

Uniwersytet Jagielloński



Wydział Chemii

Aktywacja cząsteczek C_1 w układach fotokatalitycznych. Wpływ struktury elektronowej na przebieg procesów.

AUTOREFERAT

Marcin Kobielsz

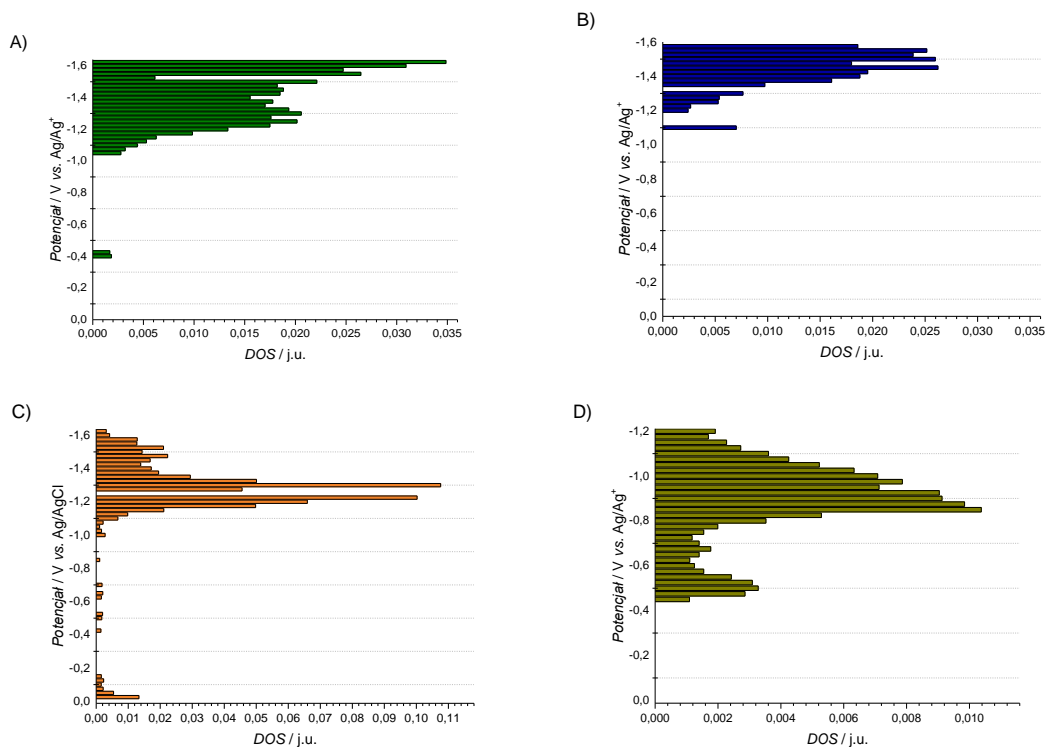
*Praca wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierownictwem **dr hab. Wojciecha Macyka, prof. UJ** (promotor).*

Część badań została zrealizowana w ramach projektu badawczego TEAM (TEAM/2012-9/4) przyznanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej oraz projektu EIT KIC InnoEnergy project on New Materials for Energy Systems.

Pomimo wielu lat badań fotokatalizatory półprzewodnikowe opisywane są w bardzo uproszczony sposób jedynie poprzez potencjały krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego. W oparciu o taki koncepcyjny model buduje się coraz bardziej zaawansowane teorie opisujące procesy fotoindukowanego przeniesienia elektronu. Jednak coraz częściej istnieje potrzeba uwzględnienia dodatkowych czynników, jak np. defekty sieci krystalicznej czy obecność stanów powierzchniowych. Zwłaszcza te ostatnie wydają się być szczególnie istotne, gdyż to na powierzchni fotokatalizatora zachodzą reakcje fotokatalityczne.

Śród dostępnych metod umożliwiających określenie energetyki pasm fotokatalizatorów heterogenicznych w swoich teoretycznych podstawach większość badaczy zaniedbuje istnienie innych stanów elektronowych niż pasma. Opracowana w naszym zespole zmodyfikowana metoda spektroelektrochemiczna wykracza poza te uproszczenia, umożliwiając analizę takich stanów. Sama znajomość energii stanów dalej nie daje pełnej informacji o ich roli w fotokatalizie, gdyż istotne jest jeszcze określenie ich gęstości (DOS). W ciągu ostatnich kilku lat zaproponowano różne metody wyznaczania DOS, jednak wciąż są to techniki niedoskonałe i mimo, że wyniki są podparte solidnymi podstawami teoretycznymi, wciąż nie mogą być stosowane w szerokim zakresie w odniesieniu do materiałów fotokatalitycznych.

