.
- [45] Y. Lee, K. Nukumizu, T. Watanabe, T. Takata, M. Hara, M. Yoshimura, K. Domen, *Effect of 10 MPa Ammonia Treatment on the Activity of Visible Light Responsive  $Ta_3N_5$  Photocatalyst*, Chem. Lett., 35 (2006), 4 352–353.

- [46] K. Maeda, N. Nishimura, K. Domen, *A precursor route to prepare tantalum (V) nitride nanoparticles with enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light*, Appl. Catal., A, 370 (2009) 88–92.
- [47] P. V. Kamat, *Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces*, Chem. Rev., 93 (1993), 1 267–300.
- [48] M. Hara, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, H. Kobayashi, K. Domen, *TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as new visible light driven photocatalysts*, Catal. Today, 78 (2003) 555–560.
- [49] A. J. B. Bernhard Kraeutler, *Heterogeneous Photocatalytic Preparation of Supported Catalysts. Photodeposition of Platinum on TiO<sub>2</sub> Powder and Other Substrates*, J. Am. Chem. Soc., 100:13 (1978) 4318.
- [50] H. Kato, A. Kudo, *Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium*, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 5029–5034.
- [51] D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, S. Hishita, Y. Yoshikawa, *Synthesis of nanosized nitrogen-containing MO<sub>x</sub>-ZnO (M = W, V, Fe) composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition*, Catal. Today, 93–95 (2004), 0 895–901.
- [52] K. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, P. Maruthamuthu, *Dye sensitized hydrogen evolution from water*, Int. J. Hydrogen Energy, 26 (2001), 7 669–674.
- [53] A. D. Paola, L. Palmisano, V. Augugliaro, *Photocatalytic behavior of mixed WO<sub>3</sub>/WS<sub>2</sub> powders*, Catal. Today, 58 (2000), 2-3 141–149.
- [54] J. F. Reber, K. Meier, *Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions*, J. Phys. Chem., 88 (1984), 24 5903–5913.
- [55] H. Kominami, S.-y. Murakami, J.-i. Kato, Y. Kera, B. Ohtani, *Correlation between Some Physical Properties of Titanium Dioxide Particles and Their Photocatalytic Activity for Some Probe Reactions in Aqueous Systems*, J. Phys. Chem. B, 106 (2002), 40 10501–10507.
- [56] S. Ikeda, A. Tanaka, K. Shinohara, M. Hara, J. N. Kondo, K. ichi Maruya, K. Domen, *Effect of the particle size for photocatalytic decomposition of water on Ni-loaded K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>*, Microporous Mater., 9 (1997), 5-6 253–258.
- [57] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au–TiO<sub>2</sub> and Pt–TiO<sub>2</sub>*, J. Photochem. Photobiol., A, 89 (1995), 2 177–189.
- [58] S. G. Lee, S. Lee, H.-I. Lee, *Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN<sup>-</sup> as a hole scavenger*, Appl. Catal., A, 207 (2001), 1-2 173–181.

- [59] Y. Li, G. Lu, S. Li, *Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy*, *Chemosphere*, 52 (2003), 5 843–850.
- [60] T. Kida, G. Guan, N. Yamada, T. Ma, K. Kimura, A. Yoshida, *Hydrogen production from sewage sludge solubilized in hot-compressed water using photocatalyst under light irradiation*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004), 3 269–274.
- [61] N.-L. Wu, M.-S. Lee, *Enhanced  $TiO_2$  photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004), 15 1601–1605.
- [62] A. Nada, M. Barakat, H. Hamed, N. Mohamed, T. Veziroglu, *Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified photocatalysts*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005), 7 687–691.
- [63] S. Peng, Y. Li, F. Jiang, G. Lu, S. Li, *Effect of  $Be^{2+}$  doping  $TiO_2$  on its photocatalytic activity*, *Chem. Phys. Lett.*, 398 (2004), 1-3 235–239.
- [64] M. Zalas, M. Laniecki, WHEC (2004) .
- [65] R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *A new type of water splitting system composed of two different  $TiO_2$  photocatalysts (anatase, rutile) and a  $IO_3^-/I^-$  shuttle redox mediator*, *Chem. Phys. Lett.*, 344 (2001) 339–344.
- [66] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis*, *J. Photochem. Photobiol., A*, 148 (2002) 71–77.
- [67] K. Lee, W. S. Nam, G. Y. Han, *Photocatalytic water-splitting in alkaline solution using redox mediator. 1:Parameter study*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004), 13 1343–1347.
- [68] G. R. Bamwenda, H. Arakawa, *The photoinduced evolution of  $O_2$  and  $ceH_2$  from a  $WO_3$  aqueous suspension in the presence of  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$* , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 70 (2001), 1 1–14.
- [69] A. Koca, M. Sahin, *Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/sulfite solution*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002), 4 363–367.
- [70] K. Sayama, H. Arakawa, *Significant effect of carbonate addition on stoichiometric photodecomposition of liquid water into hydrogen and oxygen from platinum-titanium(IV) oxide suspension*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 150–152.
- [71] M. Stodolny, M. Laniecki, *Synthesis and characterization of mesoporous  $Ta_2O_5-TiO_2$  photocatalysts for water splitting*, *Catal. Today*, 142 (2009), 3–4 314–319.
- [72] K. Sayama, H. Arakawa, *Effect of  $Na_2CO_3$  addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysis*, *J. Photochem. Photobiol., A*, 77 (1994), 2-3 243–247.

