

Autor rozprawy:

Mariusz Szkoda

Tytuł rozprawy doktorskiej:

Warstwy tlenkowe TiO_2 oraz MoO_3
jako fotoanody aktywne w świetle
widzialnym

SPIS TREŚCI

Streszczenie	5
Wykaz skrótów i symboli	7
Część literaturowa	9
1. Wprowadzenie	9
2. Przegląd literatury	11
2.1. Nanorurki ditlenku tytanu otrzymane metodą elektrochemicznego utleniania	11
2.2. Metody modyfikacji nanorurek ditlenku tytanu	16
2.2.1. Obróbka cieplna	18
2.2.2. Domieszkowanie niemetalami oraz metalami	21
2.2.3. Modyfikowanie TNT nanocząstkami metali szlachetnych	22
2.2.4. Tworzenie kompozytów półprzewodnik/półprzewodnik	24
2.3. Zastosowania ditlenku tytanu	25
2.3.1. TiO_2 jako fotokatalizator do rozkładu zanieczyszczeń	25
2.3.2. Nanorurki ditlenku tytanu jako materiał fotoaktywny w ogniwach słonecznych	27
2.4. MoO_3	29
2.4.1. Struktura krystaliczna trójtlenku molibdenu	29
2.4.2. Struktura elektronowa trójtlenku molibdenu	31
2.4.3. Chromizm i właściwości optyczne trójtlenku molibdenu	32
2.4.4. Przewodnictwo elektryczne oraz właściwości elektrochemiczne trójtlenku molibdenu	33
2.4.5. Metody syntezy MoO_3	34
2.4.6. MoO_3 jako fotokatalizator	36
2.4.7. MoO_3 jako fotoanoda	37
3. Stosowane metody pomiarowe	40
3.1. Badania właściwości optycznych, struktury, składu i morfologii	40
3.1.1. Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis	40
3.1.2. Dyfraktometria rentgenowska	41
3.1.3. Spektroskopia Ramana	42
3.1.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz mikroanaliza rentgenowska z rozpraszaniem energii	43
3.1.5. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	44
3.1.6. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem X	44
3.1.7. Spektrometria mas jonów wtórnych	45
3.1.8. Spektroskopia fotoluminescencyjna	45

3.2.	Pomiary elektrochemiczne, fotoelektrochemiczne oraz fotokatalityczne	46
3.2.1.	Woltamperometria liniowa oraz cykliczna	47
3.2.2.	Chronoamperometria.....	49
3.2.3.	Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	49
Cel i zakres pracy.....		51
4.	Część eksperymentalna.....	54
4.1.	Stosowane odczynniki	54
4.2.	Opracowanie metody wytwarzania nanorurek ditlenku tytanu	55
4.2.1.	Preparatyka wytwarzania warstw nanorurek ditlenku tytanu	55
4.2.2.	Charakterystyka otrzymanych nanorurek ditlenku tytanu	56
4.3.	Otrzymanie i charakterystyka modyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu	63
4.3.1.	Nanorurki ditlenku tytanu modyfikowane niemetalami	63
4.3.1.1.	Synteza domieszkowanych niemetalami nanorurek ditlenku tytanu	63
4.3.1.2.	Charakterystyka materiału domieszkowanego niemetalami	64
4.3.2.	Nanorurki ditlenku tytanu modyfikowane polimerem przewodzącym.....	73
4.3.2.1.	Synteza H-TiO ₂ /pEDOT:PSS.....	73
4.3.2.2.	Charakterystyka materiału.....	74
4.3.3.	Kompozyt nieorganiczno-organiczny z centrum redokсовym H-TiO ₂ :pEDOT:Fehcf	89
4.3.3.1.	Wytwarzanie materiału elektrodowego H-TiO ₂ /pEDOT:Fehcf.....	89
4.3.3.2.	Charakterystyka materiału H-TiO ₂ /pEDOT:Fehcf.....	91
4.3.4.	Modyfikowane nanorurki ditlenku tytanu TNT@C:Fe otrzymane w wyniku kalcynacji kompozytu H-TiO ₂ /pEDOT:Fehcf	108
4.3.4.1.	Synteza materiału TNT@C:Fe	108
4.3.4.2.	Charakterystyka materiału TNT@C:Fe	108
4.3.5.	Nanorurki ditlenku tytanu modyfikowane wanadanem bizmutu oraz nanocząstkami złota.....	121
4.3.5.1.	Synteza kompozytu składającego się z TiO ₂ , BiVO ₄ oraz nanocząstek złota	121
4.3.5.2.	Charakterystyka materiału.....	123
4.4.	Podsumowanie wyników uzyskanych dla fotoanod z ditlenkiem tytanu	131
4.5.	Trójtlenek molibdenu	136
4.5.1.	MoO ₃ otrzymany metodą anodyzacji metalicznego molibdenu	136
4.5.1.1.	Synteza materiału MoO ₃	136
4.5.1.2.	Charakterystyka materiału MoO ₃	137
4.5.2.	Wpływ fotointerkalacji jonów metali alkalicznych na właściwości MoO ₃ ..	146

4.5.2.1. Proces fotointerkalacji.....	146
4.5.2.2. Charakterystyka materiału.....	146
4.5.3. Warstwy MoO ₃ na szkłe przewodzącym FTO.....	151
4.5.3.1. Synteza materiału FTO/MoO ₃	151
4.5.3.2. Charakterystyka materiału.....	152
4.6. Podsumowanie rozdziałów o trójtlenku molibdenu	160
PODSUMOWANIE	164
LITERATURA.....	169

Streszczenie

W obliczu ograniczonych zasobów konwencjonalnych źródeł energii oraz zwiększającego się zanieczyszczenia środowiska, energia słoneczna i metody jej konwersji na energię chemiczną czy elektryczną nabierają coraz większego znaczenia. Z tego powodu badania w obszarze wykorzystania energii słonecznej wymagają poszukiwania nowych materiałów wykazujących aktywność w tym zakresie promieniowania elektromagnetycznego. Synteza takich materiałów i charakterystyka ich fotoaktywności stanowi współcześnie silnie rozwijany obszar nauki na styku wielu dziedzin. Materiałom tego typu stawia się szereg wymagań, a przede wszystkim: zdolność do absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego, niezakłócony transport ładunku elektrycznego wygenerowanego pod wpływem naświetlenia oraz fotostabilność.

Praca dotyczy opracowania metody otrzymywania oraz charakterystyki fotoaktywnych warstw modyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu oraz trójtlenku molibdenu, jako fotoanod aktywnych w świetle widzialnym, umożliwiających zastosowanie w urządzeniach do konwersji energii słonecznej na energię chemiczną i elektryczną. Niniejsza dysertacja została podzielona na cztery główne części: *Część literaturową*, *Stosowane metody pomiarowe*, *Cel i zakres pracy* oraz *Część eksperymentalną*.

W *Części literaturowej* scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne nanorurek TiO_2 oraz warstw MoO_3 na podstawie przeglądu literaturowego. Opisano metody otrzymywania tych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem metody anodyzacji. Przedstawiono metody modyfikacji nanorurek ditlenku tytanu, które mają na celu uaktywnienie tego materiału w zakresie światła widzialnego oraz przykłady aplikacyjne tych materiałów fotoaktywnych. W części *Stosowane metody pomiarowe* opisano metody badań strukturalnych, analizy powierzchni oraz analizy składu, którymi posłużono się w celu scharakteryzowania otrzymanych materiałów. Jeden z podrozdziałów poświęcono również elektrochemicznym oraz fotoelektrochemicznym metodom badawczym.

Część eksperymentalna zawiera wyniki prac własnych dotyczących nowych materiałów: fotoanod tlenkowych TiO_2 i MoO_3 . Otrzymane materiały elektrodowe, w tym czyste i modyfikowane nanorurki ditlenku tytanu oraz trójtlenek molibdenu, zostały scharakteryzowane za pomocą metod pozwalających na zdefiniowanie struktury, składu pierwiastkowego oraz morfologii ich powierzchni za pomocą: spektroskopii odbiciowej promieniowania w zakresie UV – Vis, spektrometrii fotoelektronów wzbudzonych

promieniami Roentgena (XPS), elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM), spektroskopii fotoluminescencyjnej, spektroskopii Ramana oraz spektroskopii mas jonów wtórnych.

