

# Reaktywne formy tlenu cząsteczkowego ( $^1\text{O}_2$ , $\text{O}_3$ ) w fotokatalizie heterogenicznej

Autor: Szymon Wojtyła

## Streszczenie

Wiele procesów fotokatalitycznych, takich jak choćby rozkład zanieczyszczeń czy synteza organiczna przebiega z udziałem reaktywnych form tlenu, stanowiących główny produkt fotoindukowanego przeniesienia ładunku z półprzewodnika do cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  lub tlenu. Fotokatalityczna aktywacja  $\text{O}_2$  może prowadzić do tworzenia dwóch różnych reaktywnych form tlenu: anionorodnika ponadtlenkowego ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) oraz tlenu singletowego ( $^1\text{O}_2$ ). Pierwsza z wymienionych tworzy się na skutek jednoelektronowej redukcji cząsteczki tlenu, w przypadku drugiej możliwe są dwa mechanizmy: bezpośrednie przekazania energii na cząsteczkę tlenu w stanie podstawowym  $^3\text{O}_2$  lub jednoelektronowa redukcja z utworzeniem  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , a następnie utlenienie za pomocą fotogenerowanej dziury z pasma walencyjnego.

Celem przedstawionej pracy było zbadanie mechanizmów generowania tlenu singletowego oraz określenie wydajności jego generowania zarówno z tlenu jak i ozonu ( $\text{O}_3$ ) w fotokatalitycznych układach heterogenicznych. Oczywistym wydaje się, że obok rozwoju nowych fotokatalizatorów kluczowe znaczenie dla technologii ma dogłębne poznanie mechanizmów reakcji fotokatalitycznych. Biorąc to pod uwagę, niniejsza praca doktorska skupia się właśnie na mechanizmach reakcji aktywacji tlenu bazujących na fotoindukowanym przekazaniu energii i przeniesieniu ładunku w celu generowania tlenu singletowego. Ponadto, w niniejszej pracy dokonano porównania przydatności kilku metod detekcji  $^1\text{O}_2$  generowanego w heterogenicznych układach fotokatalitycznych. Rozwinięto również nową technikę pomiarową, jaką był pomiar stacjonarnych widm fosforescencji tlenu singletowego. Jest to bezpośrednia metoda oznaczania tlenu singletowego, która charakteryzuje się prostotą wykonania i dobrą powtarzalnością wyników. Ponadto doskonale nadaje się do detekcji tlenu singletowego generowanego w fotokatalitycznych układach heterogenicznych jak i homogenicznych, pozwalając na łatwe porównanie aktywności badanych fotokatalizatorów. To właśnie tą metodę, wraz z metodą pośrednią opartą na utlenianiu  $\alpha$ -terpinenu do askaridolu, użyto jako podstawowe narzędzie do analizy  $^1\text{O}_2$  w niniejszej pracy

Przygotowano i zbadano wiele półprzewodnikowych materiałów fotokatalitycznych. Wśród nich były zarówno niemodyfikowane półprzewodniki nanokrystaliczne, tj. tlenek żelaza(III), tlenek miedzi(I), tlenek niklu, siarczek cynku, siarczek kadmu, a także silanowany ditlenek tytanu (seria materiałów zawierająca różne silany), tlenek cynku modyfikowany chitozanem, tlenek tytanu modyfikowany jonami miedzi, żelaza lub wanadu oraz grupa materiałów opartych na krzemie, w tym kompozyty krzemu i tlenku tytanu. Otrzymane fotokatalizatory zostały scharakteryzowane przy użyciu wielu technik. Wśród nich na uwagę zasługuje spektroskopia refleksyjna, dzięki której wyznaczono energie przerw wzbronionych materiałów, dyfraktometria proszkowa użyta do poznania struktury krystalograficznej i wielkości krystalitów materiałów czy skaningowa mikroskopia elektronowa, która pozwoliła na analizę morfologii fotokatalizatorów.

W niniejszej pracy wykazano, iż wydajność generowania tlenu singletowego związana jest z energią przerwy wzbronionej. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, iż półprzewodniki o węższej przerwie energetycznej ( $\text{Cu}_2\text{O}$  czy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wydajniej generują  $^1\text{O}_2$  niż te o szerokiej przerwie ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$  czy  $\text{NiO}$ ). Ta obserwacja może wskazywać, iż generowanie tlenu singletowego rzeczywiście realizowane jest w wyniku różnych procesów. Dzięki zastosowaniu pomiarów spektroelektrochemicznych udowodniono, iż tlenek miedzi(I) może redukować tlen do anionorodnika ponadtlenkowego, podczas gdy tlenek żelaza(III) nie umożliwia zajścia takiej reakcji. Świadczy to o tym, iż w przypadku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tlen singletowy nie jest generowany w wyniku przeniesienia elektronu z utworzeniem anionorodnika ponadtlenkowego, ale raczej poprzez bezpośrednie przekazanie energii. Stwierdzono również, iż modyfikacja powierzchni ditlenku tytanu silanami, pozytywnie wpływa na wydajność generowania tlenu singletowego mimo obniżonej wydajności procesów międzyfazowego przeniesienia ładunków. Generowaniu tlenu singletowego, prawdopodobnie poprzez przekazanie energii, sprzyjać może lepsza adsorpcja  $\text{O}_2$  na zmodyfikowanej powierzchni. Dokonano porównania również kilku materiałów opartych na krzemie i stwierdzono, iż materiały otrzymane na drodze napyłania plazmowego są kilkukrotnie bardziej aktywne w kierunku generowania tlenu singletowego aniżeli te otrzymane na drodze chemicznej czy kompozyty krzemu i tlenku tytanu.

Kolejnym aspektem pracy było poznanie roli ozonu w fotokatalitycznym generowaniu tlenu singletowego i rodników hydroksylowych. Co prawda  $^1\text{O}_2$  może powstawać z  $\text{O}_3$  na drodze jego fotolizy, jednakże udowodniono, iż możliwe jest również generowanie tej

reaktywnej formy tlenu poprzez reakcję fotokatalityczną. W obecności tlenku żelaza(III) zaobserwowano powstawanie tlenu singletowego nawet wówczas, gdy energia użytego światła nie była wystarczająca do zainicjowania procesu bezpośredniej fotolizy  $O_3$ . To pozwala wnioskować, iż tlen singletowy powstaje w efekcie przekazania energii do molekuly  $O_3$  lub też w wyniku przeniesienia ładunku z wygenerowaniem anionorodnika  $O_3^{\bullet-}$  oraz w dalszej kolejności przemianie prowadzącej do odszczepienia atomu tlenu i utworzenia  $^1O_2$ . Dokładne mechanizmy nie zostały jednak do końca poznane, prace w tym zakresie są kontynuowane. Wykazano również, iż szereg fotokatalizatorów (m. in.  $Fe_2O_3$ ,  $Cu_2O$  czy  $TiO_2$  modyfikowany jonami metali) może generować rodniki hydroksylowe z  $O_3$ . Zbadane reakcje są ważne z punktu widzenia zaawansowanych procesów utleniania, między innymi w degradacji zanieczyszczeń.

Uzyskane rezultaty oraz wyciągnięte wnioski rzucają trochę nowego światła na zagadnienia związane z fotokatalitycznymi przemianami, w które zaangażowane są  $^1O_2$  oraz  $O_3$ .