Dalsze rozszerzenie metody spektroelektrochemicznej umożliwiającej wyznaczenie gęstości stanów elektronowych fotokatalizatorów półprzewodnikowych było pierwszym celem niniejszej rozprawy. W tym celu skorzystano z zależności wiążącej zmianę absorbancji zredukowanego półprzewodnika z gęstością stanów, które są zajmowane w wyniku tego procesu. Podjęto próbę wyznaczenia DOS dla takich materiałów jak tlenek tytanu(IV), tlenek

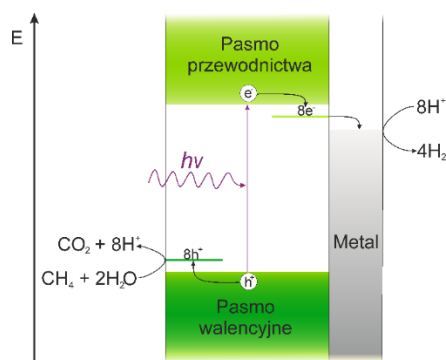


Rysunek 1. Gęstość stanów niezapełnionych DOS_v dla anatazu ($a\text{-TiO}_2$ Tronox) (a), rutylu ($r\text{-TiO}_2$ Tronox) (b), brukitu ($b\text{-TiO}_2$) (c) i tlenku cynku (d). Pomiar był przeprowadzony w $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ LiClO}_4$ w acetonitrylu, w atmosferze argonu, względem elektrody srebrowej Ag/Ag^+ . Zmiany były rejestrowane przy 780 nm .

cynku i siarczek cynku. Zaproponowana modyfikacja umożliwiła wyznaczenie względnych wartości gęstości niezapełnionych stanów leżących pod dolną krawędzią pasma przewodnictwa. Przedyskutowano również czynniki mające wpływ na otrzymywane wartości. Zmodyfikowana metoda spektroelektrochemiczna okazała się dogodnym podejściem do określenia DOS dla nanokrystalicznych jak i mikrokrystalicznych półprzewodników.

Określono, że takie czynniki jak powierzchnia właściwa, obecność wakancji w sieci krystalicznej, modyfikacje powierzchni różnymi związkami i metalami mają wpływ na obecność i energię stanów elektronowych rejestrowanych przy wykorzystaniu metody spektroelektrochemicznej. Wykazano, że ich obecność ma wpływ zarówno na wydajność procesów IFET jak i na wydajność reakcji redukcji zachodzących na powierzchni fotokatalizatora. Przekłada się to na aktywność fotokatalityczną materiałów w redukcji tlenu węgla(IV) i wody.

Cząsteczki C_1 , takie jak tlenek węgla(IV) i metan, cieszą się coraz większą uwagą naukowców w ostatnich latach. Ich fotokatalityczna konwersja, choć intensywnie badana, wciąż stanowi wyzwanie dla fotokatalityków ze względu na niską wydajność tych procesów. Ze względu na to w niniejszej pracy wykorzystano opracowaną metodę jak i inne metody pomiarowe do określenia wpływu struktury elektronowej fotokatalizatorów heterogenicznych, takich jak tlenki i siarczki metali przejściowych, na procesy aktywacji cząsteczek C_1 , wśród których znalazły się tlenek węgla(IV) i metan. W przypadku CO_2 badania koncentrowały się zarówno na reakcjach wieloetapowej redukcji jak i jednoelektronowej fotokatalitycznej karboksylacji. W przypadku CH_4 badano reakcję jego fotokatalitycznego reformingu.



Rysunek 2. Mechanizm fotokatalitycznego reformingu parowego.

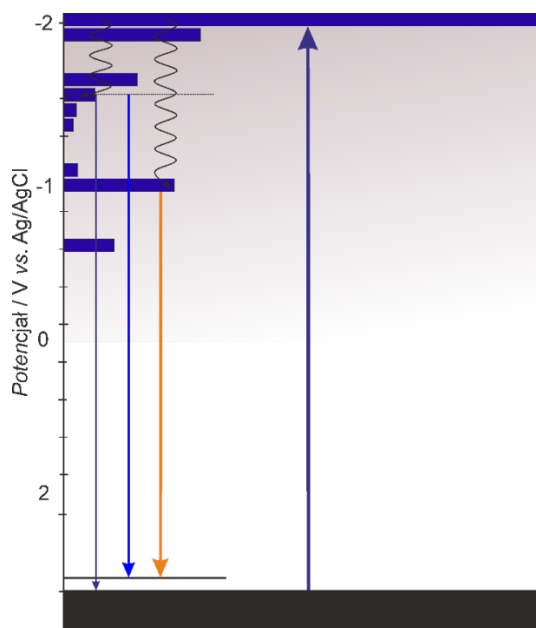
Zastosowanie pomiarów spektroelektrochemicznych pozwoliło wyznaczyć energię stanów elektronowych zbliżonych do dolnej krawędzi pasma przewodnictwa, jak i również energię dolnej krawędzi pasma przewodnictwa trzech odmian polimorficznych tlenku tytanu(IV). Wyniki burzą powszechnie panujący pogląd o ich wzajemnym położeniu. Badania wykazały, że rutyl ma znacznie niższy potencjał dolnej krawędzi pasma przewodnictwa niż anataz, w związku z czym materiał ten jest znacznie lepszym reduktorem. Wyniki te są spójne z wynikami aktywności fotokatalitycznej (np. redukcji tlenu i ditlenku węgla) i fotoelektrochemicznej.