W Części eksperymentalnej zawarto wyniki badań elektrochemicznych uzyskanych przy użyciu woltamperometrii cyklicznej (CV), woltamperometrii liniowej (LV), chronoamperometrii (CA) i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) dla czystych i modyfikowanych materiałów. Wykonano badania w ciemności oraz w trakcie naświetlania promieniowaniem imitującym promieniowanie słoneczne otrzymanych materiałów elektrodowych. Badania prowadzone w warunkach naświetlania, pozwalają na określenie fotoaktywności materiałów i ich zdolności do konwersji energii promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną lub/oraz chemiczną.

Wybrane materiały zostały wykorzystane do fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego (MB). Na podstawie pomiarów efektywności degradacji MB w różnych warunkach, został zaproponowany mechanizm działania fotokatalizatorów.

Do najważniejszych osiągnięć pracy należy:

- otrzymanie materiału o nazwie TNT@C:Fe, który generował około 9,5 razy wyższy fotoprąd w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu, przy czym charakteryzował się bardzo dobrą fotostabilnością oraz posiadał dobre pojemności elektrochemiczne,
- przeprowadzanie pomyślnego procesu fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego w obecności MoO_3 jako fotokatalizatora w warunkach beztlenowych, wykorzystując przy tym proces fotointerkalacji metali alkalicznych,
- wykazanie pozytywnego wpływu fotointerkalacji na właściwości fotokatalityczne i zanik fotoelektroaktywności warstwy MoO_3 będącej w kontakcie z elektrolitem,
- dowiedziono, że kompozyt FTO/ MoO_3 / BiVO_4 , jest odpowiednim materiałem do przeprowadzenia reakcji fotoelektrochemicznego utleniania wody, a generowany fotoprąd przez kompozyt był 4 razy wyższy w porównaniu do FTO/ BiVO_4 .

Wykaz skrótów i symboli

BQ – benzochinon

Blank – ślepa próba

C – pojemność lub kondensator

CA – chronoamperometria

CB – pasmo przewodnictwa

CE – elektroda pomocnicza (przeciwelektroda)

CPE – element stałofazowy

CV – chronowoltamperometria

E – potencjał

EDOT – 3,4-etylenodioksytiofen

E_f – potencjał formalny

E_{fb} – potencjał pasma płaskiego

E_g – szerokość przerwy energetycznej

EIS – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

E_w – energia wiązania

FTO – szkło przewodzące, tlenek indu domieszkowany fluorem (ang. *Fluorine doped Tin Oxide*)

HOMO – najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*)

$h\nu$ – energia fotonu

i – prąd

j – gęstość prądowa

k – stała szybkości reakcji

LUMO – najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)



MB – błękit metylenowy

NaPSS – poli(styrenosulfonian) sodu

NHE – normalna elektroda wodorowa (ang. *Normal Hydrogen Electrode*)

pEDOT – poli(3,4-etylenodioksytyofen)

PLD – pulsacyjna ablacja laserowa (ang. *pulsed laser deposition*)

R – opór, opornik

REF – elektroda referencyjna

SCP – ostry pik katodowy (ang. *sharp cathodic peak*)

SIP – gwałtowny wzrost fotoprądu (ang. *sharp increase of photocurrent*)

SPR - powierzchniowy efekt plazmonowy (ang. *surface plasmon resonance*),

t – czas

TBA – alkohol tert-butyłowy

TiO₂, TiO₂Nts, TNTs, TNT – nanorurki ditlenku tytanu

Q – ładunek

UV – promieniowanie z zakresu ultrafioletowego

VB – pasmo walencyjne

Vis – promieniowanie z zakresu promieniowania widzialnego

WE – elektroda wskaźnikowa

Z – impedancja

Z' – część rzeczywista liczby zespolonej

Z'' – część urojona liczby zespolonej

λ - długość fali

W przypadku, gdy symbol nie został umieszczony w powyższym spisie,
jego znaczenie zostało podane w treści niniejszej pracy

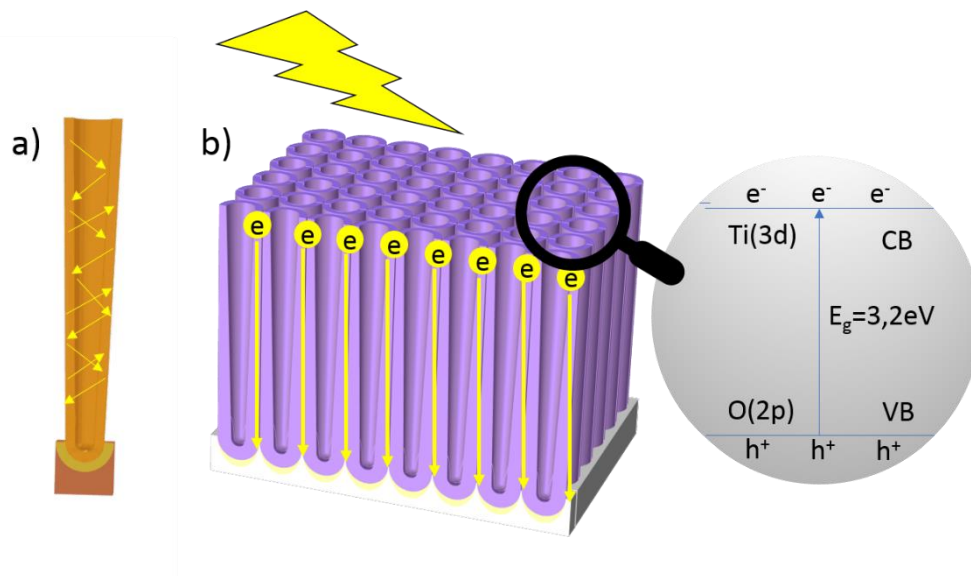
Część literaturowa

1. Wprowadzenie

Duże zainteresowanie nanomateriałami jednowymiarowymi (1D), takimi jak nanorurki, nanopręty, czy też nanowłókna zostało zainicjowane odkryciem nanorurek węglowych przez Iijima w 1991 roku w sadzy powstałej z przepuszczenia prądu między węglowymi elektrodami [1]. Od tego momentu prowadzone są liczne badania i prace nad opanowaniem syntezy uporządkowanych nanostruktur, nie tylko węglowych, ale również tlenkowych (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5) [2–5]. Wśród nich nanorurki ditlenku tytanu (*ang.* titania nanotubes - TNTs) są szczególnie interesujące ze względu na uporządkowaną morfologię, nietoksyczność oraz możliwość wykorzystania tego materiału w wielu dziedzinach życia [6–8].

Ditlenek tytanu jest materiałem znajdującym szerokie zastosowanie m.in. w kosmetyce (dodatek do pudrów, kremów), farmacji (składnik past do zębów, filtr do opalania) oraz w przemyśle budowlanym jako biały pigment tzw. biel tytanowa. Interesującym odkryciem dokonanym pod koniec lat 20 XX w., był efekt płowienia kolorowych farb z dodatkiem bieli tytanowej [9]. Przyczynami tego zjawiska zaczęto interesować się już na początku lat 30 ubiegłego wieku, a kilka lat później powstały pierwsze teorie dotyczące procesu fotowzbudzenia półprzewodników [10]. Od tego momentu obserwowano ciągły wzrost zainteresowania grup badawczych materiałami wykazującymi fotoaktywność. Do chwili obecnej wiele różnych tlenków metali przejściowych zostało scharakteryzowanych pod kątem wykorzystania w fotokatalitycznym rozkładzie zanieczyszczeń organicznych, ale jak dotąd, TiO_2 jest najczęściej wykorzystywanym i wciąż obiecującym materiałem.

