

Reakcje fotokatalityczne to procesy, których zmiana szybkości reakcji chemicznej lub ich inicjowanie zachodzi wskutek interakcji ze światłem z zakresu nadfioletu, widzialnego lub podczerwieni. Mogą one zachodzić na powierzchni naświetlanych półprzewodników, które nazywamy fotokatalizatorami. Są to substancje, które po pochłonięciu wyżej wspomnianego promieniowania świetlnego zdolne są do wywołania przemiany związków chemicznych biorących udział w reakcji. Często zdarza się, że używany fotokatalizator znajduje się w innym stanie skupienia niż substancje z którymi może reagować. Mówimy wtedy o fotokatalizie heterogenicznej. Obecnie, coraz częściej bada się procesy tego typu, ponieważ mogą one posłużyć do konwersji energii słonecznej w chemiczną, w takich procesach jak rozkład wody do tlenu i wodoru, redukcja CO<sub>2</sub> do potencjalnych paliw ciekłych i gazowych, czy synteza organiczna. Ich przebieg zależy przede wszystkim od właściwości utleniająco-redukujących wzbudzonego fotomateriału. O możliwości zajścia danego procesu redoks decyduje struktura elektronowa fotokatalizatora, w szczególności zaś rozkład gęstości stanów elektronowych (DOS, ang. *density of states*) w pobliżu krawędzi przerwy energetycznej. Ponieważ rozkład ten w istotny sposób określa aktywność fotokatalizatora, postulujemy, że możliwe jest powiązanie aktywności fotokatalitycznej z DOS, określenie roli poszczególnych stanów elektronowych (centra reaktywne, centra rekombinacji itp.) i kontrola rozkładu gęstości stanów poprzez modyfikacje strukturalne i chemiczne fotokatalizatora. Dlatego **celem projektu jest synteza fotokatalizatorów o kontrolowanej dystrybucji energii stanów elektronowych w obrębie przerwy wzbronionej, o kontrolowanych potencjalach krawędzi pasm oraz wyznaczenie zależności między uzyskaną charakterystyką DOS a reaktywnością fotokatalizatora.**

Planowana jest synteza materiałów będących półprzewodnikami typu *n* i *p*, takich jak TiO<sub>2</sub>, ZnS, MTiO<sub>3</sub>, CuI, NiO itp., z wykorzystaniem znanych procedur (metody zol-żel, hydrotermalne, termalne itp.). W dużej mierze są to materiały, których właściwości fotokatalityczne zostały przynajmniej w pewnym stopniu rozpoznane, jednak zagadnienia świadomej inżynierii stanów elektronowych i korelacji DOS z fotoaktywnością są nowe. Lista materiałów będzie modyfikowana w toku prowadzonych badań. W trakcie realizacji projektu w pierwszej kolejności zostaną zsyntezowane materiały o określonej strukturze kryształu. Będą one modyfikowane w sposób powierzchniowy i w obrębie struktury z wykorzystaniem takich metod jak impregnacja, domieszkowanie czy redukcja elektrochemiczna. Właściwości fizykochemiczne materiałów zostaną scharakteryzowane metodami spektroskopowymi (IR, absorpcyjna i emisyjna spektroskopia UV-vis) oraz XRD, SEM, TEM, BET, DRS i technikami elektrochemicznymi, w tym foto- i spektroelektrochemicznymi. Następnym elementem realizowanego projektu będzie wyznaczenie struktury energetycznej opracowaną w naszym zespole metodą spektroelektrochemiczną łączącą elektrochemię i spektroskopię odbiciową (DRS-SEC). Równocześnie w ramach projektu technika ta będzie ciągle udoskonalana w celu rozszerzenia jej stosowalności również na te fragmenty struktury elektronowej, których charakterystyka do tej pory nie była możliwa. Wyniki otrzymane tą metodą będą porównywane z metodami rozwiniętymi w innych laboratoriach oraz z wynikami otrzymanymi na drodze obliczeń kwantowych i symulacji komputerowych. Końcowym etapem projektu będzie korelacja wyznaczonej struktury elektronowej fotomateriałów z ich aktywnością w procesach fotokatalitycznych.

Przeprowadzone w trakcie realizacji projektu eksperymenty pozwolą na rozszerzenie dotychczasowego stanu wiedzy na temat struktury elektronowej rzeczywistych fotokatalizatorów półprzewodnikowych, rozwinięcie technik wyznaczania tych parametrów oraz stworzenie nowych narzędzi umożliwiających eksperymentalne wyznaczanie parametrów struktury elektronowej. W konsekwencji powinniśmy zrozumieć w jaki sposób możemy kontrolować budowę energetyczną półprzewodników (tytułowa „inżynieria stanów elektronowych”) i przez to w świadomy sposób syntezować bardziej wydajne fotokatalizatory, zapewniające odpowiednie właściwości redoksowe, które mogłyby zostać wykorzystane do konwersji energii słonecznej w chemiczną.