- [73] K. Sayama, H. Arakawa, *Effect of carbonate addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over a  $ZrO_2$  catalyst*, J. Photochem. Photobiol., A, 94 (1996), 1 67–76.
- [74] H. Arakawa, K. Sayama, *Solar hydrogen production. Significant effect of  $Na_2CO_3$  addition on water splitting using simple oxide semiconductor photocatalysts*, Catal. Surv. Jpn., 4 (2000) 75–80.
- [75] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Significant effect of iodide addition on water splitting into  $H_2$  and  $O_2$  over Pt-loaded  $TiO_2$  photocatalyst: suppression of backward reaction*, Chem. Phys. Lett., 371 (2003), 3-4 360–364.
- [76] M. R. St. John, A. J. Furgala, A. F. Sammells, *Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinized n-titania powder*, J. Phys. Chem., 87 (1983), 5 801–805.
- [77] S. Sakthivel, M. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. Bahnemann, V. Murugesan, *Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on  $TiO_2$  catalyst*, Water Res., 38 (2004), 13 3001–3008.
- [78] F. Li, X. Li, *The enhancement of photodegradation efficiency using Pt– $TiO_2$  catalyst*, Chemosphere, 48 (2002), 10 1103–1111.
- [79] S. Kim, W. Choi, *Dual Photocatalytic Pathways of Trichloroacetate Degradation on  $TiO_2$ : Effects of Nanosized Platinum Deposits on Kinetics and Mechanism*, J. Phys. Chem. B, 106 (2002), 51 13311–13317.
- [80] S. Jin, F. Shiraishi, *Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide*, Chem. Eng. J., 97 (2004), 2-3 203–211.
- [81] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *Catalysis with  $TiO_2$ / Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration*, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004), 15 4943–4950.
- [82] V. Subramanian, E. Wolf, P. V. Kamat, *Semiconductor–Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of  $TiO_2$  Films?*, J. Phys. Chem. B, 105 (2001), 46 11439–11446.
- [83] M. Jakob, H. Levanon, P. V. Kamat, *Charge Distribution between UV–Irradiated  $TiO_2$  and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level*, Nano Lett., 3 (2003), 3 353–358.
- [84] I.-H. Tseng, W.-C. Chang, J. C. Wu, *Photoreduction of  $CO_2$  using sol–gel derived titania and titania-supported copper catalysts*, Appl. Catal., B, 37 (2002), 1 37–48.
- [85] I.-H. Tseng, J. C. Wu, H.-Y. Chou, *Effects of sol–gel procedures on the photocatalysis of  $Cu/TiO_2$  in  $CO_2$  photoreduction*, J. Catal., 221 (2004), 2 432–440.

- [86] V. Poroshkov, V. Gurin, *Surface structures on titanium dioxide electrodes after electrochemical silver deposition*, Surf. Sci., 331-333, Part B (1995), 0 1520–1525.
- [87] S. Liu, Z. Qu, X. Han, C. Sun, *A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide*, Catal. Today, 93-95 (2004), 0 877–884.
- [88] P. V. Kamat, D. Meisel, *Nanoparticles in advanced oxidation processes*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 7 (2002), 5-6 282–287.
- [89] P. V. Kamat, M. Flumiani, A. Dawson, *Metal–metal and metal–semiconductor composite nanoclusters*, Colloids Surf., A, 202 (2002), 2-3 269–279.
- [90] E. Szabó-Bárdos, H. Czili, A. Horváth, *Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver deposition on a  $TiO_2$  surface*, J. Photochem. Photobiol., A, 154 (2003), 2-3 195–201.
- [91] H. Mizoguchi, K. Ueda, M. Orita, S.-C. Moon, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, *Decomposition of water by a  $CaTiO_3$  photocatalyst under UV light irradiation*, Mater. Res. Bull., 37 (2002) 2401–2406.
- [92] M. Hara, J. Nunoshige, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, *Unusual enhancement of  $H_2$  evolution by Ru on TaON photocatalyst under visible light irradiation*, Chem. Commun., (2003) 3000–3001.
- [93] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, *Photocatalytic Decomposition of Water into  $H_2$  and  $O_2$ , over  $NiO-SrTiO_3$ , Powder. 1. Structure of the Catalyst*, J. Phys. Chem., 90 (1986) 292–295.
- [94] M. Anpo, M. Takeuchi, *The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*, J. Catal., 216 (2003), 1-2 505–516.
- [95] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *Green Emission to Probe Photoinduced Charging Events in  $ZnO-Au$  Nanoparticles. Charge Distribution and Fermi-Level Equilibration*, J. Phys. Chem. B, 107 (2003), 30 7479–7485.
- [96] M. Graetzel, R. F. Howe, *Electron paramagnetic resonance studies of doped titanium dioxide colloids*, J. Phys. Chem., 94 (1990), 6 2566–2572.
- [97] E. C. Butler, A. P. Davis, *Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals*, J. Photochem. Photobiol., A, 70 (1993), 3 273–283.
- [98] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M. A. Malati, *Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts*, Appl. Catal., B, 37 (2002), 2 91–105.
- [99] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized  $TiO_2$ : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*, J. Phys. Chem., 98 (1994), 51 13669–13679.

- [100] M. I. Litter, *Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems*, Appl. Catal., B, 23 (1999), 2-3 89–114.
- [101] A. Hameed, M. Gondal, Z. Yamani, *Effect of transition metal doping on photocatalytic activity of  $WO_3$  for water splitting under laser illumination: role of 3d-orbitals*, Catal. Commun., 5 (2004), 11 715–719.
- [102] A.-W. Xu, Y. Gao, H.-Q. Liu, *The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped  $TiO_2$  Nanoparticles*, J. Catal., 207 (2002), 2 151–157.
- [103] H. K. Ryoko Konta, Tatsuya Ishii, A. Kudo, *Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion Doped  $SrTiO_3$  under Visible Light Irradiation*, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 8992–8995.
- [104] J.-C. Xu, Y.-L. Shi, J.-E. Huang, B. Wang, H.-L. Li, *Doping metal ions only onto the catalyst surface*, J. Mol. Catal. A: Chem., 219 (2004), 2 351–355.
- [105] A. Kudo, R. Niishiro, A. Iwase, H. Kato, *Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts*, Chem. Phys., 339 (2007), 1-3 104–110.
- [106] C.-C. Yen, D.-Y. Wang, M.-H. Shih, L.-S. Chang, H. C. Shih, *A combined experimental and theoretical analysis of Fe-implanted  $TiO_2$  modified by metal plasma ion implantation*, Appl. Surf. Sci., 256 (2010), 22 6865–6870.
- [107] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping*, Appl. Phys. Lett., 81 (2002), 3 454.
- [108] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Preparation of S-doped  $TiO_2$  photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light*, Appl. Catal., A, 265 (2004), 1 115–121.
- [109] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, *Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n- $TiO_2$* , Science, 297 (2002), 5590 2243–2245.
- [110] A. Hattori, M. Yamamoto, H. Tada, S. Ito, *A Promoting Effect of  $NH_4F$  Addition on the Photocatalytic Activity of Sol-Gel  $TiO_2$  Films*, Chem. Lett., 27 (1998), 8 707–708.
- [111] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*, Science, 293 (2001), 5528 269–271.
- [112] W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, , K. Domen, *Conduction and Valence Band Positions of  $Ta_2O_5$ ,  $TaON$ , and  $Ta_3N_5$  by UPS and Electrochemical Methods*, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 1798–1803.
- [113] K. Kobayakawa, Y. Murakami, Y. Sato, *Visible-light active N-doped  $TiO_2$  prepared by heating of titanium hydroxide and urea*, J. Photochem. Photobiol., A, 170 (2005), 2 177–179.

