

Załącznik nr 3

Autoreferat

Dr inż. Adam Kubiak

Zakład Chemii Supramolekularnej

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Spis treści

1	Imię i nazwisko.....	3
2	Wykształcenie i stopnie naukowe.....	3
3	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4	Wskazanie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1 pkt. 2 b Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).	4
4.1	Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2	Lista prac będących podstawą osiągnięcia naukowego	4
4.3	Wprowadzenie.....	9
4.4	Cel badań.....	12
4.5	Hipotezy badawcze	13
4.6	Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji	14
4.6.1	Zastosowanie techniki mikrofalowej w syntezie fotokatalizatorów TiO ₂ [H1, H2, H3, H6, H7].....	16
4.6.2	Domieszkowanie węglem i dopasowanie widmowe dla poprawy efektywności fotokatalizatorów TiO ₂ [H4, H8, H11]	28
4.6.3	Otrzymywanie i zastosowanie trójwymiarowych struktur TiO ₂ w układach przepływowych [H5, H9, H10].....	36
4.7	Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i nowość naukowa	43
5	Informacja o wykazaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej	46
6	Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę.....	49
6.1	Osiągnięcia dydaktyczne.....	49
6.2	Osiągnięcia organizacyjne.....	49
6.3	Popularyzacja nauki	49
7	Pozostałe osiągnięcia naukowe niezwiązane z tematem habilitacji	50
7.1	Zakończone dotychczas badania	50
7.2	Plany na przyszłość	51
7.3	Wyróżnienia i nagrody wynikające z prowadzonych działań naukowych.....	52
7.4	Kierowanie projektami naukowymi i udział w projektach badawczych.....	53
8	Bibliografia.....	53

1 Imię i nazwisko

Adam Kubiak

Scopus ID: 57202834786

ORCID ID: 0000-0001-9368-885X

2 Wykształcenie i stopnie naukowe

2021	Stopień naukowy doktora <i>Tytuł pracy doktorskiej:</i> <i>„Ocena wpływu warunków syntezy aktywnych materiałów tlenkowych na ich właściwości fizykochemiczne i użytkowe”</i>
2016-2021	Studia Doktoranckie Technologia Chemiczna Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
2016	Wyższe (magister inżynier)
2015-2016	Studia II stopnia Kierunek: Inżynieria Chemiczna i Procesowa Specjalność: Inżynieria Chemiczna Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
2015	Wyższe (inżynier)
2011-2015	Studia I stopnia Kierunek: Inżynieria Chemiczna i Procesowa Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
2011	Średnie
2008-2011	Liceum Ogólnokształcące im. Powstańców Wielkopolskich w Środzie Wielkopolskiej
2009	Gimnazjalne
2005-2008	Gimnazjum nr 2 w Środzie Wielkopolskiej
2003	Podstawowe
1999-2005	Szkoła Podstawowa nr 3 w Środzie Wielkopolskiej

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

od 2022	Adiunkt Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
2021-2022	Asystent

- 4 Wskazanie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).**
Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1 pkt. 2 b Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl jedenastu powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach o międzynarodowym zasięgu, zatytułowany: „*Zintegrowane podejście do rozwoju fotokatalizatorów TiO_2 : Synteza, modyfikacja i zastosowanie w systemach przepływowych*”.

4.2 Lista prac będących podstawą osiągnięcia naukowego

Nr	Publikacja	IF wg. JCR	
		z roku wydania	5-letni z roku wydania
H1	A. Kubiak , <i>Comparative study of $TiO_2-Fe_3O_4$ photocatalysts synthesized by conventional and microwave methods for metronidazole removal</i> ,	3,8	4,3
	Scientific Reports 13 (2023) 12075.		
	DOI: 10.1038/s41598-023-39342-9 <u>Punkty MNiSW/MEiN: 140</u>		
Praca monoautorska			
H2	A. Kubiak , M. Wojcieszak, H. Fuks, E. Gabala, K. Materna, M. Sikorski, T. Jesionowski, <i>A novel rapid microwave crystallization of photocatalysts for practical utility in the removal of phenol derivatives</i> ,	5,1	4,7
	Ceramics International 49 (2023) 9104-9114.		
	DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.11.069		

<u>Punkty MNiSW/MEiN: 140</u>			
Opracowanie planu i koncepcji badań; zaplanowanie i wykonanie syntezy katalizatorów oraz większości eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów; interpretacja uzyskanych wyników; przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu; pełnienie roli autora korespondencyjnego.			
H3	A. Kubiak , A. Grzegórska, E. Gabala, J. Zembrzuska, A. Zielińska-Jurek, M. Cegłowski, <i>Unraveling a novel microwave strategy to fabricate exposed {001}/{101} facets anatase nanocrystals: Potential for use to the elimination of environmentally toxic metronidazole waste</i> , Materials Research Bulletin 167 (2023) 112438. DOI: 10.1016/j.materresbull.2023.112438 <u>Punkty MNiSW/MEiN: 100</u>		
	Opracowanie planu i koncepcji badań; zaplanowanie i wykonanie syntezy katalizatorów oraz większości eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów; interpretacja uzyskanych wyników; przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu; pełnienie roli autora korespondencyjnego.		
	A. Kubiak , H. Fuks, M. Frankowski, A. Szymczyk, M. Cegłowski, <i>Removal of environmentally toxic sulfamethoxazole waste using TiO₂-graphite systems and a tailor-made LED photoreactor: Unraveling the role of spectral-matching</i> , Applied Surface Science 638 (2023) 158089. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.158089 <u>Punkty MNiSW/MEiN: 140</u>		
	Opracowanie planu i koncepcji badań; zaplanowanie i wykonanie syntezy katalizatorów oraz większości eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów; interpretacja uzyskanych wyników; przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu; pełnienie roli autora korespondencyjnego.		

	fotokatalizatorów oraz większości eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów; interpretacja uzyskanych rezultatów; przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu; pełnienie roli autora korespondencyjnego.		
	A. Kubiak , E. Gabała, K. Sobańska, M. Frankowski, P. Pietrzyk, P. Krawczyk, M. Cegłowski, <i>The development of novel tailor-made photocatalytic reactor for sulfamethoxazole removal: Understanding mechanism and degradation pathway</i> , Chemical Engineering Journal 473 (2023) 145168. DOI: 10.1016/j.cej.2023.145168 <u>Punkty MNiSW/MEiN: 200</u>	13,3	13,2
H5	Opracowanie planu i koncepcji badań; zaplanowanie i wykonanie syntezy fotokatalizatorów oraz większości eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów; interpretacja uzyskanych rezultatów; koordynowanie pracy całego zespołu; przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu; pełnienie roli autora korespondencyjnego. A. Kubiak , M. Cegłowski, <i>Unraveling the impact of microwave-assisted techniques in the fabrication of yttrium-doped TiO₂ photocatalyst</i> , Scientific Reports 14 (2024) 262. DOI: 10.1038/s41598-023-51078-0 <u>Punkty MNiSW/MEiN: 140</u>	3,8	4,3
H6	Opracowanie planu i koncepcji badań; zaplanowanie i wykonanie syntezy katalizatorów oraz wszystkich eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie wszystkich pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów; interpretacja uzyskanych wyników; przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu; pełnienie roli autora korespondencyjnego.		
H7	A. Kubiak , M. Zalas, M. Cegłowski, <i>Innovative</i>	3,8	4,3

	<i>microwave in situ approach for crystallizing TiO₂ nanoparticles with enhanced activity in photocatalytic and photovoltaic applications,</i> Scientific Reports 14 (2024) 12617. DOI: 10.1038/s41598-024-63614-7 <u>Punkty MNiSW/MEiN: 140</u>		
	Opracowanie planu i koncepcji badań; zaplanowanie i wykonanie syntezy fotokatalizatorów oraz większości eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów; współuczestnictwo w interpretacji wyników uzyskanych przez pozostałych współautorów; koordynowanie pracy całego zespołu; napisanie pierwszego szkicu publikacji; pełnienie roli autora korespondencyjnego.		
	A. Kubiak. H. Fuks, A. Szymczyk, M. Frankowski, M. Cegłowski, <i>Development of a novel LED-IoT photoreactor for enhanced removal of carbamazepine waste driven by solar energy,</i> Journal of Environmental Management 362 (2024) 121331 DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.121331 <u>Punkty MNiSW/MEiN: 200</u>		
H8	Opracowanie planu i koncepcji badań; zapewnienie współpracy z partnerami przemysłowymi; zaplanowanie i wykonanie syntezy fotokatalizatorów oraz większości eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów; interpretacja uzyskanych rezultatów; przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu; pełnienie roli autora korespondencyjnego.		
	A. Kubiak, M. Cegłowski, <i>Investigating a batch-flow photocatalytic LED system for diclofenac removal in wastewater treatment plants: Assessing the influence of reaction conditions on photocatalytic efficiency,</i> Journal of Water Process Engineering 62 (2024) 105397.		
H9		6,3	6,3

DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105397

Punkty MNiSW/MEiN: 100

Opracowanie planu i koncepcji badań; zaplanowanie i wykonanie syntezy katalizatorów oraz wszystkich eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie wszystkich pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów, zrealizowanie testów fotoaktywności w warunkach rzeczywistych; interpretacja uzyskanych wyników; przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu; pełnienie roli autora korespondencyjnego.

A. Kubiak, M. Cegłowski, *Developing a novel continuous-flow cascade photocatalytic system for effective sulfamethoxazole elimination from hospital*

wastewater, **Chemical Engineering Journal** 495 (2024) 153518. 13,3 13,2

DOI: 10.1016/j.cej.2024.153518

Punkty MNiSW/MEiN: 200

H10

Opracowanie planu i koncepcji badań; zapewnienie współpracy z partnerem przemysłowym; zaplanowanie i wykonanie syntezy fotokatalizatorów oraz większości eksperymentów mających na celu charakterystykę otrzymanych materiałów; zaprojektowanie, zaplanowanie i wykonanie pomiarów aktywności fotokatalitycznej materiałów; interpretacja uzyskanych rezultatów; koordynowanie pracy całego zespołu; przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu; pełnienie roli autora korespondencyjnego.

A. Kubiak, *The role of spectral matching in enhancing photocatalytic performance with TiO₂-rGO catalysts for metronidazole wastewater*

elimination, **Separation and Purification Technology** 355 (2025) 129735. 8,1 7,6

H11

DOI: 10.1016/j.seppur.2024.129735

Punkty MNiSW/MEiN: 140

Praca monoautorska

Sumaryczny IF	77,1	76,2
----------------------	------	------

Średni IF	7,01	6,93
------------------	------	------

Sumaryczna liczba punktów MNiSW/MEiN (lista A)	1640
Średnia liczba punktów MNiSW/MEiN na pracę (lista A)	149,1

4.3 Wprowadzenie

Współczesny świat stoi przed szeregiem narastających wyzwań środowiskowych, potęgowanych przez postępujące globalne ocieplenie, degradację zasobów naturalnych oraz ograniczony dostęp do czystej wody. Skutki zmian klimatycznych, spowodowane głównie przez antropogeniczne emisje gazów cieplarnianych, wywierają coraz większy wpływ na funkcjonowanie ekosystemów oraz zdrowie i życie ludzkie [1,2]. Konsekwencją tych zmian jest wzrost częstotliwości ekstremalnych zjawisk pogodowych, takich jak susze, powodzie oraz podnoszenie się poziomu mórz i oceanów. Długotrwałe susze i obniżenie poziomu wód gruntowych prowadzą do deficytu wody pitnej, zwłaszcza w regionach o klimacie suchym i na silnie zurbanizowanych obszarach. Problem ten nabiera szczególnej wagi w kontekście rosnącej liczby ludności oraz zwiększonego zapotrzebowania na zasoby naturalne. Jednocześnie problem niedoboru bezpiecznej wody pitnej, zgodnie z raportem Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), dotyczy już około 2 miliardów ludzi na świecie, a sytuacja ta pogłębia się wskutek zmian klimatycznych, urbanizacji i zanieczyszczenia środowiska [3,4]. Woda, będąca kluczowym zasobem niezbędnym nie tylko do konsumpcji, ale także do produkcji żywności, przemysłu i utrzymania higieny, jest jednym z fundamentów zrównoważonego rozwoju społeczeństw. Porozumienie paryskie, podpisane w 2015 roku przez większość państw świata, wyznacza cele redukcji emisji gazów cieplarnianych i ograniczenia wzrostu średniej temperatury globalnej do poniżej 2°C, w porównaniu z poziomem sprzed epoki przemysłowej [5]. Osiągnięcie tych ambitnych celów wymaga wdrożenia szeroko zakrojonych działań obejmujących zmiany: technologiczne, systemowe oraz społeczne, przy jednoczesnym maksymalizowaniu wykorzystania zasobów i minimalizacji odpadów, co jest podstawą gospodarki o obiegu zamkniętym [6,7]. W tym kontekście kluczową rolę odgrywają innowacyjne technologie, takie jak fotokataliza, która umożliwia usuwanie zanieczyszczeń organicznych przy użyciu energii światła. Fotokataliza jest nie tylko obiecującą metodą oczyszczania wody i powietrza, ale także skutecznym narzędziem w przeciwdziałaniu problemom wynikającym z globalnych wyzwań związanych z deficytem wody i zrównoważonym zarządzaniem zasobami naturalnymi [8,9].

W tym kontekście chemia materiałów odgrywa kluczową rolę jako obszar nauki i technologii umożliwiająca tworzenie innowacyjnych rozwiązań wspierających

zrównoważony rozwój. Jako interdyscyplinarna dziedzina łącząca elementy chemii, fizyki i inżynierii materiałowej, chemia materiałów pozwala na projektowanie i syntezę nowych materiałów o zdefiniowanych, specyficznych właściwościach i zastosowaniach. W szczególności rozwój nowych materiałów katalitycznych i fotokatalitycznych otwiera szerokie możliwości dla przemysłu chemicznego, energetycznego oraz w obszarze ochrony środowiska. Przykładem są materiały fotokatalityczne, wykorzystywane w procesach oczyszczania powietrza i wody, a także w produkcji energii ze źródeł odnawialnych [10,11]. Jednak pomimo dynamicznego rozwoju chemia materiałów często koncentruje się na syntezie wieloskładnikowych kompozytów o coraz większej złożoności, co przekłada się na wyższe koszty produkcji. Wprowadzenie nowych pierwiastków, często drogich i rzadkich, zwiększa koszty wytwarzania tych materiałów, czyniąc je niepraktycznymi z punktu widzenia masowego zastosowania w przemyśle [12]. Ponadto, takie podejście nie jest zgodne z trendami promowanymi przez Organizację Narodów Zjednoczonych (ONZ), która propaguje zasady zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki o obiegu zamkniętym. Dlatego coraz większą wagę przykładają do opracowania nowych, ekologicznych i ekonomicznych metod syntezy fotokatalizatorów, które będą bardziej zgodne z zasadami zielonej chemii oraz gospodarki o obiegu zamkniętym.

Jednym z obiecujących rozwiązań w tym zakresie jest zastosowanie technologii syntezy jednoetapowej, która umożliwia znaczące skrócenie czasu produkcji oraz redukcję kosztów energetycznych. Metody, takie jak: synteza hydrotermalna, czy solwotermalna pozwalają na uzyskanie pożądaných materiałów w jednym procesie, eliminując konieczność wielokrotnych etapów reakcji i oczyszczania [13,14]. Korzyści płynące z syntez jednoetapowych obejmują zmniejszenie zużycia surowców i energii, skrócenie czasu produkcji oraz minimalizację generowania odpadów. Dodatkowo, metody te często umożliwiają prowadzenie reakcji w łagodniejszych warunkach temperaturowych i ciśnieniowych, co zmniejsza ryzyko degradacji materiałów i poprawia ich właściwości. Uproszczenie procedur syntezy ułatwia również skalowanie procesów z poziomu laboratoryjnego do przemysłowego, co jest kluczowe dla szerokiego zastosowania nowych materiałów w praktyce. W efekcie, procesy te są bardziej ekonomiczne i ekologiczne, co wpisuje się w zasady zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju. Wśród materiałów, które zyskały szczególne zainteresowanie środowiska naukowego ze względu na swoje właściwości fotoaktywne, wyróżnia się tlenek tytanu(IV) (TiO_2) [15]. Jego zdolność do generowania reaktywnych form tlenu (ROS) pod wpływem promieniowania UV sprawia, że jest szeroko stosowany w procesach oczyszczania wody i powietrza oraz w innych aplikacjach środowiskowych. Jednak, pomimo swoich zalet, TiO_2 posiada również istotne

wady, które ograniczają jego praktyczne zastosowanie na większą skalę. Jednym z głównych ograniczeń jest szeroka przerwa energetyczna ($\sim 3,2$ eV dla anatazu), co sprawia, że charakteryzuje się on wysoką szybkością rekombinacji par elektron-dziura prowadzącej do zmniejszenia wydajności procesów fotokatalitycznych. Aby poprawić te właściwości, rozwija się różnorodne metody modyfikacji strukturalnej i chemicznej TiO_2 , w tym domieszkowanie węglem [16,17].

Domieszkowanie węglem może prowadzić do powstania dodatkowych poziomów energetycznych w strukturze pasmowej TiO_2 skutkujących rozszerzeniem zakresu absorpcji światła na obszar widzialny. To z kolei zwiększa efektywność fotokatalityczną materiału pod wpływem promieniowania słonecznego. Dodatkowo, węgiel może poprawić separację par elektron-dziura, redukując rekombinację nośników ładunku co również zwiększa wydajność procesów fotokatalitycznych [18]. Niemniej jednak, fotokataliza boryka się nie tylko z problemami związanymi z materiałem, ale także z kluczowym aspektem, jakim jest źródło światła. W tym kontekście istotnym rozwiązaniem jest zastosowanie nowoczesnych rozwiązań, takich jak diody elektroluminescencyjne (LED), które pozwalają na dopasowanie widma światła do charakterystyki absorpcyjnej fotokatalizatora [19,20]. Brak dopasowania widmowego między źródłem światła a fotokatalizatorem stanowi istotne wyzwanie. Tradycyjne iluminatory stosowane w fotokatalizie, takie jak lampy ksenonowe czy rtęciowe, emitują szeroki zakres promieniowania, z którego tylko niewielka część jest efektywnie absorbowana przez fotokatalizator. Stąd fotokatalizator nie jest w stanie pochłonąć całego emitowanego spektrum, co prowadzi do znacznych strat energii, która często ulega przekształceniu w ciepło. Ponadto, lampy rtęciowe zawierają szkodliwą rtęć, której eliminacja z urządzeń jest priorytetem w polityce środowiskowej [21]. Wykorzystanie takich lamp nie wpisuje się w założenia zrównoważonego rozwoju i stanowi przeszkodę w szerokim zastosowaniu fotokatalizy. Dlatego tak ważne jest wykorzystanie diod LED, które mogą emitować promieniowanie w wąskim zakresie długości fal. Poprzez odpowiedni dobór i kombinację LED-ów możliwe jest dopasowanie energii emitowanego światła do spektrum absorpcji fotokatalizatora zwiększając efektywność procesu i minimalizując straty energii. Dzięki temu fotokataliza staje się bardziej wydajna i ekologiczna, co stanowi krok naprzód w kierunku jej zastosowania w rzeczywistych warunkach przemysłowych [22,23]. Jednakże, pomimo zalet TiO_2 , w tym także domieszkowanego węglem, najczęściej pozyskiwany jest on w formie proszku, co stanowi istotne wyzwanie w zastosowaniach przemysłowych, szczególnie w układach przepływowych, takich jak: systemy oczyszczania ścieków i/lub uzdatniania wody [24,25]. W takich instalacjach procesy zachodzą w sposób ciągły, a integracja materiałów

proszkowych jest utrudniona ze względu na trudności z separacją i odzyskiem katalizatora. Rozwiązaniem tych problemów mogą być struktury trójwymiarowe, które mogą stanowić rusztowanie dla TiO_2 i efektywnie wspierać procesy fotokatalityczne w układach przepływowych, zwiększając powierzchnię kontaktu fotokatalizatora z zanieczyszczeniami.

