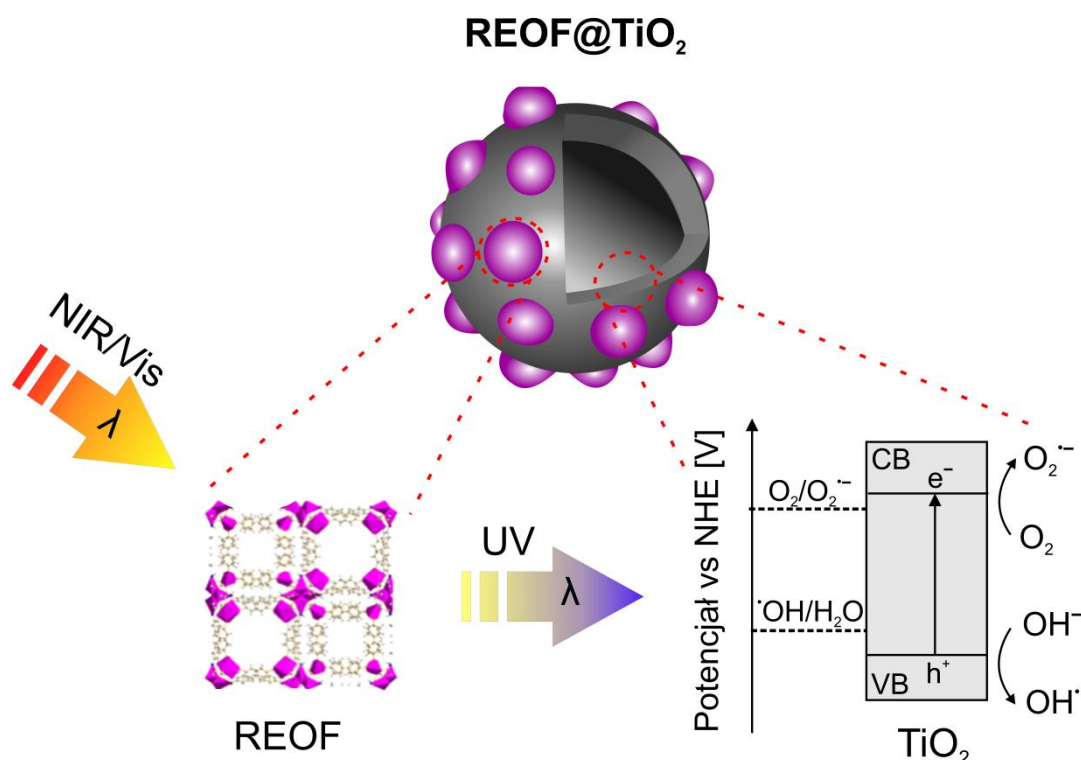


Nowe nanomateriały typu REOF@TiO₂ o potencjalnym zastosowaniu w procesach fotokatalitycznych

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat szczególnie dużą uwagę poświęca się poszukiwaniu metod usuwania zanieczyszczeń w oparciu o technologie przyjazne środowisku. Fotokataliza heterogeniczna z udziałem półprzewodników spełnia szereg zasad zielonej chemii, interdyscyplinarnej nauki będącej głównym narzędziem zrównoważonego rozwoju. W metodzie tej, w odróżnieniu od metod konwencjonalnych, m.in. nie wprowadzamy dodatkowych odczynników chemicznych na etapie oczyszczania, a także możliwe jest wykorzystanie odnawialnego źródła energii jakim jest promieniowanie słoneczne.

Ze względu na swoje właściwości najczęściej stosowanym półprzewodnikiem w procesach remediacji środowiska jest ditlenek tytanu. Charakteryzuje się on względnie niską ceną, nietoksycznością, wysokim potencjałem utleniającym oraz wysoką stabilnością chemiczną i fotochemiczną. Dotychczas przeprowadzono wiele badań z wykorzystaniem TiO₂ w procesie fotokatalizy, m.in. do oczyszczania powietrza, wody oraz w powierzchniach samoczyszczących. Do wzbudzenia TiO₂ w formie anatazu, potrzebna jest energia większa niż 3,23 eV, energia ta odpowiada kwantowi promieniowania o długości fali ≤ 388 nm, a więc promieniowaniu z zakresu UV stanowiącego zaledwie 3-5% promieniowania słonecznego. Odpowiednia modyfikacja ditlenku tytanu umożliwia zastosowanie naturalnego światła słonecznego, jako aktywatora TiO₂, co ogranicza znacząco koszty prowadzenia procesu związane z poborem energii elektrycznej wykorzystanej na wzbudzenie fotokatalizatora promieniowaniem z zakresu UV.

W tym odniesieniu, po raz pierwszy proponuje się opracowanie nowej grupy nanomateriałów opartych o ditlenek tytanu i szkielety metaloorganiczne (ang. *metal-organic frameworks*, MOFs) zawierające w swojej strukturze metale ziem rzadkich (ang. *rare earth metals*, RE), charakteryzujących się wysoką intensywnością luminescencji, a tym samym wysoką aktywnością fotokatalityczną pod wpływem promieniowania z zakresu UV, Vis oraz NIR (Rysunek 1). W układach REOF luminescencja metali ziem rzadkich jest wydajna i intensywna, a przede wszystkim, możliwe jest przetwarzanie promieniowania o niższej wartości energii na promieniowanie o wyższej energii, czyli up-konwersji. Ligandy organiczne działają jak kolektory fotonów – przekazują one zaabsorbowaną energię na wzbudzone poziomy RE³⁺. Następnie RE emituje promieniowanie z zakresu UV, które z kolei aktywuje TiO₂ powodując przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego (ang. *valence band*, VB) do pasma przewodnictwa (ang. *conduction band*, CB) i powstania dziury w paśmie walencyjnym. Elektrony i dziury migrują na powierzchnię fotokatalizatora gdzie w wyniku reakcji tworzą one reaktywne formy tlenu (m.in. rodniki hydroksylowe o wysokim potencjale utleniającym), które biorą udział w rozkładzie zanieczyszczeń.



Rysunek 1. Uproszczony mechanizm wzbudzania TiO₂ modyfikowanego powierzchniowo szkieletem metaloorganicznym zawierającym lantanowic