Określono, że takie czynniki, jak wielkość powierzchni właściwej, obecność wakancji w sieci krystalicznej, modyfikacje powierzchni różnymi związkami i metalami wpływają na

obecność i energię stanów elektronowych jakie są rejestrowane przy wykorzystaniu metody spektroechemicznej. Wykazano, że obecność tych stanów wpływa zarówno na wydajność procesów IFET jak i na wydajność reakcji redukcji zachodzących na powierzchni fotokatalizatora. Przekłada się to na aktywność fotokatalityczną materiałów w redukcji tlenku węgla(IV) i wody.

Efektom tej pracy było również opracowanie nowych fotokatalizatorów do reformingu parowego metanu. Najaktywniejszym materiałem okazał się tlenek tytanu(IV) pokryty platyną. Spośród wszystkich badanych materiałów fotokatalizatory zawierające platynę były najaktywniejsze w procesie redukcji wody i generowania rodnika hydroksylowego. Badania wykazały, że rodzaj użytego metalu ma w pierwszej kolejności wpływ na tą reakcję, dopiero w następnym przybliżeniu istotna jest obecność stanów elektronowych pod pasmem przewodnictwa.

Zaproponowano, że aktywacja cząsteczki metanu w fotokatalitycznym reformingu parowym zachodzi za pośrednictwem reakcji CH_4 z rodnikiem hydroksylowym generowanym w wyniku utleniania wody. Wykazano, że w warunkach PSRM procesem limitującym całą reakcję będzie redukcja kationów wodorowych. Jednocześnie wykazano, że materiały na bazie tlenku cynku nie będą aktywne w tej reakcji ze względu na małą wydajność redukcji wody, co jest konsekwencją niższej energii dolnej krawędzi pasma przewodnictwa w porównaniu z TiO_2 o strukturze anatazu i obecności dużej gęstości stanów tuż pod pasmem przewodnictwa.



Rysunek 3. Schemat możliwych procesów zachodzących po wzbudzeniu siarczku cynku ($\text{ZnS}(k)$) promieniowaniem o energii $> E_{bg}$.

Pomiary spektroechemiczne wykonane dla siarczku cynku, w połączeniu z zarejestrowanymi widmami emisyjnymi, umożliwiły dokładny opis głębokich stanów elektronowych i rozpoznanie losów elektronów wzbudzonych do pasma przewodnictwa. Wykazano, że obecny w siarczku cynku głęboki stan elektronowy z jednej strony jest pułapką elektronową, do której relaksują elektrony z pasma przewodnictwa, z drugiej natomiast stan ten może uczestniczyć w procesie fotoindukowanego międzyfazowego przeniesienia elektronu.

Jednocześnie badania nad strukturą elektronową tego materiału wskazują, że proces jednoelektronowej redukcji tlenku węgla(IV) może zachodzić na powierzchni fotokatalizatora jedynie przy potencjale niższym niż $-2,1 \text{ V vs. SHE}$.

Dorobek naukowy

Publikacje:

Liczba cytowań: 6

Indeks Hirscha: $h = 2$ (na podstawie bazy danych *Scopus* z dnia 01.08.2016)

Sumaryczny współczynnik oddziaływania: 21,48

1. *M. Buchalska**, *M. Pacia*, ***M. Kobielsuz***, *M. Surówka*, *E. Świętek*, *E. Wlazlak*, *K. Szaciłowski**, *W. Macyk**, *Photocatalytic Activity of TiO₂ Modified with Hexafluorometallates - Fine Tuning of Redox Properties by Redox-innocent Anions*, *J. Phys. Chem. C*, (2014, 118, 24915-24924), **IF = 4,509**
2. *M. Buchalska**, ***M. Kobielsuz***, *A. Matuszek*, *M. Pacia*, *S. Wojtyła*, *W. Macyk** *On Oxygen Activation at Rutile- and Anatase-TiO₂* *ACS Catal.*, 2015, 5 (12), pp 7424–7431 **IF = 9,312**
3. *K. Qi*, *F. Zasada*, *W. Piskorz*, *P. Indyka*, *J. Gryboś*, *M. Trochowski*, *M. Buchalska*, ***M. Kobielsuz***, *W. Macyk**, *Z. Sojka** *Self-Sensitized Photocatalytic Degradation of Colorless Organic Pollutants Attached to Rutile Nanorods – Experimental and Theoretical DFT+D Studies* *J. Phys. Chem. C*, 2016, **IF = 4,509**
4. *M. Reli**, ***M. Kobielsuz***, *L. Matějová*, *S. Daniš*, *W. Macyk*, *L. Obalová*, *K. Kočí*, *TiO₂ Processed by Pressurized Hot Fluids as Novel Photocatalyst for Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide* *Appl. Surf. Sci.* doi:10.1016/j.apsusc.2016.06.061 **IF = 3,150**

Publikacje w recenzji:

5. ***M. Kobielsuz****, *E. Świętek**, *K. Pilarczyk**, *K. Szaciłowski*, *W. Macyk* *Spectroelectrochemical method of surface states characterization and DOS determination for semiconducting metal oxide electrodes*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* w recenzji