

Fotokataliza i materiały kompozytowe $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ w oczyszczaniu środowiska

Oliwia Paroń

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

e-mail: oliwia.paron@ue.wroc.pl

ORCID: [0009-0000-5754-8315](https://orcid.org/0009-0000-5754-8315)

© 2024 Oliwia Paroń

Praca opublikowana na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa – Na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowe (CC BY-SA 4.0). Skrócona treść licencji dostępna jest online na <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.pl>

Cytuj jako: Paroń, O. (2024). Fotokataliza i materiały kompozytowe $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ w oczyszczaniu środowiska. *Nauki Inżynierskie i Technologie*, (40), 139-153.

DOI: [10.15611/nit.2024.40.12](https://doi.org/10.15611/nit.2024.40.12)

JEL: L65, Q53, Q56

Streszczenie

Cel: Celem artykułu jest omówienie znaczenia fotokatalizy oraz roli materiałów kompozytowych $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ jako innowacyjnej metody oczyszczania środowiska, ze szczególnym uwzględnieniem eliminacji zanieczyszczeń wód i powietrza. Przedstawiono również konieczność poszukiwania skuteczniejszych rozwiązań w związku z ograniczeniami konwencjonalnych metod oczyszczania.

Metodyka: Analiza opiera się na przeglądzie literatury dotyczącej fotokatalizy oraz właściwości tlenku tytanu (IV) i jego kompozytów z krzemionką. Szczególną uwagę poświęcono mechanizmom działania TiO_2 , jego ograniczeniom oraz sposobom ich przezwyciężania przez modyfikacje strukturalne i chemiczne.

Wyniki: Wykazano, że TiO_2 , mimo swojej wysokiej skuteczności jako fotokatalizator, wykazuje pewne ograniczenia, takie jak niska aktywność w zakresie światła widzialnego oraz podatność na rekombinację nośników ładunku. Połączenie TiO_2 z SiO_2 prowadzi do poprawy właściwości katalitycznych, zwiększając efektywność procesu oczyszczania środowiska.

Implikacje i rekomendacje: Zastosowanie kompozytów $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ stanowi obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych metod oczyszczania wód i powietrza. W przyszłości wskazane jest dalsze badanie tych materiałów, zwłaszcza pod kątem ich efektywności w warunkach rzeczywistych oraz możliwości zastosowania w praktycznych technologiach środowiskowych.

Oryginalność/wartość: Artykuł podkreśla znaczenie innowacyjnych rozwiązań w dziedzinie fotokatalizy, ze szczególnym naciskiem na wykorzystanie materiałów kompozytowych $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Prezentowane podejście wskazuje na potencjał tych materiałów w walce z zanieczyszczeniem środowiska oraz ich przewagę nad konwencjonalnymi metodami oczyszczania.

Słowa kluczowe: fotokataliza, zanieczyszczenie środowiska, TiO_2 – tlenek tytanu (IV), materiały kompozytowe

1. Wstęp

Woda i powietrze, czyli kluczowe zasoby niezbędne do utrzymania życia na Ziemi, są coraz bardziej zanieczyszczone przez działalność człowieka, co wymaga opracowania skutecznych rozwiązań technologicznych usprawniających procesy oczyszczania środowiska, aby przeciwdziałać jego degradacji. W artykule skupiono się na omówieniu potencjału fotokatalizy jako nowoczesnej metody oczyszczania środowiska. Proces ten, oparty na wykorzystaniu materiałów fotokatalitycznych, takich jak TiO_2 , stanowi obiecującą odpowiedź na rosnące wyzwania związane z zanieczyszczeniami (Yang i in., 2024).

Tlenek tytanu (IV) jest jednym z uznanych materiałów fotokatalitycznych ze względu na swoje unikalne właściwości, jak zdolność do generowania aktywnych nośników ładunku pod wpływem promieniowania świetlnego. Mechanizm działania fotokatalizy oparty na tych właściwościach wykazuje liczne zalety, szczególnie w technologiach ochrony środowiska. Jednakże pewne ograniczenia TiO_2 , w tym jego stosunkowo niska zdolność do absorpcji światła widzialnego (wąskie pasmo) oraz szybka rekombinacja fotoindukowanych nośników ładunku, znacznie zmniejszają efektywność procesów fotokatalitycznych. Z tego powodu trwają intensywne prace nad modyfikacjami TiO_2 , mającymi na celu poprawę jego wydajności i rozszerzenie zakresu zastosowań w efektywnym oczyszczaniu środowiska (Barkouch i in., 2023; Jia i in., 2023).

W artykule szczególną uwagę poświęcono modyfikacjom TiO_2 przez tworzenie materiałów kompozytowych, co stanowi jedną z najbardziej obiecujących metod zwiększania jego efektywności fotokatalitycznej. Łączenie TiO_2 z innymi półprzewodnikami przez tworzenie układów heterostrukтурalnych to podejście, które pozwala na uzyskanie materiałów o unikalnych właściwościach. Tego typu hybrydowe układy umożliwiają rozszerzenie zakresu absorpcji promieniowania świetlnego oraz wydłużenie żywotności nośników ładunku, co bezpośrednio przekłada się na ich większą aktywność w procesach fotokatalitycznych. Spośród różnych metod modyfikacji TiO_2 tworzenie materiałów kompozytowych wyróżnia się jako szczególnie interesująca i perspektywiczna technika, która daje możliwość opracowywania materiałów o nowych, zoptymalizowanych właściwościach (Jansson i in., 2021).

Celem artykułu jest przedstawienie ogólnego przeglądu tematu fotokatalizy z wykorzystaniem TiO_2 oraz jego modyfikacji, ze szczególnym uwzględnieniem tworzenia materiałów kompozytowych. Skupiono się na omówieniu mechanizmów działania, zaletach i ograniczeniach zaproponowanego rozwiązania, a także na metodach zwiększania wydajności TiO_2 przez różne podejścia modyfikacyjne.

2. Zanieczyszczenia środowiska: analiza problemu i ograniczenia konwencjonalnych metod oczyszczania

Dynamiczny rozwój technologiczny i gospodarczy wiąże się z rosnącym zapotrzebowaniem na energię, co z kolei prowadzi do zwiększonej emisji szkodliwych substancji i gazów cieplarnianych oraz generowania odpadów. Intensywnie rozwinięty sektor transportu, będący integralną częścią nowoczesnej cywilizacji, jest jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń powietrza (Monjardino i in., 2021). Coraz większa świadomość negatywnych skutków obecnego modelu produkcji i konsumpcji sprawia, że rośnie potrzeba wypracowania nowych ścieżek rozwoju, które będą równoważyć cele ekonomiczne, społeczne i ekologiczne (Yang i in., 2024). Koncepcja zrównoważonego rozwoju (*sustainable development*) została zaproponowana w 1987 roku, a od tego czasu była wielokrotnie omawiana i rozwijana. Agenda 2030, stworzona pod auspicjami Organizacji Narodów Zjednoczonych, stanowi globalny plan działań na rzecz zrównoważonego rozwoju, którego celem jest rozwiązywanie kluczowych problemów globalnych. Skala i złożoność zanieczyszczeń środowiska sprawiają, że ich eliminacja jest wyzwaniem, a problematyka ta zyskuje na znaczeniu. Woda i powietrze, dwa fundamentalne zasoby niezbędne do podtrzymania życia na Ziemi, odgrywają kluczową rolę w zachowaniu równowagi biologicznej. Ich zanieczyszczenie wpływa negatywnie na zdrowie organizmów, prowadzi do wymierania gatunków, degradacji ekosystemów oraz przyspiesza zmiany klimatyczne (Alam i in., 2024).

2.1. Zanieczyszczenia wód

Zanieczyszczenie wód to pojęcie, które odnosi się do procesu degradacji właściwości biologicznych, chemicznych i fizycznych wody, spowodowanego wprowadzeniem nadmiernej ilości substancji organicznych, nieorganicznych, a także zjawisk takich jak wzrost temperatury wody. Zanieczyszczenia można podzielić na pojawiające się w wodach naturalnie oraz antropogeniczne (wynikające z działalności człowieka). To właśnie zanieczyszczenia antropogeniczne mają zdecydowanie największy wpływ na pogarszający się stan jakości wód na świecie. Zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego można sklasyfikować jako komunalne, przemysłowe i rolnicze. Szacuje się, że ponad 80% ścieków komunalnych na świecie trafia do wód bez wcześniejszego odpowiedniego oczyszczenia (Varady i in., 2022). Ścieki komunalne i przemysłowe stanowią główne źródło substancji zanieczyszczających w środowisku wodnym, a szczegółowe informacje na temat tych zanieczyszczeń zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Zanieczyszczenia wód

Zanieczyszczenia organiczne	Zanieczyszczenia nieorganiczne
• pestycydy, • wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), • substancje ropopochodne, • barwniki, • rozpuszczalniki, • dioksyny, • detergenty (laurylosiarczan sodu), • farmaceutyki, • polichlorowane bifenyle, • mikroplastik	• związki metali (ołów, miedź, rtęć, cynk, kadm, chrom), • nuklidy promieniotwórcze, • substancje mineralne, • włókna nieorganiczne, • substancje nieorganiczne (sole, kwasy, zasady), • nawozy (fosforowe, azotowe), • pigmenty, • detergenty (chromianka)

Źródło: opracowanie własne na podstawie: (Błaszczyk i in., 2024; Pan i in., 2024; Serajuddin i in., 2024; Serna-Carrizales i in., 2024; Thasneema i in., 2021).