Jedną z metod zwiększenia efektywności właściwości fotokatalitycznych jest zastosowanie materiału charakteryzującego się rozwiniętą powierzchnią rzeczywistą lub/ oraz uporządkowaną strukturą (nanorurki, nanowstęgi, nanowłókna). Ciekawe pod względem aplikacyjnym są materiały w postaci wysoce uporządkowanych nanorurek, wyrastających bezpośrednio z podłoża. Uważa się, że morfologia nanorurek zastosowana w procesach przebiegających z udziałem światła wykorzystuje efekt odbiciowy, dzięki któremu absorpcja promieniowania jest bardziej efektywna, a wygenerowany ładunek przemieszcza się swobodniej, w porównaniu do materiału w postaci nanocząstek (odbywa się wzdłuż rurki do podłoża – kolektora). Schematycznie oba procesy przedstawiono na Rysunku 1 [11].



Rysunek 1. a) Efekt odbiciowy powstający w nanorurce oraz b) tor przemieszczania się ładunku elektrycznego w nanorurkach.

W ciągu ostatnich dziesięcioleci nanomateriały na bazie ditlenku tytanu zostały szeroko zbadane pod kątem wielu obiecujących zastosowań, w tym: ogniw słonecznych, ogniw litowo-jonowych, czujników, powłok samoczyszczących, hybrydowych urządzeń elektroluminescencyjnych, czy też w procesach fotokatalitycznego rozkładu związków organicznych [12–22].

Wstęp literaturowy, dotyczący nanorurek ditlenku tytanu, został podzielony na 3 podrozdziały, poświęcone: *i*) mechanizmowi tworzenia nanorurek ditlenku tytanu w wyniku procesu anodyzacji, *ii*) metodom modyfikacji w celu poprawy właściwości (głównie właściwości fotoelektrochemicznych – jeden z głównych celów pracy doktorskiej) oraz *iii*) przykładowym zastosowaniom TNTs.

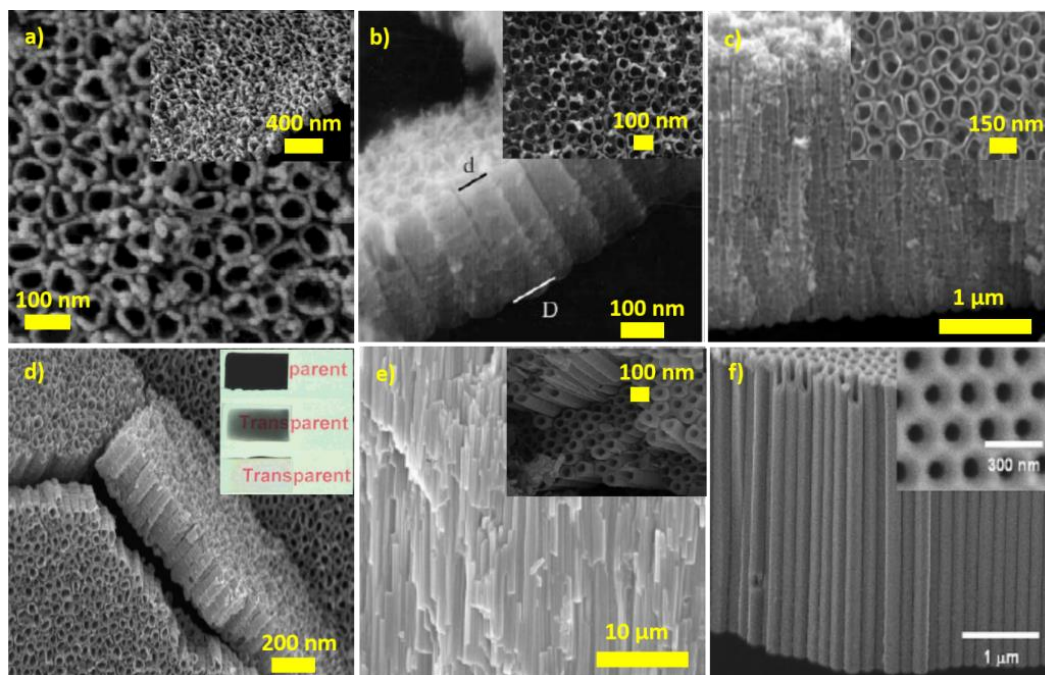
W dalszej części literaturowej opisano drugi obiecujący materiał półprzewodnikowy, który był przedmiotem badań niniejszej pracy doktorskiej. Trójtlenek molibdenu (MoO_3) został wybrany ze względu na węższą szerokość przerwy energetycznej niż ditlenek tytanu, która pozwala na absorpcję części promieniowania słonecznego bez potrzeby modyfikacji. Ciekawe pod względem aplikacyjnym MoO_3 są właściwości foto i elektrochromowe MoO_3 . Właściwości chromowe wynikają ze specyficznej budowy strukturalnej materiału, umożliwiającej interkalację kationów metali alkalicznych, co wpływa na znaczne zmniejszenie szerokość przerwy energetycznej.

2. Przegląd literatury

2.1. Nanorurki ditlenku tytanu otrzymane metodą elektrochemicznego utleniania

Istnieje szereg metod otrzymywania nanorurek TiO_2 , np. poprzez utlenienie elektrochemiczne metalicznego tytanu (anodyzację) [21,23–26], poprzez syntezę w matrycy [27,28] oraz metody hydrotermalne [29–31]. Jednak ze względu na łatwość syntezy i możliwość kontroli morfologii otrzymywanych nanostruktur, najbardziej rozpowszechniona jest obecnie metoda anodyzacji.

Elektrochemiczna metoda otrzymywania nanorurek ditlenku tytanu została po raz pierwszy opisana w pracy w 1999 roku przez Zwilinga [32]. Polegała ona na elektrochemicznym utlenieniu blaszki tytanowej zanurzonej w elektrolicie zawierającym kwas fluorowodorowy. Od tego czasu przeprowadzono wiele badań związanych z otrzymaniem uporządkowanej warstwy nanorurek TiO_2 bezpośrednio na stabilnym i przewodzącym podłożu Ti. Prace są głównie ukierunkowane na znalezienie optymalnego składu elektrolitu i parametrów procesu, w celu otrzymania nanorurek o morfologii, które charakteryzowałyby się najlepszymi właściwościami do danego zastosowania (np. w fotokatalizie, superkondensatorach, czujnikach). Otrzymywano nanorurki krótkie i chropowate [33], stożkowate [34], gładkie i wysokie [35,36], przezroczyste [37,38], wolnostojące i otwarte [39,40], wysoce uporządkowane dzięki wieloetapowemu anodyzowaniu [41,42], czy też nanorurki o średnicy poniżej 100 nm [43]. Przykładowe zdjęcia SEM otrzymanych nanorurek ditlenku tytanu zaprezentowano na Rysunku 2. W przytoczonych publikacjach wykazano, że na strukturę i morfologię nanorurek ditlenku tytanu mają wpływ takie parametry jak: skład elektrolitu do anodyzacji, grubość podłoża Ti, pH, temperatura, czas anodyzowania oraz warunki prądowo-napięciowe elektrolizera. Prace nad odpowiednim doбором parametrów otrzymywania nanorurek ditlenku tytanu głównie skierowane są na poprawę przewodnictwa, wydłużenie życia nośników ładunków oraz zwężenie szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika TiO_2 [44].