- [114] M. Mrowetz, W. Balcerski, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, *Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts under Visible Illumination*, J. Phys. Chem. B, 108 (2004), 45 17269–17273.
- [115] S.-Z. Chen, P.-Y. Zhang, D.-M. Zhuang, W.-P. Zhu, *Investigation of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic films prepared by reactive magnetron sputtering*, Catal. Commun., 5 (2004), 11 677–680.
- [116] G. R. Torres, T. Lindgren, J. Lu, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, *Photoelectrochemical Study of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Water Oxidation*, J. Phys. Chem. B, 108 (2004), 19 5995–6003.
- [117] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendaño, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, *Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering*, J. Phys. Chem. B, 107 (2003), 24 5709–5716.
- [118] D. Yamasita, T. Takata, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Recent progress of visible-light-driven heterogeneous photocatalysts for overall water splitting*, Solid State Ionics, 172 (2004) 591–595.
- [119] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Photoreactions on LaTiO<sub>2</sub>N under Visible Light Irradiation*, J. Phys. Chem. A, 106 (2002) 6750–6753.
- [120] A. K., Jana, *Solar cells based on dyes*, J. Photochem. Photobiol., A, 132 (2000), 1-2 1–17.
- [121] R. Argazzi, N. Y. M. Iha, H. Zabri, F. Odobel, C. A. Bignozzi, *Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors*, Coord. Chem. Rev., 248 (2004), 13-14 1299–1316.
- [122] A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. M. Iha, *Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells*, Coord. Chem. Rev., 248 (2004), 13-14 1343–1361.
- [123] S. G. Yan, J. T. Hupp, *Semiconductor-Based Interfacial Electron-Transfer Reactivity: Decoupling Kinetics from pH-Dependent Band Energetics in a Dye-Sensitized Titanium Dioxide/Aqueous Solution System*, J. Phys. Chem., 100 (1996), 17 6867–6870.
- [124] T. Hannappel, B. Burfeindt, W. Storck, F. Willig, *Measurement of Ultrafast Photo-induced Electron Transfer from Chemically Anchored Ru-Dye Molecules into Empty Electronic States in a Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Film*, J. Phys. Chem. B, 101 (1997), 35 6799–6802.
- [125] J. M. Rehm, G. L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser, M. Grätzel, *Femtosecond Electron-Transfer Dynamics at a Sensitizing Dye-Semiconductor (TiO<sub>2</sub>) Interface*, J. Phys. Chem., 100 (1996), 23 9577–9578.

- [126] B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Storck, F. Willig, *Measurement of Temperature-Independent Femtosecond Interfacial Electron Transfer from an Anchored Molecular Electron Donor to a Semiconductor as Acceptor*, J. Phys. Chem., 100 (1996), 41 16463–16465.
- [127] K. Gurunathan, *Photobiocatalytic production of hydrogen using sensitized  $TiO_2$ - $MV^{2+}$  system coupled Rhodospseudomonas capsulata*, J. Mol. Catal. A: Chem., 156 (2000), 1-2 59–67.
- [128] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Efficient hydrogen evolution from aqueous mixture of  $I^-$  and acetonitrile using a merocyanine dye-sensitized Pt/ $TiO_2$  photocatalyst under visible light irradiation*, Chem. Phys. Lett., 362 (2002), 5-6 441–444.
- [129] B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films*, Nature, 353 (1991), 6346 737–740.
- [130] K. Gurunathan, P. Maruthamuthu, M. Sastri, *Photocatalytic hydrogen production by dye-sensitized Pt/ $SnO_2$  and Pt/ $SnO_2$ / $RuO_2$  in aqueous methyl viologen solution*, Int. J. Hydrogen Energy, 22 (1997), 1 57–62.
- [131] Z.-C. Bi, H. T. Tien, *Photoproduction of hydrogen by dye-sensitized systems*, Int. J. Hydrogen Energy, 9 (1984), 8 717–722.
- [132] M. G. Kang, H.-E. Han, K.-J. Kim, *Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on  $TiO_2$* , J. Photochem. Photobiol., A, 125 (1999), 1-3 119–125.
- [133] G. C. De, A. M. Roy, S. S. Bhattacharya, *Effect of n-Si on the photocatalytic production of hydrogen by Pt-loaded CdS and CdS/ $ZnS$  catalyst*, Int. J. Hydrogen Energy, 21 (1996), 1 19–23.
- [134] V. Keller, F. Garin, *Photocatalytic behavior of a new composite ternary system:  $WO_3/SiC$ - $TiO_2$ . Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase*, Catal. Commun., 4 (2003), 8 377–383.
- [135] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Photocatalyst releasing hydrogen from water.*, Nature, 440 (2006), 7082 295.
- [136] R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *Overall Water Splitting under Visible Light through a Two- Step Photoexcitation between TaON and  $WO_3$  in the Presence of an Iodate-Iodide Shuttle Redox Mediator*, ChemSusChem, 4 (2011) 228–237.
- [137] H. S. Ryu Abe, Tsuyoshi Takata, K. Domen, *Photocatalytic overall water splitting under visible light by TaON and  $WO_3$  with an  $IO_3^-/I_2$  shuttle redox mediator*, Chem. Commun., (2005) 3829–3831.
- [138] K. Tennakone, S. Pushpa, *Water photodecomposition with two reversible and separable photosystems*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1435–1437.

- [139] L. J. Heidt, M. G. Mullin, W. B. Martin, A. M. J. Beatty, *Gross and net quantum yields at 2537 Å For ferrous to ferric in aqueous sulfuric acid and the accompanying reduction of water to gaseous hydrogen*, J. Phys. Chem., 66 (1962), 2 336–341.
- [140] H. Maruska, A. K. Ghosh, *Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes*, Sol. Energy, 20 (1978), 6 443–458.
- [141] A. I. Hideki Kato, Yasuyoshi Sasaki, A. Kudo, *Role of Iron Ion Electron Mediator on Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation Using Z-Scheme Systems*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 80, No 12 (2007) 2457–2464.
- [142] R. K. Y. S. Hideki Kato, Mikihiro Hori, A. Kudo, *Construction of Z-scheme Type Heterogeneous Photocatalysis Systems for Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation*, Chem. Lett., 33 (2004) 1348–1349.
- [143] J. N. K. M. H. H. K. K. D. Go Hitoki, Tsuyoshi Takata, *An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation (lambda lower than 500 nm)*, Chem. Commun., (2002) 1698–1699.
- [144] M. Higashi, R. Abe, A. Ishikawa, T. Takata, B. Ohtani, K. Domen, *Z-scheme Overall Water Splitting on Modified-TaON Photocatalysts under Visible Light ( $\lambda < 500$  nm)*, Chem. Lett., 37 No. 2 (2008) 138–139.
- [145] K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen, *Efficient Nonsacrificial Water Splitting through Two-Step Photoexcitation by Visible Light using a Modified Oxynitride as a Hydrogen Evolution Photocatalyst*, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 5858–5868.
- [146] M. Higashi, R. Abe, K. Teramura, T. Takata, B. Ohtani, K. Domen, *Two step water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under visible light by ATaO<sub>2</sub>N (A = Ca, Sr, Ba) and WO<sub>3</sub> with IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> shuttle redox mediator*, Chem. Phys. Lett., 452 (2008) 120–123.
- [147] Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, A. Kudo, *Solar Water Splitting Using Powdered Photocatalysts Driven by Z-Schematic Interparticle Electron Transfer without an Electron Mediator*, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 17536–17542.
- [148] Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation*, J. Catal., 259 (2008) 133–137.
- [149] K. S. Ryu Abe, H. Sugihara, *Development of New Photocatalytic Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using Two Different Semiconductor Photocatalysts and a Shuttle Redox Mediator IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>*, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 16052–16061.
- [150] K. Fujihara, T. Ohno, M. Matsumura, *Splitting of water by electrochemical combination of two photocatalytic reactions on TiO<sub>2</sub> particles*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1998) 3705–3709.
- [151] C.-C. Lo, C.-W. Huang, C.-H. Liao, J. C. Wu, *Novel twin reactor for separate evolution of hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting*, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 1523–1529.