Wiele zanieczyszczeń to związki organiczne, które nawet w niskich stężeniach mogą stanowić poważne zagrożenie dla środowiska. Przykładem są farmaceutyki, które mogą wykazywać toksyczne działanie zarówno na organizmy żywe, jak i na całe ekosystemy. Niektóre substancje aktywne obecne w lekach charakteryzują się zdolnością do bioakumulacji, co prowadzi do ich gromadzenia się w tkankach organizmów, a w konsekwencji do długotrwałego narażenia na szkodliwe działanie. Niestety wiele tradycyjnych metod oczyszczania wód cechuje się niską skutecznością w usuwaniu tych związków z ekosystemów wodnych. Warto podkreślić, że w wypadku wysoce toksycznych substancji, takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), konieczne jest całkowite usunięcie ich ze środowiska, a nie jedynie z oczyszczanego obszaru (Yu i Singh, 2023). Woda jest coraz częściej zanieczyszczana nie tylko substancjami chemicznymi, lecz również drobnoustrojami wieloopornymi na leki, które stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia publicznego. Drobnoustroje te, odporne na działanie wielu grup antybiotyków, dostają się do środowiska wodnego głównie przez ścieki komunalne, odpady szpitalne i niewłaściwe zarządzanie farmaceutykami. Przykładem drobnoustrojów wieloopornych, które mogą być usuwane z użyciem modyfikowanego TiO₂, jest bakteria *Escherichia coli*, która wykazuje odporność na wiele antybiotyków. Obecność takich patogenów w wodach prowadzi do rozprzestrzeniania się genów oporności, co znacznie utrudnia leczenie infekcji i stanowi poważne wyzwanie w zakresie ochrony zdrowia publicznego i zarządzania zasobami wodnymi (Fu i in., 2024).

2.2. Zanieczyszczenia powietrza

Zanieczyszczenia powietrza to różnorodne substancje w postaci gazów, cieczy lub pyłów, które naturalnie nie występują w atmosferze lub ich stężenie jest wyższe niż dopuszczalne. Początkowo głównym źródłem tych zanieczyszczeń były procesy naturalne, takie jak erupcje wulkanów czy wyłado-

wania atmosferyczne. Obecnie jednak dominują one w wyniku działalności człowieka. Do najbardziej szkodliwych substancji wprowadzanych do atmosfery należą między innymi tlenek siarki (IV) (SO_2), tlenki azotu (NO_x), tlenek węgla (CO), amoniak (NH_3), niemetaliczne lotne związki organiczne (NMLZO), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), ozon (O_3), benzen, pyły węglowe, a także metale ciężkie (Alonso i in., 2023).

Analizując dane udostępniane przez Inspekcję Ochrony Środowiska w ostatnim piętnastolecu, można zauważyć spadek emisji wielu z tych zanieczyszczeń w Polsce, co wynika między innymi z restrukturyzacji sektora energetycznego oraz przemysłu, a także zaostreżenia norm dotyczących emisji gazów cieplarnianych i pyłów. Wpływ na to miała również rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństwa, szczególnie w drugiej dekadzie XXI wieku. Mimo to w wypadku tlenku węgla (IV) redukcja emisji jest niewielka (około 1%), a od 2020 roku obserwuje się również spadek tempa redukcji innych zanieczyszczeń (Zmiana klimatu..., b.d.). Zgodnie z analizą danych pomiarowych Głównego Urzędu Statystycznego, odnoszących się do emisji gazów cieplarnianych wyrażonej w ekwiwalencie tlenku węgla (IV), w Polsce można zaobserwować, że rozwój technologiczny, rosnąca liczba pojazdów i zwiększająca się populacja sprawiają, że mimo wprowadzonych rozwiązań emisje zanieczyszczeń utrzymują się na podobnym poziomie (Bank danych pomiarowych – GIOŚ, b.d.). W tej sytuacji konieczne jest poszukiwanie nowych, bardziej skutecznych metod ograniczania emisji zanieczyszczeń. Problem ten dotyczy szczególnie gazów cieplarnianych, których nadmiar prowadzi do wzrostu temperatury na Ziemi, a co za tym idzie – do zmian klimatycznych, zaburzeń ekosystemów oraz pojawiania się ekstremalnych zjawisk pogodowych. Wzrost koncentracji gazów cieplarnianych, takich jak tlenek węgla (IV), jest jednym z kluczowych czynników odpowiedzialnych za efekt cieplarniany (Ochi i Saidi, 2024).

Zanieczyszczenia powietrza mają natychmiastowy wpływ na środowisko oraz zdrowie organizmów żywych, w tym ludzi. Powietrze, jako nośnik tych substancji, przenosi je na duże odległości, a jednocześnie wprowadza do organizmów podczas oddychania. Wiele z tych zanieczyszczeń wykazuje działanie toksyczne, w tym teratogenne¹, mutagenne² i kancerogenne³, prowadząc do poważnych problemów zdrowotnych, które mogą mieć również wpływ na przyszłe pokolenia (Le i in., 2024). Problemy związane z jakością powietrza są szczególnie odczuwalne w miastach, gdzie dominują emisje pochodzące z transportu, przemysłu i innych źródeł. Smog, będący jednym z najbardziej widocznych skutków zanieczyszczenia powietrza, składa się między innymi z tlenków azotu, ozonu i z cząstek stałych, takich jak PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁. Wdychanie powietrza zanieczyszczonego tymi substancjami zwiększa ryzyko chorób układu oddechowego, krążenia oraz nowotworów, a także obniża jakość życia mieszkańców miast (Kostrz i Satora, 2017).

Analizując problem zanieczyszczeń powietrza na świecie, dostrzega się wyzwanie, które w miarę upływu czasu może się pogłębiać. W trosce o zdrowie ludzi oraz innych organizmów żyjących na Ziemi, kluczowe staje się znalezienie skutecznych sposobów oczyszczania powietrza.

2.3. Ograniczenia konwencjonalnych metod oczyszczania środowiska

Procesy oczyszczania wody i powietrza mają na celu usunięcie szkodliwych substancji lub nadmiaru substancji naturalnych, które mogą wpływać niekorzystnie na ich właściwości fizykochemiczne. Przed ponownym wprowadzeniem do środowiska zarówno zanieczyszczona woda, jak i zanieczyszczone powietrze powinny zostać odpowiednio przefiltrowane, aby chronić organizmy żywe przed kontaktem z niepożądanymi związkami chemicznymi. Substancje te mogą występować w formie rozpuszczonej i (lub) i zawieszonej w medium gazowym lub ciekłym (Konieczka i in., 2021).

¹ Substancje toksyczne, które mogą powodować wady wrodzone i nieprawidłowy rozwój płodu (Sobczak, 2012).

² Działanie substancji, które mogą indukować mutacje, a tym samym zmieniać materiał genetyczny organizmu (Dobrzański i in., 2017).

³ Substancje, które mają potencjał wywoływania nowotworów w organizmie (Dobrzański i in., 2017).