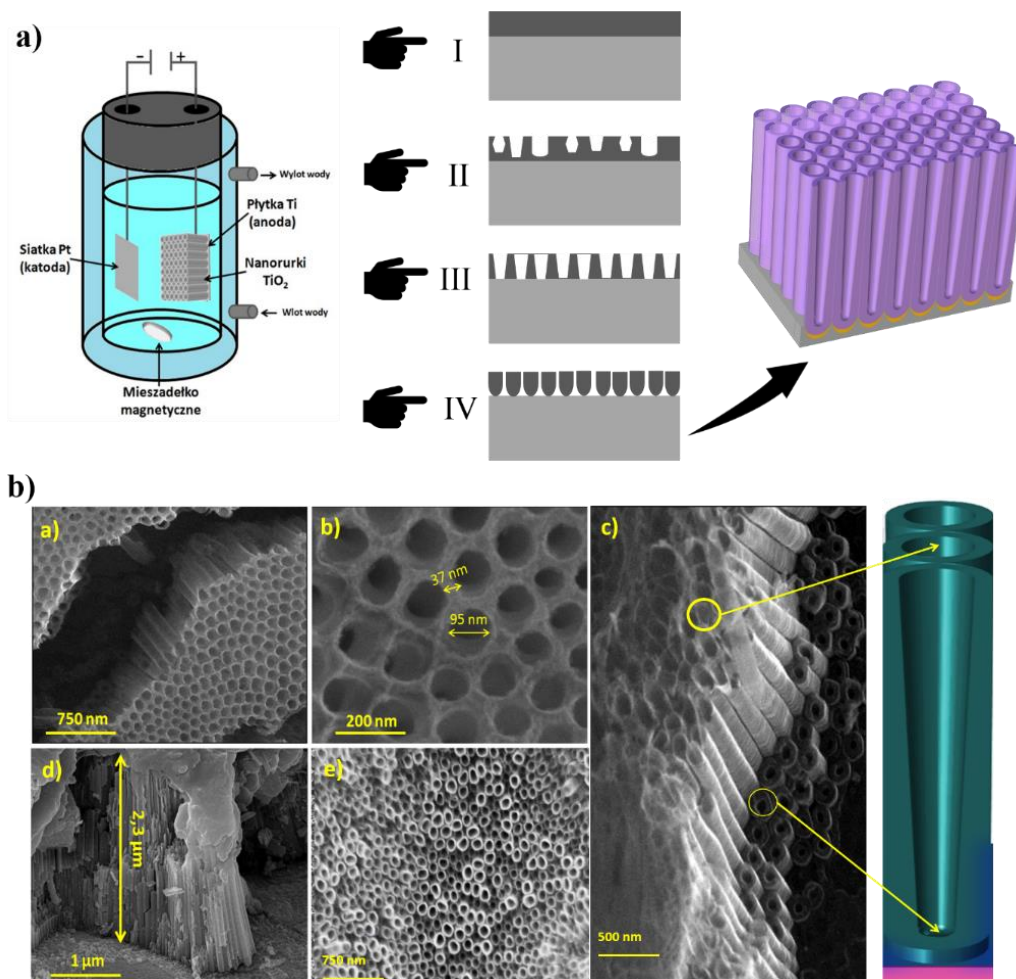


Rysunek 2. Zdjęcia SEM TNTs otrzymanych w wyniku zmian parametrów anodyzacji: a) krótkie i chropowate, b) stożkowe, c) gładkie i wysokie, d) przezroczyste, e) długie i f) otrzymane w wyniku wieloetapowej anodyzacji [33,34,36,38,40,42].

Poprzez kontrolowanie wyżej wymienionych parametrów procesu elektrochemicznej anodyzacji blaszki Ti można uzyskać różne struktury tlenku tytanu: (I) zwarty tlenek, (II) nieuporządkowaną warstwę porowatą, (III) wysoce samoorganizującą się warstwa porowatą, czy wreszcie (IV) warstwę wysoce uporządkowanych nanorurek (Rysunek 3a).

Schemat zestawu do anodyzacji przedstawiono również na Rysunku 3a. Jak powyżej wspomniano, nanorurki ditlenku tytanu otrzymuje się bezpośrednio na Ti w wyniku anodyzacji, prowadzonej w układzie dwuelektrodowym. Blaszka tytanowa pełni w tym procesie funkcję anody, a przeciwelektroda, którą zazwyczaj jest siatka platynowa - katody. Obie elektrody umieszcza się w naczyniu wypełnionym odpowiednio dobranym elektrolitem. Jest nim zazwyczaj wodny lub organiczny (np. glikol etylenowy, gliceryna) roztwór zawierający jony fluorkowe pochodzące z rozpuszczonego kwasu fluorowodorowego lub fluorku amonu. Podczas tego procesu utrzymuje się stałe napięcie między elektrodami oraz kontroluje temperaturę elektrolitu. Przykładowe zdjęcia nanorurek ditlenku tytanu, uzyskane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, zostały przedstawione na Rysunku 3b [45]. Jak widać, odpowiedni dobór parametrów procesu, pozwala na otrzymanie wysoce uporządkowanej warstwy nanorurek. Ponadto, obserwując dokładniej przekrój takiej nanorurki można zauważyć, że jej wnętrze nie posiada takiej samej średnicy w górnej i dolnej części nanorurki. Taki kształt lejka wynika z większej intensywności procesu trawienia tlenku tytanu

przez jony fluorkowe w górnej części warstwy nanorurek będącej w ciągłym kontakcie z trawiącym elektrolitem [34].



Rysunek 3. a) Schemat układu do prowadzenia anodyzacji oraz różne struktury ditlenku tytanu, które można uzyskać podczas elektrochemicznego utlenienia. b) Zdjęcia przedstawiające nanorurki TiO₂ [45].

Kwas fluorowodorowy jest pierwszym i najczęściej wykorzystywanym źródłem jonów fluorkowych w elektrolicie przeznaczonym do anodyzacji metalicznego Ti, w celu otrzymania nanorurek TiO₂ [46], ale wiele różnych kwasów czy mieszanin elektrolitów zostało zaproponowanych do udanych syntez nanostruktur ditlenku tytanu. Zestawienie procedur najczęściej stosowanych w celu otrzymania nanorurek przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie parametrów anodyzacji w celu otrzymania TNTs.

Generacja	Skład elektrolitu	Potencjał	Czas	Morfologia	Literatura
I generacja: wodny elektrolit na bazie HF	0,5% wag. HF	10-23 V	Ok. 20 min	Krótkie nanorurki Długość: 200-500 nm Średnica: 10-100 nm Grubość ścianki: 13-27 nm	[33]
	0,5% wag. HF + 1M H ₃ PO ₄	1-25 V	2 h	Długość: 20-1000 nm Średnica: 15-120 nm Grubość ścianki: 13-27 nm	[47]
II generacja: buforowane elektrolity na bazie F ⁻	1 M Na ₂ SO ₄ + 0.1– 1.0% wag. NaF	20 V	10 min–6 h	Szorstkie ściany w kształcie pierścienia Długość: 0,5-2,4 μm Średnica: 100 nm Grubość ścianki: 12±2 nm	[48]
	1 M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.5% wag. NH ₄ F	20 V	15-30 min	Długość: 0,5-1 μm Średnica: 90-110 nm	[49]
III generacja: elektrolit organiczny zawierający F ⁻	0.5% wag. NH ₄ F + 0–5% wag. H ₂ O w glicerynie	20 V	13 h	Gładka rurka Długość: 7 μm Średnica: 40 nm Grubość ścianki: 12±2 nm	[36]
	0.1-0.7% wag. NH ₄ F + 2–3.5% wag. H ₂ O w glikolu etylenowym	60 V	216 h	Bardzo długa rurka Długość: 1000 μm Średnica: 120 ± 10 nm	[40]
IV generacja: elektrolit bez F ⁻	0.01–3 M HClO ₄	15-60 V	1 min	Nieuporządkowane nanorurki Długość: 30 μm Średnica: 20-40 nm Grubość ścianki: 10 nm	[50]