W odpowiedzi na aktualne wyzwania związane z ochroną środowiska, moje badania koncentrowały się na trzech kluczowych filarach:

- pierwszym z nich było opracowanie szybkiej i efektywnej metody syntezy materiałów tlenkowych poprzez zastosowanie procesu wspomaganego działaniem mikrofal. Metoda ta umożliwia znaczące skrócenie czasu syntezy oraz redukcję zużycia energii w porównaniu z tradycyjnymi technikami;
- drugim filarem było domieszkowanie TiO_2 węglem, realizowane *in situ* podczas syntezy mikrofalowej. Takie podejście umożliwiło jednorodne wprowadzenie węgla do struktury tlenku tytanu(IV), co usprawniło separację nośników ładunku, a tym samym zwiększyło wydajność procesów fotokatalitycznych;
- trzecim filarem było udoskonalenie systemu fotokatalitycznego. Opracowane przeze mnie źródła światła LED o widmie emisji dopasowanym do spektrum absorpcji fotokatalizatora pozwoliły na efektywne wykorzystanie generowanych fotonów i zwiększenie wydajności procesu fotooksydacyjnego.

Ponadto zastosowałem jednoetapową metodę mikrofalową *in situ* do otrzymania trójwymiarowych fotokatalizatorów, które następnie wykorzystałem w zaprojektowanych przeze mnie przepływowych układach fotokatalitycznych. Warto podkreślić, że prezentowane przeze mnie kompleksowe i wieloaspektowe podejście jest nowatorskie w kontekście fotokatalizy, gdyż uwydatnia kluczowe znaczenie doskonalenia całego układu fotokatalitycznego, a nie jedynie poszczególnych jego elementów. Opracowane holistyczne rozwiązanie, łączące materiałoznawstwo, inżynierię procesową i projektowanie reaktorów, może mieć w przyszłości strategiczne znaczenie dla wprowadzenia innowacyjnych metod w dziedzinie fotokatalitycznego oczyszczania wody.

4.4 Cel badań

Celem realizowanych badań było opracowanie nowatorskiego, wieloaspektowego systemu fotokatalitycznego, który integrował zaawansowane metody syntezy materiałów tlenkowych, modyfikację fotokatalizatorów poprzez domieszkowanie węglem oraz zastosowanie zoptymalizowanych źródeł światła LED i trójwymiarowych struktur w układach przepływowych. Kluczowym zadaniem było zwiększenie efektywności procesów

fotokatalitycznych poprzez zastosowanie technologii mikrofalowej do szybkiej i energooszczędnej syntezy TiO_2 oraz jego modyfikacji. Badania skupiały się na zrozumieniu, w jaki sposób procesy syntezy wspomaganej mikrofalami oraz domieszkowanie węglem *in situ* wpływają na właściwości separacji nośników ładunku i poprawę wydajności fotokatalitycznej materiałów. Ważnym aspektem badań było opracowanie i zastosowanie zaawansowanych fotokatalizatorów w układach przepływowych, co miało na celu poprawę wydajności fotodegradacji w warunkach rzeczywistych. Dodatkowo, kluczowym elementem było zastosowanie źródeł światła LED o dopasowanym do otrzymanych materiałów spektrum emisji w różnych konfiguracjach, co umożliwiało zwiększenie efektywności procesów fotooksydacyjnych niezależnie od rodzaju układu, w którym były stosowane.

4.5 Hipotezy badawcze

Przeprowadzone badania opierały się na kilku kluczowych hipotezach dotyczących możliwości zwiększenia efektywności procesów fotokatalitycznych poprzez zastosowanie zaawansowanych metod syntezy oraz modyfikacji materiałów. **Pierwsza hipoteza** zakładała, że zastosowanie technologii mikrofalowej do syntezy fotokatalizatorów opartych na TiO_2 przyczyni się do istotnej poprawy właściwości fizykochemicznych materiałów, takich jak struktura krystaliczna, porowatość oraz morfologia. Parametry, takie jak: rozmiar krystalitów, dystrybucja nanocząstek oraz powierzchnia właściwa zostały zidentyfikowane jako kluczowe czynniki warunkujące zwiększoną aktywność fotokatalityczną. Zastosowanie jednoetapowego procesu syntezy mikrofalowej *in situ* miało umożliwić precyzyjną kontrolę nad wspomnianymi właściwościami fizykochemicznymi, co bezpośrednio przekładałoby się na wzrost efektywności katalitycznej TiO_2 . Jednocześnie zakładano, że metoda ta pozwoli na skrócenie czasu syntezy i zmniejszenie zużycia energii, co uczyniłoby proces bardziej ekologicznym i wydajnym, w zestawieniu z tradycyjnymi technikami. **Druga hipoteza** zakładała wyeliminowanie głównych wad TiO_2 , takich jak wysoka rekombinacja nośników ładunków. Na podstawie dostępnej literatury naukowej przewidywano, że domieszkowanie TiO_2 węglem może znacząco zredukować te ograniczenia [26,27]. Założono, że przeprowadzenie tego procesu podczas jednoetapowej syntezy mikrofalowej poprawi separację nośników ładunku, co skutecznie ograniczy rekombinację par elektron-dziura i tym samym zwiększy ogólną wydajność fotokatalityczną materiału. Co więcej, oczekiwano, że proces domieszkowania węglem wprowadzi dodatkowe poziomy energetyczne w strukturze TiO_2 i rozszerzy zakres absorpcji światła, pozwalając objąć również promieniowanie z zakresu widzialnego. W wyniku czego zwiększona zostanie wydajność procesów fotokatalitycznych.

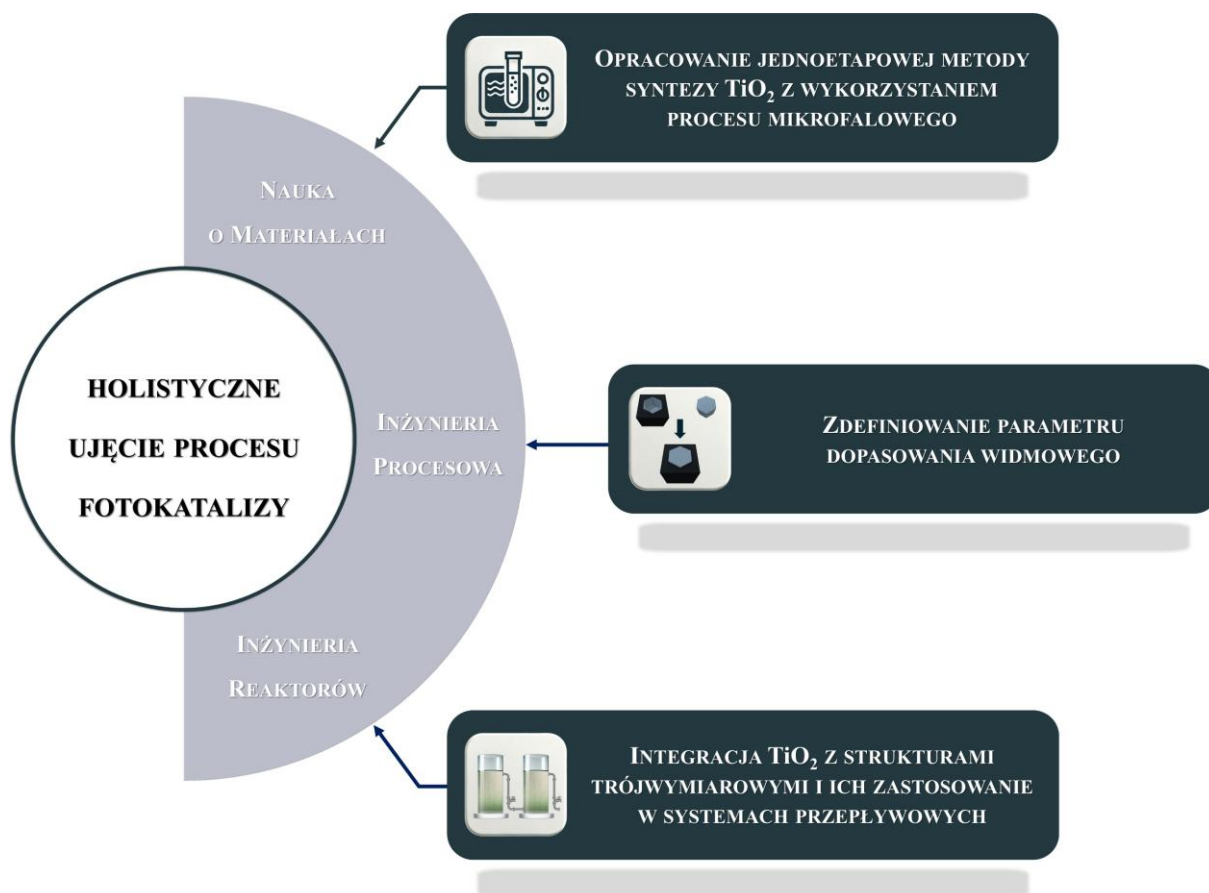
Kluczowe znaczenie miało również zastosowanie jednoetapowej metody, co pozwalało na minimalizację zużycia energii i uproszczenie procedury syntezy. **Trzecia hipoteza** zakładała zastosowanie źródeł światła LED o spektrum emisji dopasowanym do widma wzbudzenia fotokatalizatora. Zakładano, że takie dostosowanie widma światła do charakterystyki absorpcyjnej materiału fotokatalitycznego pozwoli na maksymalne wykorzystanie energii promieniowania,

co bezpośrednio przyczyni się do poprawy efektywności energetycznej procesów fotooksydacyjnych. Oczekiwano również, że dzięki szerokim możliwościom technologicznym oferowanym przez dostępne źródła LED, systemy fotokatalityczne będzie można elastycznie dostosowywać do zróżnicowanych wymagań operacyjnych. W związku z tym, źródła światła LED mogłyby być efektywnie wykorzystywane zarówno w układach stacjonarnych, jak i przepływowych, co zapewniłoby optymalizację procesów w zależności od warunków pracy reaktora. Spodziewano się także, że dopasowanie widmowe pozwoli na wyraźne zmniejszenie zużycia energii elektrycznej na jednostkę reakcji (*ang. electrical energy per order*) [28]. **Ostatnia, czwarta hipoteza** dotyczyła integracji trójwymiarowych struktur z fotokatalizatorami oraz ich zastosowania w układach przepływowych. Przewidywano, że takie podejście znacząco zwiększy powierzchnię kontaktu fotokatalizatora z zanieczyszczeniami, co w połączeniu z przepływowym charakterem systemu zapewni nie tylko bardziej efektywne usuwanie zanieczyszczeń organicznych, ale także poprawi wydajność procesów fotokatalitycznych poprzez lepszą dystrybucję światła oraz bardziej równomierne rozprowadzenie reagentów w układzie. Zakładano, że struktury trójwymiarowe będą również sprzyjały redukcji zjawiska aglomeracji cząstek fotokatalizatora, co wpłynie pozytywnie na stabilność procesu i długoterminową wydajność systemu. Oczekiwano również, że zastosowanie takich struktur ułatwi odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie fotokatalizatora, co dodatkowo wpłynie na zrównoważony charakter procesu [29]. Podsumowując, zakładano, że wykorzystanie trójwymiarowych kompozytów pozwoli na istotną poprawę efektywności oczyszczania wody w warunkach rzeczywistych, przy jednoczesnym zminimalizowaniu kosztów operacyjnych i zużycia energii.

4.6 Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji

Badania przedstawione w ramach prac habilitacyjnych dotyczyły holistycznego ujęcia procesu fotokatalizy, prezentując interdyscyplinarne podejście z zakresu nauk chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem inżynierii materiałowej, procesowej oraz projektowania

reaktorów chemicznych. Pierwsza faza badań obejmowała opracowanie jednoetapowej metody otrzymywania tlenku tytanu(IV) z wykorzystaniem technologii mikrofalowej, co pozwoliło na optymalizację warunków syntezy i poprawę wydajności fotokatalitycznej [H1, H2, H3, H6, H7]. Kolejny etap badań został ukierunkowany na eliminację kluczowych wad tlenku tytanu(IV), takich jak wysoka szybkość rekombinacji nośników ładunków, poprzez domieszkowanie węglem [H4, H8, H11]. Ważnym aspektem tej części prac było dopasowanie widmowe, czyli precyzyjne dostosowanie widma emisji źródła światła do widma wzbudzenia fotokatalizatora, co znacząco poprawiło efektywność procesów fotokatalitycznych [H4, H11]. Finalnie skupiłem się na projektowaniu reaktorów, szczególnie na integracji trójwymiarowych fotokatalizatorów z systemami przepływowymi, które były testowane zarówno w układach z recyrkulacją, jak i w systemach ciągłych [H5, H9, H10]. Ze względu na złożoność i wielowątkowość prowadzonych prac, opis uzyskanych wyników jest przedstawiony blokowo, poczynając od procesu syntezy mikrofalowej TiO_2 , kończąc na przepływowych systemach fotokatalitycznych. Podkreślić należy, że opis osiągnięcia habilitacyjnego zawiera tylko wybrane i w moim mniemaniu najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań. Szczegółowe opisy dotyczące syntezy, charakterystyki i aktywności katalizatorów oraz warunków prowadzenia pomiarów znajdują się w publikacjach stanowiących podstawę przedstawionego osiągnięcia [H1-H11]. Zakres tematyczny prowadzonych badań przedstawiono graficznie na Rysunku 1.



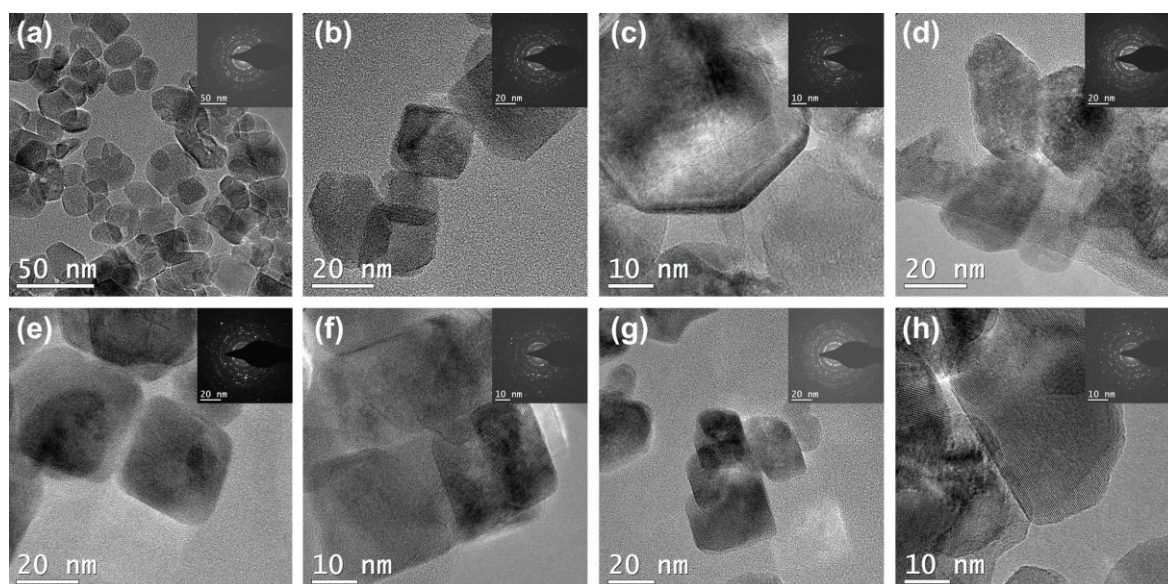
Rysunek 1. Graficzne przedstawienie podejmowanych badań.

4.6.1 Zastosowanie techniki mikrofalowej w syntezie fotokatalizatorów TiO_2 [H1, H2, H3, H6, H7]

W szeroko rozumianych naukach chemicznych często to metoda syntezy decyduje o finalnych właściwościach uzyskiwanych materiałów. Na przestrzeni lat metoda hydrotermalna zdobyła popularność ze względu na stosunkowo łagodne warunki procesu, takie jak: niższa temperatura i ciśnienie, w porównaniu do innych technik, co sprzyja formowaniu dobrze zdefiniowanych struktur. Choć metodę mikrofalową często przedstawia się jako rozwinięcie metody hydrotermalnej, obie techniki opierają się na zupełnie odmiennych mechanizmach ogrzewania, co ma istotny wpływ na przebieg reakcji oraz finalne właściwości materiałów. W przypadku porównania metody hydrotermalnej z mikrofalową, kluczowe jest zrozumienie różnicy w mechanizmie ogrzewania obu procesów. W tradycyjnej metodzie hydrotermalnej ogrzewanie odbywa się poprzez konwekcję i przewodzenie ciepła, gdzie ciepło najpierw przenoszone jest na ściany reaktora, a następnie przekazywane do roztworu reakcyjnego. Proces ten jest stosunkowo wolny i może prowadzić do „niejednorodności temperaturowej” w obrębie próbki, co wpływa na efektywność reakcji i jednorodność produktu. Z kolei metoda mikrofalowa wykorzystuje inny mechanizm ogrzewania, oparty na rotacji dipoli

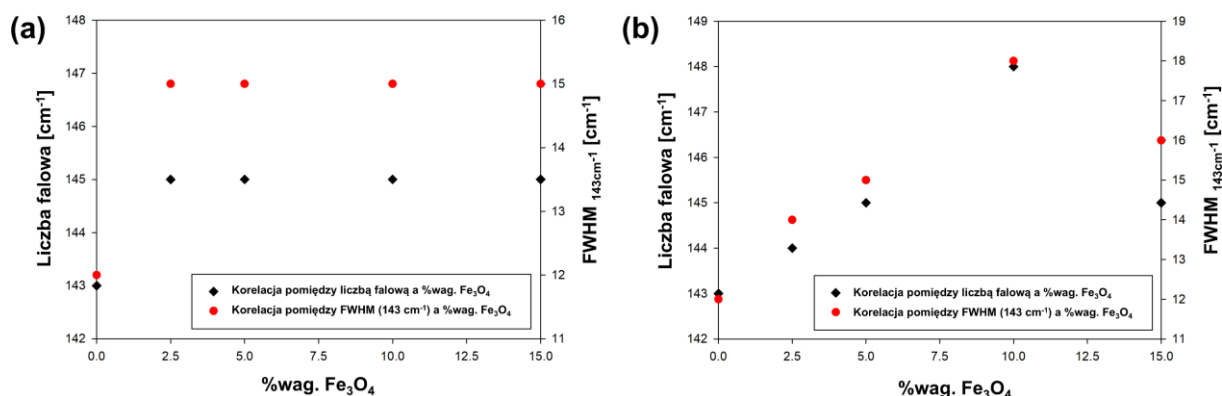
i przewodnictwie jonowym, co umożliwia bezpośrednie ogrzewanie materiału poprzez wewnętrzną absorpcję mikrofal [30]. Proces ten jest znacznie szybszy i bardziej efektywny pod względem energetycznym, gdyż ogrzewanie odbywa się równomiernie w całej objętości mieszaniny reakcyjnej. Niemniej jednak, szybkie ogrzewanie mikrofalowe może prowadzić do lokalnego przegrzewania i niepożądanych reakcji ubocznych, co wymaga precyzyjnej kontroli warunków reakcji. Istotne jest również to, że mikrofały wpływają na proces nukleacji i wzrost kryształów, co może prowadzić do odmiennych właściwości fizykochemicznych uzyskiwanych materiałów, takich jak: rozmiar cząstek, morfologia czy struktura krystaliczna. W literaturze naukowej często brakuje bezpośrednich porównań obu tych metod, mimo że wykazują one fundamentalne różnice. Dlatego tak istotne jest prowadzenie badań porównawczych, które mogą ukazać wpływ każdej z nich na końcowe właściwości materiału, zwłaszcza w kontekście nowych, zaawansowanych materiałów fotokatalitycznych **[H1, H6]**.

Badania realizowane w ramach publikacji **[H1]** i **[H6]** miały na celu określenie wpływu metod syntezy – hydrotermalnej i mikrofalowej – na morfologię oraz strukturę krystaliczną materiałów z udziałem TiO_2 . W obu przypadkach zaobserwowano wyraźne różnice w morfologii wytworzonych materiałów. W pracy **[H1]**, dotyczącej materiałów $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, na podstawie transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wykazano, że materiały syntezowane metodą hydrotermalną tworzyły cząstki o nieregularnym kształcie i tendencji do agregacji, co prowadziło do tworzenia większych skupisk o zróżnicowanych rozmiarach. Natomiast materiały otrzymane metodą mikrofalową charakteryzowały się większą jednorodnością morfologiczną oraz mniejszą liczbą agregatów, co świadczy o bardziej kontrolowanym przebiegu syntezy. Podobne obserwacje poczyniono w pracy **[H6]**, w której materiały $\text{TiO}_2\text{-Y}$ uzyskane metodą hydrotermalną miały nieregularny kształt i zróżnicowany rozmiar cząstek (od 25–50 nm do 60–80 nm), z wyraźną tendencją do aglomeracji. Natomiast materiały syntezowane metodą mikrofalową charakteryzowały się mniejszymi i bardziej jednorodnymi cząstkami (w zakresie 20–40 nm), co sugeruje większą kontrolę nad procesem krystalizacji i formowania cząstek w tej metodzie (Rys. 2).