Wśród stosowanych metod konwencjonalnych oczyszczania wymienia się następujące techniki: koagulacja, sedymentacja, filtracja, procesy membranowe, infiltracja, adsorpcja, wymiana jonowa, utlenianie chemiczne, dezynfekcja, dekantacja, uzdatnianie termiczne (Anielak, 2015). Metody te można podzielić na dwie podstawowe grupy: fizyczne i chemiczne. Metody fizyczne, takie jak koagulacja czy sedymentacja, mają na celu usunięcie zanieczyszczenia z fazy ciekłej lub gazowej od fazy stałej. Ich efektem jest jednak wytwarzanie stałych produktów ubocznych, które wymagają dalszego zagospodarowania. Jeśli nie zostaną one odpowiednio przetworzone, nadal mogą stanowić zagrożenie dla środowiska. Z kolei metody chemiczne, takie jak wymiana jonowa, polegają na usuwaniu jonów zanieczyszczających przez ich zamianę z jonami umieszczonymi na powierzchni odpowiednich materiałów, co umożliwia skuteczne oczyszczenie wody lub powietrza z określonych związków chemicznych (Rana i in., 2023). W procesie uzdatniania wody szczególnie ważne jest eliminowanie patogenów, jak bakterie, wirusy, pasożyty, grzyby. W tym celu stosuje się klasyczne utleniacze chemiczne, takie jak ozon, H_2O_2 , nadsiarczany, związki chloru, w połączeniu z promieniowaniem UV, ultradźwiękami lub katalizatorami (Fe(II) , TiO_2). Do rozkładu niepożądanych substancji organicznych wykorzystuje się również utlenianie hydrotermalne w wodzie w stanie nadkrytycznym (SCWO), które zalicza się do procesów zaawansowanego utleniania. Dezynfekcja to kolejna metoda, która polega na niszczeniu struktur komórkowych drobnoustrojów, co zapobiega ich dalszemu rozmnażaniu. Proces dezynfekcji opiera się na wykorzystaniu środków chemicznych, fizycznych lub biologicznych, których działanie zależy od zastosowanej metody. W wypadku wykorzystania związków chloru niszczą one drobnoustroje przez utlenianie błon komórkowych, denaturację białek i uszkodzanie DNA. Zastosowane alkoholu jako środka dezynfekującego powoduje, że dochodzi do denaturacji białka i niszczenia błon lipidowych komórek, co prowadzi do śmierci drobnoustrojów (Masłoń i Tomaszek, 2008).

Jednakże konwencjonalne techniki oczyszczania, zarówno fizyczne, jak i chemiczne, mają swoje wady. W przypadku metod fizycznych problemem jest przenoszenie zanieczyszczeń do innej fazy, co oznacza, że chociaż zanieczyszczona woda jest oczyszczana, to same zanieczyszczenia pozostają w środowisku w postaci stałych produktów ubocznych wymagających dalszej obróbki. Niektóre chemiczne metody oczyszczania, takie jak chlorowanie czy ozonowanie, są zaś wysoce energochłonne, co generuje dodatkowe koszty i potencjalnie negatywne skutki dla środowiska. Co więcej, niekiedy procesy te mogą prowadzić do powstawania wtórnych zanieczyszczeń, które dodatkowo obciążają środowisko (Janiśewska i in., 2017). Niektóre z metod konwencjonalnych, jak koagulacja czy filtracja, okazują się mało skuteczne w wypadku specyficznych zanieczyszczeń, takich jak farmaceutyki. Badania wykazały, że z tradycyjnych metod tylko adsorpcja z użyciem chemicznie modyfikowanych adsorbentów oraz utlenianie przy użyciu ozonu mogą istotnie zredukować obecność tych związków w wodach. W innych wypadkach skuteczność była ograniczona, a procesy często wiązały się z tworzeniem osadów, które wymagały dalszego zagospodarowania (Bogdanowicz, 2018).

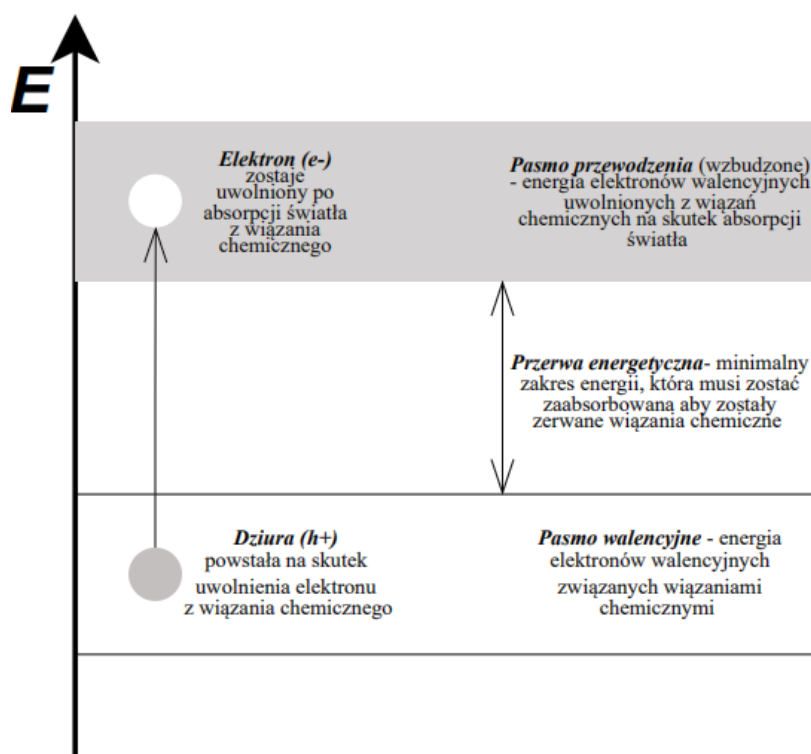
Ze względu na ograniczenia konwencjonalnych metod istotne jest, aby kontynuować prace nad ich doskonaleniem oraz poszukiwać nowych, bardziej efektywnych rozwiązań. Innowacyjne technologie mogłyby przyczynić się do minimalizacji powstawania osadów, zmniejszenia zużycia energii oraz bardziej efektywnego usuwania zanieczyszczeń, co jest kluczowe z punktu widzenia ochrony środowiska wodnego i powietrznego.

3. Fotokataliza: innowacyjna alternatywa w oczyszczaniu środowiska

Systemy fotokatalityczne stosowane do oczyszczania wody i powietrza stanowią nowoczesną alternatywę dla tradycyjnych metod oczyszczania. Opierają się one na procesie rozkładu zanieczyszczeń (tak zwanej mineralizacji) do nieszkodliwych substancji, takich jak tlenek węgla (IV) i woda. Proces ten zachodzi pod wpływem światła – zarówno ultrafioletowego, jak i widzialnego – przy udziale odpowiednich katalizatorów, zwanych fotokatalizatorami. W obliczu rosnącej potrzeby skutecznych i ekologicznych technologii zastosowanie fotokatalizy w ochronie środowiska staje się dynamicznie rozwijającym się obszarem badań i praktyki (Kuspanov i in., 2023). W procesie fotokatalizy wykorzystuje się foto-

katalizatory, czyli substancje, które pochłaniają światło i inicjują reakcje chemiczne na swojej powierzchni. Najczęściej są to półprzewodniki, które charakteryzują się zdolnością do wzbudzenia elektronów walencyjnych pod wpływem zaabsorbowanego światła o określonej długości fali, zależnej od rodzaju półprzewodnika (Ahmad i in., 2023).

Zjawisko to tłumaczy teoria pasmowa ciała stałego, która opisuje elektrony w materiale jako zajmujące określone pasma energetyczne: pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa (wzbudzone). Gdy półprzewodnik pochłania światło o długości fali wystarczającej do przekroczenia tak zwanej przerwy energetycznej między tymi pasmami, elektrony walencyjne są wzbudzane, co prowadzi do ich swobodnego przemieszczania się. Wielkość tej przerwy energetycznej jest charakterystyczna dla danego półprzewodnika i decyduje, jakie światło (jakiej długości fali) może wywołać wzbudzenie elektronów (Evstigneev, 2022). Rozkład pasm energetycznych dla teorii pasmowej przewodnictwa elektronów został zilustrowany na rysunku 1.



Rys. 1. Teoria pasmowa przewodnictwa elektronów

Źródło: opracowanie własne na podstawie: (Hervé i Vandamme, 1994; Sato i in., 2022).

Z teorii opisanej powyżej wynika, że po zaabsorbowaniu światła o odpowiedniej długości fali elektrony walencyjne w półprzewodniku zyskują wystarczającą energię, aby opuścić pasmo walencyjne, tworząc w ten sposób tak zwane dziury elektronowe. Dziury te, stanowiące wolne stany energetyczne, mogą zostać zajęte przez inne elektrony. W półprzewodnikach elektrony i dziury pełnią funkcję dwóch różnych nośników ładunku (Van De Walle, 1989).