Tak więc, proces elektrochemicznego wytwarzania nanorurek ditlenku tytanu jest związany głównie z obecnością w elektrolicie jonów fluorkowych. Jony fluorkowe tworzą kompleksy z tytanem na IV stopniu utlenienia, co uznano za przyczynę wzrostu porowatych struktur rurowych TiO₂ w wyniku procesu anodyzacji metalicznego Ti. Poniżej omówiono w kolejnych

etapach proces tworzenia nanorurek ditlenku tytanu na podstawie doniesień literaturowych [7,21,26,51,52]:

a) W pierwszym etapie następuje utworzenie zwartej, barierowej warstwy ditlenku tytanu. Podczas tego procesu obserwujemy szybki spadek wartości prądu, związany ze wzrostem grubości otrzymanej warstwy:



co sumarycznie można zapisać:



b) Drugi etap związany jest z aktywowaniem warstwy tlenkowej bądź metalicznego tytanu przez jony fluorkowe. Wiąże się to z roztwarzaniem TiO_2/Ti , powodując powstawanie losowo rozłożonych nanoporów. Roztworzenie TiO_2/Ti przez jony fluorkowe oraz wzrost warstwy tlenkowej są procesami konkurencyjnymi. Rozpoczęcie tego etapu charakteryzuje się wzrostem wartości prądu, wynikającym ze zmniejszeniem grubości warstwy barierowej ditlenku tytanu (roztwarzanie TiO_2/Ti nie jest procesem elektrochemicznym):



lub/oraz

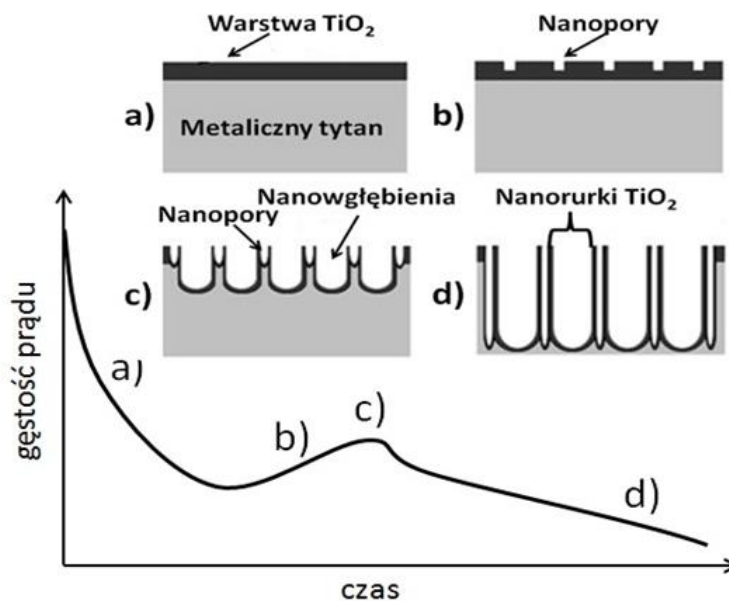


c) Zmniejszenie warstwy barierowej następuje na dnie porów. Prowadzi to do dalszego pogłębiania się porów (powstają nanowgłębienia). W optymalnych warunkach (gdy prąd jest równomiernie rozdzielany między porami) następuje samoczynne porządkowanie porowatej warstwy, która zaczyna przybierać kształt matrycy nanorurek. Jest to III etap procesu, charakteryzujący się lekkim spadkiem prądu.

d) Po osiągnięciu stanu równowagi, czyli zrównania się szybkości utleniania tytanu z szybkością roztwarzania powstałego ditlenku tytanu przez jony fluorkowe, następuje stopniowy wzrost długości nanorurek (etap ten charakteryzuje się względnym ustabilizowaniem natężenia prądu). Szybkość wzrostu nanorurek w trakcie prowadzenia procesu stopniowo maleje.

Następujące zmiany morfologii blaszki tytanowej przebiegające w etapach (a-d) zostały przedstawione schematycznie na Rysunku 4. W trakcie prowadzenia utleniania elektrochemicznego, obserwuje się również stopniową zmianę rejestrowanego prądu.

Charakter tych zmian w czasie odpowiada kolejnym etapom procesu anodyzacji, co pokazano na Rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat przedstawiający kolejne etapy tworzenia nanorurek (a-d) wraz z przebiegiem zmian gęstości prądu w trakcie anodyzacji (na podstawie [26]).

Zatem, rejestrowany prąd anodowy jest wynikiem 4-elektronowej reakcji utleniania tytanu metalicznego, a obserwowane zmiany natężenia prądu wynikają ze zmian rezystancji tworzących się warstw pasywacyjnych.

2.2. Metody modyfikacji nanorurek ditlenku tytanu

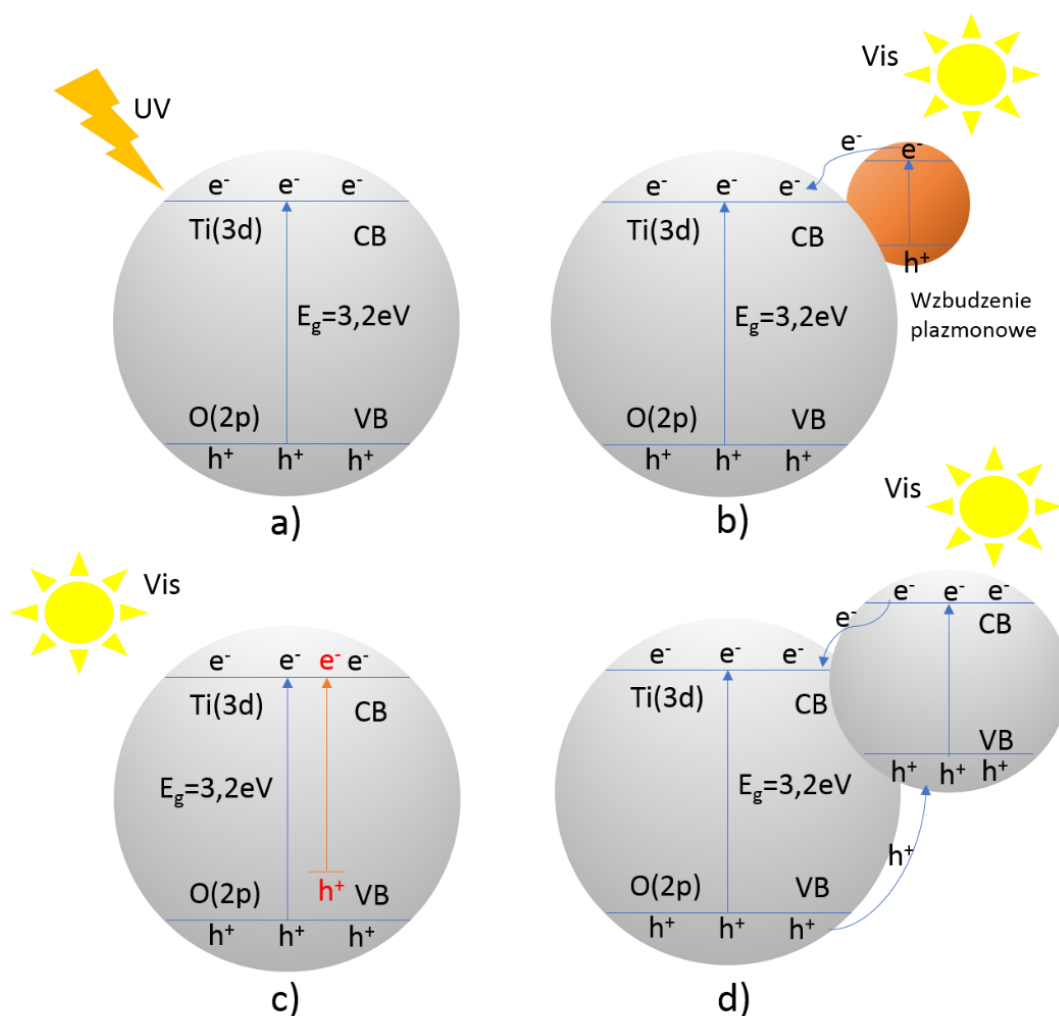
Nanomateriały na bazie TNTs są szeroko stosowane ze względu na niski koszt oraz dobre właściwości chemiczne i fizyczne [53–55]. Jednak główną wadą nanorurek ditlenku tytanu jest duża szerokość przerwy energetycznej, która wynosi około 3,2 eV, co czyni ten materiał aktywny jedynie w świetle UV ($\lambda < 387$ nm). Wykorzystanie energii słonecznej do wzbudzenia tego materiału jest zatem ograniczone, gdyż ultrafiolet stanowi jedynie 5% całego spektrum światła słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi. Prowadzenie efektywnych procesów fotokatalitycznych możliwe jest jedynie w obecności sztucznego źródła światła (Rysunek 5a). Zastosowanie lampy UV jako źródła promieniowania, znacznie zwiększa koszty procesu, co jest czynnikiem ograniczającym zastosowanie procesów fotokatalitycznych na szeroką skalę. Dlatego, prace naukowców skupione są na przeprowadzeniu takiej modyfikacji nanorurek TiO₂, która prowadziłaby do uaktywnienia tego materiału w świetle widzialnym (Vis), gdyż Vis stanowi aż 45% światła słonecznego. Istnieje kilka strategii modyfikacji TiO₂ prowadzących do zwiększenia fotoaktywności w świetle widzialnym, m.in.:

