

Uniwersytet Jagielloński



Wydział Chemii

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Aktywacja cząsteczek O₂, H₂O i H₂O₂ w procesach fotoindukowanego przeniesienia elektronu

Mgr Michał Pacia

W ramach rozprawy doktorskiej „Aktywacja cząsteczek O₂, H₂O i H₂O₂ w procesach fotoindukowanego przeniesienia elektronu” przeprowadzono badania mające na celu poznanie różnych aspektów aktywacji tytułowych cząsteczek w obecności komercyjnych materiałów TiO₂ o strukturze anatazu, rutyłu oraz kompozytów anatazu i rutyłu, a także materiałów zsyntetyzowanych o określonej ekspozycji płaszczyzn krystalograficznych lub zmodyfikowanych powierzchniowo wybranymi grupami związków organicznych i nieorganicznych.

W przypadku form anatazu i rutyłu określono wpływ obecności tlenu i nadtlenu wodoru w naświetlanym układzie na generowane reaktywne formy tlenu. Wykazano lepsze właściwości redukcyjne rutyłu w porównaniu z anatazem w procesach redukcji tlenu oraz nadtlenu wodoru. Wynikają one częściowo z lepszej adsorpcji tlenu na powierzchni rutyłu, ale przede wszystkim z silniej redukujących właściwości wzbudzonego rutyłu w porównaniu z anatazem.

Zbadano również wpływ zwiększonej ekspozycji wybranych płaszczyzn krystalograficznych na właściwości utleniająco-redukujące materiału. Zsyntezowano i poddano badaniom materiały na bazie anatazu o zwiększonej ekspozycji płaszczyzn (101), (100) i (001). Uszeregowano płaszczyzny względem aktywności w procesach aktywacji cząsteczek H_2O i H_2O_2 . Przebadane zostały również materiały monokrystalicznego rutylu o niemal stuprocentowym udziale płaszczyzn (110), (101) i (001). W przypadku rutylu zaobserwowano wzrost właściwości redukcyjnych materiału wraz ze wzrostem energii powierzchniowej najbardziej eksponowanej płaszczyzny a właściwościami redukcyjnymi materiału, a w przypadku anatazu zaobserwowany został odwrotny trend.

Kolejno przebadano materiały TiO_2 modyfikowane powierzchniowo. Określono zdolności do adsorpcji tlenu dla materiałów modyfikowanych heksafluorometalanami i fluorkami oraz aktywność tych materiałów w procesach aktywacji H_2O i O_2 . Ustalono prawidłowy sposób postępowania przy wyznaczaniu wartości E_{BG} w przypadku materiałów absorbujących światło o energii mniejszej niż szerokość przerwy wzbronionej. Zbadano również aktywność materiałów modyfikowanych związkami organicznymi koordynującymi do powierzchni TiO_2 i tworzącymi barwne kompleksy *charge transfer*. Przebadano również serię innych materiałów półprzewodnikowych i określono ich wydajność w procesach aktywacji cząsteczek H_2O oraz H_2O_2 .

Jednym z niezbędnych etapów pracy była weryfikacja przydatności dostępnych metod detekcji i oznaczania reaktywnych form tlenu generowanych w układach zawierających fotokatalizator heterogeniczny. Wiele z dostępnych metod nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania w obecności fotokatalizatora heterogenicznego ze względu na jego zdolności do m.in. bezpośredniego utlenienia lub redukcji cząsteczek sond używanych do analizy. Wykazano, że metody bazujące na prostych reakcjach utleniania i redukcji nie są selektywne w stosunku do konkretnych reaktywnych form tlenu, na przykład anionorodnika ponadtlenkowego. Wykazano wady metod opartych na redukcji XTT i chemiluminescencji luminolu. Potwierdzono za to wysoką selektywność i czułość metody detekcji rodnika hydroksylowego opartej na utlenianiu kwasu tereftalowego. Za pomocą spektroskopii EPR potwierdzono bardzo dobre właściwości EDTA do wygaszania dziur elektronowych generowanych na powierzchni półprzewodnika, bez wygaszania rodników hydroksylowych powstających na drodze innych ścieżek reakcji.