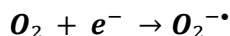
Proces ten można przedstawić równaniem:



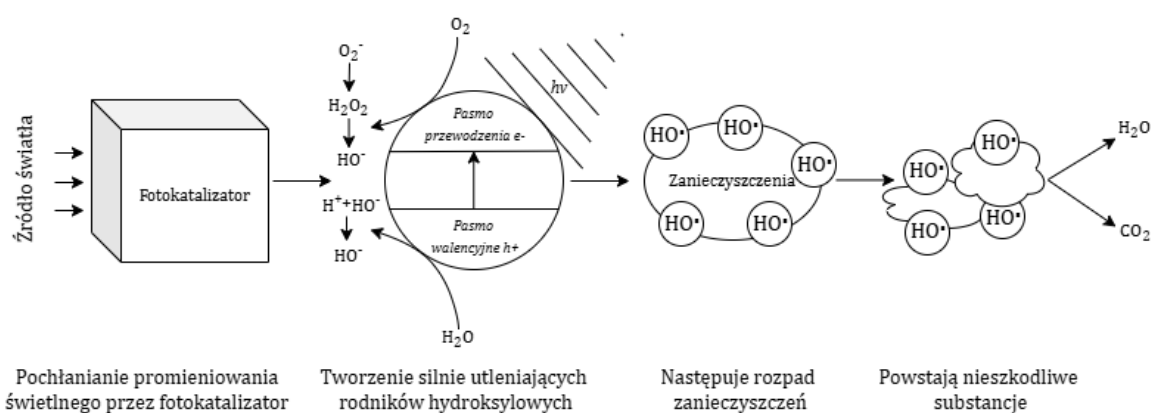
Interakcja światła z fotokatalizatorem generuje nośniki ładunku, które są kluczowe dla reakcji fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń. Jeśli potencjał redoks dziury elektronowej jest odpowiedni i na powierzchni fotokatalizatora znajdują się cząsteczki wody, dochodzi do wytworzenia reaktywnych rodników hydroksylowych, które w reakcjach fotokatalitycznej degradacji są reagentami o najwyższym potencjale utleniającym:



Dziury elektronowe, generowane w wyniku absorpcji światła, umożliwiają utlenianie zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Z kolei wolne elektrony powstałe w tym procesie mogą reagować z tlenem, który pełni funkcję akceptora elektronów, tworząc reaktywne formy tlenu (anionorodnik ponadtlenkowy). Są one niezbędne w kontynuacji reakcji fotokatalitycznej, inicjując chemiczne rozkłady zanieczyszczeń poprzez proces redukcji (Banerjee i Gopal, b.d.; Zaleska-Medyńska i Hupka, 2003):



W ten sposób na powierzchni fotokatalizatora są generowane reaktywne formy tlenu, które dzięki silnym właściwościom utleniającym rozkładają chemiczne zanieczyszczenia. Cały proces rozkładu odbywa się głównie przez utlenianie chemiczne, gdyż reaktywne formy tlenu mogą dyfundować z powierzchni fotokatalizatora do otaczającego środowiska, aktywnie rozkładając zanieczyszczenia i drobnoustroje (Tang i in., 2022). Mechanizm fotokatalitycznego rozkładu można przedstawić jako proces wieloetapowy, który został zilustrowany na rysunku 2.



Rys. 2. Mechanizm rozkładu zanieczyszczeń w wyniku działania procesu fotokatalitycznego

Źródło: opracowanie własne na podstawie: (Paroń, 2024).

Fotokataliza stanowi jedną z najbardziej efektywnych metod rozkładu zanieczyszczeń organicznych w wodzie i powietrzu. W trakcie tego procesu szkodliwe substancje są niemal całkowicie przekształcane w proste, obojętne dla środowiska związki nieorganiczne, takie jak tlenek węgla (IV) i woda. Kluczową zaletą tej metody jest brak powstawania wtórnych zanieczyszczeń, co często stanowi problem w konwencjonalnych technikach. Proces ten zachodzi naturalnie w środowisku, co czyni go przyjaznym dla otoczenia. Dodatkowo nie wymaga stosowania toksycznych materiałów ani korzystania z nieodnawialnych źródeł energii (Kong i in., 2022).

Sam fotokatalizator pozostaje stabilny i niewyczerpany, co pozwala na jego długotrwałe działanie pod wpływem promieniowania słonecznego. Dzięki temu technologia ta nie tylko jest efektywna, ale także ekonomiczna i zrównoważona. Ponadto fotokataliza umożliwia usuwanie rozproszonych zanieczyszczeń przy wykorzystaniu energii słonecznej, co ma szczególne znaczenie dla globalnych wysiłków zmierzających do redukcji emisji z paliw kopalnych. Podsumowując, należy stwierdzić, że fotokataliza eliminuje wady tradycyjnych metod oczyszczania i ma ogromny potencjał dalszego rozwoju, zwłaszcza w zakresie udoskonalania materiałów fotokatalitycznych (Horikoshi i Serpone, 2020).

4. Zalety i wady tlenku tytanu jako najczęściej stosowanego fotokatalizatora

Tlenek tytanu (IV) jest szeroko wykorzystywanym materiałem ze względu na kluczowe cechy, takie jak biokompatybilność, stabilność chemiczna, łatwa dostępność oraz stosunkowo niskie koszty produkcji. Jest to bezzapachowe ciało stałe o białoszarym kolorze (Zaleska i in., 2009), występujące naturalnie w trzech polimorficznych formach: anatazie, rutylu i brukicie. Czysty TiO₂ jest półprzewodnikiem typu n,

zdołnym do inicjowania reakcji chemicznych pod wpływem promieniowania. Badania koncentrują się na opracowywaniu i testowaniu materiałów opartych na tlenku tytanu (IV), aby rozszerzyć możliwości jego wykorzystania (Yaseen Ahmed i in., 2024).

W procesie fotokatalizy kluczowa jest absorpcja promieniowania, co prowadzi do generacji par elektronów i dziur elektronowych. Szerokość pasma wzbronionego determinuje długość fali, która wzbudza elektrony – w strukturze anatazu TiO_2 ma przerwę energetyczną 3,2 eV, co umożliwia absorpcję promieniowania ultrafioletowego (Chen i Mao, 2007). Tlenek tytanu (IV), produkowany metodą zol-żel, ma dużą powierzchnię aktywną, co zwiększa liczbę miejsc dostępnych dla adsorpcji cząsteczek zanieczyszczeń organicznych. Stabilność chemiczna TiO_2 , jako materiału nieorganicznego sprawia, że jest bezpieczny dla środowiska i odporny na zużycie podczas procesów fotokatalitycznych (Khalyavka i in., 2014). Tlenek tytanu (IV) różni się właściwościami w zależności od skali cząsteczek: mikrocząstki TiO_2 mają białą barwę, umiarkowaną aktywność fotokatalityczną, przeciętną zdolność pochłaniania promieniowania UV i umiarkowaną hydrofilowość (Cabezuelo i in., 2023). Z kolei nanocząsteczki TiO_2 są przezroczyste i cechują się wyższą aktywnością fotokatalityczną, silniejszą absorpcją promieniowania UV oraz większą hydrofilowością. Dodatkowo nanocząsteczki TiO_2 mają aż dwudziestopięciokrotnie większą powierzchnię właściwą w porównaniu z mikrocząsteczkami (Mohamad Idris i in., 2022).

Anataz, brukit i rutyl charakteryzują się różnymi właściwościami decydującymi o ich potencjalnych zastosowaniach. Rutyl jest jedyną termodynamicznie stabilną formą TiO_2 , z kolei anataz i brukit to formy metastabilne, które przekształcają się nieodwracalnie w rutyl w wysokich temperaturach (700-1000°C). Brukit, z przerwą energetyczną 2,96 eV i strukturą rombowa, jest najrzadziej spotykaną formą TiO_2 , a jego fotokatalityczne właściwości są stosunkowo słabo poznane ze względu na trudności w jego pozyskiwaniu (Eddy i in., 2023). Anataz i rutyl mają strukturę tetragonalną, w której tlenowo-tytanowe oktaedry łączą się odmiennie w obu formach. Anataz wyróżnia się wysokim potencjałem fotokatalitycznym dzięki przerwie wzbronionej wynoszącej około 3,23 eV, co umożliwia jego aktywację przez światło o długości fali mniejszej niż 384 nm (czyli w zakresie ultrafioletu) (Hanaor i in., 2011). Chociaż rutyl, o najwyższej przerwie energetycznej 3,02 eV, jest stabilny termicznie, to jego wydajność w procesach fotokatalitycznych jest zwykle niższa niż anatazu (Diebold, 2003).

Tlenek tytanu (IV) jest powszechnie stosowany jako biały pigment w wielu branżach, między innymi w produkcji farb, barwników spożywczych, kosmetyków, farmaceutyków oraz tworzyw sztucznych, dla których jest wymagana intensywna biel materiału (Pokharkar i in., 2024). Dzięki wysokiemu współczynnikowi odbicia światła, który charakteryzuje formy anatazu i rutylu, TiO_2 jest idealnym składnikiem do nadawania jasnego odcienia i dużej siły krycia. Drobne cząstki TiO_2 z dużą powierzchnią aktywną nadają materiałom wysoką jasność i skuteczność zmętnienia. Tradycyjne zastosowanie bieli tytanowej oraz zainteresowanie jej właściwościami fotokatalitycznymi znacznie rozszerzyły zakres technologicznego wykorzystania tego materiału. Fotokatalityczne właściwości TiO_2 znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak:

- energetyka (ochrona i poprawa wydajności paneli fotowoltaicznych),
- ochrona środowiska (powłoki oczyszczające powietrze i wodę),
- budownictwo (powłoki samoczyszczące),
- biomedycyna (powłoki o właściwościach samosterylizujących) (Katal i in., 2020).