a) poprzez modyfikację powierzchni nanocząstkami metali przejściowych lub metali szlachetnych, które wykazują powierzchniowy rezonans plazmonowy – (SPR, ang. *surface plasmon resonance*), takimi jak: Cr, Co, W, Zr, Cu, Fe, Ag, Au, Pt (Rysunek 5b) [7],

b) poprzez domieszkowanie struktury TiO_2 niemetalami, takimi jak: N, I, B, S i C – (Rysunek 5c), które zastępują tlen w sieci krystalicznej półprzewodnika, bądź zajmują miejsca międzywęzłowe (aktywność w świetle widzialnym wynika z powstawaniem dodatkowych pasm w przerwie wzbronionej półprzewodnika) [5],

c) sensybilizacja poprzez łączenie z innymi półprzewodnikami o węższej przerwie energetycznej (np. siarczkiem kadmu - Rysunek 5d) oraz za pomocą modyfikacji cząsteczkami barwnika [6].

W Tabeli 2 przedstawiono podsumowanie strategii modyfikacji oraz odpowiadające im cele.



Rysunek 5. Schemat poziomów energetycznych a) dla czystego ditlenku tytanu oraz modyfikowanego: b) metalem w postaci nanocząstek, c) niemetalem i d) innym półprzewodnikiem.

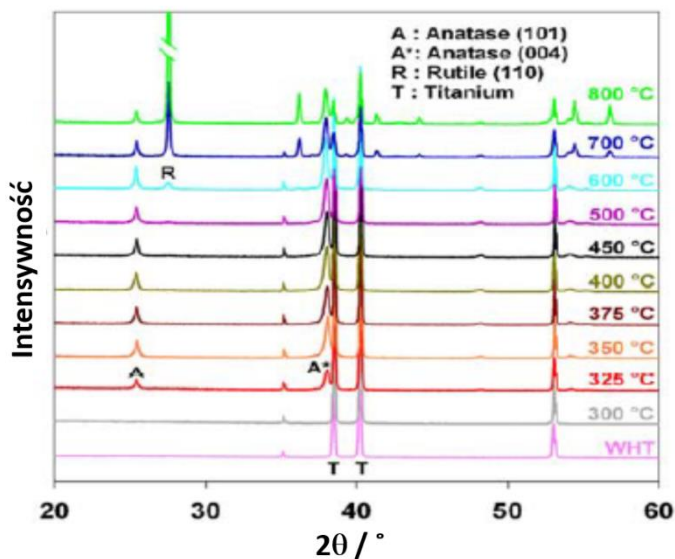
Tabela 2. Różne metody modyfikacji i odpowiadające im cele.

Metoda modyfikacji	Cel	Literatura
Obróbka cieplna (w O ₂ , Ar lub w innych atmosferach)	Utworzenie kationów Ti ³⁺ oraz wakancji tlenowych w celu zwiększenia absorpcji światła i zmniejszenia rekombinacji elektron-dziura	[56], [57]
Domieszkowanie metalami (Fe, Cu, V, Ni) oraz niemetalami (m.in. N, C, S, I)	Zapobieganie rekombinacjom elektron/dziura i poprawienie absorpcji światła (zwięźenie szerokości przerwy energetycznej)	[58], [59], [60],
Modyfikacja powierzchni nanocząstkami metali szlachetnych (m.in. Au, Pt, Pd)	Pełnią rolę fotosensybilizatora powierzchniowego rezonansu plazmonowego (SPR) i metal szlachetny wspiera międzyfazowe przeniesienie ładunku i tym samym minimalizuje częstość rekombinacji: elektron/dziura	[61], [8]
Tworzenie kompozytów (m.in. z NiO, Cu ₂ O, Bi ₂ O ₃ i polimerami przewodzącymi)	Dopasowanie położenia pasm energetycznych poszczególnych elementów kompozytu w celu zmniejszenia rekombinacji elektron-dziura	[62], [63]

2.2.1. Obróbka cieplna

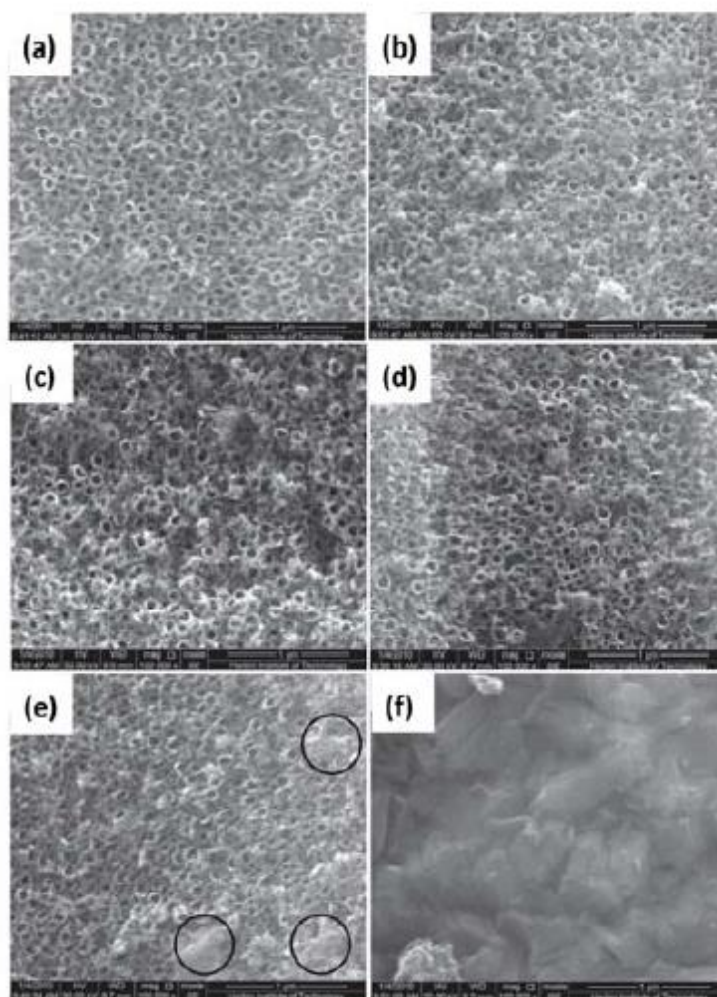
Ditlenek tytanu występuje w naturze w trzech formach krystalicznych: brukit, anataz i rutyl. Jednak w wyniku anodyzacji możliwe jest otrzymanie nanorurek ditlenku tytanu jedynie w formie amorficznej [64]. Spośród różnych polimorfów, rutyl jest uważany za najbardziej termodynamicznie stabilny, chociaż istnieją pewne dowody, że w nanoskali, to anataz jest bardziej stabilny [65,66]. Amorficzne TNTs można przekształcić w anataz lub rutyl poprzez kalcynację w odpowiedniej temperaturze w atmosferze powietrza lub tlenu [67]. Otrzymane nanorurki po procesie elektrochemicznego utleniania można kalcynować również w innym gazie, takim jak azot, czy też argon. W wyniku tego procesu, mogą tworzyć się zredukowane formy tytanu: Ti³⁺, Ti²⁺, Ti⁺, czemu towarzyszą wakancje tlenowe, co skutkuje zwiększoną absorpcją światła i poprawą aktywności elektrochemicznej [68,69]. Typ fazy krystalicznej ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne, elektrochemiczne i ich potencjalne zastosowanie [70,71]. Jak pokazano na dyfraktogramach rentgenowskich na Rysunku 6, dla nanorurek ditlenku tytanu po procesie anodyzacji, ale bez kalcynacji, nie zarejestrowano żadnych charakterystycznych refleksów odpowiadających strukturze krystalicznej ditlenku tytanu. Przekształcenie amorficznych nanorurek TNTs rozpoczyna się dopiero w temperaturze około 325°C. Po wygrzaniu do temperatury 600°C TNTs składają się z mieszanej fazy anatazu i rutylu, co wskazuje, że część fazy anatazowej zmieniła się w fazę rutyłową wraz ze wzrostem temperatury. Podwyższenie temperatury do 800°C powoduje wzrost intensywności piku

pochodzącego od rutylu. Zgodnie z literaturą [72,73], najlepsze właściwości fotokatalityczne mają nanorurki ditlenku tytanu kalcynowane w temperaturze poniżej 700°C, czyli takie, które nie zostały przekształcone całkowicie w strukturę rutylu.