- [152] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*, Chem. Rev., 101 (2001), 7 1981–2018.
- [153] A. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology*, Mat. Res. Innovat., 4 (2000) 3–26.
- [154] P. Ren, H. Fan, X. Wang, K. Liu, *A novel approach to prepare tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanopowders*, Mater. Lett., 65 (2011) 212–214.
- [155] S. H. Lee, I. Y. Kim, T. W. Kim, S.-J. Hwang, *Influence of Crystal Structure on the Chemical Bonding Nature and Photocatalytic Activity of Hexagonal and Cubic Perovskite Compounds*, Bull. Korean Chem. Soc., 29. No. 4 (2008) 817–821.
- [156] S. M. D. D. N. B. K.M. Parida, K.H. Reddy, *Fabrication of nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub>: An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition*, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 12161–12168.
- [157] H. D. Megaw, *Crystal structure of double oxides of the perovskite type*, Phys. Soc., 58 (1946), 2 133.
- [158] N. Kadyrova, Y. Zaynulin, A. Tyutyunnik, N. Melnikova, I. Ustinova, A. Korolev, *Nonstoichiometric High Pressure Phase of Tm<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>V<sub>4</sub>O<sub>12</sub>*, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 75 (2011) 1163–1165.
- [159] S. Nuansaeng, M. Yashima, M. Matsuka, T. Ishihara, *Mixed Conductivity, Nonstoichiometric Oxygen, and Oxygen Permeation Properties in Co-Doped Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7-d</sub>*, Chem. Eur. J., 17 (2011), 40 11324–11331.
- [160] B. D. Begg, E. R. Vance, J. Nowotny, *Effect of Particle Size on the Room-Temperature Crystal Structure of Barium Titanate*, J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994), 12 3186–3192.
- [161] B. Nagaraj, T. Sawhney, S. Perusse, S. Aggarwal, R. Ramesh, V. S. Kaushik, S. Zafar, R. E. Jones, J.-H. Lee, V. Balu, J. Lee, *(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films with conducting perovskite electrodes for dynamic random access memory applications*, Appl. Phys. Lett., 74 (1999), 21 3194–3196.
- [162] H. U., Anderson, *Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other applications*, Solid State Ionics, 52 (1992), 1–3 33–41.
- [163] H. Iwahara, *Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications*, Solid State Ionics, 52 (1992), 1–3 99–104.
- [164] Y. Sadaoka, E. Traversa, M. Sakamoto, *Preparation and characterization of perovskite-type Ln<sub>x</sub>Ln<sub>n-1-x</sub>CoO<sub>3</sub> for electroceramic applications*, J. Mater. Chem., 6 (1996) 1355–1360.
- [165] N. Bonanos, K. Knight, B. Ellis, *Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications*, Solid State Ionics, 79 (1995), 0 161–170.

- [166] A. Sleight, J. Gillson, P. Bierstedt, *High-temperature superconductivity in the BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> systems*, Solid State Commun., 17 (1975), 1 27–28.
- [167] S. Massidda, J. Yu, A. Freeman, D. Koelling, *Electronic structure and properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, a low dimensional, low density of states superconductor*, Phys. Lett. A, 122 (1987), 3–4 198–202.
- [168] T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, K. Takehira, *CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/perovskite catalysts prepared by solid phase crystallization method*, Appl. Catal., A, 183 (1999), 2 273–285.
- [169] V. Blasin-Aubé, J. Belkouch, L. Monceaux, *General study of catalytic oxidation of various VOCs over La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> perovskite catalyst-influence of mixture*, Appl. Catal., B, 43 (2003), 2 175–186.
- [170] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, *Methane combustion on Mg-doped LaCrO<sub>3</sub> perovskite catalysts*, Appl. Catal., B, 8 (1996), 2 229–244.
- [171] R. Doshi, C. B. Alcock, J. J. Carberry, *Effect of surface area on CO oxidation by the perovskite catalysts La*, Catal. Lett., 18 (1993) 337–343.
- [172] H. Tanaka, N. Mizuno, M. Misono, *Catalytic activity and structural stability of La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite catalysts for automotive emissions control*, Appl. Catal., A, 244 (2003), 2 371–382.
- [173] H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Taniguchi, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, *LaFePdO<sub>3</sub> perovskite automotive catalyst having a self-regenerative function*, J. Alloys Compd., 408-412 (2006), 0 1071–1077.
- [174] J.-F. Chen, Z.-G. Shen, F.-T. Liu, X.-L. Liu, J. Yun, *Preparation and properties of barium titanate nanopowder by conventional and high-gravity reactive precipitation methods*, Scr. Mater., 49 (2003), 6 509–514.
- [175] H. Hayashi, T. Noguchi, N. M. Islam, Y. Hakuta, Y. Imai, N. Ueno, *Hydrothermal synthesis of organic hybrid BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles using a supercritical continuous flow reaction system*, J. Cryst. Growth, 312 (2010) 3613–3618.
- [176] F. C. Woudenberg, W. F. Sager, J. E. ten Elshof, H. Verweij, *Nanostructured barium titanate thin films from nanoparticles obtained by an emulsion precipitation method*, Thin Solid Films, 471 (2005), 1–2 134–139.
- [177] Y. C. H. Y. J.-M. L. T. Wei, H.P. Liu, *Preparation, magnetic characterization, and optical band gap of EuTiO<sub>3</sub> nanoparticles*, Appl. Surf. Sci., 257 (2011) 4505–4509.
- [178] K. Suzukia, K. Kijima, *Preparation and dielectric properties of polycrystalline films with dense nano-structured BaTiO<sub>3</sub> by chemical vapor deposition using inductively coupled plasma*, Vacuum, 80 (2006) 519–529.
- [179] K. Suzuki, K. Kijima, *Phase transformation of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by RF-plasma CVD*, J. Alloys Compd., 419 (2006) 234–242.