Rysunek 2. Zdjęcia TEM materiałów $\text{TiO}_2\text{-Y}$ zawierających różną zawartość itru: (a) 0,25%Y, (b) 0,5%Y, (c) 1%Y, (d) 2%Y, syntezowanych metodą hydrotermalną, oraz (e) 0,25%Y, (f) 0,5%Y, (g) 1%Y, (h) 2%Y, syntezowanych metodą mikrofalową. Wstawki przedstawiają wzorce dyfrakcji elektronowej SAED.

W zakresie struktury krystalicznej, analiza XRD i spektroskopia Ramana dostarczyły dodatkowych informacji na temat różnic między materiałami uzyskanymi wspomnianymi metodami. W przypadku materiałów $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ otrzymywanych metodą hydrotermalną [H1], na podstawie analizy XRD potwierdzono, że domieszkowanie żelazem nie wpłynęło znacząco na pozycje sygnałów krystalograficznych TiO_2 , a faza Fe_3O_4 istniała jako odrębna, nie oddziałując silnie z siecią krystaliczną TiO_2 . Natomiast w przypadku syntezy mikrofalowej zaobserwowano przesunięcia refleksów fazy TiO_2 , co sugeruje częściowe wbudowanie jonów Fe do sieci krystalicznej TiO_2 . Użycie spektroskopii Ramana pozwoliło dodatkowo potwierdzić te wyniki – w przypadku materiałów mikrofalowych przesunięcie pasma E_g anatazu ($\approx 143\text{ cm}^{-1}$) wskazywało na deformację sieci TiO_2 spowodowaną wbudowaniem jonów Fe, czego nie zaobserwowano w materiałach hydrotermalnych (Rys. 3). Podobne różnice opisano w pracy [H6], dotyczącej materiałów $\text{TiO}_2\text{-Y}$. W przypadku metody hydrotermalnej, wykorzystanie analizy XRD pozwoliło potwierdzić brak istotnych zmian w strukturze krystalicznej TiO_2 . To sugeruje, że jony Y^{3+} nie zostały efektywnie wbudowane do sieci TiO_2 , a proces domieszkowania prowadził do formowania odrębnych faz na powierzchni materiału. Z kolei dla materiałów otrzymanych techniką wspomaganą działaniem mikrofal, zaobserwowano przesunięcia w pozycjach pików XRD, co sugeruje bardziej efektywne wbudowanie jonów Y^{3+} do sieci krystalicznej TiO_2 , prowadzące do rozciągnięcia i deformacji sieci.



Rysunek 3. Pozycja pasma anatazu E_g (143 cm⁻¹) oraz szerokość połówkowa pasma (FWHM) E_g (143 cm⁻¹) w widmach Ramana dla układów TiO₂-Fe₃O₄, w zależności od procentu wagowego Fe₃O₄ otrzymywanych metodą: (a) hydrotermalną oraz (b) mikrofalową.

Kontynuując wcześniejsze rozważania na temat wpływu metod syntezy na morfologię i strukturę krystaliczną materiałów TiO₂, istotnym elementem porównania produktów wytworzonych metodą hydrotermalną i mikrofalową była ocena ich potencjału fotokatalitycznego. W pracy [H1] zbadano aktywność fotokatalityczną materiałów TiO₂-Fe₃O₄ w procesie degradacji metronidazolu, natomiast w pracy [H6] przeanalizowano materiały TiO₂-Y w procesie degradacji karbamazepiny. W obu przypadkach zaobserwowano wyraźne różnice wynikające z zastosowania różnych metod syntezy. Materiały otrzymane metodą hydrotermalną charakteryzowały się niższą aktywnością fotokatalityczną, co wynikało z większej agregacji cząstek, co potwierdziły wcześniejsze badania morfologii i struktury. Brak efektywnego wbudowania domieszek (żelaza w pracy [H1] oraz itru w pracy [H6]) do sieci krystalicznej TiO₂ prowadził do wyższego tempa rekombinacji par elektron-dziura, co znacząco ograniczało efektywność fotokatalityczną tych materiałów. W rezultacie, czas reakcji w procesach fotodegradacji był dłuższy, a ogólna efektywność degradacji niższa, w porównaniu do materiałów syntezowanych metodą mikrofalową. Z kolei materiały uzyskane metodą mikrofalową wykazały wyraźnie wyższą aktywność fotokatalityczną. Zwiększona efektywność tych materiałów wynikała z bardziej skutecznego wbudowania domieszek do sieci krystalicznej TiO₂, co sprzyjało lepszemu rozdzieleniu nośników ładunku i zmniejszeniu tempa ich rekombinacji. Wykonane badania z wykorzystaniem analiz Ramana i XRD potwierdziły deformacje sieci krystalicznej, które generowały defekty sprzyjające wyższej aktywności fotokatalitycznej. Dodatkowo, większa jednorodność morfologiczna, powiązana z ograniczoną agregacją materiałów otrzymywanych metodą mikrofalową, zwiększała efektywną powierzchnię czynną katalizatora, co przyczyniło się do szybszej i skuteczniejszej degradacji zarówno metronidazolu w pracy [H1], jak i karbamazepiny w pracy [H6].

Mając na uwadze wnioski płynące z prac [H1] i [H6], dalsze badania skoncentrowano na wykorzystaniu procesu mikrofalowego. Proces ten pozwala na uzyskanie fotokatalizatorów o wyższej wydajności fotoooksydacyjnej oraz zapewnia precyzyjną kontrolę nad strukturą krystaliczną i morfologią materiału. Proces mikrofalowy można kontrolować poprzez zmianę trzech podstawowych parametrów: czasu trwania procesu, temperatury oraz mocy promieniowania mikrofalowego. Jednak zmiana mocy promieniowania mikrofalowego nie jest kluczowa, ponieważ energia dostarczana do układu jest w głównej mierze determinowana przez czas trwania procesu i docelową temperaturę. Te parametry bezpośrednio wpływają na kinetykę reakcji chemicznych oraz na procesy krystalizacji i formowanie struktury materiału [31]. Dlatego w ramach pracy [H2] badania skupiono na wpływie temperatury procesu mikrofalowego na kluczowe parametry fizykochemiczne materiałów, takie jak: morfologia, struktura krystaliczna, powierzchnia właściwa BET oraz właściwości fotokatalityczne. Warto podkreślić, że w przywołanej pracy proces mikrofalowy zastosowano jako alternatywę dla tradycyjnej kalcynacji, gdyż działaniu mikrofal poddano amorficzny tlenek tytanu(IV) otrzymany wcześniej metodą zol-żel. Zasadniczym celem badań była weryfikacja czy proces mikrofalowy może stanowić nowe, alternatywne podejście do procesu krystalizacji nanocząstek TiO_2 .

Na podstawie przeprowadzonej analizy rezultatów, wykazano, że temperatura mikrofalowego procesu krystalizacji ma kluczowy wpływ na szereg parametrów fizykochemicznych, w tym m.in.: strukturę krystaliczną, morfologię oraz rozwinięcie powierzchni właściwej otrzymanych materiałów TiO_2 . Próbkę syntezowaną w niższych temperaturach (100–120°C) charakteryzowały się dominującą fazą amorficzną z niewielkimi zarodkami krystalicznymi, co potwierdziły zarówno badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), jak i obserwacje z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Materiały te cechowały się bardzo rozwiniętą powierzchnią właściwą, sięgającą nawet 375 m²/g, dzięki obecności licznych małych porów pomiędzy cząstkami amorficznymi. W miarę wzrostu temperatury procesu ($\geq 140^\circ\text{C}$) następowało przekształcenie fazy amorficznej w krystaliczną fazę anatazu. Dla próbek otrzymanych w temperaturze 160°C udział fazy krystalicznej wynosił 61,4%, a przy 200°C osiągnięto krystaliczność na poziomie 92,7%. Jednocześnie rozmiary kryształitów pozostawały zbliżone, mieszcząc się w zakresie 13–15 nm. Obserwacje TEM próbek syntezowanych w wyższych temperaturach ukazały formowanie się dobrze zdefiniowanych kryształów o regularnych kształtach, takich jak oktaedry i sześciany, co świadczyło o zaawansowanym procesie krystalizacji. Przy temperaturach $\geq 180^\circ\text{C}$ powierzchnia właściwa ulegała znacznemu zmniejszeniu do około 93–95 m²/g.

Zjawisko to wynikało z redukcji liczby mniejszych porów i formowaniu większych, międzykrystalicznych przestrzeni, co skutkowało obniżeniem całkowitej powierzchni czynnej materiału. Istotnym elementem badań była również analiza potencjalnych defektów strukturalnych przy użyciu spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Na podstawie uzyskanych wyników nie wykazano obecności defektów strukturalnych w próbkach TiO_2 otrzymanych metodą mikrofalową. Brak sygnałów EPR sugerował, że proces krystalizacji zachodzący podczas procesu mikrofalowego nie wprowadzał niesparowanych elektronów ani defektów magnetycznych do struktury materiału.

W ramach badań przeprowadzonych w publikacji [H2], poza analizą parametrów właściwości fizykochemicznych materiałów TiO_2 , uwzględniono także zmianę kąta zwilżania w zależności od temperatury mikrofalowego procesu krystalizacji. Kąt zwilżania jest istotnym wskaźnikiem charakteryzującym właściwości powierzchniowe materiału, w tym jego hydrofilowość, co ma bezpośredni wpływ na aktywność fotokatalityczną [32]. W wyniku uzyskanych pomiarów kąta zwilżania wnioskowano, że próbki otrzymane w niższych temperaturach mikrofalowego procesu krystalizacji, tj. 100°C , charakteryzowały się stosunkowo wysokim kątem zwilżania, wynoszącym około $43,5^\circ$, co wskazuje na ograniczoną hydrofilowość. W miarę wzrostu temperatury syntezy, obserwowano systematyczny zmniejszenie kąta zwilżania, osiągając wartość niemal zerową dla materiału otrzymanego w 200°C , co potwierdza pełną zwilżalność powierzchni tych próbek. Obniżenie kąta zwilżania wraz ze wzrostem temperatury procesu mikrofalowego można przypisać zmianom w strukturze krystalicznej i morfologii materiałów TiO_2 . Wraz ze wzrostem temperatury następuje przejście z fazy amorficznej w anataz, co zwiększa hydrofilowość materiału. Dodatkowo, zmniejszenie liczby mniejszych porów i utworzenie bardziej jednolitych kryształów w wyższych temperaturach sprzyja poprawie zwilżalności. Zwiększona hydrofilowość może również wpływać na zdolność adsorpcji wody na powierzchni TiO_2 , co ma kluczowe znaczenie dla wydajności procesów fotokatalitycznych, takich jak degradacja zanieczyszczeń organicznych. W związku z tym, przejście od materiałów o wyższym kącie zwilżania (mniejsza hydrofilowość) do materiałów całkowicie hydrofilowych, wraz z podwyższaniem temperatury syntezy, może być interpretowane jako dodatkowy czynnik poprawiający efektywność fotokatalityczną uzyskiwanych materiałów, co podkreśla znaczenie kontroli parametrów procesu mikrofalowego w kształtowaniu właściwości powierzchniowych i fotokatalitycznych TiO_2 .

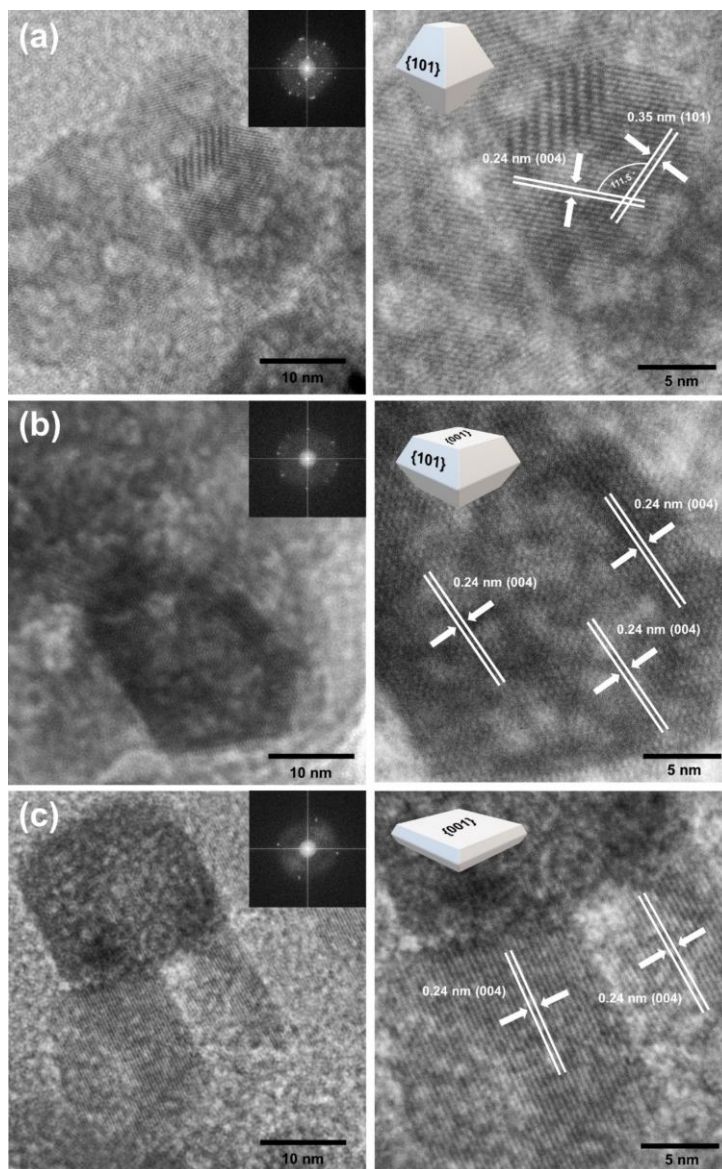
Kontynuując analizę wpływu parametrów syntezy na właściwości materiałów TiO_2 , istotnym elementem pracy [H2] była ocena potencjału fotooksydacyjnego materiałów

uzyskanych metodą mikrofalową. Badania skupiły się na aktywności fotokatalitycznej tych materiałów w procesie degradacji fenolu oraz 4-chlorofenolu przy użyciu światła UV. Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentów potwierdzono, że temperatura mikrofalowego procesu krystalizacji tlenku tytanu(IV) miała kluczowy wpływ na uzyskiwaną aktywność fotokatalityczną. Wyższa krystaliczność materiałów syntezowanych w wyższych temperaturach (180°C i 200°C) sprzyjała efektywniejszemu rozdziałowi nośników ładunku, zmniejszając tempo rekombinacji par elektron-dziura. Materiały te wykazały znaczącą przewagę pod względem aktywności fotokatalitycznej, osiągając niemal całkowitą degradację fenolu oraz 4-chlorofenolu w relatywnie krótkim czasie, wynoszącym 120 minut. W badaniach dokonano również porównania wydajności fotokatalitycznej przy użyciu dwóch różnych źródeł światła: tradycyjnej lampy rtęciowej oraz fotoreaktora opartego na diodach LED emitujących promieniowanie UV odpowiednie do aktywacji TiO_2 . W celu zachowania porównywalnych warunków oba rozwiązania, zarówno lampa rtęciowa, jak i fotoreaktor LED, były testowane w formie lamp zanurzeniowych. W wyniku przeprowadzonych badań wnioskowano, że materiały uzyskane w procesie mikrofalowym charakteryzowały się wyższą aktywnością fotokatalityczną podczas naświetlania światłem LED, w porównaniu z niż lampą rtęciową. Zastosowanie diod LED umożliwiło bardziej efektywne wykorzystanie promieniowania UV, co przyczyniało się do szybszej degradacji zanieczyszczeń organicznych.

Biorąc pod uwagę rezultaty badań przedstawionych w publikacji [H2], w których wykazano, że temperatura krystalizacji jest jednym z kluczowych parametrów determinujących właściwości fizykochemiczne materiałów, kolejnym krokiem powinna być analiza czasu trwania procesu mikrofalowego. Należy jednak zauważyć, że we wspomnianej publikacji proces mikrofalowy stosowano jako drugi etap syntezy – alternatywę dla kalcynacji, klasycznego procesu krystalizacji materiałów tlenkowych. Pierwszym etapem była synteza tlenku tytanu(IV) metodą zol-żel. Wyniki przedstawione w pracy [H2] uwiaryściły znaczący potencjał metody mikrofalowej, szczególnie w kontekście modyfikacji właściwości materiałów. Mając na uwadze fundamentalne cechy procesu mikrofalowego, takie jak szybkie ogrzewanie, wydaje się zasadne opracowanie go jako jednoetapowej metody *in situ*. Tego typu podejście ma niewątpliwe zalety, w tym możliwość przeprowadzenia wszystkich przemian w jednym etapie, co zwiększa efektywność i skraca czas syntezy [33]. Ponadto, zapobiegają agregacji cząstek, umożliwiając kontrolę nad wielkością i morfologią powstających materiałów oraz są przyjazne dla środowiska ze względu na mniejsze zużycie energii. W związku z tym badania w kolejnych z omawianych prac [H3], [H7] skupiły się na opracowaniu założeń procesu mikrofalowego *in situ* do kontrolowanej krystalizacji TiO_2 .

Dodatkowo, w toku prowadzonych badań określono wpływ zarówno czasu trwania procesu, jak i temperatury obróbki mikrofalowej na kształtowanie parametrów fizykochemicznych oraz właściwości użytkowych wytworzonych materiałów.

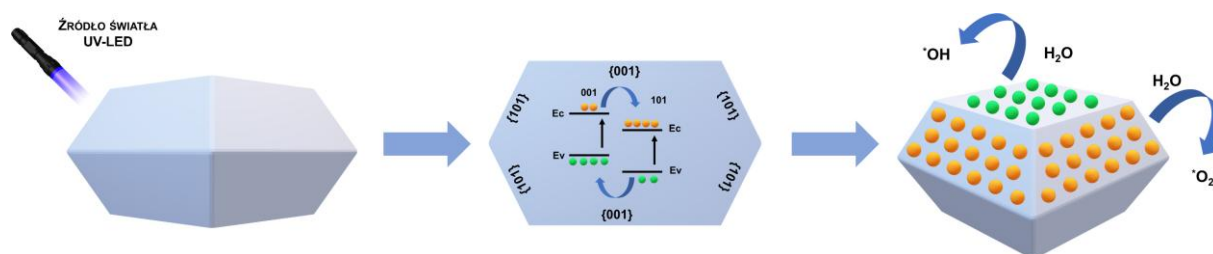
W pracy [H3] szczególny nacisk położono na wpływ czasu trwania procesu mikrofalowego na formowanie struktury krystalicznej TiO_2 , zwłaszcza na rozwój faset krystalicznych oraz ich wpływ na właściwości fotokatalityczne. Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, że wydłużenie czasu obróbki mikrofalowej prowadzi do stopniowego wzrostu zawartości fazy krystalicznej anatazu. Najkrótszy czas ekspozycji (próbka oznaczona jako „0 min” – została podgrzana do 200°C z maksymalną mocą, a następnie schłodzona do temperatury pokojowej, co przełożyło się na całkowity czas procesu około 3 minut) prowadził do otrzymania materiału o stopniu krystaliczności sięgającym 74,9%, z wyraźnie widocznymi cechami fazy amorficznej. W miarę wydłużania procesu mikrofalowego (do 30 minut) zawartość fazy krystalicznej wzrastała do 88,2%, co było związane z rozwojem dobrze zdefiniowanych nanokrystalitów anatazu. Na podstawie analizy rezultatów TEM wykazano, że dłuższy czas ekspozycji prowadził do bardziej jednorodnych i dobrze zdefiniowanych cząstek TiO_2 o regularnych kształtach, takich jak nano-oktaedry i nano-sześciiany, co wskazywało na bardziej zaawansowany proces krystalizacji (Rys. 4b, c). Krótsze czasy obróbki powodowały, że wytworzone cząstki miały bardziej nieregularne kształty, z wyraźnie większym udziałem fazy amorficznej (Rys. 4a). Kluczowym spostrzeżeniem było wykazanie różnic w formowaniu się specyficznych faset krystalicznych TiO_2 . Wraz z wydłużeniem czasu obróbki mikrofalowej zaobserwowano preferencyjne odsłonięcie faset $\{001\}$ i $\{101\}$, co zostało potwierdzone przez obrazy transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Fasety $\{001\}$, które są uważane za bardziej reaktywne, w kontekście procesów fotokatalitycznych, były wyraźniej rozwinięte przy dłuższej ekspozycji na mikrofałę, co zwiększało efektywną powierzchnię aktywną materiału. Krótszy czas obróbki skutkował materiałami o mniej zdefiniowanej strukturze krystalicznej, z większą liczbą faset $\{101\}$, które są mniej aktywne, ale bardziej stabilne termicznie. Badania niskotemperaturowej sorpcji azotu pozwoliły dowieść, że dłuższy czas obróbki mikrofalowej prowadził do zmniejszenia powierzchni właściwej BET materiałów TiO_2 . Powierzchnia właściwa zmniejszała się z $62 \text{ m}^2/\text{g}$ dla próbek poddanych najkrótszej obróbce do $41 \text{ m}^2/\text{g}$ po 30 minutach działania mikrofal. Zjawisko to wynikało z redukcji liczby mniejszych ($<100 \text{ nm}$) oraz wzrostu udziału większych porów międzykrystalicznych, co wpływało na zmniejszenie powierzchni właściwej materiału.



