

**Nr umowy:** UMO-2015/18/E/ST3/00444

**Tytuł:** Wyznaczenie powierzchniowej i objętościowej struktury elektronowej w domieszkowanych związkach TiO<sub>2</sub> w rzeczywistych warunkach pracy.

### **Cel projektu**

Proces fotokatalizy jest niezwykle istotny w produkcji czystej energii, a także w kontekście dalszego rozwoju przemysłu chemicznego i farmaceutycznego. W procesie konwersji promieniowania słonecznego w wiązania chemiczne najczęściej używanym fotokatalizatorem jest TiO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> jest bardzo wydajnym materiałem katalitycznym, wymaga jednak wzbudzenia światłem w zakresie UV ze względu na szeroką przerwę energetyczną (ok. 3.2 eV). Najczęściej stosowaną strategią zwiększenia absorpcji światła w zakresie widzialnym jest modyfikacja/domieszkowanie materiałów w celu zmniejszenia przerwy energetycznej.

Głównym celem projektu jest zbadanie struktury elektronowej na powierzchni i w objętości w związku TiO<sub>2</sub> domieszkowanym węglem, azotem oraz siarką. Założeniem badawczym jest połączenie rentgenowskiej rezonansowej spektroskopii emisyjnej (RXES) z obliczeniami teoretycznymi (z wykorzystaniem programów FEFX i FDMNES) w celu wyznaczenia najniższych nieobsadzonych i najwyższych obsadzonych stanów elektronowych w TiO<sub>2</sub> w rzeczywistych warunkach pracy. Wiedza ta jest niezbędna, aby zrozumieć, dlaczego spowodowana domieszkowaniem zwiększona absorpcja światła widzialnego nie przekłada się na zwiększoną aktywność katalityczną związku. Ponieważ wydajność chemiczna jest określona przez liczbę stanów elektronowych dostępnych dla reakcji na powierzchni katalizatora, ważne jest, aby określić wpływ domieszkowania na powierzchniową strukturę elektronową.

Unikalne własności twardego promieniowania rentgenowskiego umożliwiają jego szerokie zastosowanie w badaniu materiałów fotokatalitycznych, nie tylko w warunkach statycznych, ale także w warunkach pracy materiału oraz warunkach in situ. W prezentowanym projekcie zamierzamy połączyć metody eksperymentalne i obliczenia teoretyczne w celu zbadania struktury elektronowej domieszkowanego TiO<sub>2</sub> w formie ultracienkich filmów. Projekt opiera się na zdobytym przez nas w ostatnich latach doświadczeniu w badaniu własności elektronowych materii przy pomocy rentgenowskiej rezonansowej spektroskopii emisyjnej. W szczególności wykorzystamy w nim metodologię interpretacji danych otrzymanych w pomiarach RXES, opracowaną przez Szlachetko & Sa, mającą na celu lepsze projektowanie materiałów fotokatalitycznych.

Struktura elektronowa TiO<sub>2</sub> oraz domieszkowanego TiO<sub>2</sub> zostanie zbadana przy użyciu metody RXES w warunkach in situ. Eksperymenty zostaną przeprowadzone w zakresie energii krawędzi absorpcji K dla Ti z jednoczesną detekcją widm emisyjnych dla przejść K $\alpha$  i K $\beta$  oraz przejść typu „valence-to-core”. Pomiary dostarczą pełnej informacji o stanach

elektronowych wokół atomu Ti. Połączenie spektroskopii RXES w warunkach in situ z geometrią niskokątową pozwoli na rozróżnienie struktury elektronowej na powierzchni i w objętości próbki, w czasie pracy materiału. W celu uzyskania pełnej informacji na temat badanych próbek, pomiary metodą RXES zostaną uzupełnione o pomiary laboratoryjne (np. dyfrakcja, XPS) w Instytucie Fizyki, UJK, Kielce oraz o pomiary optyczne wykonane w Laboratorium Obrazowania Spektroskopowego IFJ PAN w Krakowie (przy współpracy z Prof. W. Kwiatkiem). Otrzymane dane eksperymentalne zostaną porównane z obliczeniami teoretycznymi w celu określenia wkładu poszczególnych orbitali do struktury elektronowej. W tym celu użyjemy dostępnych programów do obliczania struktury elektronowej oraz gęstości stanów elektronowych. Porównanie zmierzonych i obliczonych widm pozwoli dodatkowo określić dokładności obliczeń z wykorzystaniem potencjału typu muffin-tin oraz metod różnic skończonych w badaniach układów opartych o  $\text{TiO}_2$ .

W 1972 roku Fujishima i Honda opublikowali prace stanowiącą przełom w konwersji światła na energię chemiczną. Praca ta dotyczyła elektrochemicznej fotolizy wody przy udziale półprzewodnika w obecności promieniowania UV-A. Większość badań w tej dziedzinie przeprowadzanych jest w oparciu o półprzewodniki z relatywnie szeroką przerwą energetyczną ( $> 3 \text{ eV}$ ), takich jak  $\text{TiO}_2$ , których zastosowanie jest jednak utrudnione ze względu na potrzebę użycia promieniowania w zakresie UV-A (300-400 nm, stanowi tylko 4% widma słonecznego), w celu wywołania rozdzielania ładunków. Niemniej jednak  $\text{TiO}_2$  jest jak dotychczas najbardziej efektywnym fotokatalizatorem, w związku z tym podejmowane są próby uzyskania większej absorpcji światła widzialnego poprzez domieszkowanie pierwiastkami takimi jak N, C i S i tym samym zmianę przerwy energetycznej.

Prezentowany projekt ma na celu wyjaśnienie, dlaczego poprzez zmniejszenie przerwy energetycznej w domieszkowanym  $\text{TiO}_2$ , co prowadzi do zwiększonej absorpcji promieniowania widzialnego, właściwości katalityczne materiału nie zmieniają się lub czasem nawet ulegają pogorszeniu. W ramach projektu chcemy ustalić związek pomiędzy reaktywnością powierzchniową i zmianami w strukturze elektronowej  $\text{TiO}_2$  wywołanymi przez domieszkowanie. Rozróżnienie wpływu struktury elektronowej na powierzchni i w objętości próbki pozwoli na dogłębne zrozumienie własności fotokatalitycznych domieszkowanego  $\text{TiO}_2$  i w konsekwencji może przyczynić się do dalszego rozwoju zastosowań chemicznych czy farmaceutycznych.