- [180] G. Yang, H. Lu, F. Chen, T. Zhao, Z. Chen, *Laser molecular beam epitaxy and characterization of perovskite oxide thin films*, J. Cryst. Growth, 227–228 (2001) 929–935.
- [181] J. Reiner, A. Posadas, M. Wang, T. Ma, C. Ahn, *Growth and structural properties of crystalline LaAlO<sub>3</sub> on Si (0 0 1)*, Microelectron. Eng., 85 (2008) 36–38.
- [182] H. G. Kim, D. W. Hwang, J. Kim, Y. G. Kim, J. S. Lee, *Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting*, Chem. Commun., (1999) 1077–1078.
- [183] W. J. Dawson, *Hydrothermal synthesis of advanced [electronic] ceramic powders*, Am. Ceram. Soc. Bull., 67 (1988) 1673–1678.
- [184] J. Cheng, D. Agrawal, S. Komarneni, M. Mathis, R. Roy, *Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titanates*, Mat. Res. Innovat., 1 (1997) 44–52.
- [185] A. N. K. Chandramani Singh, *Barium titanate nanoparticles produced by planetary ball milling and piezoelectric properties of corresponding ceramics*, Mater. Lett., 65 (2011) 970–973.
- [186] N. Wang, D. Kong, H. He, *Solvothermal synthesis of strontium titanate nanocrystallines from metatitanic acid and photocatalytic activities*, Powder Technol., 207 (2011) 470–473.
- [187] H. Xua, S. Weib, H. Wanga, M. Zhua, R. Yua, H. Yan, *Preparation of shape controlled SrTiO<sub>3</sub> crystallites by sol-gel-hydrothermal method*, J. Cryst. Growth, 292 (2006) 159–164.
- [188] S. Fuentes, R. A. Zarate, E. Chavez, P. Munoz, D. Diaz-Droguett, P. Leyton, *Preparation of SrTiO<sub>3</sub> nanomaterial by a sol-gel-hydrothermal method*, J. Mater. Sci., 45 (2010) 1448–1452.
- [189] Y. Mao, S. Mao, Z.-G. Ye, Z. Xie, L. Zheng, *Solvothermal synthesis and Curie temperature of monodispersed barium titanate nanoparticles*, Mater. Chem. Phys., 124 (2010) 1232–1238.
- [190] G. Pfaff, *Synthesis of Calcium Titanate Powders by the Sol-Gel Process*, Chem. Mater., 6 (1994) 58–62.
- [191] S. Yin, D. Chen, W. Tang, Y. Yuan, *Synthesis of CaTiO<sub>3</sub>:PrAl phosphors by sol-gel method and their luminescence properties*, J. Mater. Sci., 42 (2007) 2886–2890.
- [192] L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang, C. Liu, *Wet routes of high purity BaTiO<sub>3</sub> nanopowders*, J. Alloys Compd., 440 (2007) 78–83.
- [193] V. Vinothini, P. Singh, M. Balasubramanian, *Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method*, Ceram. Int., 32 (2006), 2 99–103.

- [194] P. Yu, X. Wang, B. Cui, *Preparation and characterization of BaTiO<sub>3</sub> powders and ceramics by the sol-gel process using organic monoacid as surfactant*, *Scr. Mater.*, 57 (2007) 623–626.
- [195] K. Kato, C. Zheng, J. M. Finder, S. K. Dey, Y. Torii, *Sol-Gel Route to Ferroelectric Layer-Structured Perovskite SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998), 7 1869–1875.
- [196] B. A. Hernandez, K.-S. Chang, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> Nanotubes*, *Chem. Mater.*, 14 (2002), 2 480–482.
- [197] L. Meda, G. Tozzola, A. Tacca, G. Marra, S. Caramori, V. Cristino, C. A. Bignozzi, *Photo-electrochemical properties of nanostructured WO<sub>3</sub> prepared with different organic dispersing agents*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010), 5 788 – 796.
- [198] P. DeWolff, J. Visser, *Absolute Intensities – Outline of Recommended Practice. Technique for obtaining absolute intensities with internal standard*, *Reprinted Pow. Diff.*, 3 (1964) 202–204.
- [199] S. Z. Liu, T. X. Wang, L. Y. Yang, *Low temperature preparation of nanocrystalline SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> from alkaline earth nitrates and TiO<sub>2</sub> nanocrystals*, *Powder Technology*, 212 (2011), 2 378 – 381.
- [200] S. Miyake, R. Ueda, *On Polymorphic Change of BaTiO<sub>3</sub>*, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1 (1932) 32.
- [201] H. H.-I. C. Y.-H. Yen, Fu-Su, *Cubic to tetragonal phase transformation of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> crystallites at room temperature*, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers*, 34 (1995), 11 6149–6155, cited By (since 1996) 50.
- [202] B. Matthias, A. von Hippel, *Domain Structure and Dielectric Response of Barium Titanate Single Crystals*, *Phys. Rev.*, 73 (1948) 1378–1384.
- [203] M. H. Frey, D. A. Payne, *Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate*, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 3158–3168.
- [204] K. S. W. Sing, *Reporting physisorption data for gas/ solid systems*, *Pure & Appl. Chem.*, 54, No. 11 (1982) 2201 – 2218.
- [205] R. Dutartre, L. C. de Ménorval, F. D. Renzo, D. McQueen, F. Fajula, P. Schulz, *Mesopore formation during steam dealumination of zeolites: influence of initial aluminum content and crystal size*, *Microporous Materials*, 6 (1996), 5–6 311 – 320,   
 Dedicated to Dr. Hellmut G. Karge on the occasion of his 65th birthday.
- [206] M. R. Mohammadi, D. J. Fray, *Sol-gel derived nanocrystalline and mesoporous barium strontium titanate prepared at room temperature*, *Particuology*, 9 (2011), 3 235 – 242.

- [207] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, *physica status solidi (b)*, 15 (1966), 2 627–637.
- [208] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, J. Hao, *Structure and electrical properties of BaTiO<sub>3</sub> prepared by sol–gel process*, *Journal of Alloys and Compounds*, 482 (2009), 1–2 137 – 140.
- [209] W.-K. Kuo, B. Lo, Y.-C. Ling, *Steric stabilization of sol-gel prepared BaTiO<sub>3</sub> precursors with nonylphenoxypolyethoxyethanol*, *Materials Chemistry and Physics*, 60 (1999), 2 132 – 136.
- [210] J. Ovenstone, *Preparation of novel titania photocatalysts with high activity*, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 1325–1329.
- [211] A. G. Agrios, P. Pichat, *Recombination rate of photogenerated charges versus surface area: Opposing effects of TiO<sub>2</sub> sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole, and pyridine in water*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180 (2006), 1–2 130 – 135.