Rysunek 4. Obrazy HR-TEM materiałów TiO_2 uzyskanych po różnych czasach obróbki mikrofalowej: (a) 0 minut, (b) 5 minut, (c) 30 minut.

W kolejnym etapie badań prowadzonych w ramach pracy [H3] przeprowadzono badania fotokatalityczne otrzymanych materiałów TiO_2 , aby ocenić wpływ czasu obróbki mikrofalowej na ich właściwości. Analiza widm DRS wykazała, że TiO_2 uzyskany metodą mikrofalową charakteryzuje się typowym dla anatazu pasmem absorpcji w zakresie 250–400 nm. Niezależnie od czasu obróbki mikrofalowej nie zaobserwowano przesunięcia krawędzi absorpcji; dla wszystkich próbek szerokość pasma wzbronionego wynosiła około 3,2 eV. Dlatego w badaniach zastosowano fotoreaktor LED emitujący światło UV o długości fali odpowiadającej zakresowi absorpcji TiO_2 ($\lambda_{\text{max}}=365$ nm), co umożliwiło skuteczną aktywację fotokatalizatora i inicjację procesów fotodegradacji. Dobrze dopasowane źródło światła zapewniło efektywne wykorzystanie energii promieniowania UV. Badania właściwości

fotokatalitycznych TiO_2 uzyskanego metodą mikrofalową wykazały wyraźny wpływ czasu trwania obróbki na efektywność degradacji metronidazolu. Próbkę poddane najkrótszemu czasowi obróbki (ogrzanie do zadanej temperatury i natychmiastowe schłodzenie) osiągnęły 85% wydajności degradacji po 3 godzinach naświetlania, podczas gdy materiały syntezowane przez 30 minut uzyskały niemal 99% efektywność. Mechanizm wzrostu wydajności fotooksydacyjnej otrzymanych fotokatalizatorów opiera się na obecności heterozłącza pomiędzy fasetami $\{001\}$ i $\{101\}$ anatazu, które sprzyja efektywnej separacji nośników ładunku [34,35]. Elektrony przemieszczają się do faset $\{101\}$, a dziury migrują do faset $\{001\}$, co skutkuje bardziej efektywną separacją nośników ładunku i zmniejsza tempo rekombinacji par elektron–dziura [36]. Taka separacja intensyfikuje reakcje redoks, zwłaszcza generację reaktywnych form tlenu, takich jak: rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$) i nadtlenkowe ($\cdot\text{O}_2^-$), co znacznie zwiększa efektywność procesu fotodegradacji metronidazolu. Proponowany mechanizm został przedstawiony na Rys. 5. Propozycję tą potwierdzono za pomocą analizy spektroskopii fotoluminescencji (PL). Wraz z wydłużaniem czasu obróbki mikrofalowej obserwowano spadek intensywności luminescencji. Zjawisko to jest związane ze zmniejszeniem tempa rekombinacji par elektron–dziura. Ponadto, próbki poddane dłuższej obróbce wykazywały przesunięcie maksimum luminescencji w stronę krótszych długości fal, co sugeruje lepszą separację nośników ładunku wynikającą z istnienia wspomnianego heterozłącza.



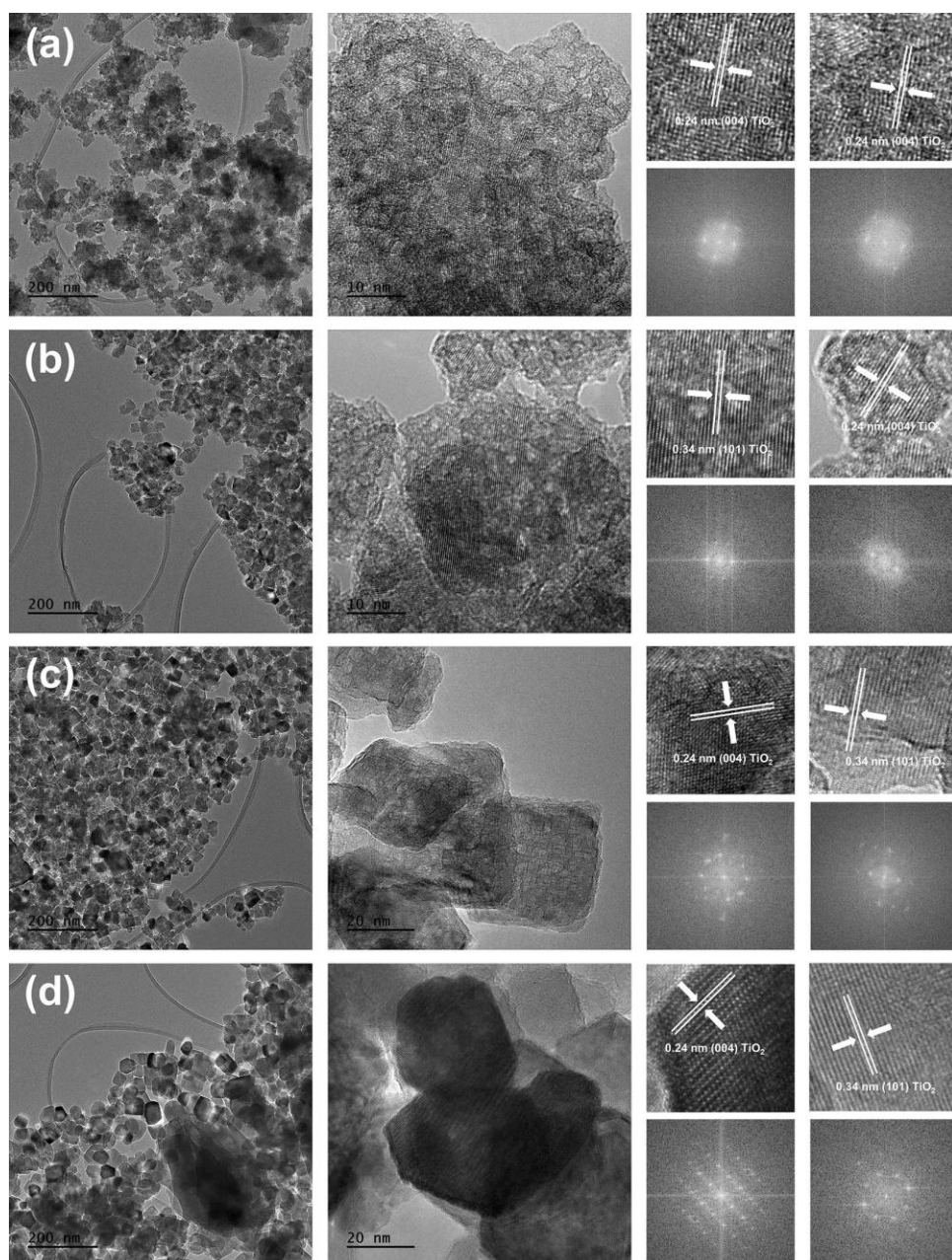
Rysunek 5. Mechanizm heterozłącza typ II, pomiędzy fasetami TiO_2 $\{101\}$ oraz TiO_2 $\{001\}$.

Bazując na wynikach opisanych w pracy [H3], w której zbadano wpływ czasu obróbki mikrofalowej na właściwości fotokatalityczne TiO_2 , w pracy [H7] postanowiono skupić się na innym kluczowym parametrze – temperaturze syntezy. Na podstawie badań zaprezentowanych w publikacji [H3] wykazano, że obróbka mikrofalowa znacznie poprawia krystaliczność i separację nośników ładunku, co prowadzi do wyższej aktywności fotokatalitycznej materiału. Optymalizacja czasu była zatem pierwszym krokiem, który przyniósł istotne wyniki. Kolejnym naturalnym krokiem w procesie doskonalenia tej metody była optymalizacja temperatury procesu, aby lepiej kontrolować właściwości fizykochemiczne materiałów, takie jak:

krystaliczność, morfologia, struktura porowata oraz powierzchnia właściwa. W związku z tym, w pracy [H7] skoncentrowano się na wpływie temperatury procesu syntezy *in situ* tlenku tytanu(IV) wspomagany działaniem mikrofal. Dzięki temu podejściu możliwe było bardziej precyzyjne kontrolowanie parametrów syntezy, co pozwoliło na uzyskanie materiałów o zoptymalizowanych właściwościach do zastosowań fotokatalitycznych oraz w ogniwach fotowoltaicznych DSSC.

Omawiana w pracy [H7] zależność między temperaturą obróbki mikrofalowej a właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych materiałów TiO_2 stanowi jeden z kluczowych aspektów badawczych. Wyniki wskazują, że temperatura procesu mikrofalowego *in situ* miała decydujący wpływ na formowanie struktury krystalicznej syntezowanych materiałów. Materiały uzyskane w niższych temperaturach (60°C i 80°C) charakteryzowały się wyraźnie mniejszą krystalicznością z dominującymi obszarami amorficznymi. Natomiast przy wyższych temperaturach, takich jak: 140°C i 200°C , obserwowano krystaliczną strukturę anatazu. Wraz ze wzrostem temperatury obróbki mikrofalowej następowało zamykanie struktury porowatej materiału, co prowadziło do zmniejszenia powierzchni właściwej. Obserwacje TEM wykazały, że materiały syntezowane w temperaturach 60°C (Rys. 6a) i 100°C (Rys. 6b) charakteryzowały się niejednorodną strukturą z wyraźnymi cechami amorficznymi, podczas gdy materiały otrzymane w temperaturach 140°C (Rys. 6c) i 200°C (Rys. 6d) miały dobrze zdefiniowane nanocząstki o regularnych kształtach, takich jak: oktaedralny i bipiramidalny.

W omawianej pracy przedstawiono dwa zastosowania syntezowanych materiałów — jednym z nich było ich wykorzystanie jako fotokatalizatorów w procesie degradacji kwasu mrówkowego w celu oceny ich potencjału fotooksydacyjnego. Badania przeprowadzono przy użyciu fotoreaktora LED emitującego promieniowanie UV (360–410 nm) w celu lepszego dopasowania widma źródła światła do widma absorpcji fotokatalizatora. W wyniku przeprowadzonych badań wnioskowano, że materiały syntezowane w wyższych temperaturach, zwłaszcza próbka otrzymana w temperaturze 200°C , osiągnęły niemal 100% skuteczności w degradacji kwasu mrówkowego po zaledwie 30 minutach naświetlania. Natomiast materiały syntezowane w niższych temperaturach, np. 60°C , osiągały jedynie 25% skuteczności, co można przypisać ich niższej krystaliczności oraz obecności fazy amorficznej. Zmniejszenie tempa rekombinacji par elektron–dziura, obserwowane za pomocą spektroskopii fotoluminescencji, było kluczowym czynnikiem zwiększającym wydajność fotokatalityczną materiałów uzyskanych w wyższych temperaturach.



Rysunek 6. Obrazy TEM, HR-TEM, and FFT dla materiałów otrzymywanych w temperaturze obróbki mikrofalowej: (a) 60°C, (b) 100°C, (c) 140°C oraz (d) 200°C.

Kolejnym istotnym zastosowaniem otrzymanych materiałów TiO_2 było ich wykorzystanie jako warstwy półprzewodnikowej w ogniwach fotowoltaicznych typu DSSC (ang. *dye-sensitized solar cells*) [37]. Udowodniono, że materiały syntezowane w temperaturze 100°C osiągają najwyższą sprawność fotokonwersji wynoszącą 5,33%, wynikającą z wysokiej gęstości fotoprądu (12,2 mA/cm²). Pomimo, że próbka syntezowana w 200°C charakteryzowała się najwyższą krystalicznością, to w ogniwach DSSC najlepszą efektywność osiągnęła próbka syntezowana w 100°C. Sugeruje to, że jej struktura sprzyjała lepszemu transportowi elektronów i zmniejszeniu tempa rekombinacji nośników. Dzięki umiarkowanej krystaliczności i dobrze

rozwiniętej porowatości, próbka otrzymana w niższej temperaturze zapewniała optymalne warunki do rozdzielania nośników ładunku, jednocześnie umożliwiając lepszy kontakt z elektrolitem i efektywną adsorpcję barwnika. Zbyt wysoki stopień krystalizacji w próbkach syntezowanych w wyższych temperaturach (np. 200°C) prowadził do zamykania porów i zmniejszenia powierzchni właściwej, co utrudniało efektywną adsorpcję sensybilizatora. To zrównoważenie pomiędzy strukturą porowatą a krystalicznością pokazuje, jak istotne jest dostosowanie parametrów fizykochemicznych materiału do konkretnego zastosowania. Różnice w wydajności materiałów w fotokatalizie i ogniwach DSSC wynikają z odmiennych mechanizmów działania tych układów. Podczas gdy w fotokatalizie kluczowe są efektywna separacja nośników ładunku i generacja reaktywnych form tlenu, w ogniwach DSSC istotną rolę odgrywa transport elektronów oraz parametry związane z rozwiniętą powierzchnią, które wpływają na ilość zaadsorbowanego barwnika.

Przedmiotowe badania, opisane w publikacjach [H1], [H2], [H3], [H6], [H7], dotyczyły opracowania innowacyjnej metodyki syntezy materiałów TiO_2 z wykorzystaniem techniki mikrofalowej. W pierwszej kolejności zbadano różnice między metodą hydrotermalną a mikrofalową, które są często uznawane za zamienniki. W wyniku przeprowadzonych analiz wykazano jednak, że metoda mikrofalowa nie tylko przyspiesza proces, ale prowadzi do istotnych zmian w strukturze i morfologii uzyskanych materiałów, czego nie można osiągnąć metodą hydrotermalną. Ponadto, wykazano, że metoda mikrofalowa umożliwia projektowanie materiałów pod konkretne zastosowania, dzięki precyzyjnej optymalizacji kluczowych parametrów procesowych. Zależnie od doboru warunków syntezy, uzyskane materiały charakteryzowały się zwiększoną wydajnością zarówno w procesach fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych, jak i w zastosowaniach fotowoltaicznych. To dowodzi wszechstronności tej metody, pozwalając na dostosowanie właściwości materiałów do różnych potrzeb aplikacyjnych, co czyni ją elastycznym narzędziem w inżynierii fotokatalizatorów.

4.6.2 Domieszkowanie węglem i dopasowanie widmowe dla poprawy efektywności fotokatalizatorów TiO_2 [H4, H8, H11]

Jak wspomniano we wcześniejszym paragrafie, tlenek tytanu(IV), pomimo swoich doskonałych właściwości fotokatalitycznych, ma pewne istotne ograniczenia, takie jak: wysoka rekombinacja nośników ładunku oraz szeroka przerwa energetyczna, co ogranicza jego zdolność do absorpcji w szerszym zakresie promieniowania [38]. Jedną z najbardziej efektywnych metod minimalizacji tych niedoskonałości jest domieszkowanie tlenku tytanu(IV)

węglem. Wprowadzenie węgla do struktury TiO_2 umożliwia efektywną separację par elektron-dziura, redukując tym samym ryzyko ich rekombinacji, co bezpośrednio przekłada się na poprawę wydajności fotokatalitycznej. Węgiel działa również jako pułapka dla elektronów, co sprzyja lepszej separacji ładunków oraz poprawie ich migracji w materiale [39]. Grafit, będący popularnym i łatwo dostępnym źródłem węgla, odgrywa kluczową rolę w takich modyfikacjach. Jego powszechna dostępność, niski koszt oraz unikalne właściwości, takie jak struktura warstwowa, sprawiają, że jest atrakcyjnym materiałem do modyfikacji fotokatalizatorów. Dzięki swojej budowie grafit może efektywnie interkalować cząsteczki TiO_2 , zwiększając powierzchnię kontaktu między fotokatalizatorem a reagentami zanieczyszczeniami, co poprawia wydajność reakcji fotokatalitycznych. W związku z tym, w ramach pracy [H4] podjęto próbę opracowania systemów TiO_2 -grafit opartych na wcześniej rozwiniętej strategii syntezy mikrofalowej, aby maksymalnie wykorzystać zalety zarówno TiO_2 , jak i grafitu.

W ramach badań uzyskano materiały TiO_2 -grafit o różnym procencie wagowym grafitu (od 0,25% do 2%). Dokonano szczegółowej oceny wpływu zawartości grafitu na właściwości strukturalne, takie jak: struktura krystaliczna, morfologia, parametry porowatości oraz obecność defektów w strukturze materiałów. Uzyskane wyniki pozwoliły wnioskować, że materiały TiO_2 -grafit charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami fizykochemicznymi w zależności od zawartości grafitu. Analiza struktury krystalicznej przeprowadzona za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej wykazała, że wzrost zawartości grafitu powodował przesunięcie głównego pikę anatazu (101) z 25.1° do 25.3° . To przesunięcie sugeruje, że domieszkowanie grafitem prowadzi do deformacji sieci krystalicznej TiO_2 , co jest wynikiem częściowej interakcji TiO_2 pomiędzy warstwy grafitowe. Równocześnie badania nad morfologią oraz strukturą porowatą wykazały wyraźną zależność pomiędzy zawartością grafitu a strukturą otrzymanych materiałów. Wyniki uzyskane z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej potwierdziły, że cząstki TiO_2 wbudowują się w warstwy grafitu, co prowadzi do deformacji płatków grafitowych i tworzenia porowatych struktur. Uzyskane rezultaty analizy BET potwierdziły te obserwacje, wykazując wzrost powierzchni właściwej oraz objętości porów wraz ze wzrostem zawartości grafitu. Dla referencyjnego TiO_2 powierzchnia właściwa wynosiła $68 \text{ m}^2/\text{g}$, podczas gdy dla materiałów TiO_2 -2G wzrosła do $91 \text{ m}^2/\text{g}$. Objętość porów wzrosła z $0,353 \text{ cm}^3/\text{g}$ do $0,546 \text{ cm}^3/\text{g}$. Wyniki te sugerują, że dodatek grafitu nie tylko zwiększa powierzchnię reaktywną, ale także sprzyja tworzeniu mezoporów. Aby lepiej zrozumieć wpływ domieszkowania grafitem na strukturę materiałów, przeprowadzono analizę defektów strukturalnych przy użyciu spektroskopii Ramana oraz EPR.

Widma Ramana wykazały, oprócz typowych pasm związanych z fazą anatazu TiO_2 , także pasma charakterystyczne dla grafitu. Pasmo G (1580 cm^{-1}) odpowiadało wibracjom węgla w hybrydyzacji sp^2 , natomiast pasmo D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) świadczyło o obecności defektów w strukturze grafitu. Obserwowane poszerzenie pasma 2D (2700 cm^{-1}) wskazywało na częściowe eksfoliowanie grafitu oraz powstawanie dodatkowych defektów w jego strukturze. Z kolei analiza EPR wykazała, że próbki $\text{TiO}_2\text{-G}$, z większą zawartością grafitu, charakteryzowały się wzrastającą intensywnością sygnału, wskazującą na obecność defektów elektronowych. Sugeruje to, że grafit działa jako efektywny akceptor elektronów, co sprzyja poprawie separacji nośników ładunku w otrzymanych fotokatalizatorach. Silniejszy sygnał EPR wraz ze wzrostem zawartości grafitu potwierdza zwiększoną liczbę defektów, co wskazuje na rosnącą liczbę centrów aktywnych w strukturze materiałów.

