

W 1972 roku Fujishima i Honda opublikowali prace stanowiące przełom w konwersji światła na energię chemiczną. Praca ta dotyczyła elektrochemicznej fotolizy wody przy udziale półprzewodnika w obecności promieniowania UV-A.<sup>1</sup> Niestety aż do dnia dzisiejszego, pomimo wielu osiągnięć naukowych, jednym z wyzwaniami pozostaje zbudowanie urządzenia, które produkowałoby paliwa słoneczne, takie jak wodór, w podobnej skali i opłacalności co paliwa kopalne. Departament Energii USA oświadczył, że cena wodoru powinna wynosić mniej niż  $\$3.3 \text{ kg}^{-1}$  (z uwzględnieniem produkcji, dostawy i dozowania), aby mogła konkurować z cenami benzyny do samochodów osobowych. W tym celu badania w tej dziedzinie przeprowadzanych jest w oparciu o półprzewodniki z relatywnie szerokimi przerwami energetycznymi ( $> 3 \text{ eV}$ ), takimi jak  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  jest obecnie najbardziej popularnym fotokatalizatorem, używanym do konwersji promieniowania słonecznego w reakcje chemiczne. Pomimo faktu, że jego wydajność katalityczna jest duża, jego zastosowanie utrudnia konieczność użycia promieniowania w zakresie UV-A ze względu na szeroki przerwy energetyczne (ok.  $3.2 \text{ eV}$ ). Popularną strategią zwiększenia absorpcji światła w zakresie widzialnym jest modyfikacja/domieszkowanie w celu zmniejszenia tej przerwy energetycznej. Z tego powodu  $\text{TiO}_2$  jest domieszkowane pierwiastkami z grupy 3d lub pierwiastkami lekkimi takimi jak N, C lub S, które przesuwają granicę pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego i w ten sposób zmniejszają przerwy energetyczne. Pomimo tego, że proces domieszkowania powoduje zwiększenie absorpcji światła widzialnego, w wielu przypadkach nie przekłada się to na zwiększenie wydajności katalitycznej związków, a nawet powoduje jej zmniejszenie.

Głównym założeniem projektu jest zbadanie struktury elektronowej na powierzchni i w objętości  $\text{TiO}_2$  domieszkowanego węglenem, azotem i siarką. W tym celu wykorzystamy opracowaną przez nas metodologię łączącą rentgenowski rezonansowy spektroskopii emisyjnej (RXES) z obliczeniami teoretycznymi, w celu wyznaczenia najniższych nieobsadzonych i najwyższych obsadzonych stanów elektronowych w Ti. Zastosowanie promieniowania X w tym projekcie jest kluczowe ze względu na możliwość zbadania struktury elektronowej w rzeczywistych warunkach pracy materiału tj. w atmosferze redukującej lub utleniającej oraz przy różnych temperaturach. Spektroskopia promieniowania X w warunkach in situ zostanie zastosowana w celu określenia wpływu domieszkowania na strukturę elektronową nie tylko w pełnej objętości próbki, ale, co najważniejsze, na jej powierzchni. Ta informacja jest niezbędna, aby zrozumieć, dlaczego zwiększona absorpcja światła widzialnego w domieszkowanym  $\text{TiO}_2$ , nie przekłada się na zwiększenie aktywności katalitycznej. Ponieważ wydajność chemiczna jest określona przez liczbę stanów elektronowych dostępnych dla reakcji na powierzchni katalizatora, ważne jest, aby określić wpływ domieszkowania na strukturę elektronową tej powierzchni. 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.

<sup>1</sup> A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.