# Spis ilustracji

1.1	Światowe zużycie energii pierwotnej . . . . .	17
2.1	Samochód GM/Opel Hydrogen4 . . . . .	22
2.2	Gęstość energetyczna wybranych paliw . . . . .	23
2.3	Światowa produkcja i wykorzystanie wodoru . . . . .	27
2.4	Paraboliczne lustro skupiające promienie słoneczne . . . . .	30
3.1	Porównanie rodzajów reakcji fotokatalitycznych . . . . .	37
3.2	Irradiancja powierzchni Ziemi . . . . .	39
3.3	Schemat fotokatalitycznego rozkładu wody . . . . .	40
4.1	Zasada działania domieszkowanych fotokatalizatorów półprzewodnikowych	49
4.2	Mechanizm działania barwników w fotokatalizie . . . . .	54
4.3	Transfer elektronów w mieszanym półprzewodniku . . . . .	56
4.4	Schemat działania $MO_x - ZnO$ ( $M = W, V, Fe$ ) . . . . .	58
4.5	Mechanizm działania układu wzorowanego na schemacie Z . . . . .	60
4.6	Porównanie klasycznego oraz dwuetapowego systemu fotokatalitycznego .	62
4.7	Reakcje wsteczne w dwuetapowym systemie fotokatalitycznym . . . . .	63
4.8	Mechanizm wygaszania reakcji zwrotnych przebiegających na cząstkach platyny przez kompleksy żelaza . . . . .	65
4.9	Spektrum absorpcji promieniowania dla $ATaO_2N$ ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) . . .	68
4.10	Mechanizm działania fotokatalitycznego systemu wykorzystującego schemat Z, bez udziału pośrednika elektronów . . . . .	69
4.11	Dwukomorowy reaktor fotokatalityczny . . . . .	71
4.12	Reaktor fotokatalityczny umożliwiający separację produktów . . . . .	72
5.1	Idealna struktura typu perowskitu, przedstawiona na przykładzie $SrTiO_3$ .	74
6.1	Schemat syntezy zol-żel perowskitów. . . . .	87
6.2	Synteza perowskitów metodą zol-żel z udziałem surfaktantów. . . . .	89

8.1	Derywatogram prekursora $\text{CaTiO}_3$ . . . . .	97
8.2	Derywatogram octanu wapnia . . . . .	97
8.3	Derywatogram prekursora $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	99
8.4	Derywatogram octanu strontu . . . . .	99
8.5	Derywatogram prekursora $\text{BaTiO}_3$ . . . . .	100
8.6	Derywatogram octanu baru . . . . .	101
8.7	Dyfraktogram $\text{TiO}_2$ (rutyl) . . . . .	102
8.8	Dyfraktogramy próbek $\text{CaTiO}_3$ przygotowanych metodą zol-żel . . . . .	103
8.9	Dyfraktogramy $\text{SrTiO}_3$ przygotowanego metodą zol-żel . . . . .	105
8.10	Dyfraktogramy próbek $\text{BaTiO}_3$ przygotowanych metodą zol-żel . . . . .	105
8.11	Analiza sorptometryczna tytanianu wapnia . . . . .	109
8.12	Wykresy izoterm adsorpcji/desorpcji azotu dla tytanianu strontu . . . . .	110
8.13	Analiza sorptometryczna tytanianu baru . . . . .	111
8.14	Zdjęcie SEM $\text{CaTiO}_3$ kalcynowanego w temperaturze 1173 K . . . . .	114
8.15	Zdjęcie SEM $\text{CaTiO}_3$ kalcynowanego w temperaturze 1273 K . . . . .	115
8.16	Zdjęcie SEM $\text{CaTiO}_3$ kalcynowanego w temperaturze 1373 K . . . . .	115
8.17	Zdjęcie SEM $\text{SrTiO}_3$ kalcynowanego w temperaturze 1173 K . . . . .	116
8.18	Zdjęcie SEM $\text{SrTiO}_3$ kalcynowanego w temperaturze 1273 K . . . . .	117
8.19	Zdjęcie SEM $\text{SrTiO}_3$ kalcynowanego w temperaturze 1373 K . . . . .	117
8.20	Zdjęcie SEM $\text{BaTiO}_3$ kalcynowanego w temperaturze 1173 K . . . . .	118
8.21	Zdjęcie SEM $\text{BaTiO}_3$ kalcynowanego w temperaturze 1273 K . . . . .	119
8.22	Zdjęcie SEM $\text{BaTiO}_3$ kalcynowanego w temperaturze 1373 K . . . . .	119
8.23	Analiza DR UV-VIS tytanianu baru . . . . .	120
8.24	Wyznaczanie wielkości przerwy energetycznej . . . . .	121
8.25	Wydażność fotokatalityczna perowskitów modyfikowanych platyną . . . . .	123
8.26	Derywatogramy prekursorów $\text{CaTiO}_3$ przygotowanych zmodyfikowaną metodą zol-żel . . . . .	127
8.27	Derywatogramy prekursorów $\text{SrTiO}_3$ przygotowanych w obecności surfaktantów . . . . .	129
8.28	Analiza TG/DTG prekursorów $\text{BaTiO}_3$ syntezowanych zmodyfikowaną metodą zol-żel . . . . .	131
8.29	Dyfraktogramy $\text{CaTiO}_3$ przygotowanych z udziałem Pluronic P-123 . . . . .	133
8.30	Dyfraktogramy $\text{CaTiO}_3$ syntezowanych w obecności kwasu stearynowego . . . . .	133