Kolejną istotną kwestią poruszoną w pracy [H4] jest dopasowanie widmowe, które odgrywa kluczową rolę w fotokatalizie. Optymalne dopasowanie widma źródła światła do zdolności absorpcyjnych fotokatalizatora pozwala na maksymalne wykorzystanie promieniowania w celu wzbudzenia materiału. Efektywna absorpcja światła bezpośrednio przekłada się na ilość generowanych nośników ładunków, co bezpośrednio wpływa na skuteczność procesów fotokatalitycznych. Aby ocenić wpływ domieszkowania grafitem na właściwości optyczne materiałów, przeprowadzono badania spektroskopii rozproszonego odbicia promieniowania UV-Vis (DRS-UV-Vis). Próbki $\text{TiO}_2\text{-G}$ wykazały silne pasmo absorpcyjne w zakresie 250–400 nm, co jest charakterystyczne dla materiałów zawierających TiO_2 . Jednak domieszkowanie grafitem miało istotny wpływ na rozszerzenie zakresu absorpcji – przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal. Zaobserwowano przesunięcie krawędzi absorpcji z 390 nm dla referencyjnego TiO_2 do 410 nm dla próbki $\text{TiO}_2\text{-2G}$, co odpowiada zmniejszeniu energii przerwy energetycznej. Dopasowanie widmowe zostało osiągnięte poprzez zastosowanie specjalnie zaprojektowanego fotoreaktora LED, którego emisja została precyzyjnie dopasowana do zakresu absorpcji materiałów $\text{TiO}_2\text{-G}$.

Dopasowanie widmowe pomiędzy otrzymanymi fotokatalizatorami $\text{TiO}_2\text{-G}$ a zastosowanym źródłem światła umożliwiło przeprowadzenie kluczowego etapu badań – oceny efektywności fotodegradacji zanieczyszczeń, w tym sulfametoksazolu (SMX). Eksperymenty fotokatalityczne wykazały, że systemy $\text{TiO}_2\text{-G}$ mają znacząco wyższą wydajność w degradacji SMX, w porównaniu do referencyjnego TiO_2 . Próbką $\text{TiO}_2\text{-0.5G}$ odznaczała się najwyższą efektywnością usuwania SMX, osiągając 95% po 180 minutach naświetlania. Co istotne, 90% degradacji zostało osiągnięte już po 90 minutach, co świadczy o szybkim i skutecznym działaniu fotokatalizatora. W przypadku referencyjnego tlenku

tytanu(IV) wydajność degradacji była zdecydowanie niższa i wynosiła zaledwie 65% po 180 minutach, co podkreśla korzyści wynikające z domieszkowania grafitem. Mechanizm działania tych układów opiera się na poprawionej separacji par elektron-dziura, co zostało potwierdzone przez badania fotoluminescencji (PL). W widmach PL zaobserwowano tłumienie intensywności luminescencji w przypadku materiałów TiO₂-G, co wskazuje na skuteczniejsze rozdzielanie nośników ładunków i zmniejszenie ich rekombinacji. Grafit pełni rolę akceptora elektronów – elektrony z pasma przewodnictwa TiO₂ migrują do grafitu [40]. Dzięki temu materiały TiO₂-G są w stanie efektywnie generować większą liczbę reaktywnych form tlenu, co przyczynia się do wyższej wydajności fotodegradacji. Dalsze badania przy użyciu zmiataczy rodników wykazały, że w procesie degradacji SMX kluczową rolę odgrywają rodniki hydroksylowe (*OH) oraz nadtlenkowe (*O₂⁻). Rodniki *OH, atakowały pierścienie benzenowe oraz grupy funkcyjne SMX, prowadząc do ich rozerwania i utlenienia. Natomiast rodniki nadtlenkowe, generowane przez redukcję tlenu cząsteczkowego, również odgrywają istotną rolę, zwłaszcza w reakcjach z grupami azotowymi, co przyczynia się do dalszej degradacji zanieczyszczenia. Ponadto, fotogenerowane dziury (h⁺) bezpośrednio utleniały SMX, choć jest to mniej dominujący mechanizm, w porównaniu do rodników *OH. Analiza spektroskopii mas (MS) wykazała obecność fragmentów pierścieni benzenowych oraz zredukowanych form grup aminowych i sulfonamidowych, co jednoznacznie wskazuje na efektywną degradację SMX przy użyciu systemów TiO₂-G.

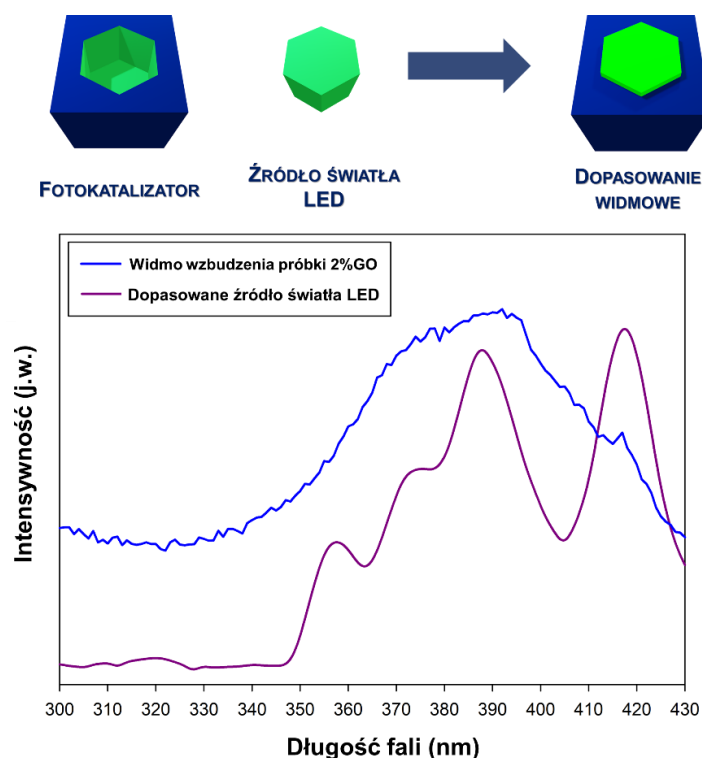
W pracy [H4] wykazano, że domieszkowanie TiO₂ węglem nie tylko znacząco zwiększa wydajność fotokatalityczną poprzez skuteczniejszą separację nośników ładunków, ale także rozszerza zdolność materiału do absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym. Kluczowym elementem tych badań było zastosowanie dopasowania widmowego, które umożliwiło maksymalne wykorzystanie energii świetlnej przez fotokatalizator. Zoptymalizowane widmo okazało się kluczowe dla zwiększenia efektywności procesu fotodegradacji, zwłaszcza w kontekście zastosowań w praktycznych warunkach oświetleniowych. Kontynuując ten kierunek, praca [H11] skupia się na dalszym zgłębianiu znaczenia widmowego dopasowania w zaawansowanych systemach fotokatalitycznych, takich jak TiO₂-rGO oraz ocenie ich efektywności w degradacji farmaceutyków w warunkach rzeczywistych. Badania te dostarczają nowych, istotnych informacji o roli precyzyjnego dopasowania widmowego w fotokatalizie, zwłaszcza w kontekście źródeł światła innych niż klasyczne lampy rtęciowe czy ksenonowe, których widmo nie jest idealnie dopasowane do nowoczesnych materiałów fotokatalitycznych.

W pierwszym etapie badań skoncentrowano się na syntezie oraz szczegółowej analizie

wpływu zredukowanego tlenku grafenu (rGO) na właściwości fizykochemiczne otrzymanych systemów TiO_2 -rGO. Na podstawie analizy dyfrakcji promieni rentgenowskich wykazano obecność faz anatazu oraz rutylu, przy czym faza rutylu nie była obserwowana w referencyjnym tlenku tytanu(IV). Sugeruje to, że dodatek tlenku grafenu prowadził do częściowej transformacji fazowej z anatazu do rutylu. Kolejne badania, przeprowadzone przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej, dostarczyły szczegółowych informacji na temat morfologii materiałów. Obrazy TEM ujawniły, że nanocząstki TiO_2 są równomiernie osadzone na warstwach rGO, co potwierdza skuteczną separację cząstek TiO_2 przez warstwy grafenu. Taka separacja przeciwdziałała aglomeracji cząstek TiO_2 , co było widoczne w postaci wyraźnych, pojedynczych nanocząstek o regularnym rozmiarze w zakresie 10–15 nm. Dodatkowo, na podstawie analizy rezultatów BET obserwowano wzrost powierzchni właściwej – z $52 \text{ m}^2/\text{g}$ dla czystego TiO_2 do $89 \text{ m}^2/\text{g}$ dla TiO_2 -2%rGO. Ten wzrost, wynikający z osadzania TiO_2 na warstwach rGO, przyczynił się do zwiększenia liczby miejsc aktywnych oraz poprawy właściwości adsorpcyjnych materiału. W kolejnym etapie badań skupiono się na właściwościach optycznych systemów TiO_2 -rGO. W wyniku analizy widm rozproszonego odbicia wykazano, że wprowadzenie rGO do TiO_2 spowodowało przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal, zwiększając absorpcję w zakresie światła widzialnego. Krawędź absorpcji dla referencyjnego TiO_2 wynosiła 390 nm, natomiast dla TiO_2 -rGO przesunęła się do 420 nm, co odpowiada zmniejszeniu przerwy energetycznej do 2,95 eV.

Kluczowym aspektem badań była także analiza widm wzbudzenia, która umożliwiła precyzyjne dopasowanie widmowe pomiędzy fotokatalizatorem a źródłem światła LED (Rys. 7). Analiza uzyskanych widm wzbudzenia wykazała, że TiO_2 -rGO najlepiej absorbuje promieniowanie w zakresie 365–420 nm, co pozwoliło na dostosowanie emisji światła z fotoreaktora LED do tego zakresu. Takie dopasowanie widmowe znacząco zwiększyło możliwość absorpcji fotonów generowanych przez źródło światła, minimalizując straty energii charakterystyczne dla niedopasowanych systemów opartych na klasycznych źródłach światła, takich jak: lampy rtęciowe czy ksenonowe. Ostatni etap badań obejmował porównanie efektywności fotodegradacji zanieczyszczeń w systemach TiO_2 -rGO przy użyciu różnych źródeł światła LED. Zastosowano dwa rodzaje fotoreaktorów: pierwszy z pojedynczymi diodami LED, o maksymalnej długości fali: 365, 380, 400 i 420 nm oraz drugi, w którym emisja była dopasowana spektralnie do charakterystyki absorpcyjnej materiałów. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że dopasowanie spektralne miało istotny wpływ na efektywność procesów fotodegradacji. Systemy TiO_2 -rGO, w których emisja LED była dopasowana do widma absorpcji materiału, osiągnęły aż 95% degradacji metronidazolu

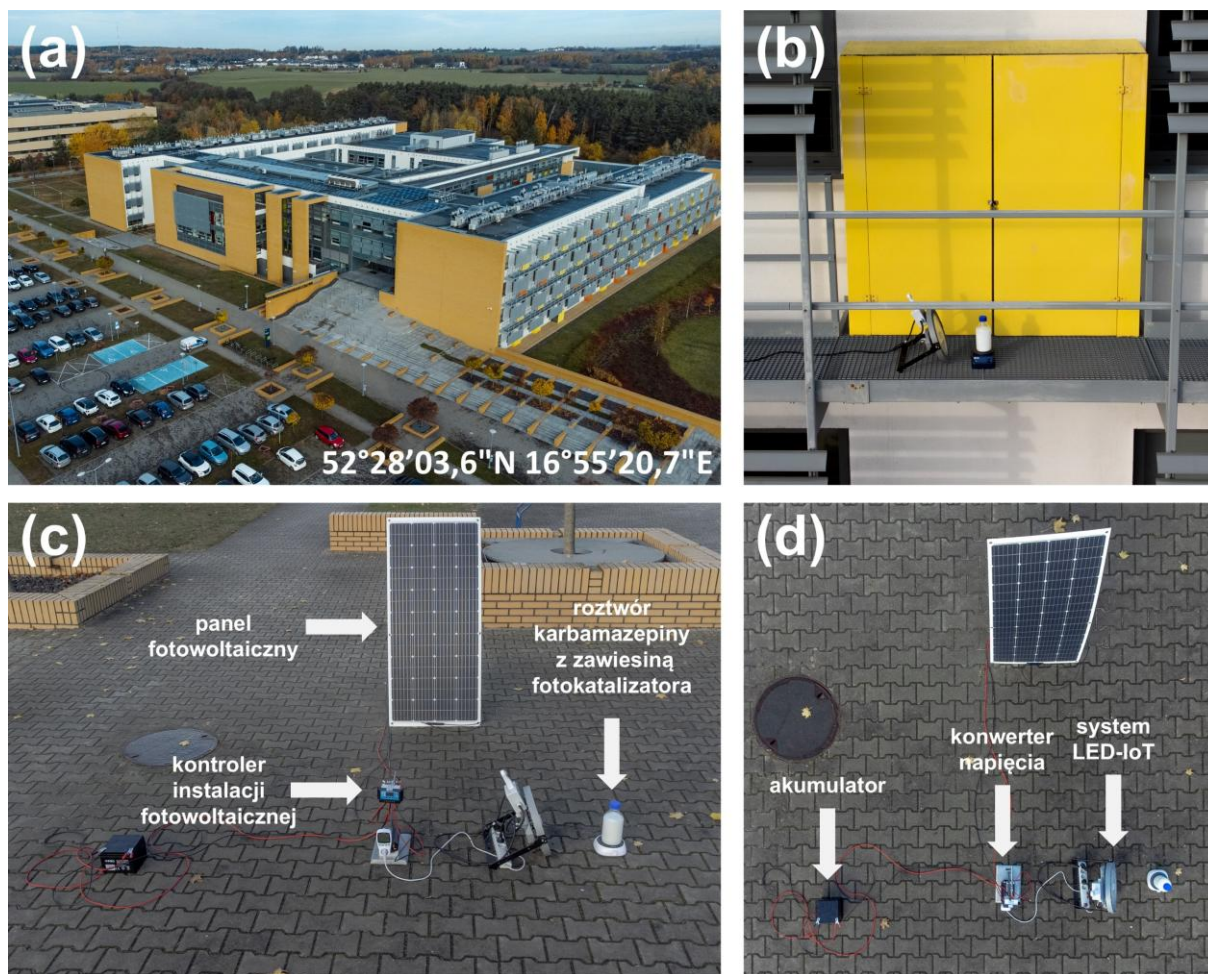
po 120 minutach naświetlania. Dla porównania, zastosowanie pojedynczych diod LED o różnych długościach fal skutkowało niższą efektywnością, szczególnie dla fal o długości 400 i 420 nm, co związane było z niższą absorpcją przez materiał. Dodatkowo, w ramach badań przeprowadzono eksperymenty fotokatalityczne na rzeczywistych ściekach, pochodzących z oczyszczalni w Chwałkowie (województwo Wielkopolskie). Celem tych badań było sprawdzenie efektywności systemów $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ w bardziej złożonych matrycach, w których obecne są nie tylko farmaceutyki, ale również inne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne. Wyniki eksperymentów potwierdziły, że systemy fotokatalityczne wykorzystujące układy $\text{TiO}_2\text{-rGO}$, w szczególności te z precyzyjnym dopasowaniem widmowym, wykazały wysoką skuteczność w degradacji farmaceutyków w rzeczywistych warunkach. Systemy te były w stanie usunąć ponad 70% metronidazolu ze ścieków po 150 minutach naświetlania, co wskazuje na ich potencjał do zastosowań w przemysłowych procesach oczyszczania wód i ścieków. Dodatkowo potwierdzono, że zastosowanie fotoreaktorów LED z dopasowaniem spektralnym może przyczynić się do zwiększenia efektywności procesów oczyszczania, nawet w trudnych warunkach środowiskowych. Analiza wyników eksperymentów potwierdziła, że dopasowanie widmowe pozwala na maksymalne wykorzystanie dostępnej energii fotonów, zwiększając efektywność generowania reaktywnych form tlenu, takich jak: rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$) i nadtlenkowe ($\cdot\text{O}_2^-$), odpowiedzialne za degradację metronidazolu.



Rysunek 7. Schemat dopasowania widmowego próbki 2%GO oraz źródła światła LED.

Rozwijając koncepcję dopasowania widmowego przedstawioną w pracy [H11], uznaną za kluczowy parametr zwiększający efektywność fotokatalizatorów z wykorzystaniem TiO_2 , praca [H8] stanowi kolejny etap rozwoju technologii oczyszczania wód. W ramach badań zaprojektowano fotoreaktor LED-IoT, zapewniający stabilne warunki oświetleniowe sprzyjające wysokiej aktywności fotokatalizatora TiO_2 domieszkowanego węglem, niezależnie od zmiennego poziomu nasłonecznienia. Rozwiązanie to pozwoliło na pełniejsze wykorzystanie potencjału fotokatalizatorów w rzeczywistych warunkach, w których dopasowanie spektralne źródła światła i ciągłość procesu stanowią klucz do wysokiej wydajności fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych.

System LED-IoT oparto na diodach LED emitujących światło o widmie zbliżonym do słonecznego (8% różnicy względem światła naturalnego). Dzięki technologii IoT (ang. *Internet of Things*) oraz czujnikom PIR (ang. *Passive Infra-Red*) możliwa była automatyczna regulacja intensywności oświetlenia, co pozwalało na bieżące dostosowanie promieniowania LED do aktualnych warunków oświetleniowych. Czujnik PIR automatycznie sterował diodami, wyłączając je przy wystarczającym nasłonecznieniu i włączając w przypadku jego braku, co zapewniało ciągłość procesu fotokatalitycznego oraz optymalne wykorzystanie energii. System LED-IoT był zasilany energią z paneli fotowoltaicznych, co umożliwiało jego autonomiczne działanie oraz kontynuację pracy po zachodzie słońca. Wysoka precyzja działania systemu pozwalała na uzyskanie stabilnych i powtarzalnych wyników w procesie degradacji zanieczyszczeń organicznych. Schemat zaproponowanej instalacji przedstawiono na Rys. 8.



Rysunek 8. (a) Lokalizacja geograficzna testowej instalacji fotokatalitycznej, (b) umiejscowienie instalacji LED-IoT w budynku Wydziału Chemii UAM, (c i d) konfiguracja oraz połączenie poszczególnych elementów instalacji

Fotokatalizator TiO_2 domieszkowany węglem, poddano kalcynacji w łagodnych warunkach temperaturowych. Dodanie węgla do struktury TiO_2 znacząco wpłynęło na jego właściwości strukturalne i optyczne. Analiza XRD potwierdziła obecność fazy anatazu w szerokim zakresie temperatur kalcynacji. Obrazy TEM ujawniły, że nanocząstki TiO_2 o rozmiarach 10–15 nm tworzą jednorodną strukturę, co sprzyjało uzyskaniu rozwiniętej powierzchni właściwej, potwierdzonej analizą BET, której wartość wzrosła z $50 \text{ m}^2/\text{g}$ dla referencyjnego TiO_2 do $82 \text{ m}^2/\text{g}$ dla TiO_2 domieszkowanego węglem. Wynik ten wskazuje na zwiększenie liczby miejsc aktywnych, co z kolei potencjalnie zwiększa aktywność fotokatalityczną materiału. Analiza badań optycznych metodą spektroskopii rozproszonego odbicia wykazała, że domieszkowanie węglem prowadziło do przesunięcia krawędzi absorpcji TiO_2 w kierunku dłuższych fal, zwiększając absorpcję w zakresie światła widzialnego. Krawędź absorpcji dla TiO_2 domieszkowanego węglem przesunęła się do 410 nm, co odpowiada obniżeniu przerwy energetycznej do około 2,9 eV. Kluczowym elementem badań

było porównanie efektywności degradacji karbamazepiny (CBZ) w próbach oświetlanych wyłącznie światłem słonecznym oraz tych prowadzonych w reaktorze LED-IoT. Na podstawie przeprowadzonych testów wnioskowano o znacznej różnicy w skuteczności procesu: w warunkach naturalnego nasłonecznienia średnia efektywność fotodegradacji CBZ wyniosła około 90% po 6 godzinach ekspozycji, podczas gdy zastosowanie reaktora LED-IoT pozwoliło osiągnąć ponad 95% degradacji w tym samym czasie. Wyższa efektywność systemu LED-IoT wynika z zapewnienia stabilnego natężenia oświetlenia oraz dopasowania spektralnego diod LED do zakresu absorpcji fotokatalizatora. Dodatkowo, przy niższym poziomie oświetlenia słonecznego (1000 lux), system LED-IoT utrzymał 95% skuteczność degradacji CBZ, podczas gdy zastosowanie wyłącznie światła słonecznego pozwoliło na degradację jedynie 50% CBZ. Wyniki te podkreślają wyraźną przewagę reaktora LED-IoT, szczególnie w zmiennych warunkach oświetleniowych, co zapewnia efektywną i stabilną pracę fotokatalizatora w szerokim zakresie warunków środowiskowych.

