

Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii



ROZPRAWA DOKTORSKA

Mateusz Trochowski

*Różnorodność mechanizmów fotosensybilizacji funkcjonalizowanych
powierzchniowo półprzewodników tlenkowych*

Promotor: prof. dr hab. Wojciech Macyk

Kraków 2019

Streszczenie

W ramach rozprawy doktorskiej „Różnorodność mechanizmów fotosensybilizacji funkcjonalizowanych powierzchniowo półprzewodników tlenkowych” przeprowadzono badania mające na celu zweryfikowanie czterech hipotez związanych z mechanizmami fotosensybilizacji dwóch najpopularniejszych półprzewodników szerokopasmowych: tlenku tytanu(IV) oraz tlenku cynku.

Pierwsza z nich dotyczyła zabezpieczenia związanego z powierzchnią fotosensybilizatora przed działaniem reaktywnych form tlenu poprzez pokrycie go cienką warstwą tego samego półprzewodnika. Pod cienką warstwą TiO_2 fotosensybilizator powinien zachować swoje właściwości, jednocześnie zyskując ochronę przed reaktywnymi formami tlenu. W celu zweryfikowania tej hipotezy przeprowadzono badania materiałów na bazie TiO_2 modyfikowanego katecholem (cat), 2,3-naftalenodiolem (nd), kwasem 2,5-dihydroksytereftalowym (dht) oraz kwasem heksachloroplatynowym(IV) (Pt), które pokryto niewielką ilością TiO_2 za pomocą depozycji warstw atomowych (ALD). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że większość materiałów nie poprawiła swojej stabilności w warunkach naświetlania światłem z zakresu widzialnego, ale część z nich modyfikowana większą liczbą cykli ALD była bardziej fotostabilna. Produkty rozkładu modyfikatorów również wiążą się z tlenkiem tytanu(IV) tworząc nowe kompleksy typu *charge-transfer*, które również mogły absorbować światło widzialne. Pomimo degradacji wyjściowego modyfikatora, w układzie pojawiały się związki, które były w stanie fotosensybilizować TiO_2 i przedłużać jego aktywność. W miarę postępu reakcji, kompleksy te całkowicie degradowały, by ostatecznie rozłożyć się do prostych związków nieorganicznych. Niestety, depozycja dodatkowego TiO_2 wiązała się w pewnych przypadkach z pogorszeniem właściwości fotoelektrochemicznych, a także ze spadkiem aktywności fotokatalitycznej wraz ze zwiększaniem liczby cykli depozycji TiO_2 . Ze względu na trudność kontroli tego procesu dla materiałów w formie proszku, metoda ta może okazać się bardziej odpowiednia dla materiałów osadzanych na płaskich powierzchniach, dla których kontrola depozycji warstw atomowych jest łatwiejsza.

Druga hipoteza dotyczyła spodziewanej większej od katecholu trwałości dihydroksylowych pochodnych. W tym celu przebadano fotokatalizatory na bazie TiO_2 (P25 i UV100) modyfikowanego 1,2-dihydroksyantrachinonem (12DHA), 1,4-dihydroksyantrachinonem (14DHA), 1,5-dihydroksyantrachinonem (15DHA) oraz 1,8-dihydroksyantrachinonem (18DHA), a także katecholem (cat) jako materiału referencyjnego. Przeprowadzone badania pozwoliły potwierdzić hipotezę, a także zaobserwować różnice pomiędzy dihydroksyloowymi pochodnymi antrachinonu, które przejawiały się między innymi w adsorpcji modyfikatora na powierzchni półprzewodnika, wydajności generowania fotoprądów, a także wydajności degradacji 4-chlorofenolu czy fotoutleniania kwasu tereftalowego. Podczas długotrwałych testów fotokatalitycznych wszystkie otrzymane fotokatalizatory wykazały większą fotostabilność od TiO_2 modyfikowanego katecholem, a część z nich także większą aktywnością fotokatalityczną w zakresie światła widzialnego (12DHA@UV100, 15DHA@UV100 oraz 18DHA@UV100).

Trzecia hipoteza badawcza dotyczyła wpływu pozornie nieistotnych czynników modyfikujących powierzchnię na właściwości fotokatalityczne fotokatalizatorów. Aby zweryfikować tę hipotezę przebadano właściwości tlenku tytanu(IV) (P25 i UV100) modyfikowanego niewielkimi ilościami TiO_2 (stosowano technikę ALD stosując różną liczbę cykli depozycji: 10, 30, 50, 100 oraz 200). Określono istotny wpływ tych modyfikacji na aktywność fotokatalityczną zarówno w zakresie UV jak i światła widzialnego. Nie zarejestrowano natomiast zmian w składzie fazowym, właściwościach spektroskopowych czy morfologii badanych próbek. Niewielki wpływ zaobserwowano w zmianach powierzchni właściwej, ale tylko dla materiałów na bazie UV100. Większe różnice pomiędzy otrzymanymi próbkami zarejestrowano w przypadku gęstości stanów elektronowych TiO_2 oraz natężenia generowanych fotoprądów. W testach aktywności fotokatalitycznej także zaobserwowano różnice pomiędzy otrzymanymi materiałami. Największe zarejestrowano w zakresie światła widzialnego dla próbek $10@\text{TiO}_2$ oraz $30@\text{TiO}_2$, które były kilkukrotnie bardziej aktywne od pozostałych materiałów.

Ostatnie zagadnienie dotyczyło ustalenia, który z dwóch znanych mechanizmów: rezonansowe przekazanie energii wywołane plazmonem (PIRET) czy transfer „gorących” elektronów odpowiada za fotosensybilizację ZnO nanocząstkami Au. W tym celu jej otrzymano i przebadano serię fotokatalizatorów na bazie różnych materiałów ZnO , zawierających różne ilości złota na swojej powierzchni. Podczas badań udało się ustalić, że wraz ze wzrostem ilości deponowanego Au otrzymywane są nanocząstki o coraz większych rozmiarach, a ich agregaty rosły. Ponadto zmierzone widma UV-Vis wykazały obecność pasma rezonansowego złota, przy czym tylko próbki na bazie nanokrystalicznego tlenku cynku charakteryzują się pojedynczym pasmem pochodzącym od powierzchniowego plazmonu. Pozostałe próbki charakteryzują się poszerzeniem pasma w stronę dłuższych fal. Wszystkie materiały na bazie tlenku cynku otrzymane za pomocą fotodepozycji złota wykazały większą aktywność fotokatalityczną niż referencyjny materiał na bazie tlenku tytanu(IV) ST01 w procesie fotoutleniania izopropanolu do acetonu w zakresie światła widzialnego. Najwydajniejsze próbki ($\text{Au}@\text{ZnO}_1_2\%$ i $\text{Au}@\text{ZnO}_2_2\%$) były od niego od 8 do 10 razy lepsze. Przeprowadzona analiza widm emisyjnych pozwoliła stwierdzić, że fotosensybilizacja ZnO zachodzi za pośrednictwem mechanizmu wstrzyknięcia gorących elektronów (*hot electron injection*).