8.31	Dyfraktogramy $\text{CaTiO}_3$ syntezowanych z udziałem Triton X-100 . . . . .	134
8.32	Dyfraktogramy $\text{SrTiO}_3$ syntezowanych z Pluronic P-123 . . . . .	135
8.33	Dyfraktogramy $\text{SrTiO}_3$ przygotowanych zmodyfikowaną metodą zol-żel .	136
8.34	Dyfraktogramy $\text{SrTiO}_3$ przygotowanych zmodyfikowaną metodą zol-żel .	136
8.35	Analiza XRD $\text{BaTiO}_3$ - Pluronic P-123 . . . . .	138
8.36	Analiza XRD $\text{BaTiO}_3$ - kwas stearynowy . . . . .	138
8.37	Analiza XRD $\text{BaTiO}_3$ - Triton X-100 . . . . .	139
8.38	Analiza sorptometryczna $\text{CaTiO}_3$ - Pluronic P-123 . . . . .	142
8.39	Analiza sorptometryczna $\text{CaTiO}_3$ syntezowanego w obecności kwasu stearynowego i Triton X-100 . . . . .	143
8.40	Analiza sorptometryczna $\text{SrTiO}_3$ przygotowanego w obecności Pluronic P-123 . . . . .	144
8.41	Analiza sorptometryczna $\text{SrTiO}_3$ syntezowanego w obecności kwasu stearynowego i Triton X-100 . . . . .	146
8.42	Analiza sorptometryczna $\text{BaTiO}_3$ syntezowanego w obecności surfaktantów	147
8.43	Zdjęcie SEM $\text{CaTiO}_3$ syntezowanego w obecności kwasu stearynowego i kalcynowanego w temperaturze 1173 K . . . . .	148
8.44	Zdjęcie SEM $\text{SrTiO}_3$ syntezowanego w obecności kwasu stearynowego i kalcynowanego w temperaturze 1173 K . . . . .	149
8.45	Zdjęcie SEM $\text{BaTiO}_3$ syntezowanego w obecności kwasu stearynowego i kalcynowanego w temperaturze 1173 K . . . . .	149
8.46	Analiza UV-VIS dla $\text{BaTiO}_3$ przygotowanego z udziałem Pluronic P-123	152
8.47	Analiza XRD tlenku wolframu . . . . .	158
8.48	Analiza sorptometryczna $\text{WO}_3$ . . . . .	159
8.49	Analiza DR UV-VIS tlenku wolframu . . . . .	160
8.50	Zdjęcia SEM tlenku wolframu . . . . .	161
8.51	Analiza rentgenostrukturalna wanadanu bizmutu . . . . .	162
8.52	Wykres absorbancji $\text{BiVO}_4$ . . . . .	162

## Spis tabel

4.1	Porównanie wydajności fotokatalitycznej Pt/TiO <sub>2</sub> przy dodatku różnych soli kwasu węglowego . . . . .	45
5.1	Obszary praktycznego wykorzystania ferroelektrycznych perowskitów . . . . .	76
8.1	Zestawienie powierzchni właściwej CaTiO <sub>3</sub> . . . . .	108
8.2	Zestawienie powierzchni właściwej SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	110
8.3	Zestawienie powierzchni właściwej BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	111
8.4	Zestawienie powierzchni właściwej perowskitów . . . . .	112
8.5	Wielkość przerwy energetycznej w otrzymanych materiałach . . . . .	121
8.6	Zestawienie powierzchni właściwej BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	124
8.7	Analiza TG prekursorów CaTiO <sub>3</sub> przygotowanych w obecności surfaktantów	127
8.8	Analiza TG prekursorów SrTiO <sub>3</sub> przygotowanych w obecności surfaktantów	129
8.9	Analiza TG prekursorów BaTiO <sub>3</sub> przygotowanych w obecności surfaktantów	130
8.10	Zestawienie powierzchni właściwej CaTiO <sub>3</sub> . . . . .	141
8.11	Zestawienie powierzchni właściwej SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	145
8.12	Zestawienie powierzchni właściwej BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	146
8.13	Szerokość przerwy wzbronionej dla perowskitów syntezowanych z udziałem surfaktantów . . . . .	151
8.14	Ilość wodoru produkowanego przez perowskity przygotowane metodą zol-żel z udziałem surfaktantów i zmodyfikowane za pomocą 0,5 % wg. Pt. Wartości podano w przeliczeniu na 1 g fotokatalizatora . . . . .	153
8.15	Właściwości fizykochemiczne i fotokatalityczne stosowanych perowskitów	156

## Streszczenie w języku angielskim

The world has reached a point where switching to alternative energy sources became inevitability instead of possibility. We need not only new ways for obtaining energy but also new energy carriers. One of the best candidates for both of these roles is the simplest one – hydrogen. Hydrogen is energy efficient (it has the best mass to energy ratio of all currently used fuels), easy to use and most importantly it is environmentally friendly - the only product of "burning" of hydrogen is water. There are many industrial methods of hydrogen production like steam reforming of natural gas, water gas shift reaction, electrolysis of water, etc. Most of these methods are dependant on fossil fuels, which are used as source of hydrogen or simply as an energy source (often both). Consequently, hydrogen production using these methods is indirectly contributing to CO<sub>2</sub> emission to atmosphere and thus to intensification of the anthropogenic greenhouse effect. As a consequence there is a great need for an efficient alternative method of hydrogen production. Photocatalytic splitting of water appears to be a very promising solution. It is a technique where a semiconducting catalyst decomposes water molecules using energy of radiation from ultraviolet and visible region of spectrum. There are numerous reports on photocatalytic systems able to split water under UV irradiation, mainly transition metal oxides or sulfides. This work concentrates on synthesis and characterization of perovskite based photocatalysts modified with platinum, which can be used to produce H<sub>2</sub>. Perovskites are a family of inorganic compounds described with chemical formula ABO<sub>3</sub>, where *A* is a metal cation from first or second group of the periodic table. *B* is a transition metal cation with high coordination number.

In this work three perovskites are described: CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>. There were several techniques used to obtain highly crystalline forms of perovskites:

- sol-gel synthesis in acetic acid-water medium;
- sol-gel synthesis modified with surfactant agents

Additionally the sol-gel synthesis was modified by introducing different surfactants, such as pluronic P-125, stearic acid or Triton-X. The precursors used in synthesis were

barium, strontium and calcium acetates and titanium (IV) isopropoxide with the exception of melted stearic method, where a calcium stearate was used. The surface of each photocatalyst was modified with Pt, by using the incipient wetness impregnation method followed by calcination in hydrogen atmosphere. The amount of platinum was 0.5 % wt.

A perovskite based photocatalyst has the ability to reduce water to hydrogen. This is only a half of a redox reaction. In order to balance the process, a second photocatalyst can be introduced into the system, which will oxidize water to oxygen. Such a combined system should, in theory, have a higher efficiency than the two separate systems. This idea was inspired by a process found in green plants during photosynthesis. It was named Z-scheme due to the specific shape of the reaction scheme. In this work  $\text{WO}_3$  and  $\text{BiVO}_4$  were used as oxygen-generating photocatalysts. They were prepared using methods widely available in literature.

For characterization purposes several analytical techniques were used. In order to estimate minimal calcination temperature of prepared perovskite precursors the thermogravimetric analysis was performed. Calcined samples were characterized using X-ray diffraction and sorptometry. The UV-Vis absorption spectra were measured and served as a basis to calculate bandgap of the semiconducting materials.