Badania opisane w publikacjach [H4], [H8] oraz [H11] koncentrowały się na wpływie domieszkowania węglem oraz dopasowania widmowego na zwiększenie efektywności fotokatalizatorów TiO_2 . Wprowadzenie węgla do struktury TiO_2 rozszerzyło zakres absorpcji światła do obszaru widzialnego, co potwierdziły analizy DRS wskazujące na obniżenie energii pasma wzbronionego. Dodatkowo, uzyskane widma fotoluminescencji pozwoliły na potwierdzenie, że domieszkowanie węglem skutecznie wygasa luminescencję, co świadczy o poprawionej separacji nośników ładunków i redukcji ich rekombinacji. Zaproponowano także koncepcję dopasowania widmowego, pozwalającą na maksymalizację absorpcji fotonów oraz minimalizację strat energii. Połączenie zaprojektowanych źródeł LED z technologią „Internetu Rzeczy” umożliwiło stworzenie fotoreaktora LED-IoT, który efektywnie wykorzystywał promieniowanie słoneczne, co przełożyło się na wyższą skuteczność w procesach fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych, takich jak karbamazepina. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że połączenie domieszkowania węglem i dopasowania widmowego znacząco zwiększyło efektywność fotokatalityczną materiałów TiO_2 , czyniąc je bardziej wszechstronnymi i przyjaznymi dla środowiska rozwiązaniami w aplikacjach oczyszczania wody.

4.6.3 Otrzymywanie i zastosowanie trójwymiarowych struktur TiO_2 w układach przepływowych [H5, H9, H10]

Dzięki kompleksowemu zrozumieniu procesów syntezy mikrofalowej ([H1], [H2], [H3], [H6] oraz [H7]) oraz efektów domieszkowania TiO_2 węglem ([H4], [H8] oraz [H11]),

zdecydowano o rozwinięciu koncepcji fotokatalizatora w kierunku trójwymiarowej struktury. W publikacji [H5] zaprezentowano holistyczne podejście do fotokatalizy, w którym każdy element – od struktury fotokatalizatora po dostosowanie źródła światła – został starannie zaprojektowany, aby maksymalnie zwiększyć efektywność procesu. W ramach badań opracowano trójwymiarowy fotokatalizator oparty na włóknie węglowym, który łączy zaawansowane właściwości TiO_2 z możliwościami strukturalnymi, umożliwiając skuteczne zastosowanie w systemach przepływowych. Dodatkowo, dopasowanie widmowe układu LED do właściwości optycznych fotokatalizatora umożliwiło efektywniejsze wykorzystanie energii świetlnej, co przyczyniło się do poprawy wydajności procesu fotokatalitycznego. Takie całościowe podejście ma szczególne znaczenie z punktu widzenia potencjalnych wdrożeń przemysłowych. Trójwymiarowe fotokatalizatory wykazują wyjątkowy potencjał do zastosowań w bardziej wymagających, przepływowych systemach oczyszczania dużych objętości wody, gdzie kluczowe są: trwałość, stabilność i łatwość odzysku materiału katalitycznego.

W początkowym etapie badań przeprowadzono modyfikację powierzchni włókien węglowych za pomocą bromku trójmetylocetyloamoniowego (CTAB), aby umożliwić efektywne osadzanie TiO_2 i zapewnić trwałość powłoki fotokatalitycznej. Proces ten okazał się kluczowy, co potwierdziły pomiary kąta zwilżania. Przed modyfikacją powierzchnia włókien była hydrofobowa (kąt zwilżania wynosił 126°), co uniemożliwiało równomierne osadzanie TiO_2 . Dopiero po zastosowaniu CTAB, który zmienił powierzchnię na hydrofilową (kąt zwilżania 0°), uzyskano trwałe i równomierne pokrycie włókien warstwą tlenku(IV) tytanu. W trakcie badań analizowano również wpływ grubości włókniny węglowej (0,125, 0,25 oraz 0,5 cala) na właściwości fizykochemiczne fotokatalizatorów. Analiza struktury krystalicznej fotokatalizatorów metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała obecność fazy anatazu, szczególnie w próbkach o grubości 0,125 (T_0,125) oraz 0,25 (T_0,25) cala. Natomiast w próbce o grubości 0,5 cala (T_0,5) sygnały pochodzące od fazy anatazu były znacznie słabsze, co wskazuje na ograniczoną efektywność osadzania w przypadku grubszych włókien węglowych. Obserwacje w mikroskopii elektronowej (SEM i TEM) wykazały, że TiO_2 tworzy jednolitą warstwę nanocząsteczek na powierzchni włókien w próbkach T_0.125 i T_0.25. W próbce T_0,125 grubość warstwy nanocząstek wynosiła około 250 nm, natomiast w T_0,25 osiągała nawet do 500 nm. W przypadku T_0,5 struktura była mniej jednorodna, z większymi skupiskami nanocząstek, co wskazuje na mniej efektywne osadzanie. W wyniku przeprowadzenia analizy metodą BET wykazano mezoporowaty charakter fotokatalizatorów T_0,125 i T_0,25, z typowymi izotermami IV typu i histerezą H3,

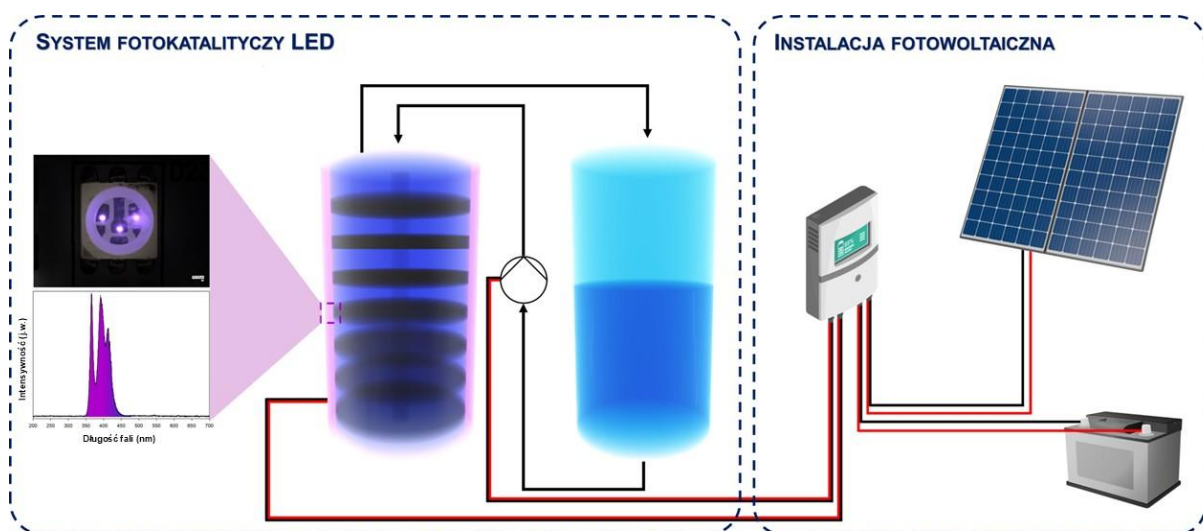
co wskazuje na obecność porów o kształcie szczelinowym. Powierzchnia właściwa dla próbek T_0,125 wyniosła około 9,1 m²/g, natomiast dla T_0,25 była niższa – 4,2 m²/g, co może wynikać z bardziej zwartej struktury nanocząstek TiO₂. Dla próbki T_0,5 wartość powierzchni właściwej była najniższa i wyniosła 3,1 m²/g, co wiązało się z ograniczonym pokryciem włókien węglowych tlenkiem tytanu(IV).

W opisywanej pracy [H5] szczególną uwagę poświęcono właściwościom optycznym materiałów. Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopii DRS wykazano przesunięcie pasma absorpcji fotokatalizatora w kierunku światła niebieskiego, co przypisano interakcjom pomiędzy TiO₂ a matrycą z włókna węglowego. Próbki o grubości 0,125 oraz 0,25 cala wykazały szeroki zakres absorpcji w regionie 320–420 nm. Energia pasma wzbronionego dla próbek T_0,125 i T_0,25 wynosiła odpowiednio 2,7 eV i 2,9 eV, podczas gdy dla próbki T_0,5 3,1 eV. Aby zoptymalizować wydajność fotokatalityczną, opracowano dedykowane źródło światła LED, które emitowało światło w pasmach 365–370 nm oraz 390–405 nm, co zapewniło maksymalne wykorzystanie fotonów przez fotokatalizator. W ramach badań nad fotokatalitycznymi właściwościami otrzymanych materiałów skoncentrowano się na usuwaniu sulfametoksazolu (SMX), który zastosowano jako modelowe zanieczyszczenie. Próbki T_0,125 i T_0,25 wykazywały wysoką skuteczność degradacji SMX, osiągając odpowiednio około 97% i 90% po 6 godzinach naświetlania. W wyniku przeprowadzonych badań fotodegradacji wykazano, że niższe pokrycie powierzchni włókien TiO₂ w próbce o grubości 0,5 cala prowadziło do niższej skuteczności degradacji SMX. Testy ponownego wykorzystania wykazały, że próbki T_0,125 i T_0,25 były stabilne i mogły być wielokrotnie zastosowane w procesie fotokatalitycznym, bez zauważalnego spadku efektywności nawet po pięciu cyklach. Ponadto, wykazano, że aktywność fotokatalityczna była napędzana głównie przez rodniki hydroksylowe, co zostało dodatkowo potwierdzone poprzez widma EPR i eksperymenty pułapkowania spinowego z DMPO.

W pracy [H5] opracowano i przetestowano fotokatalizatory TiO₂ osadzone na włóknach węglowych, co umożliwiło skuteczną degradację zanieczyszczeń organicznych w specjalnie zaprojektowanym w tym celu układzie fotokatalitycznym LED. Wyniki te stanowiły podstawę do kolejnych etapów badań, które miały na celu sprawdzenie efektywności tych materiałów w warunkach dynamicznych, bardziej zbliżonych do realnych procesów przemysłowych. Dlatego w pracy [H9] zastosowano układ przepływowy, który pozwala na ciągły przepływ roztworu przez złożę fotokatalizatora, zapewniając lepszy kontakt reagenta z powierzchnią katalizatora oraz możliwość efektywnego oświetlenia materiału. Układy przepływowe stanowią naturalny krok w kierunku praktycznego zastosowania fotokatalizatorów, ponieważ

umożliwiają przetwarzanie większych objętości roztworu, co jest kluczowe dla ich wdrożenia na szerszą skalę. Dodatkowo, dzięki układowi przepływowemu możliwe jest monitorowanie stabilności i trwałości fotokatalizatora w cyklicznych warunkach eksploatacji, co jest fundamentalne dla jego wydajności w procesach oczyszczania wody.

W pracy [H9] badano fotokatalityczne właściwości trójwymiarowych fotokatalizatorów TiO_2 osadzonych na włóknach węglowych w systemie przepływowym, co umożliwiło ocenę ich efektywności w warunkach dynamicznych. Układ przepływowy skonstruowano jako recyrkulacyjny system, obejmujący fotoreaktor, zbiornik recyrkulacyjny oraz pompę zanurzeniową. Źródło światła stanowiły dwie niezależne taśmy LED emitujące światło w zakresie 360–370 nm oraz 390–410 nm, co zapewniało efektywne wzbudzenie fotokatalizatora. Zbiornik recyrkulacyjny wraz z pompą zanurzeniową odpowiadał za kontrolę natężenia przepływu. Przepływ regulowano za pomocą zaworu kulowego umieszczonego na doprowadzeniu roztworu zanieczyszczenia do reaktora. Integralną częścią instalacji był system fotowoltaiczny, umożliwiający całkowicie autonomiczne działanie układu przepływowego. Zastosowanie odnawialnego źródła energii nie tylko ograniczało zapotrzebowanie na energię elektryczną z sieci, ale także znacząco zmniejszało koszty operacyjne, co ma istotne znaczenie przy rozważaniach wdrożeń przemysłowych na większą skalę. Schemat ideowy instalacji przedstawiono na Rys. 9.



Rysunek 9. Schemat ideowy instalacji fotokatalitycznej LED, z recyrkulacją roztworu.

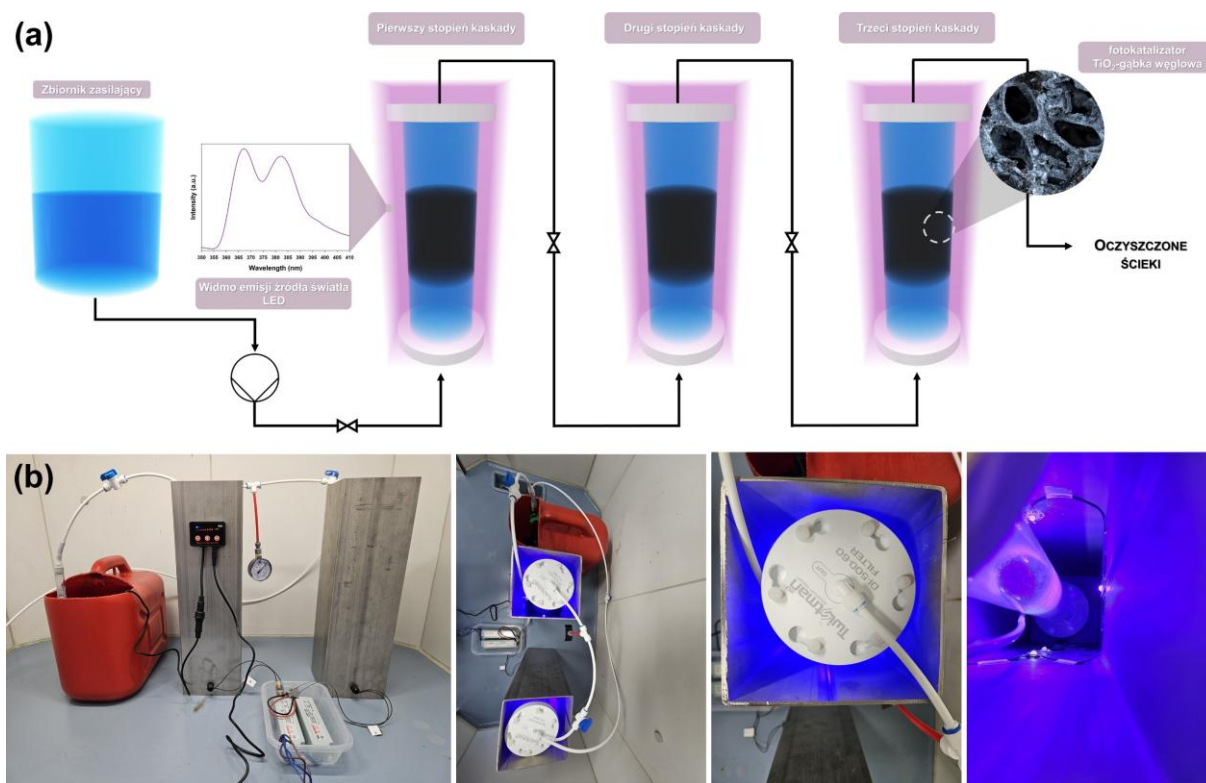
Zaprojektowany w pracy [H9] system przepływowy testowano pod kątem grubości złoża fotokatalizatora oraz natężenia przepływu, co miało na celu zoptymalizowanie warunków degradacji diklofenaku. Wykazano, że efektywność degradacji zależała od grubości warstwy fotokatalizatora – optymalnym rozwiązaniem okazało się zastosowanie 8 fragmentów materiału fotokatalitycznego, co zapewniało niemal całkowitą degradację badanego zanieczyszczenia

po 6 godzinach naświetlania. Dalszy wzrost grubości złoża fotokatalitycznego nie prowadził do poprawy efektywności, ze względu na ograniczenie dostępu światła do fotokatalizatora. Eksperymenty z różnymi natężeniami przepływu wykazały, że najwyższą efektywność usuwania diklofenaku (powyżej 95%) osiągnięto przy przepływie 10 L/h, co pozwalało na odpowiednią dyspersję światła oraz efektywny kontakt roztworu z powierzchnią fotokatalizatora. Wyższe przepływy, rzędu 50 L/h i powyżej, prowadziły do spadku wydajności procesu, głównie ze względu na krótszy czas kontaktu cząsteczek zanieczyszczenia z powierzchnią katalizatora oraz mniejsze przenikanie światła w głębsze warstwy złoża. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów wnioskowano również, że przy zbyt wysokim natężeniu przepływu dochodziło do degradacji materiału, co skutkowało uwalnianiem cząstek TiO_2 z włókien węglowych. W badaniach terenowych, przeprowadzonych w rzeczywistych warunkach w oczyszczalni ścieków w Chwałkowie (województwo Wielkopolskie), przetestowano układ na różnych etapach oczyszczania ścieków, w tym w osadniku wstępnym i wtórnym oraz w komorze napowietrzania. System wykazał wysoką skuteczność w degradacji diklofenaku, osiągając efektywność rzędu 90% w ściekach wtórnych, po 6 godzinach naświetlania. Wyniki te potwierdzają potencjał systemu do usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych w zmieniających się warunkach środowiskowych, wskazując na jego odporność na wahania w składzie ścieków i zmienne parametry przepływu.

Na podstawie wyników uzyskanych w pracy [H9], w której testowano układ fotokatalityczny z recyrkulacją, kolejny etap badań skoncentrowano na dalszej poprawie wydajności i stabilności procesu fotodegradacji. Naturalną kontynuacją tych badań było zastosowanie kaskadowego układu fotoreaktorów, co opisano w publikacji [H10]. Wprowadzenie kaskady fotoreaktorów miało na celu nie tylko zwiększenie kontaktu zanieczyszczeń z powierzchnią fotokatalizatora, ale także umożliwienie stopniowego zmniejszania stężenia związków w każdym kolejnym etapie procesu. Taki układ zapewniał wyższą efektywność całkowitą, w porównaniu do tradycyjnych systemów jednofazowych, gdzie degradacja złożonych zanieczyszczeń może być limitowana przez czas kontaktu i ograniczoną absorpcję światła [41,42]. Kaskadowa struktura pozwalała na optymalizację parametrów przepływowych na każdym etapie, dostosowując intensywność procesu do zmniejszających się stężeń zanieczyszczeń.

W pracy [H10] zaprezentowano zaawansowany, kaskadowy system przepływowy zaprojektowany do usuwania farmaceutyków ze ścieków szpitalnych. Układ składał się z kilku kluczowych elementów, które umożliwiały precyzyjne sterowanie przepływem i efektywne wykorzystanie fotokatalizatora w zmiennych warunkach środowiskowych. System zbudowano

jako układ ciągły, obejmujący serię połączonych fotoreaktorów oraz zbiornik zasilający z pompą zanurzeniową. Każdy fotoreaktor miał cylindryczną konstrukcję o średnicy 6 cm i wysokości 50 cm, co umożliwiało równomierne rozmieszczenie fotokatalizatora oraz stabilny przepływ roztworu. Wewnątrz reaktorów umieszczono złożę fotokatalityczne wykonane z gąbki węglowej, na której osadzono TiO_2 . Jako źródło światła zastosowano diody LED 6565 emitujące światło w zakresie 360–370 nm oraz 390–410 nm, dobrane specjalnie pod kątem maksymalnego wzbudzenia tlenku tytanu(IV). Dzięki temu możliwa była intensyfikacja procesu fotodegradacji przy minimalnym zużyciu energii. Każdy etap kaskady wyposażono w zawór kulowy oraz manometr, co umożliwiało precyzyjną kontrolę natężenia przepływu i ciśnienia w zaprojektowanym systemie. Na rys. 10 przedstawiono schemat ideowy instalacji oraz fotografie faktycznego układu fotokatalitycznego.



Rysunek 10. (a) Schemat ideowy kaskadowego systemu fotokatalitycznego z przepływem ciągłym, zaprojektowanego do usuwania SMX, (b) zdjęcia rzeczywistego układu: od lewej, konfiguracja dwustopniowego systemu kaskadowego, widok z góry, widok pojedynczego elementu kaskady oraz rozmieszczenie źródła światła LED.