Tlenek tytanu jest uznawany za skuteczny fotokatalizator, ale jego efektywność ogranicza zdolność absorpcji głównie promieniowania ultrafioletowego (UV) o krótkich falach, co sprawia, że jest mniej wydajny w wypadku promieniowania widzialnego, które słabiej pochłania. Poszczególne formy polimorficzne TiO_2 różnią się efektywnością w absorpcji promieniowania, przy czym TiO_2 wykazuje przezroczystość dla większości światła widzialnego. Celem badań nad modyfikacjami tego materiału jest poszerzenie zakresu absorpcji światła, tak aby także światło widzialne mogło inicjować proces fotokatalizy (Ahmadpour i in., 2024). Chcąc zwiększyć wydajność fotokatalityczną TiO_2 , prowadzi się prace nad modyfikacjami zwiększającymi powierzchnię aktywną katalizatora, co umożliwia tworzenie

dodatkowych miejsc aktywnych dla reagentów. Większa powierzchnia aktywna przekłada się na wyższą wydajność fotokatalizy, co jest szczególnie ważne w skali przemysłowej. Dodatkowo poprawa stabilności materiału wzmacnia jego trwałość i wydajność w długoterminowych zastosowaniach. Takie modyfikacje mają na celu poprawę właściwości TiO_2 , aby zwiększyć jego efektywność i poszerzyć możliwości zastosowań w różnych gałęziach gospodarki (Castilla-Caballero i in., 2023).

4.1. Modyfikacja tlenku tytanu – w odpowiedzi na ograniczenia materiału

Prace nad tworzeniem nowych form TiO_2 obejmują liczne procesy i procedury eksperymentalne, mające na celu modyfikację jego struktury i właściwości oraz poszerzenie zakresu absorpcji światła. Podczas planowania syntezy uwaga koncentruje się nie tylko na wyborze techniki produkcji, lecz również na dokładnym określeniu parametrów, takich jak temperatura, czas reakcji, rodzaj substratów, a także użyte rozpuszczalniki i prekursory. Najważniejszy wpływ na właściwości uzyskanego materiału mają metoda syntezy oraz dobrane warunki procesu (Heltina i in., 2020).

Mimo licznych zalet TiO_2 materiał ten wykazuje pewne ograniczenia, takie jak konieczność wzbudzenia promieniowaniem ultrafioletowym i tendencja do szybkiej rekombinacji nośników ładunku, co wpływa na niską wydajność kwantową. Dodatkowo wymaga intensywnego naświetlania, aby efektywnie degradować zanieczyszczenia. Te niedoskonałości zainspirowały liczne ośrodki naukowe do opracowywania metod poprawy efektywności fotokatalitycznej TiO_2 (Heltina i in., 2020).

Jednym z możliwych podejść jest modyfikacja struktury krystalicznej TiO_2 przez dodanie obcych jonów (metalicznych lub niemetalicznych) w miejsca jonów tytanu i tlenu. Efektywność fotokatalityczna tak zmodyfikowanego tlenku tytanu (IV) jest silnie zależna od wartościowości wprowadzonych jonów. Wprowadzenie jonów metalu o ładunku +4 (np. Ce^{4+}) prowadzi do zmniejszenia aktywności fotokatalitycznej, ponieważ zwiększa prawdopodobieństwo rekombinacji nośników ładunku. Z kolei jon metalu o niższej wartościowości (w tak zwanym domieszkowaniu akceptorowym) może obniżyć wartość przerwy energetycznej, tworząc nowe stany w strukturze energetycznej TiO_2 , co wydłuża proces rekombinacji par elektron – dziura elektronowa (Wang i in., 2023).

Efektywność fotokatalityczna TiO_2 może być również podniesiona przez wprowadzenie nanocząstek metali szlachetnych, takich jak platyna (Pt), pallad (Pd), srebro (Ag) czy złoto (Au). Nanocząstki te, absorbując światło widzialne, poprawiają aktywność, selektywność i stabilność katalizatora, jednak ich wysoki koszt ogranicza możliwość szerokiego zastosowania (Cybula i in., 2014; Fu i in., 2024).

Kolejną skuteczną metodą modyfikacji jest domieszkowanie TiO_2 niemetalami, takimi jak azot, węgiel, siarka, bor, fosfor, fluor i jod. Modyfikacje te mogą być osiągnęte na różne sposoby, na przykład:

- przez zastąpienie jonów tytanu w strukturze – domieszkowanie kationowe,
- przez podstawienie jonów tlenu lub grup hydroksylowych – domieszkowanie anionowe,
- przez wprowadzenie atomów niemetalu do struktury międzywęzłowej (Hong i in., 2011).

Obecność domieszek niemetalu może zmniejszać przerwę energetyczną, tworzyć nowe stany energetyczne lub prowadzić do powstania wakansji tlenowych, co przekłada się na zmiany właściwości fizycznych i strukturalnych (Gołąbiewska i in., 2012).

Szczególnie obiecujące rezultaty uzyskano dzięki modyfikacji węglem. Istnieją różne metody jego wprowadzania: węgiel może tworzyć matrycę, którą pokrywa się TiO_2 , może również stanowić powłokę pokrywającą matrycę TiO_2 lub być wprowadzony do samej struktury krystalicznej. Coset Abreu-Jauregui z zespołem (2024) przeprowadziła badania, które dowodzą, że modyfikacje węglem poprawiają zdolność TiO_2 do adsorpcji zanieczyszczeń, zwiększając liczbę rodników hydroksylowych oraz wydłużając czas rekombinacji nośników ładunku, zwiększając wydajność fotokatalityczną nawet o 17-45%. Modyfikowany w ten sposób TiO_2 wykazuje zdolność do jednoczesnej adsorpcji zanieczyszczeń i ich fotodegradacji, dzięki czemu cechuje się większą skutecznością niż formy niemodyfikowane, choć wymagane są dalsze badania nad stabilnością i możliwością jego ponownego wykorzystania.

Innym podejściem jest tworzenie hybrydowych układów dwufazowych TiO_2 z dodatkowymi materiałami, co pozwala na projektowanie nowych właściwości fotokatalitycznych. Kompozyty te mają na celu poprawę właściwości fizykochemicznych dzięki synergii między składnikami, prowadząc do unikalnych cech funkcjonalnych (Sultana i in., 2023). Badania prowadzone przez Alamu i in. (2024) ukazały pozytywne wyniki przy modyfikacji TiO_2 nanocząsteczkami Fe_3O_4 , co znacząco poprawiło zdolność do generowania i transferu ładunków elektrycznych. Podobnie Ożóg (2015) badał TiO_2 modyfikowany tlenkami wolframu i molibdenu w kontekście degradacji herbicydów, gdzie zmienność parametrów syntezy wpływała na jego aktywność fotokatalityczną.

Obecne badania mają na celu selekcję metod syntezy, modyfikacji oraz komponentów do tworzenia kompozytowych materiałów fotokatalitycznych o wyjątkowych właściwościach fizykochemicznych i podwyższonej aktywności fotokatalitycznej. Eksperymentalne poszukiwania zmodyfikowanych form TiO_2 są złożonym procesem, polegającym na kształtowaniu właściwości morfologicznych i struktury elektronowej materiału przez odpowiednią metodę otrzymywania (Kaseem i in., 2024).

4.2. Krzemionka jako efektywny komponent do tworzenia hybryd fotokatalitycznych z tlenkiem tytanu

Krzemionka (SiO_2) została wybrana jako optymalny komponent do modyfikacji tlenku tytanu ze względu na swoje unikalne właściwości, które idealnie wpisują się w potrzeby wydajnych materiałów fotokatalitycznych. Stabilność chemiczna, wysoka odporność na korozję oraz korzystne cechy strukturalne SiO_2 sprzyjają poprawie trwałości i selektywności materiałów kompozytowych. Dzięki temu SiO_2 nie tylko zabezpiecza fotokatalizator przed degradacją, lecz również zwiększa jego efektywność, co czyni go wyjątkowo wartościowym komponentem w tworzeniu nowoczesnych rozwiązań fotokatalitycznych stosowanych do oczyszczania środowiska z zanieczyszczeń organicznych (Fuentes i in., 2017).

Krzemionka, będąca chemicznie odpornym tlenkiem o dużej twardości, występuje najczęściej w postaci krystalicznego kwarcu, choć może przyjmować również inne formy krystaliczne (jak trydymit, krystobalit) lub bezpostaciowe. Jest stosowana w wielu gałęziach przemysłu, głównie dzięki swojej trwałości i odporności chemicznej, co czyni ją obiecującym materiałem pomocniczym w syntezach fotokatalitycznych. Jej stabilność chemiczna wspiera selektywność reakcji i odporność na korozję, a także zapewnia wysoką trwałość materiałów katalitycznych, co jest kluczowe dla ich efektywności w różnych warunkach środowiskowych (Mohamad Idris i in., 2022).