The photocatalytic tests were conducted in a pyrex glass reactor under inert gas flow. The reactor was irradiated with Ultra-Vitalux lamps and it was coupled with a Varian CP-3800 gas chromatograph. Both the hydrogen and oxygen producing photocatalysts were examined separately. Then the most active ones were combined in a dual photocatalytic system connected using a reversible redox mediator couple, for example  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  or  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

## Streszczenie w języku polskim

Nasza cywilizacja istnieje dzięki użytkowaniu ogromnych ilości energii. Większość wykorzystywanej energii wytwarzana jest poprzez spalanie paliw kopalnych, co przyczynia się do wielu niekorzystnych dla środowiska efektów ubocznych. W dzisiejszych czasach ludzkość zdała sobie sprawę, że wykorzystanie alternatywnych źródeł energii jest nie tyle możliwe co nieuniknione. Potrzebne są nie tylko nowe źródła energii ale również nowe jej nośniki. Zostało udowodnione że najlepszym kandydatem do tego zadania jest najprostszy z pierwiastków – wodór.

W przemyśle stosowanych jest wiele metod otrzymywania wodoru, takich jak reforming gazu ziemnego z parą wodną, elektroliza wody itp. Żadna z obecnie wykorzystywanych metod nie nadaje się jednak do wytwarzania wodoru jako paliwa. Wynika to z prostego faktu, iż wytworzenie wodoru jest energetycznie (a przez to i ekonomicznie) nieopłacalne w porównaniu z energią jaką możemy później z niego uzyskać.

Istnieje więc wielkie zapotrzebowanie na wydajne i przyjazne dla środowiska metody otrzymywania wodoru. Dobrym rozwiązaniem zdaje się być fotokatalityczny rozkład wody. Źródła literaturowe podają wiele przykładów fotokatalizatorów aktywnych w reakcji rozkładu wody, głównie tlenków i siarczków metali przejściowych. Moja praca skupia się na syntezie i charakteryzacji fotokatalizatorów o strukturze typu perowskitu modyfikowanych platyną. Perowskity to grupa substancji o wzorze ogólnym  $ABX_3$ , gdzie A to kation metalu drugiej grupy układu okresowego, B to kation o liczbie koordynacyjnej sześć, a X to tlen lub siarka. W niniejszej pracy skupiono się na trzech perowskitach, mianowicie  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  i  $BaTiO_3$ . Perowskity zostały przygotowane przy użyciu metody zol-żel oraz jej modyfikacji polegającej na stosowaniu środków powierzchniowo czynnych podczas syntezy. Prekursorami perowskitów były octany odpowiednich metali oraz izopropanolan tytanu (IV). Modyfikacja powierzchni fotokatalizatora została przeprowadzona przy użyciu metody zwilżania. Drugim aspektem pracy było opracowanie układu dwóch fotokatalizatorów, zgodnie ze schematem Z. Schemat Z to w skrócie połączenie dwóch układów katalitycznych, przy czym w jednym zachodzi reakcja redukcji wody do wodoru, a w drugim utlenianie wody do tlenu. Jako fotokatalizatory generujące tlen wybrałem  $WO_3$  oraz  $BiVO_4$ . Testy katalityczne zostały przeprowadzone w roztworze

metanolu w wodzie w stosunku 1:50. Reaktor, naświetlany lampą Ultra-Vitalux, sprzężony był z chromatografem gazowym Varian CP-3800 w celu pomiaru ilości wydzielanego wodoru. W celu oszacowania minimalnej temperatury kalcynacji została użyta technika TG/DTG. Kalcynowane próbki charakteryzowane były za pomocą dyfraktometrii proszkowej oraz badań sorptometyrycznych.

Przygotowane materiały, oparte o strukturę perowskitu, cechowały się dobrą wydajnością w reakcji rozkładu wody w obecności metanolu. Z fotokatalizatorów przygotowanych w celu produkcji tlenu jedynie  $\text{WO}_3$  wykazywał aktywność fotokatalityczną. Otrzymane materiały badano również pod kątem pracy w układzie dwóch fotokatalizatorów, połączonych roztworem jonów żelaza lub jonów jodanowych. Przetestowano różne kombinacje fotokatalizatorów oraz różne kombinacje stężenia substancji przekazującej elektrony i pH roztworu.

# Wykaz dorobku naukowego

## Publikacje

- M. Ludwiczak, M. Włodarczak, M. Łaniecki, *Construction of Z-scheme using  $X\text{TiO}_3\text{:Pt}$  ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) in combination with  $\text{WO}_3$  and  $\text{BiV}_5\text{O}_{14}$  for hydrogen production from water*, 18th World Hydrogen Energy Conference, Essen 16-21 maja 2010
- M. Włodarczak, M. Ludwiczak, M. Łaniecki, *Modified titanate perovskites in photocatalytic water splitting*, 18th World Hydrogen Energy Conference, Essen 16-21 maja 2010
- M. Ludwiczak, M. Włodarczak, M. Łaniecki, *Perovskite catalysts in Z-scheme mechanism for photocatalytic hydrogen generation from water*, Proceed. 17th Zeolite Forum, Będlewo

## Komunikaty

- M. Ludwiczak, M. Włodarczak, M. Łaniecki, *Titanium based perovskite catalysts for photocatalytic splitting of water*, II Polskie Forum Ogniwa Paliwowe i Technologie Wodorowe, Kocierz 7-10 września 2009
- M. Włodarczak, M. Ludwiczak, M. Łaniecki, *Synthesis of perovskites in alkaline conditions*, II Polskie Forum Ogniwa Paliwowe i Technologie Wodorowe, Kocierz 7-10 września 2009
- M. Włodarczak, M. Ludwiczak, M. Łaniecki, *Fotokatalityczne właściwości modyfikowanych perowskitów tytanowych*, XLII Ogólnopolskie kolokwium katalityczne, Kraków 15-17 marca 2010
- M. Włodarczak, M. Ludwiczak, M. Łaniecki, *Modified titanate perovskites in photocatalytic water splitting*, 18th World Hydrogen Energy Conference, Essen 16-21 maja 2010
- M. Ludwiczak, M. Włodarczak, M. Łaniecki, *Construction of Z-scheme using  $X\text{TiO}_3\text{:Pt}$  ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) in combination with  $\text{WO}_3$  and  $\text{BiV}_5\text{O}_{14}$  for hydrogen production from water*, 18th World Hydrogen Energy Conference, Essen 16-21 maja 2010

- M. Ludwiczak, M. Włodarczak, M. Łaniecki, *Perovskite catalysts in Z-scheme mechanism for photocatalytic hydrogen generation from water*, Proceed. 17th Zeolite Forum, Będlewo