Badania w ramach przywołanej pracy koncentrowały się na ustaleniu optymalnych parametrów systemu dla usuwania sulfametoksazolu (SMX) w warunkach ciągłego przepływu. Ich celem było maksymalne zwiększenie wydajności degradacji SMX przy zachowaniu

stabilności procesu, co jest kluczowe dla przyszłych zastosowań przemysłowych opracowanego fotokatalizatora. Przeanalizowano wpływ liczby stopni kaskady, grubości złoża fotokatalitycznego oraz różnych natężeń przepływu na efektywność fotodegradacji. Badania nad grubością złoża fotokatalitycznego obejmowały warstwy od 10 cm do 25 cm, aby znaleźć najbardziej efektywną grubość. Analiza dotyczyła pojedynczych warstw w poszczególnych elementach kaskady, a nie ich sumarycznej grubości. Potwierdzono, że grubość 17,5 cm oraz 20 cm pozwalała osiągnąć ponad 90% skuteczność degradacji SMX w ciągu 4 godzin. Była to wartość wystarczająca, aby zapewnić pełną penetrację światła i efektywne wykorzystanie aktywnej powierzchni fotokatalizatora. Przy grubości złoża 22,5 cm efektywność spadała do 85% z powodu występowania stref „martwych” w głębszych partiach złoża, gdzie ograniczona penetracja światła nie pozwalała na skuteczną aktywację fotokatalizatora. Istotną rolę odgrywała także optymalizacja natężenia przepływu, testowanego w zakresie od 4 L/h do 12 L/h. Najlepszą efektywność, wynoszącą około 90%, uzyskano przy przepływie 6 L/h, co pozwalało na odpowiedni czas kontaktu zanieczyszczenia z powierzchnią fotokatalizatora oraz właściwą intensywność przenikania światła. Zwiększenie przepływu do 8 L/h nie wpłynęło na poprawę wydajności, wskazując osiągnięcie optymalnej granicy czasu kontaktu. Przepływ powyżej 10 L/h prowadził do spadku efektywności fotodegradacji z powodu skrócenia czasu kontaktu SMX z powierzchnią fotokatalizatora i ograniczenia penetracji światła w głębsze warstwy złoża. Zbadano również wpływ liczby stopni kaskady na efektywność procesu. Zwiększenie liczby stopni pozwalało na progresywne zmniejszanie stężenia SMX na każdym etapie, co prowadziło do bardziej efektywnej degradacji. Uzyskane w toku prowadzonych badań wyniki pozwoliły potwierdzić, że trzystopniowy układ osiągnął wyższą efektywność niż układ jednofazowy, co dowodzi skuteczności kaskady w rozkładzie złożonych zanieczyszczeń organicznych. Każdy kolejny stopień efektywnie zmniejszał stężenie zanieczyszczeń, umożliwiając ich dalszą skuteczną degradację. Badania nad parametrami przepływów w systemie kaskadowym umożliwiły określenie warunków sprzyjających efektywnej degradacji złożonych zanieczyszczeń, takich jak SMX. Wyniki te podkreślają potencjał fotokatalizy jako obiecującej technologii w procesach oczyszczania wody. Dostosowanie konfiguracji fotoreaktorów i parametrów przepływu znacząco zwiększa skuteczność procesu, sugerując, że rozwój zaawansowanych systemów fotokatalitycznych, takich jak układy kaskadowe, może odegrać istotną rolę w przyszłych strategiach ochrony środowiska i zarządzania zasobami wodnymi.

Przedmiotowe badania, opisane w publikacjach [H5], [H9] oraz [H10], koncentrowały się na opracowaniu innowacyjnych trójwymiarowych struktur TiO_2 , zaprojektowanych z myślą

o zastosowaniach w układach przepływowych. Kluczowym etapem było zintegrowanie TiO_2 z trójwymiarowym nośnikiem, co pozwoliło na zwiększenie powierzchni kontaktu między fotokatalizatorem a zanieczyszczeniami oraz poprawę stabilności materiału w warunkach rzeczywistych. Uzyskane struktury wykazały wysoką efektywność w procesach fotodegradacji, co przypisano równomiernemu rozmieszczeniu TiO_2 na rusztowaniu oraz rozszerzonemu zakresowi absorpcji światła. Na podstawie przeprowadzonych badań wnioskowano, że zaprojektowane układy przepływowe, bazujące na trójwymiarowych strukturach TiO_2 , pozwalają na optymalizację procesu fotodegradacji dzięki skuteczniejszemu wykorzystaniu energii świetlnej oraz równomiernemu rozprowadzeniu reagentów w całym systemie. Struktury te mogą istotnie ograniczyć problemy związane z separacją i odzyskiem fotokatalizatora, które występują w konwencjonalnych układach z proszkowym TiO_2 . Co więcej, zaprojektowane systemy wykazały duży potencjał w oczyszczaniu ścieków, zapewniając lepszą kontrolę nad przepływem reagentów oraz efektywne wykorzystanie promieniowania, co korzystnie wpływa na wydajność fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych.

4.7 Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i nowość naukowa

Podsumowując, moim najistotniejszym osiągnięciem naukowym jest rozwój i wprowadzenie holistycznego podejścia do fotokatalizy, które obejmuje zintegrowane metody syntezy, modyfikacji i zastosowania fotokatalizatorów TiO_2 w rzeczywistych warunkach środowiskowych. Przeprowadzone badania znacząco poszerzają fundamentalną wiedzę na temat projektowania i optymalizacji fotokatalizatorów, m.in. poprzez innowacyjne zastosowanie technologii mikrofalowej do jednoetapowej syntezy tlenku tytanu(IV), co pozwoliło na uzyskanie materiałów o wysokiej krystaliczności i strukturze sprzyjającej efektywnemu rozdzieleniu nośników ładunku [**H1**, **H2**, **H3**, **H6** oraz **H7**]. Kluczowym elementem badań było wprowadzenie domieszkowania węglem, co umożliwiło rozszerzenie zakresu absorpcji światła na obszar widzialny oraz zmniejszenie tempa rekombinacji par elektron-dziura, co w sposób znaczący podniosło aktywność fotokatalityczną materiału [**H4**, **H8** oraz **H11**]. Dodatkowo, dopasowanie widmowe źródeł światła LED do absorpcji fotokatalizatora pozwoliło osiągnąć wyjątkowo wysoką wydajność procesów fotooksydacyjnych przy jednoczesnym zmniejszeniu zużycia energii, co jest innowacyjnym rozwiązaniem w obszarze fotokatalizy [**H4** oraz **H11**]. Istotnym aspektem nowatorskiego charakteru moich badań jest także integracja trójwymiarowych struktur TiO_2 z systemami przepływowymi, co pozwoliło na znaczące zwiększenie powierzchni kontaktu fotokatalizatora

z zanieczyszczeniami oraz na przeprowadzenie procesów w warunkach zbliżonych do rzeczywistych [H5, H9 oraz H10]. Uzyskane wyniki wskazują, że proponowane podejście ma duży potencjał w przyszłych zastosowaniach środowiskowych, oferując trwałe materiały o wysokiej zdolności do regeneracji oraz skuteczności w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych nawet w złożonych matrycach środowiskowych. Wszystkie najbardziej znaczące osiągnięcia i elementy nowości wynikające z prowadzonych przeze mnie badań zostały opisane poniżej.

- **Udokumentowanie bezpośredniego porównania metod mikrofalowej i hydrotermalnej w syntezie systemów tlenkowych z udziałem TiO_2 .** Odkrycie to ma szczególne znaczenie ze względu na odmienny mechanizm ogrzewania występujący w tych metodach. Dotychczas metoda mikrofalowa była uznawana głównie za krótszą alternatywę dla metody hydrotermalnej. Wyniki moich badań jednoznacznie wykazały jednak, że zastosowanie mikrofal pozwala nie tylko skrócić czas syntezy, ale również uzyskać materiały o unikalnych właściwościach strukturalnych, takich jak: wyższa krystaliczność i jednorodność nanocząstek, co przekłada się na zwiększoną efektywność fotokatalityczną w procesach degradacji zanieczyszczeń organicznych, w porównaniu do materiałów otrzymanych z zastosowaniem metody hydrotermalnej [H1 oraz H6].
- **Precyzyjne określenie wpływu temperatury i czasu procesu mikrofalowego na strukturę i aktywność fotokatalityczną TiO_2 .** Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że optymalizacja przywołanych parametrów umożliwia kontrolowanie wielkości krystalitów oraz jednorodności nanocząstek, co prowadzi do zwiększonej efektywności rozdzielania nośników ładunku i poprawy właściwości fotokatalitycznych. Uzyskane rezultaty uwydatniają, że odpowiednio dobrane warunki syntezy mikrofalowej mogą znacząco zwiększyć aktywność TiO_2 w procesach degradacji zanieczyszczeń organicznych [H2 oraz H3].
- **Opracowanie założeń metody mikrofalowej *in situ* dla syntezy TiO_2 umożliwiającej precyzyjne kontrolowanie procesu formowania nanostruktur.** Zaproponowana przeze mnie metodyka pozwala na kontrolę krystalizacji określonych faset krystalicznych, co prowadzi do uzyskania materiałów o zdefiniowanej morfologii, a także zwiększonej aktywności fotokatalitycznej [H3].
- **Wykazanie po raz pierwszy, że niskotemperaturowa krystalizacja tlenku tytanu(IV) do fazy anatazu, przeprowadzona w temperaturze poniżej 100°C ,**

pozwała uzyskać materiał o wyjątkowych właściwościach fotowoltaicznych.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów wnioskowano, że pomimo niskiej temperatury syntezy, materiał zachowuje wysoką zdolność do generacji energii, co czyni go obiecującym rozwiązaniem dla zrównoważonych aplikacji technologicznych. To odkrycie potwierdza możliwość efektywnej produkcji funkcjonalnych materiałów w warunkach niskotemperaturowych, przy jednoczesnym znacznym obniżeniu kosztów energetycznych procesu syntezy [H7].

- **Wykazanie po raz pierwszy znaczenia dopasowania widmowego pomiędzy fotokatalizatorem TiO_2 -grafit a zaprojektowanym fotoreaktorem LED, umożliwiające wysoce efektywne usuwanie sulfametoksazolu z układów wodnych.** Badania mojego autorstwa wykazały, że dopasowanie widma absorpcji fotokatalizatora do emitowanego przez diody zakresu długości fal prowadzi do zwiększenia efektywności procesów fotokatalitycznych, minimalizując straty energetyczne. Dzięki tej innowacyjnej strategii możliwe było niemal całkowite usunięcie testowego zanieczyszczenia przy jednoczesnym zachowaniu stabilności fotokatalizatora w cyklach użytkowania, co czyni ten system obiecującym rozwiązaniem dla przyszłych zastosowań w oczyszczaniu ścieków [H4].
- **Opracowanie metody mikrofalowej *in situ* umożliwiającej skuteczne domieszkowanie TiO_2 węglem w szczególności grafitem oraz zredukowanym tlenkiem grafenu, co pozwoliło na uzyskanie materiałów o zwiększonej absorpcji w zakresie widzialnym i wysokiej aktywności fotokatalitycznej [H4 oraz H11].**
- **Opracowanie nowatorskiego fotoreaktora LED-IoT zaprojektowanego do efektywnego usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych przy wykorzystaniu energii słonecznej.** System integruje czujniki i technologię IoT, co umożliwia automatyczne dostosowanie intensywności oświetlenia w zależności od warunków nasłonecznienia. Dzięki takiemu podejściu fotoreaktor znacząco zwiększa efektywność procesów fotokatalitycznych w warunkach rzeczywistych, podkreślając potencjał zastosowań zrównoważonych technologii w oczyszczaniu wody [H8].
- **Wyjaśnienie natury dopasowania widmowego między fotokatalizatorem z udziałem TiO_2 a źródłem światła LED.** Zrealizowane przeze mnie badania potwierdziły kluczową rolę tego zjawiska w poprawie efektywności fotokatalitycznej [H11].

- **Opracowanie innowacyjnej metody syntezy kompozytu TiO_2 -włókno węglowe z zastosowaniem technologii mikrofalowej, która pozwala na precyzyjne kontrolowanie struktury i właściwości fotokatalitycznych materiału [H5].**
- **Wyjaśnienie wpływu grubości włókniny węglowej na morfologię, właściwości optyczne oraz efektywność fotokatalityczną kompozytu TiO_2 -włókno węglowe, które po raz pierwszy zidentyfikowano jako kluczowy czynnik determinujący skuteczność usuwania sulfametoksazolu.** Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że kontrola grubości włókniny umożliwia precyzyjne dostosowanie warunków absorpcji i rozdzielania nośników ładunku, co przekłada się na zwiększenie efektywności procesów fotooksydacyjnych w systemie opartym na źródle LED o precyzyjnie dopasowanym widmie [H5].
- **Opracowanie przepływowego systemu fotokatalitycznego LED przeznaczonego do usuwania diklofenaku ze ścieków rzeczywistych, stanowiącego innowacyjne rozwiązanie dla zaawansowanego oczyszczania wody.** W prowadzonych badaniach wykazałem, że kluczowe znaczenie mają parametry przepływu i ilość zastosowanego fotokatalizatora, które wpływają na efektywność degradacji zanieczyszczeń i stabilność systemu [H9].
- **Opracowanie wielostopniowego systemu fotokatalitycznego o przepływie ciągłym, zaprojektowanego do skutecznego usuwania sulfametoksazolu ze ścieków szpitalnych.** System opiera się na układzie kaskadowym, który umożliwia efektywne rozkładanie zanieczyszczeń dzięki wydłużonemu czasowi kontaktu i stopniowej degradacji złożonych cząsteczek farmaceutyków. W ramach moich badań wykazano, że kluczowymi parametrami wpływającymi na efektywność układu są: ilość fotokatalizatora, szybkość przepływu oraz liczba etapów kaskady, co podkreśla potencjał systemu do zastosowań w rzeczywistych oczyszczalniach ścieków [H10].

5 Informacja o wykazaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej

Moja działalność naukowa była realizowana w dwóch kluczowych instytucjach naukowych w Polsce: Politechnice Poznańskiej oraz Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W Politechnice Poznańskiej realizowałem doktorat pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Teofila Jesionowskiego, czł. koresp. PAN, a następnie odbyłem staż podoktorski w projekcie pt. „Elektrochemiczne sterowanie chemicznym składem i strukturą materiałów

GOF i kompozytów RGO-metal w celu zwiększenia ich zdolności sorpcyjnych wodoru,” którego kierownikiem był dr hab. Piotr Krawczyk, prof. PP. W trakcie doktoratu zdobyłem wszechstronną wiedzę na temat syntezy materiałów tlenkowych oraz ich charakterystyki fizykochemicznej. Uzyskane materiały stosowałem w wielu aplikacjach, w tym jako fotokatalizatory, materiały antybakteryjne i w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikami. W efekcie tej działalności byłem współautorem 16 prac naukowych. Podczas stażu podoktorskiego w zespole dr hab. Piotra Krawczyka, prof. PP zajmowałem się badaniami nad elektrochemicznym utlenianiem metanolu, wykorzystując katalizatory oparte na graficie. Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopismach *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* oraz *Chemical Engineering Journal*.

Po zakończeniu pracy w Politechnice Poznańskiej rozpocząłem staż podoktorski na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie brałem udział w projekcie pt. „Tailoring flavins for organic photocatalysis”, którego kierownikiem był prof. dr hab. Marek Sikorski. Moje badania w tym okresie koncentrowały się na fotochemicznych aspektach fotokatalizy. Wynikiem tego rocznego okresu były trzy publikacje w czasopismach: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *Ceramics International* oraz *Scientific Reports*. Następnie, przez kolejne 1,5 roku odbywałem staż podoktorski w projekcie pt. „Hybrydowe materiały polioksazolinowe z odciskiem molekularnym jako zmiatające sondy molekularne stosowane w szybkiej analizie z wykorzystaniem spektrometrii mas z jonizacją w warunkach otoczenia,” pod kierownictwem dr hab. Michała Cegłowskiego, prof. UAM. W ramach tego projektu skupiłem się na integracji procesu wdruku molekularnego z fotokatalizą. Moja działalność naukowa w tym zakresie zaowocowała 12 publikacjami, m.in. w czasopismach: *Applied Surface Science* i *Chemical Engineering Journal*. Obecnie jestem kierownikiem projektu pt. „Trójwymiarowe matryce fotokatalityczne na bazie TiO_2 z nadrukiem molekularnym do oczyszczania wody w przepływowych układach fotokatalitycznych” finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach programu Sonata.

Podczas zatrudnienia w Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza odbyłem również trzy krótkoterminowe staże zagraniczne. Dwa z nich miały miejsce w Uniwersytecie w Mediolanie, w zespołach prof. Eleny Selli i prof. Marii Vittorii Dozzi, gdzie zajmowałem się procesem fotoosadzania metali szlachetnych na tlenku tytanu(IV) z wykorzystaniem źródeł światła LED. Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Arabian Journal of Chemistry*. Trzeci staż odbyłem w Uniwersytecie w Palermo w zespole prof. Gianluca Li Pumpy, gdzie koncentrowałem się na inżynierskich aspektach projektowania przepływowych systemów

fotokatalitycznych. Obecnie finalizowane są badania do wspólnej publikacji w ramach wyników uzyskanych podczas tego stażu. Planowany jest dalszy rozwój współpracy, w tym wspólne przygotowanie wniosku grantowego.

Chciałbym również podkreślić, że moja sieć współpracy naukowej obejmuje nie tylko ośrodki zagraniczne, ale również krajowe. W ciągu ostatniego roku nawiązałem współpracę z grupą badawczą dr hab. Piotra Pietrzyka, prof. UJ z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, co zaowocowało publikacją w czasopiśmie *Chemical Engineering Journal* [H5]. Dodatkowo współpracuję z zespołem dr Ewy Kowalskiej z Uniwersytetu Jagiellońskiego, czego efektem jest publikacja w *Materials Science in Semiconductor Processing*.

Podsumowanie odbytych zagranicznych staży naukowych:

28.05.2022 – 16.06.2022 (20 dni)

Miejsce: Włochy, Mediolan

Ośrodek: Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica

Opiekun: prof. Elena Selli, prof. Maria Vittoria Dozzi

Wyniki opracowywane w formie publikacji:

A. Kubiak, M.V. Dozzi, M. Montalbano, M. Cegłowski, *LED-driven photodeposition of Pt nanoparticles on TiO₂: Combined effects of titania crystallinity and adopted wavelength on photoactivity*, Arabian Journal of Chemistry 17 (2024) 105846

17.09.2022 – 06.10.2023 (20 dni)

Miejsce: Włochy, Mediolan

Ośrodek: Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica

Opiekun: prof. Elena Selli, prof. Maria Vittoria Dozzi

Wyniki aktualnie opracowywane w formie publikacji

03.05.2024 – 31.05.2024 (29 dni)

Miejsce: Włochy, Palermo

Ośrodek: Università degli Studi di Palermo, Dipartimento di Ingegneria

Opiekun: prof. Gianluca Li Puma

Wyniki aktualnie opracowywane w formie publikacji

6 Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

6.1 Osiągnięcia dydaktyczne

20.04.2022	Promotor pomocniczy w przewodzie doktorskim dr Aleksandry Bartkowiak „Materiały hybrydowe do zastosowań w ogniwach słonecznych sensybilizowanych barwnikiem - badanie wpływu modyfikatorów TiO_2 oraz struktury ligandów kotwiczących w cząsteczkach sensybilizatorów na mechanizm przenoszenia nośników ładunków” (praca obroniona 25. Stycznia 2023 r)
------------	---

6.2 Osiągnięcia organizacyjne

01.10.24-obecnie	Kierownik projektu SONATA (2023/51/D/ST8/00206)
30.05.23-29.05.24	Kierownik projektu MINIATURA (2023/07/X/ST5/00022)

6.3 Popularyzacja nauki

01.03.23-30.11.2024	Wolontariat w ramach projektu „EPiC – Edukacja, Popularyzacja i Chemia”
15.05.23-20.05.24	Przygotowanie i przeprowadzenie warsztatów podczas Poznańskiego Festiwalu Nauki i Sztuki
05.01.2024	Przygotowanie i przeprowadzenie zajęć laboratoryjnych dla uczniów Szkoły Podstawowej nr 3 im. Ignacego Łukasiewicza w Środzie Wielkopolskiej
03.12.2023	Prelekcja w ramach akcji „Być jak Ignacy” w Szkole Podstawowej nr 3 im. Ignacego Łukasiewicza w Środzie Wielkopolskiej
05.04.2022	Przygotowanie i przeprowadzenie zajęć laboratoryjnych dla uczniów VIII Liceum Ogólnokształcące im. A. Mickiewicza Ogólnokształcące w Poznaniu
08.05.2021	Przygotowanie i przeprowadzenie wyrównawczych realizowanych przez Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej po pandemii COVID-19
27.09.2019	Przygotowanie i przeprowadzenie warsztatów podczas Nocy Naukowców 2019

28.09.2018	Przygotowanie i przeprowadzenie warsztatów podczas Nocy Naukowców 2018
29.09.2017	Przygotowanie i przeprowadzenie warsztatów podczas Nocy Naukowców 2017
30.09.2016	Przygotowanie i przeprowadzenie warsztatów podczas Nocy Naukowców 2016

7 Pozostałe osiągnięcia naukowe niezwiązane z tematem habilitacji

7.1 Zakończone dotychczas badania

Większość mojej aktywności naukowej, w której byłem inicjatorem, pomysłodawcą i głównym wykonawcą badań, została ujęta w cyklu habilitacyjnym. Niemniej jednak, od momentu uzyskania stopnia naukowego doktora, aktywnie angażowałem się w planowanie, projektowanie i realizację dodatkowych badań, które, choć pośrednio związane z moim głównym nurtem zainteresowań, przyczyniły się do rozszerzenia mojej wiedzy w obszarze fotokatalizy i inżynierii materiałowej.