Dzięki dodatkowemu obszarowi aktywnej powierzchni, jaki zapewnia SiO_2 , jest możliwe zwiększenie liczby miejsc adsorpcyjnych, co przekłada się na intensyfikację procesu katalitycznego (Dao i in., 2024). Badania wskazują, że krzemionka może również działać stabilizująco, zapobiegając aglomeracji i nadmiernej krystalizacji cząstek TiO_2 , co pozytywnie wpływa na równomierność i trwałość struktury. Oprócz tego obecność krzemionki sprzyja gromadzeniu wody oraz grup hydroksylowych na powierzchni katalizatora, co poprawia jego właściwości hydrofilowe i aktywność fotokatalityczną (Babyszko i in., 2022).

Zastosowanie SiO_2 jako komponentu mieszanych materiałów z TiO_2 prowadzi także do korzystnych zmian w transporcie ładunków, co poprawia wydajność fotokatalityczną. Modyfikacje tego rodzaju pozwalają na ulepszenie absorpcji promieniowania świetlnego i redukcję procesu rekombinacji elektron – dziura, co przekłada się na wyższą efektywność fotokatalizatorów w rozkładzie zanieczyszczeń. Warto przy tym podkreślić, że efektywność materiałów kompozytowych z TiO_2 i SiO_2 zależy w dużej mierze od wybranej metody syntezy, ponieważ wpływa ona na takie właściwości materiału, jak wielkość cząsteczek, stopień aglomeracji i jednorodność struktury (Hsu i in., 2024).

Efektywność działania kompozytów $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ potwierdzają wyniki badań (zob. Gatou i in., 2023), w których fotodegradacja (przy napromieniowaniu światłem widzialnym) barwnika radominy B wynosiła 100%. Dla porównania – dla czystego TiO_2 i SiO_2 degradacja radominy B wynosiła odpowiednio

45% i 43%. Ponadto kompozyt TiO₂/SiO₂ wykazuje również zwiększoną wydajność fotokatalityczną podczas degradacji fenolu. Istotnym aspektem jest, że dopiero po pięciokrotnym zastosowaniu procesu fotodegradacji materiał kompozytowy zaczyna wykazywać spadek wydajności. Badania dotyczące zastosowania nanokompozytów TiO₂/SiO₂ w oczyszczaniu środowiska (zob. Zhang i in., 2018) przedstawiają skuteczność fotodegradacji spalin samochodowych – wskaźniki degradacji dla NO_x wynosiły nawet 34,4%. Souad Khannrya z zespołem (2022) opisuje wyniki badań przeprowadzonych w warunkach zewnętrznych z wykorzystaniem samooczyszczających powłok fotokatalitycznych TiO₂/SiO₂ naniesionych na beton. Powłoki wykazały wysoką aktywność fotokatalityczną, usuwając ze środowiska błękit metylenowy i sadzę. Skuteczność fotodegradacji badanych powłok była praktycznie niezmienna przez cztery miesiące prowadzenia testów w warunkach rzeczywistych. Badane materiały wykazały nie tylko wysoką skuteczność fotodegradacji zanieczyszczeń, ale także długotrwałą wydajność.

Podsumowując, należy zauważyć, że dotychczasowe badania wskazują, że zastosowanie SiO₂ jako komponentu w materiałach fotokatalitycznych z TiO₂ może znacznie poprawić właściwości fizykochemiczne i użytkowe tych materiałów, umożliwiając potencjalne ich użycie na szeroką skalę w technologiach stosowanych do ochrony środowiska.

5. Dyskusja i wnioski

Fotokataliza stanowi obiecujące rozwiązanie dla problemu narastającego zanieczyszczenia środowiska i otwiera nowe możliwości w zakresie efektywnego oczyszczania powietrza i wody. Tworzenie zaawansowanych materiałów kompozytowych, takich jak TiO₂ z domieszką SiO₂, pozwala na zwiększenie skuteczności procesów fotokatalitycznych, co czyni te technologie wyjątkowo atrakcyjnymi i przyjaznymi dla środowiska. Badania nad materiałami fotokatalitycznymi wskazują ogromny potencjał tej dziedziny – projektowanie nowych, zoptymalizowanych rozwiązań może się znacznie przyczynić do poprawy jakości życia i ochrony naszej planety. W obliczu globalnego kryzysu środowiskowego rozwój fotokatalizy i wykorzystanie jej innowacyjnych możliwości w praktyce wydaje się kluczowym krokiem w stronę zrównoważonej przyszłości.

Bibliografia

- Abreu-Jaureguí, C., Andronic, L., Sepúlveda-Escribano, A. i Silvestre-Albero, J. (2024). Improved Photocatalytic Performance of TiO₂/Carbon Photocatalysts: Role of Carbon Additive. *Environmental Research*, 251. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118672>
- Ahmad, I., Zou, Y., Yan, J., Liu, Y., Shukrullah, S., Naz, M. Y., Hussain, H., Khan, W. Q., i Khalid, N. R. (2023). Semiconductor Photocatalysts: A Critical Review Highlighting the Various Strategies to Boost the Photocatalytic Performances for Diverse Applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 311. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102830>
- Ahmadpour, N., Nowrouzi, M., Madadi Avargani, V., Sayadi, M. H. i Zendejboudi, S. (2024). Design and Optimization of TiO₂-Based Photocatalysts for Efficient Removal of Pharmaceutical Pollutants in Water: Recent Developments and Challenges. *Journal of Water Process Engineering*, 57, 104597. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.104597>
- Alam, M. S., Dinçer, H., Kisswani, K. M., Khan, M. A. I., Yüksel, S. i Alsharif, M. (2024). Analysis of Green Energy-Oriented Sustainable Development Goals for Emerging Economies. *Journal of Open Innovation: Technology, Market, and Complexity*, 10(3), 100368. <https://doi.org/10.1016/J.JOITMC.2024.100368>
- Alamu, G. A., Ayanlola, P. S., Adedokun, O., Sanusi, Y. K., Fajinmi, G. R., Alamu, G. A., Ayanlola, P. S., Adedokun, O., Sanusi, Y. K., i Fajinmi, G. R. (2024). Enhanced Photovoltaic Performance of Green Synthesized Fe₃O₄ Nanostructures Embedded in TiO₂ Photoanode for Dye Sensitized Solar Cells. *Optik*, 300, 171642. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2024.171642>
- Alonso, F., Faus, M., Esteban, C., i Useche, S. A. (2023). Who Wants to Change their Transport Habits to Help Reduce Air Pollution? A Nationwide Study in the Caribbean. *Journal of Transport & Health*, 33, 101703. <https://doi.org/10.1016/J.JTH.2023.101703>
- Anielak, A. M. (2015). *Wysokoefektywne metody oczyszczania wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Babyszko, A., Wanag, A., Sadłowski, M., Kusiak-Nejman, E. i Morawski, A. W. (2022). Synthesis and Characterization of SiO₂/TiO₂ as Photocatalyst on Methylene Blue Degradation. *Catalysts*, 12(11). <https://doi.org/10.3390/CATAL12111372>