W ramach prowadzonych prac istotne miejsce zajmowały badania dotyczące fotodepozycji nanocząstek metali szlachetnych na powierzchni TiO_2 , prowadzone z wykorzystaniem diod LED o różnych długościach fal i intensywności. Głównym celem było zoptymalizowanie procesu fotoosadzania złota (Au) i platyny (Pt) poprzez dobór odpowiednich parametrów źródła światła, co miało bezpośredni wpływ na morfologię, rozmiar i rozmieszczenie nanocząstek oraz ich właściwości fotokatalityczne [43–45]. Przeprowadzone badania pozwoliły na precyzyjne określenie wpływu długości fali i intensywności promieniowania na skuteczność osadzania metali, co ma istotne znaczenie dla zwiększenia efektywności fotokatalizatorów stosowanych w oczyszczaniu wody i innych zastosowaniach środowiskowych. Istotnym elementem badań była również analiza mechanizmów fotodepozycji nanocząstek platyny, prowadzonej w różnych zakresach spektralnych [43]. Wykazano, że krótsze fale UV znacząco zwiększają efektywność osadzania nanocząstek poprzez intensyfikację redukcji prekursorów metali, podczas gdy wykorzystanie światła widzialnego pozwala na bardziej kontrolowaną depozycję, prowadząc do jednorodnego rozkładu nanocząstek na powierzchni TiO_2 . Badania te wniosły istotny wkład w rozwój metod modyfikacji TiO_2 , podkreślając znaczenie precyzyjnego dopasowania parametrów oświetlenia do specyfiki procesu fotoosadzania. Równolegle prowadziłem badania dotyczące zastosowania uzyskanych fotokatalizatorów w procesach degradacji farmaceutyków w wodzie.

W szczególności analizowano skuteczność nanokompozytów TiO_2 z nanocząstkami Au i Pt w usuwaniu modelowych zanieczyszczeń, takich jak naproksen i metronidazol [43,44]. Wyniki wykazały, że odpowiednio zoptymalizowane materiały wykazywały znacznie większą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do referencyjnego TiO_2 , co potwierdza ich potencjał aplikacyjny.

Podsumowując, moje dotychczasowe badania pozwoliły na rozszerzenie wiedzy z zakresu fotodepozycji metali szlachetnych na powierzchni TiO_2 oraz ich zastosowania w fotokatalizie środowiskowej. Uzyskane wyniki mogą przyczynić się do opracowania nowoczesnych strategii syntezy fotokatalizatorów o zwiększonej skuteczności w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych. Przeprowadzone prace miały fundamentalne znaczenie dla zrozumienia mechanizmów fotoosadzania i modyfikacji powierzchni TiO_2 , co stanowi istotny wkład w rozwój fotokatalizy i inżynierii materiałowej.

7.2 Plany na przyszłość

Moje przyszłe badania będą koncentrować się na dalszym rozwoju przepływowych systemów fotokatalitycznych, ze szczególnym uwzględnieniem optymalizacji trójwymiarowych struktur fotokatalitycznych, technologii nadruku molekularnego oraz konstrukcji nowoczesnych fotoreaktorów. Kluczowym elementem planowanych badań będzie wprowadzenie biomimetycznych matryc jako nośników do osadzania TiO_2 , co pozwoli na zwiększenie efektywności procesu fotokatalitycznego poprzez poprawę stabilności materiału oraz zwiększenie powierzchni aktywnej. Szczególną uwagę poświęcę doborowi naturalnych struktur, takich jak szkielety gąbek morskich oraz nośniki pochodzenia roślinnego, które dzięki unikalnej porowatości umożliwiają efektywne osadzanie nanocząstek fotokatalizatora. Wytrzymałość mechaniczna złoża fotokatalitycznego, kluczowa w procesach przepływowych, będzie jednym z istotnych parametrów analizowanych w trakcie badań. Ważnym aspektem będzie również opracowanie metod modyfikacji powierzchniowej tych materiałów w celu poprawy ich zdolności adsorpcji oraz transportu reagentów w układach przepływowych. Drugim kluczowym kierunkiem badań będzie rozwój technologii nadruku molekularnego w celu zwiększenia selektywności procesów fotokatalitycznych. Planowane prace obejmą syntezę nowych polimerowych warstw nadrukowanych na TiO_2 , zoptymalizowanych pod kątem trwałości w warunkach rzeczywistych. Szczególny nacisk zostanie położony na projektowanie miejsc aktywnych zdolnych do selektywnego adsorbowania wybranych zanieczyszczeń, co pozwoli na zwiększenie efektywności degradacji farmaceutyków i innych mikrozanieczyszczeń. Badania obejmą również analizę kinetyki

adsorpcji i desorpcji oraz wpływu struktury nadrukowanych polimerów na mechanizmy fotokatalityczne, co przyczyni się do lepszego zrozumienia procesów zachodzących w fotokatalizatorze i umożliwi dalszą optymalizację jego właściwości.

Kolejnym istotnym aspektem mojej przyszłej pracy będzie projektowanie nowoczesnych fotoreaktorów przepływowych, umożliwiających maksymalne wykorzystanie opracowanych fotokatalizatorów. Kluczowym wyzwaniem będzie opracowanie układów o zoptymalizowanej geometrii przepływu, które zapewnią równomierne oświetlenie powierzchni katalizatora oraz efektywne wykorzystanie energii promieniowania. Szczególną uwagę poświęcę technologii dopasowania spektralnego, umożliwiającej dostosowanie długości fali światła do właściwości absorpcyjnych materiału fotokatalitycznego, co pozwoli na precyzyjną kontrolę procesu degradacji zanieczyszczeń w warunkach dynamicznych. W dłuższej perspektywie planuję rozszerzenie badań na optymalizację warunków regeneracji fotokatalizatorów oraz opracowanie metod ich wielokrotnego użycia, co wpisuje się w strategię zrównoważonego rozwoju i minimalizacji odpadów wtórnych. Kluczowe będą także prace nad integracją nowo opracowanych układów fotokatalitycznych z istniejącymi technologiami oczyszczania wody w oczyszczalniach ścieków. Istotnym elementem dalszych działań będzie również współpraca z partnerami przemysłowymi oraz jednostkami naukowymi, zarówno na poziomie krajowym, jak i międzynarodowym, co umożliwi implementację opracowanych rozwiązań w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych i pozwoli na dostosowanie technologii do wymagań przemysłu.

Podsumowując, moje przyszłe badania będą bazować na interdyscyplinarnym podejściu do fotokatalizy, łączącym zaawansowaną inżynierię materiałową, selektywną adsorpcję oraz rozwój technologii przepływowych. Takie holistyczne podejście umożliwi opracowanie efektywnych i zrównoważonych rozwiązań w ochronie środowiska, a także zwiększy potencjał wdrożeniowy fotokatalizy w rzeczywistych systemach oczyszczania wody.

7.3 Wyróżnienia i nagrody wynikające z prowadzonych działań naukowych

20.04.2022	Nagroda w XVIII edycji konkursu <i>Nagroda Miasta Poznania</i> <i>za wyróżniającą się pracę doktorską</i>
30.11.2020	Nagroda za najlepszy referat pt. <i>Microwave-assisted synthesis of TiO₂-ZnO oxide systems with enhanced photocatalytic and photovoltaic activity</i> na 2 nd International online-conference on nanomaterials, 15-30.11.2020r.

01.12.2024

Laureat konkursu nr 152 organizowanego w ramach projektu
IDUB UAM („premia dla młodych”; III edycja; konkurs
nagradzający najbardziej produktywną młodą kadrę naukową (do
10 lat od obrony doktoratu))

7.4 Kierowanie projektami naukowymi i udział w projektach badawczych

- Grant **SONATA** o numerze rejestracyjnym 2023/51/D/ST8/00206, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (kwota dofinansowania: **1 567 700 zł**)

Funkcja: Kierownik i główny wykonawca

- Grant **MINIATURA** o numerze rejestracyjnym 2023/07/X/ST5/00022, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (kwota dofinansowania: **49 500 zł**)

Funkcja: Kierownik i jedyny wykonawca

- Grant **SONATA** o numerze rejestracyjnym 2021/43/D/ST5/01190, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (kwota dofinansowania: **1 312 110 zł**)

Funkcja: Stażysta podoktorski

- Grant **CEUS-UNISONO** o numerze rejestracyjnym 2020/02/Y/ST4/00042, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (kwota dofinansowania: **1 180 560 zł**)

Funkcja: Stażysta podoktorski

- Grant **OPUS** o numerze rejestracyjnym 2017/25/B/ST8/01634, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (kwota dofinansowania: **1 532 680 zł**)

Funkcja: Stażysta podoktorski

- Grant **OPUS** o numerze rejestracyjnym 2018/29/B/ST8/01122, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (kwota dofinansowania: **1 428 680 zł**)

Funkcja: Młody badacz

8 Bibliografia

[1] Y. Yang, D. Tilman, Z. Jin, P. Smith, C.B. Barrett, Y.G. Zhu, J. Burney, P. D’Odorico, P. Fantke, J. Fargione, J.C. Finlay, M.C. Rulli, L. Sloat, K.J. van Groenigen, P.C. West, L. Ziska, A.M. Michalak, D.B. Lobell, M. Clark, J. Colquhoun, T. Garg, K.A. Garrett, C. Geels, R.R. Hernandez, M. Herrero, W.D. Hutchison, M. Jain, J.M. Jungers, B. Liu, N.D. Mueller, A. Ortiz-Bobea, J. Schewe, J. Song, J. Verheyen, P. Vitousek, Y. Wada, L. Xia, X. Zhang, M. Zhuang,

Climate change exacerbates the environmental impacts of agriculture, *Science* 385 (2024) eadn3747. <https://doi.org/10.1126/science.adn3747>.

[2] P. Seth, J. Sebastian, Plants and global warming: challenges and strategies for a warming world, *Plant Cell Rep.* 43 (2024) 27. <https://doi.org/10.1007/s00299-023-03083-w>.

[3] P.U. Dao, A.G. Heuzard, T.X.H. Le, J. Zhao, R. Yin, C. Shang, C. Fan, The impacts of climate change on groundwater quality: A review, *Sci. Total Environ.* 912 (2024) 169241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169241>.

[4] Z. Yu, J.J. Wang, L.Y. Liu, Z. Li, E.Y. Zeng, Drinking boiled tap water reduces human intake of nanoplastics and microplastics, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 11 (2024) 273–279. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.4c00081>.

[5] United Nations, Framework Convention on Climate Change, The Paris Agreement, 2016.

[6] S. Longo, M. Cellura, L.Q. Luu, T.Q. Nguyen, R. Rincione, F. Guarino, Circular economy and life cycle thinking applied to the biomass supply chain: A review, *Renew. Energy* 220 (2024) 119598. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119598>.

[7] B. Kumar, L. Kumar, A. Kumar, R. Kumari, U. Tagar, C. Sassanelli, Green finance in circular economy: a literature review, *Environ. Dev. Sustain.* 26 (2024) 16419–16459. <https://doi.org/10.1007/s10668-023-03361-3>.

[8] X. Yang, R. Zhao, H. Zhan, H. Zhao, Y. Duan, Z. Shen, Modified titanium dioxide-based photocatalysts for water treatment: Mini review, *Environ. Funct. Mater.* (2024) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.efmat.2024.07.002>.

[9] A. Balakrishnan, M.M. Jacob, M. Chinthala, N. Dayanandan, M. Ponnuswamy, D.V.N. Vo, Photocatalytic sponges for wastewater treatment, carbon dioxide reduction, and hydrogen production: a review, *Environ. Chem. Lett.* 22 (2024) 635–656. <https://doi.org/10.1007/s10311-024-01696-5>.

[10] M.A. Iqbal, S. Akram, S. Khalid, B. Lal, S.U. Hassan, R. Ashraf, G. Kezembayeva, M. Mushtaq, N. Chinibayeva, A. Hosseini-Bandegharai, Advanced photocatalysis as a viable and sustainable wastewater treatment process: A comprehensive review, *Environ. Res.* 253 (2024) 118947. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118947>.

[11] Y. Chen, J. Yang, L. Zeng, M. Zhu, Recent progress on the removal of antibiotic pollutants using photocatalytic oxidation process, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 52 (2022) 1401–1448. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1859289>.

[12] L. Wang, Z. Sofer, M. Pumera, Will any crap we put into graphene increase its electrocatalytic effect?, *ACS Nano* 14 (2020) 21–25. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b00184>.

[13] W.T. Tee, N.Y.L. Loh, K.C. Lai, B.Y.Z. Hiew, S. Gan, L.Y. Lee, Application of 3D

- heteroatom-doped graphene in adsorptive removal of water pollutants: Review on hydrothermal synthesis and its influencing factors, *Sep. Purif. Technol.* 320 (2023) 124072. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124072>.
- [14] Y. Li, Y.L. Lu, K.D. Wu, D.Z. Zhang, M. Debligny, C. Zhang, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of copper oxide-based gas-sensitive nanostructures, *Rare Met.* 40 (2021) 1477–1493. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01557-4>.
- [15] T. Gupta, Samriti, J. Cho, J. Prakash, Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities, *Mater. Today Chem.* 20 (2021) 100428. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100428>.
- [16] A. Zaleska, Doped-TiO₂: A Review, 2008, *Recent Pat. Eng.* 2 (2008) 157–164. <https://doi.org/10.2174/187221208786306289>.
- [17] Y. Paz, Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Appl. Catal. B* 99 (2010) 448–460. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.05.011>.
- [18] A. Kubiak, A. Grzegórska, E. Gabała, J. Zembruska, M. Szybowski, H. Fuks, A. Szymczyk, A. Zielińska-Jurek, M. Sikorski, T. Jesionowski, TiO₂-C nanocomposite synthesized via facile surfactant-assisted method as a part of less energy-consuming LED-based photocatalytic system for environmental applications, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 437 (2023) 114428. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114428>.
- [19] W.K. Jo, R.J. Tayade, New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2073–2084. <https://doi.org/10.1021/ie404176g>.
- [20] C. Casado, R. Timmers, A. Sergejevs, C.T. Clarke, D.W.E. Allsopp, C.R. Bowen, R. van Grieken, J. Marugán, Design and validation of a LED-based high-intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 1043–1055. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.167>.
- [21] A. Kubiak, M. Wojcieszak, H. Fuks, E. Gabała, K. Materna, M. Sikorski, T. Jesionowski, A novel rapid microwave crystallization of photocatalysts for practical utility in the removal of phenol derivatives, *Ceram. Int.* (2022) 9104–9114. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.069>.
- [22] K. Natarajan, T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO₂ coated quartz tube for degradation of dyes, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.007>.
- [23] H. Ding, J. Hu, Degradation of ibuprofen by UVA-LED/TiO₂/persulfate process: Kinetics, mechanism, water matrix effects, intermediates and energy consumption, *Chem. Eng. J.* 397

(2020) 125462. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.125462>.

[24] D. Wang, M.A. Mueses, J.A.C. Márquez, F. Machuca-Martínez, I. Grčić, R.P. Muniz Moreira, G. Li Puma, Engineering and modeling perspectives on photocatalytic reactors for water treatment, *Water Res.* 202 (2021) 117421. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117421>.

[25] S.K. Loeb, P.J.J. Alvarez, J.A. Brame, E.L. Cates, W. Choi, J. Crittenden, D.D. Dionysiou, Q. Li, G. Li-Puma, X. Quan, D.L. Sedlak, T.D. Waite, P. Westerhoff, J.H. Kim, The technology horizon for photocatalytic water treatment: Sunrise or sunset?, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 2937–2947. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05041>.

[26] C. Thambiliyagodage, Efficient photocatalysis of carbon coupled TiO₂ to degrade pollutants in wastewater – A review, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 18 (2022) 100737. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2022.100737>.

[27] L.L. Estrella-Pajulas, B.J.I. Gamala, A review on the synthesis, characterization, and recent advancements of visible light-activated C-TiO₂ nanomaterials for environmental remediation, *Next Nanotechnol.* 6 (2024) 100082. <https://doi.org/10.1016/J.NXNANO.2024.100082>.

[28] M.A. Vishnuganth, N. Remya, M. Kumar, N. Selvaraju, Photocatalytic degradation of carbofuran by TiO₂-coated activated carbon: Model for kinetic, electrical energy per order and economic analysis, *J. Environ. Manage.* 181 (2016) 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.016>.

[29] E.L. Cates, Photocatalytic water treatment: So where are we going with this?, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 757–758. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06035>.

[30] G. Yang, S.J. Park, Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review, *Materials* 12 (2019) 1177. <https://doi.org/10.3390/ma12071177>.

[31] A. Kumar, Y. Kuang, Z. Liang, X. Sun, Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: A review, *Mater. Today Nano* 11 (2020) 100076. <https://doi.org/10.1016/J.MTNANO.2020.100076>.

[32] V. Rico, P. Romero, J.L. Hueso, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, Wetting angles and photocatalytic activities of illuminated TiO₂ thin films, *Catal. Today* 143 (2009) 347–354. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2008.09.037>.

[33] Y. Zhang, Z. Zhao, J. Chen, L. Cheng, J. Chang, W. Sheng, C. Hu, S. Cao, C-doped hollow TiO₂ spheres: In situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic activity, *Appl. Catal. B* 165 (2015) 715–722. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.063>.

- [34] K. Wang, M. Janczarek, Z. Wei, T. Raja-Mogan, M. Endo-Kimura, T.M. Khedr, B. Ohtani, E. Kowalska, Morphology-and crystalline composition-governed activity of titania-based photocatalysts: Overview and perspective, *Catalysts* 9 (2019) 1054. <https://doi.org/10.3390/catal9121054>.
- [35] Y. Cao, Q. Li, C. Li, J. Li, J. Yang, Surface heterojunction between (001) and (101) facets of ultrafine anatase TiO₂ nanocrystals for highly efficient photoreduction CO₂ to CH₄, *Appl. Catal. B* 198 (2016) 378–388. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.05.071>.
- [36] G. Di Liberto, S. Tosoni, G. Pacchioni, Role of heterojunction in charge carrier separation in coexposed anatase (001)-(101) surfaces, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 2372–2377. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00504>.
- [37] A. Bartkowiak, O. Korolevych, G.L. Chiarello, M. Makowska-Janusik, M. Zalas, Experimental and theoretical insight into DSSCs mechanism influenced by different doping metal ions, *Appl. Surf. Sci.* 597 (2022) 153607. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.153607>.
- [38] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 13 (2012) 169–189. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2012.06.001>.
- [39] J. Jia, D. Li, J. Wan, X. Yu, Characterization and mechanism analysis of graphite/C-doped TiO₂ composite for enhanced photocatalytic performance, *J. Ind. Eng. Chem.* 33 (2016) 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.030>.
- [40] L.W. Zhang, H.B. Fu, Y.F. Zhu, Efficient TiO₂ photocatalysts from surface hybridization of TiO₂ particles with graphite-like carbon, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2180–2189. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701478>.
- [41] H. Amiri, B. Ayati, H. Ganjidoust, Mass transfer phenomenon in photocatalytic cascade disc reactor: Effects of artificial roughness and flow rate, *Chem. Eng. Process: Process Intensif.* 116 (2017) 48–59. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2017.03.004>.
- [42] T. Du, S. Wang, J. Feng, Y. Shen, J. Wang, W. Zhang, Dual-mechanism tuned engineered polyphenols with cascade photocatalytic self-Fenton reaction for sustainable biocidal coatings, *Nano Lett.* 23 (2023) 9563–9570. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c03142>.
- [43] A. Kubiak, Comprehensive spectroscopy and photocatalytic activity analysis of TiO₂-Pt systems under LED irradiation, *Sci. Rep.* 14 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-64748-4>.
- [44] A. Kubiak, Impact of LED radiation intensity on gold nanoparticles photodeposition on TiO₂ with physicochemical and photocatalytic characterization, *Sci. Rep.* 14 (2024) 20563.

<https://doi.org/10.1038/s41598-024-71605-x>.

[45] A. Kubiak, N. Varma, M. Sikorski, Insight into the LED-assisted deposition of platinum nanoparticles on the titania surface: understanding the effect of LEDs, Sci. Rep. 12 (2022) 22572. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-27232-5>.