- Banerjee, S. i Gopal, J. (b.d.). *Physics and Chemistry of Photocatalytic Titanium Dioxide: Visualization of Bactericidal Activity Using Atomic Force Microscopy*. Pobrano 20 lutego 2025 z <https://www.researchgate.net/publication/228675453>
- Bank danych pomiarowych – GIOŚ. (b.d.). Pobrano 25 października 2024 z <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/archives>.
- Barkouch, H., Bessbousse, H., Amar, M., Bouzzine, S. M., Hamidi, M., El Mhammedi, M. A. i Alaoui, O. T. (2023). Bismuth-Doped TiO₂ Enable Solar Photocatalytic Water Treatment. *Optical Materials*, 146, 114507. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2023.114507>
- Błaszczak, W., Siatecka, A., Tlustoś, P. i Oleszczuk, P. (2024). Occurrence and Dissipation Mechanisms of Organic Contaminants During Sewage Sludge Anaerobic Digestion: A Critical Review. *Science of The Total Environment*, 945, 173517. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2024.173517>
- Bogdanowicz, A. (2018). Efektywność usuwania farmaceutyków i ich metabolitów w procesach uzdatniania wody. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1(2), 29–37. <https://doi.org/10.15199/17.2018.2.5>
- Cabezuelo, O., Ponce-Gonzalez, L. N., Marin, M. L. i Bosca, F. (2023). A Highly Efficient Supported TiO₂ Photocatalyst for Wastewater Remediation in Continuous Flow. *Applied Materials Today*, 35. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2023.101947>
- Castilla-Caballero, D., Hernandez-Ramirez, A., Vazquez-Rodriguez, S., Colina-Márquez, J., Machuca-Martínez, F., Barraza-Burgos, J., Roa-Espinosa, A., Medina-Guerrero, A. i Gunasekaran, S. (2023). Effect of Pyrolysis, Impregnation, and Calcination Conditions on the Physicochemical Properties of TiO₂/Biochar Composites Intended for Photocatalytic Applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110274. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.110274>
- Chen, X. i Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/CR0500535>
- Cybula, A., Nowaczyk, G., Jarek, M., i Zaleska, A. (2014). Preparation and Characterization of Au/Pd Modified-TiO₂ Photocatalysts for Phenol and Toluene Degradation Under Visible Light – The Effect of Calcination Temperature. *Journal of Nanomaterials*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/918607>
- Dao, P., Du, K., Liu, G., Li, G., Tayyib, M. i Wang, K. (2024). Synthesis and Photocatalytic Properties of Silicon-Doped TiO₂ Nanotubes. *Materials Letters*, 354. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2023.135322>
- Diebold, U. (2003). The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8), 53-229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
- Dobrzański, Z., Buszewski, B., Opaliński, S., Kołacz, R. i Koziel, J. A. (2017). Ksenobiotyki, substancja toksyczne, mutagenne i kancerogenne. Klasyfikacja i aspekty prawne. *Przemysł Chemiczny*, 96(1), 76-84. <https://doi.org/10.15199/62.2017.1.5>
- Eddy, D. R., Permana, M. D., Sakti, L. K., Sheha, G. A. N., Solihudin, G. A. N., Hidayat, S., Takei, T., Kumada, N. i Rahayu, I. (2023). Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials*, 13(4). <https://doi.org/10.3390/NANO13040704>
- Evstigneev, M. (2022). Band Theory of Solids. W: *Introduction to Semiconductor Physics and Devices*. https://doi.org/10.1007/978-3-031-08458-4_4
- Fu, C. X., Chen, C., Xiang, Q., Wang, Y. F., Wang, L., Qi, F. Y., Zhu, D., Li, H. Z., Cui, L., Hong, W. L., Rillig, M. C., Zhu, Y. G. i Qiao, M. (2024). Antibiotic Resistance at Environmental Multi-Media Interfaces through Integrated Genotype and Phenotype Analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 480, 136160. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2024.136160>
- Fuentes, K. M., Betancourt, P., Marrero, S. i García, S. (2017). Photocatalytic Degradation of Phenol Using Doped Titania Supported on Photonic SiO₂ Spheres. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120(1), 403-415. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1097-3>
- Gatou, M. A., Fiorentis, E., Lagopati, N. i Pavlatou, E. A. (2023). Photodegradation of Rhodamine B and Phenol Using TiO₂/SiO₂ Composite Nanoparticles: A Comparative Study. *Water (Switzerland)*, 15(15). <https://doi.org/10.3390/w15152773>
- Gołębiewska, A., Zielińska-Jurek, A. i Zaleska, A. (2012). Characterization of TiO₂ Modified with Bimetallic Ag/Au Nanoparticles Obtained in Microemulsion System. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 15(1), 71-77. <https://doi.org/10.1515/JAOTS-2012-0108/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Hanaor, D., Sorrell, C. C. i Hanaor, D. A. H. (2011). Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4). <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Heltina, D., Ulfa, F. i Komalasari. (2020). Performance of TiO₂/Graphene (cocoPAS) Composite as Photocatalyst for Removal of Phenols in Aqueous Solution. *Journal of Physics: Conference Series*, 1655(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1655/1/012121>
- Hervé, P. i Vandamme, L. K. J. (1994). General Relation between Refractive Index and Energy Gap in Semiconductors. *Infrared Physics and Technology*, 35(4). [https://doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4)
- Hong, X., Luo, Z. i Batteas, J. D. (2011). Enhanced Visible-Light Absorption and Dopant Distribution of Iodine-TiO₂ Nanoparticles Synthesized by a New Facile Two-Step Hydrothermal Method. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(8), 2244-2249. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2011.06.012>
- Horikoshi, S. i Serpone, N. (2020). Can the Photocatalyst TiO₂ be Incorporated Into a Wastewater Treatment Method? Background and Prospects. *Catalysis Today*, 340. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.020>
- Hsu, C. Y., Mahmoud, Z. H., Abdullaev, S., Ali, F. K., Ali Naeem, Y., Mzahir Mizher, R., Morad Karim, M., Abdulwahid, A. S., Ahmadi, Z., Habibzadeh, S. i Kianfar, E. (2024). Nano Titanium Oxide (Nano-TiO₂): A Review of Synthesis Methods, Properties, and Applications. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9. <https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2024.100626>

- Janiszewska, S., Białobrzęski, T., Kruszyńska, E. i Ciepiela, K. (2017). Przegląd metod oczyszczania gruntów i wód gruntowych *in situ*. *Przegląd Geologiczny*, 65(10/2).
- Jansson, I., García-García, F. J., Sánchez, B. i Suárez, S. (2021). Key Factors to Develop Hybrid Photoactive Materials Based on Mesoporous Carbon/TiO₂ for Removal of Volatile Organic Compounds in Air Streams. *Applied Catalysis A: General*, 623, 118281. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2021.118281>
- Jia, Z. M., Zhao, Y. R. i Shi, J. N. (2023). Adsorption Kinetics of the Photocatalytic Reaction of Nano-TiO₂ Cement-Based Materials: A Review. *Construction and Building Materials*, 370, 130462. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.130462>
- Kaseem, M., Safira, A. R., Aadil, M. i Choe, H. C. (2024). Chemical Incorporation of SiO₂ Into TiO₂ Layer by Green Plasma Enhancer and Quencher Agents for Synchronized Improvements in the Protective and Bioactive Properties. *Nano Materials Science*, 6(5), 596-610. <https://doi.org/10.1016/J.NANOMS.2024.01.003>
- Katal, R., Masudy-Panah, S., Tanhaei, M., Farahani, M. H. D. A. i Jiangyong, H. (2020). A Review on the Synthesis of the Various Types of Anatase TiO₂ Facets and their Applications for Photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123384. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123384>
- Khalyavka, T. A., Tsyba, N. N., Kamyshan, S. V. i Kapinus, E. I. (2014). Photocatalytic Activity and Sorption Properties of Calcium-Modified Titanium Dioxide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 89(1), 148-151. <https://doi.org/10.1134/S0036024415010124>
- Khannyra, S., Luna, M., Gil, M. L. A., Addou, M. i Mosquera, M. J. (2022). Self-Cleaning Durability Assessment of TiO₂/SiO₂ Photocatalysts Coated Concrete: Effect of Indoor and Outdoor Conditions on the Photocatalytic Activity. *Building and Environment*, 211. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.108743>
- Kong, E. D. H., Chau, J. H. F., Lai, C. W., Khe, C. S., Sharma, G., Kumar, A., Siengchin, S. i Sanjay, M. R. (2022). GO/TiO₂-Related Nanocomposites as Photocatalysts for Pollutant Removal in Wastewater Treatment. *Nanomaterials*, 12(19). <https://doi.org/10.3390/NANO12193536>
- Konieczka, A., Adamski, M., Dąbrowski, A., Dąbrowska, A. i Jankowski, T. (2021). Distributed Air Pollution Measurement System. *Przegląd Elektrotechniczny*, 1(1), 127-130. <https://doi.org/10.15199/48.2022.01.25>
- Kostrz, M. i Satora, P. (2017). The Compounds Responsible for Air Pollution. *Inżynieria Ekologiczna*, 18(6), 89-95. <https://doi.org/10.12912/23920629/79820>
- Kuspanov, Z., Bakbolat, B., Baimenov, A., Issadykov, A., Yeleuov, M. i Daulbayev, C. (2023). Photocatalysts for a Sustainable Future: Innovations in Large-Scale Environmental and Energy Applications. *Science of the Total Environment*, 885. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163914>
- Le, L.-T., Quang, K.-B., Vo, T.-V., Nguyen, T.-M., Dao, T.-V.-H. i Bui, X.-T. (2024). Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Mini-Review. *Ministry of Science and Technology, Vietnam*, 66(1), 120-128. [https://doi.org/10.31276/VJSTE.66\(1\).120-128](https://doi.org/10.31276/VJSTE.66(1).120-128)
- Masłoń, A. i Tomaszek, J. A. (2008). Innowacyjne rozwiązania sekwencyjnych reaktorów porcjowych stosowane w oczyszczaniu ścieków. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 11(4), 431-453.
- Mohamad Idris, N. H., Cheong, K. Y., Kennedy, B. J., Ohno, T. i Lee, H. L. (2022). Buoyant Titanium Dioxide (TiO₂) as High Performance Photocatalyst and Peroxide Activator: A Critical Review on Fabrication, Mechanism and Application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107549>
- Monjardino, J., Dias, L., Fortes, P., Tente, H., Ferreira, F. i Seixas, J. (2021). Carbon Neutrality Pathways Effects on Air Pollutant Emissions: The Portuguese Case. *Atmosphere*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/atmos12030324>
- Ochi, A. i Saidi, A. (2024). Impact of Governance Quality, Population and Economic Growth on Greenhouse Gas Emissions: An Analysis Based on a Panel VAR Model. *Journal of Environmental Management*, 370, 122613. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2024.122613>
- Ożóg, S. (2015). Fotokatalityczna degradacja herbicydów: nowe katalizatory na bazie TiO₂. *Wiadomości Chemiczne*, 69, 606-615.
- Pan, Y., She, D., Ding, J., Abulaiti, A., Zhao, J., Wang, Y., Liu, R., Wang, F., Shan, J. i Xia, Y. (2024). Coping with Groundwater Pollution in High-Nitrate Leaching Areas: The Efficacy of Denitrification. *Environmental Research*, 250, 118484. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2024.118484>
- Paroń, O. (2024). *Synteza metodą zol-żel i badanie właściwości fotokatalitycznych tlenkowych układów heterostrukuralnych zawierających ditlenek tytanu*. Politechnika Wrocławska.
- Pokharkar, V., Chandak, S., Pawar, R. i Khandke, A. (2024). The Implications of the EU Ban on Titanium Dioxide: A Comprehensive Review of Safety Concerns and Alternatives. *Annales Pharmaceutiques Françaises*. <https://doi.org/10.1016/J.PHARMA.2024.11.002>
- Rana, V., Sheokand, M., Jain, K., Dhaka, S., Godara, S. K., Urmaliya, D. N., Madhav, S., Singh, K. P. i Dhaka, R. K. (2023). Effective and Affordable Water Purification Technologies for Rural Development. *Water Resources Management for Rural Development: Challenges and Mitigation*, 91-106. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18778-0.00016-7>
- Sato, H., Syed, S. A., Yamada, Y., Ishii, H. i Yoshida, H. (2022). Conduction Band Structure of High-Mobility Organic Semiconductors and Partially Dressed Polaron Formation. *Nature Materials*, 21(8). <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01308-z>
- Serajuddin, Md. S., Chowdhury, Md. A. I., Haque, Md. M. i Khan, T. A. (2024). The Concentration of Organic & Ammonium Pollution and their Relationship in River Water: A Case Study. *Scholars Journal of Engineering and Technology*, 12(02), 82-88. <https://doi.org/10.36347/sjet.2024.v12i02.006>

- Serna-Carrizales, J. C., Zárate-Guzmán, A. I., Flores-Ramírez, R., Díaz de León-Martínez, L., Aguilar-Aguilar, A., Warren-Vega, W. M., Bailón-García, E. i Ocampo-Pérez, R. (2024). Application of Artificial Intelligence for the Optimization of Advanced Oxidation Processes to Improve the Water Quality Polluted with Pharmaceutical Compounds. *Chemosphere*, 351, 141216. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2024.141216>
- Sobczak, A. (2012). Health Hazardous Chemical Compounds in the Human Environment. *Medycyna Środowiskowa*, 15(1). <https://www.environmed.pl/Czynniki-Chemiczne-w-Srodowisku-zagrazajace-zdrowiu-ludzi,114869,0,2.html>
- Sultana, M., Mondal, A., Islam, S., Khatun, M. A., Rahaman, M. H., Chakraborty, A. K., Rahman, M. S., Rahman, M. M. i Nur, A. S. M. (2023). Strategic Development of Metal Doped TiO₂ Photocatalysts for Enhanced Dye Degradation Activity under UV-Vis Irradiation: A Review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.1016/J.CRGSC.2023.100383>
- Tang, X., Tang, R., Xiong, S., Zheng, J., Li, L., Zhou, Z., Gong, D., Deng, Y., Su, L. i Liao, C. (2022). Application of Natural Minerals in Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: A Review. *Science of the Total Environment*, 812. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152434>
- Thasneema, K. K., Dipin, T., Thayyil, M. S., Sahu, P. K., Messali, M., Rosalin, T., Elyas, K. K., Saharuba, P. M., Anjitha, T. i Hadda, T. B. (2021). Removal of Toxic Heavy Metals, Phenolic Compounds and Textile Dyes from Industrial Waste Water Using Phosphonium Based Ionic Liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 323, 114645. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.114645>
- Van De Walle, C. G. (1989). Band Lineups and Deformation Potentials in the Model-Solid Theory. *Physical Review B*, 39(3). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.1871>
- Varady, R. G., Albrecht, T. R., Gerlak, A. K. i Haverland, A. C. (2022). Global Water Initiatives Redux: A Fresh Look at the World of Water. *Water (Switzerland)*, 14(19), 3093. <https://doi.org/10.3390/w14193093>
- Wang, C., Liu, Y., Han, H., Wang, D., Chen, J., Zhang, R., Zuo, S., Yao, C., Kang, J. i Gui, H. (2023). C,N Co-Doped TiO₂ Hollow Nanofibers Coated Stainless Steel Meshes for Oil/Water Separation and Visible Light-Driven Degradation of Pollutants. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28992-4>
- Yang, J., Wang, Y., Tang, C. i Zhang, Z. (2024). Can Digitalization Reduce Industrial Pollution? Roles of Environmental Investment and Green Innovation. *Environmental Research*, 240, 117442. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.117442>
- Yang, X., Zhao, R., Zhan, H., Zhao, H., Duan, Y. i Shen, Z. (2024). Modified Titanium Dioxide-Based Photocatalysts for Water Treatment: Mini Review. *Environmental Functional Materials*, 3(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/J.EFMAT.2024.07.002>
- Yaseen Ahmed, T., Aziz, S. B. i Dannoun, E. M. A. (2024). Role of Outer Shell Electron-Nuclear Distant of Transition Metal Atoms (TMA) on Band Gap Reduction and Optical Properties of TiO₂ Semiconductor. *Results in Engineering*, 23, 102479. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2024.102479>
- Yu, R. S. i Singh, S. (2023). Microplastic Pollution: Threats and Impacts on Global Marine Ecosystems. *Sustainability (Switzerland)*, 15(17). <https://doi.org/10.3390/su151713252>
- Zaleska, A., Nalaskowski, J., Hupka, J. i Miller, J. D. (2009). Nowe fotokatalizatory na bazie TiO₂. Struktura, aktywność i zastosowania. *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej. Chemia*, 59(3-4), 3-122. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2008.10.020>
- Zaleska-Medyńska, A. i Hupka, J. (2003). Fotokataliza z wykorzystaniem TiO₂, 174-204. Pobrano 20 lutego 2025 z <https://mostwiedzy.pl/pl/publication/fotokataliza-z-wykorzystaniem-tio2,88580-1>
- Zhang, S., Zhang, Z., Pei, J., Li, R., Zhang, J., Cai, J. i Cui, J. (2018). A Novel TiO₂-SiO₂ Aerogel Nanocomposite Absorbent: Preparation, Characterization and Photocatalytic Degradation Effects on Automobile Axhaust. *Materials Research Express*, 5(2). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaaf10>
- Zmiana klimatu, strategia WHO dotycząca wody, warunków sanitarnych i higieny na lata 2018-2025. (b.d.). Pobrano 25 października 2024 z <https://www.who.int/publications/i/item/9789240071995>

Photocatalysis and TiO₂/SiO₂ composite materials in environmental purification

Abstract

Aim: The article aims to discuss the significance of photocatalysis and the role of TiO₂/SiO₂ composite materials as an innovative method for environmental purification, with a particular focus on eliminating water and air pollutants. It also highlights the need for more effective solutions due to the limitations of conventional purification methods.

Methodology: The analysis is based on a literature review of photocatalysis and the properties of titanium dioxide (TiO₂) and its composites with silica (SiO₂). Special attention is given to the mechanisms of TiO₂, its limitations, and methods of overcoming these constraints through structural and chemical modifications.

Results: The study shows that while TiO_2 is a highly effective photocatalyst, it has certain limitations, such as low activity in visible light and susceptibility to charge carrier recombination. Combining TiO_2 with SiO_2 enhances its catalytic properties, increasing the efficiency of environmental purification processes.

Implications and recommendations: The application of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composites presents a promising alternative to conventional water and air purification methods. Future research should focus on further examining these materials, particularly their efficiency in real-world conditions and their potential integration into practical environmental technologies.

Originality/value: The article emphasizes the importance of innovative solutions in photocatalysis, particularly the use of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite materials. This approach demonstrates the potential of these materials in combating environmental pollution and highlights their advantages over traditional purification methods.

Keywords: photocatalysis, environmental pollution, TiO_2 (titanium (IV) oxide), composite materials