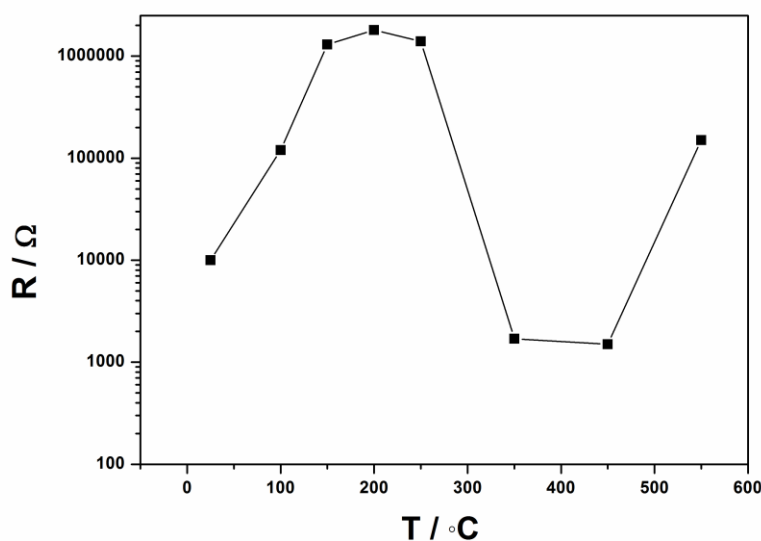
Rysunek 6. XRD nanorurek ditlenku tytanu bez obróbki cieplnej (WHT) oraz materiału kalcynowanego w różnych temperaturach [64].

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, temperatura kalcynacji istotnie wpływa na morfologię oraz przewodnictwo nanorurek ditlenku tytanu [74]. Jak pokazano na Rysunku 7, zewnętrzna powierzchnia nanorurek praktycznie nie ulega zmianie do temperatury 600°C. Uporządkowana morfologia nanorurek ulega zniszczeniu przy kalcynacji w temperaturze ok. 700°C [74].



Rysunek 7. Zdjęcia SEM nanorurek ditlenku tytanu a) zaraz po anodyzacji oraz kalcynowanych w różnych temperaturach: b) 400°C, c) 500°C, d) 550°C, e) 600°C i f) 700°C [74].

Jak przedstawiono na Rysunku 8, rezystancja elektrochemiczne otrzymanych TNTs wzrasta do temperatury 200°C. Interpretowane jest to jako wynik odparowania wody z powierzchni nanorurek. Po kalcynacji warstwy w temperaturze od 200 do 500°C następuje wzrost jej przewodności, ponieważ amorficzne nanorurki przekształcają się w strukturę krystaliczną anatazu, przy czym najmniejsza rezystancja jest osiągnięta w temperaturze 450°C. Następnie, wraz ze wzrostem temperatury obserwujemy znaczny spadek przewodności wynikający z tworzenia się struktury rutylu [56].



Rysunek 8. Pomiary rezystancji warstw nanorurek ditlenku tytanu kalcynowanej przez 2,5 h w różnych temperaturach w atmosferze tlenu (na podstawie [56]).

2.2.2. Domieszkowanie niemetalami oraz metalami

Parametry fotoelektryczne nanomateriałów ditlenku tytanu są związane ze strukturą krystaliczną, morfologią i składem chemicznym. Strategie mające na celu poprawę właściwości optycznych i elektrycznych nanorurek ditlenku tytanu przypominają w dużym stopniu podejścia stosowane w nanocząstkach TiO_2 . Domieszkowanie, czyli wprowadzenie innych atomów do struktury TiO_2 , ma na celu zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej ditlenku tytanu i uaktywnienie materiału wobec światła widzialnego. Struktura elektronowa TiO_2 może zostać zmieniona dzięki pojawieniu się nowych stanów energetycznych w obrębie przerwy energetycznej i/lub w wyniku zwężenia samej przerwy energetycznej na skutek przesunięcia pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego.

Jeden z pierwszych raportów na temat udanej modyfikacji struktury pasmowej TiO_2 został przedstawiony przez Asahi w 2001 roku [75]. Domieszka azotu zwiększyła fotoaktywność ditlenku tytanu w warunkach napromieniowania światłem widzialnym. Według autorów, zwiększona reaktywność fotoelektryczna wynikała z zwężenia przerwy energetycznej ditlenku tytanu, ze względu na wymieszanie się orbitali $\text{N}2p$ azotu z orbitalami $\text{O}2p$. Od tego czasu modyfikowano TiO_2 różnymi niemetalami takimi jak: C [76–79], B [80–83], S [84], N [11,75,85,86], I [59,87,88], F [89,90].

W przypadku TiO_2 w postaci nanorurek, otrzymanych metodą anodyzacji folii tytanowej, istnieją następujące strategie domieszkowania:

- implantacja jonami [91],

- kalcynacja podłoża w atmosferze gazu będącego źródłem atomów domieszki, np. w celu otrzymania nanorurek TiO_2 domieszkowanego azotem, podłoża kalcynuje się w atmosferze NH_3 lub N_2 [52,92],
- anodyzacja tytanu w elektrolicie zawierającym prekursory atomów domieszki m.in. sole NH_4Cl [93] i kwasy nieorganiczne HIO_4 [93], H_3BO_3 [94],
- anodyzacja stopów tytanu (np. Ti/Ta , Ti/W) [32,95].

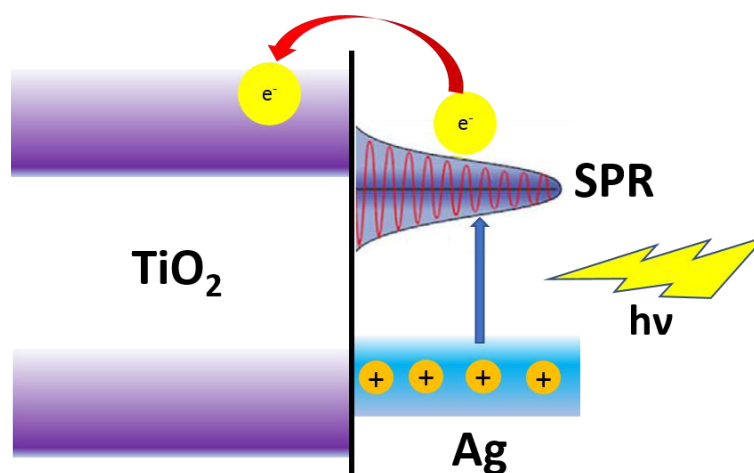
Najefektywniejszym i najlepiej zbadanym podejściem jest obecnie, zgodnie z literaturą, domieszkowanie węglem oraz azotem [91,96,97].

W tym samym czasie również badano różne podejścia modyfikacji ditlenku tytanu kationami metali przejściowych, takich jak: Ni, Cu, Cr, Mn i Fe, w celu zwiększenia absorpcji światła i wydajności konwersji promieniowania poprzez zmniejszenie rekombinacji fotogenerowanych elektronów i dziur [98–103].

2.2.3. Modyfikowanie TNT nanocząstkami metali szlachetnych

Inną obiecującą metodą modyfikacji nanorurek ditlenku tytanu jest osadzenie na jego powierzchni nanocząstek metali szlachetnych (np. Au, Ag, Pt, Pd) [104–108]. Udowodniono, że modyfikacja tymi metalami zmniejsza efektywność rekombinacji par elektron-dziura, co prowadzi do zwiększenia aktywności fotokatalitycznej oraz fotoelektrochemicznej [109,110].

Pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego, nanocząstki metalu szlachetnego ulegają fotowzbudzeniu i generują plazmony powierzchniowe, w wyniku powstającego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (SPR). Na granicy faz półprzewodnik/nanocząstka metalu szlachetnego powstaje bariera potencjałowa - zwana powszechnie barierą Schottky'ego, która sprzyja przenoszeniu fotowzbudzonych elektronów z metalu szlachetnego na pasmo przewodnictwa nanorurek ditlenku tytanu. Efekt SPR tworzy silne lokalne pole elektryczne, dzięki któremu przenoszenie elektronów jest bardziej efektywne [111–113] oraz jednocześnie umożliwia absorpcję w zakresie światła widzialnego [109,110]. Schemat mechanizmu przenoszenia elektronu z nanocząstki metalu szlachetnego na TNTs został przedstawiony na Rysunku 9.



Rysunek 9. Schemat mechanizmu przenoszenia fotowzbudzonego elektronu z nanocząstki metalu szlachetnego na nanorurki ditlenku tytanu (na podstawie [113]).

W literaturze proponowano wiele metod modyfikacji ditlenku tytanu nanocząstkami metali szlachetnych, m.in.: poprzez napyłanie magnetronowe cienkich, nieciągłych lub ciągłych warstw metalicznych, redukcję kationów metali szlachetnych za pomocą promieniowania UV, elektroosadzanie, czy też za pomocą metod hydrotermalnych. Wu i in. wykorzystali metodę elektroosadzania w celu otrzymania wysoce zdyspergowanych nanocząsteczek Au na nanorurkach TiO₂ [110]. Zarówno wielkość, jak i ilość nanocząstek były kontrolowane poprzez dostosowanie parametrów elektrochemicznych. Materiał Au/TiO₂NTs wykazywał znacznie wyższą efektywność fotodegradacji oranżu metylenowego w świetle widzialnym w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu. Sun wytworzył nanokompozyty Ag/TiO₂NTs za pomocą techniki fotoredukcji wspomaganą ultradźwiękami [114]. Ilość Ag wprowadzonego na powierzchnię TiO₂ kontrolowali przez zmianę stężenia AgNO₃. Autorzy publikacji [115] uważają, że spośród dotychczas opanowanych metod, najlepszą do tworzenia nanocząstek metali szlachetnych jest metoda hydrotermalna, ponieważ umożliwia bardzo dokładną kontrolę wielkości cząstek.

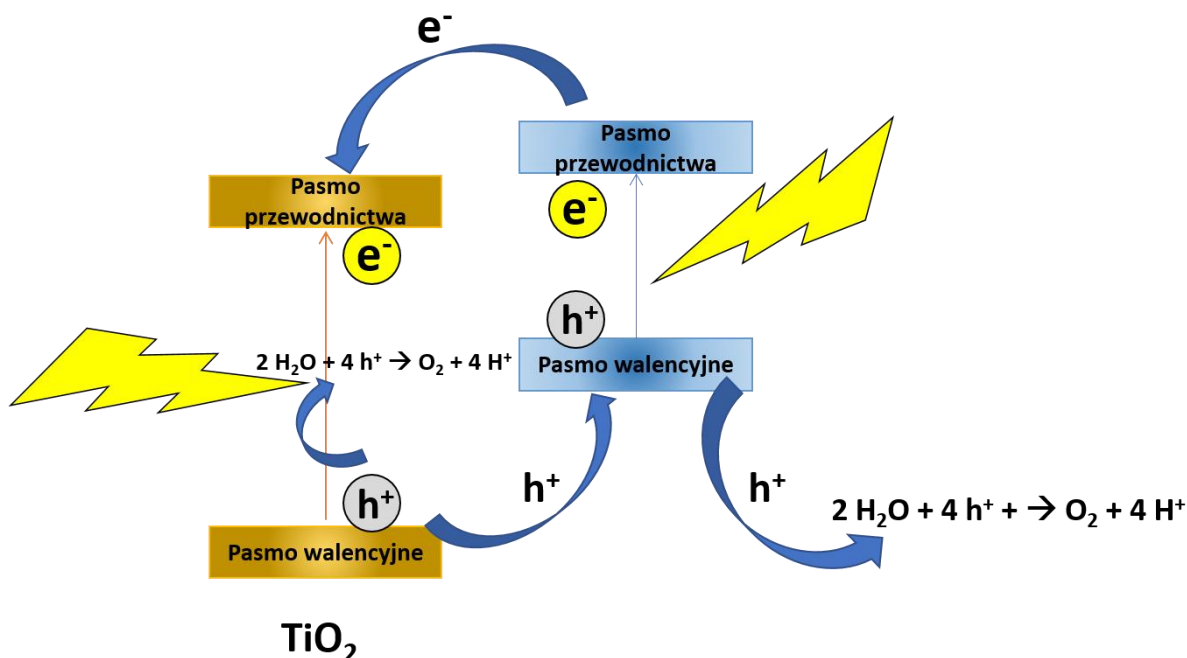
Uwagę przywiązywano również do modyfikacji TiO₂ nanocząstkami bimetalicznymi, ze względu na różnorodność możliwych do uzyskania kombinacji (rodzaj i ilość danego metalu szlachetnego), umożliwiających otrzymywanie materiałów o pożądanym właściwościach. Prawie we wszystkich przypadkach, materiały modyfikowane nanocząstkami bimetalicznymi takimi jak: Ag-Pt, Pd-Pt, Au-Ag, Pt-Pb, Pd-Rh, Au-Cu wykazywały właściwości synergiczne w porównaniu z właściwościami ich pojedynczych odpowiedników [109,116–119].

Podsumowując, metale szlachetne mogą skutecznie zapobiegać rekombinacji elektron-dziura i zwiększać zakres absorpcji światła widzialnego dzięki efektowi SPR, przez co materiał modyfikowany wykazuje znacznie wyższą fotoaktywność.

2.2.4. Tworzenie kompozytów półprzewodnik/półprzewodnik

Ze względu na szeroką przerwę energetyczną ditlenku tytanu i braku aktywności w świetle widzialnym, obiecujące jest tworzenie kompozytów warstwowych TiO_2NTs z półprzewodnikiem o węższej przerwie zabronionej (m.in. CdS , CdTe , Cu_2O , PbS , Bi_2O_3) [120–122], czy też z polimerem przewodzącym [62,123,124], zdolnych do absorpcji światła widzialnego oraz o możliwości efektywnej separacji elektronów i dziur.

Mechanizm poprawy aktywności fotokatalitycznej, po połączeniu nanorurek ditlenku tytanu z innym półprzewodnikiem, można wytłumaczyć następująco. Pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego następuje wzbudzenie obu półprzewodników. Zachodzi przeniesienie fotogenerowanych elektronów z pasma przewodnictwa półprzewodnika do pasma przewodnictwa TiO_2 , hamując przy tym rekombinację nośników ładunku. Jednocześnie dziury z pasma walencyjnego TiO_2 przenoszone są do półprzewodnika lub/oraz mogą zostać bezpośrednio wykorzystane na fotoutlenianie wody lub zanieczyszczenia organicznego. Schemat zachodzących zjawisk przedstawiono na Rysunku 10.



Rysunek 10. Schemat przepływu nośników ładunków podczas naświetlania kompozytu (na podstawie [120–122]).

W literaturze najczęściej opisywane jest połączenie półprzewodników o różnym charakterze przewodnictwa typu n z p, ale poprawa właściwości fotokatalitycznych obserwowana jest również dla kompozytów warstwowych składających się z dwóch półprzewodników typu n. Bardzo dobrym przykładem jest połączenie ditlenku tytanu z wanadanem bizmutu (BiVO_4) [125–128]. Oprócz absorpcji w szerszym zakresie promieniowania elektromagnetycznego (w porównaniu do czystego TiO_2), odpowiednie położenie pasm obu półprzewodników umożliwiło zmniejszenie rekombinacji nośników ładunków, przez co układ charakteryzowało się zdecydowaną poprawą efektywności generowanego fotoprądu, czy też rozkładu związków organicznych.

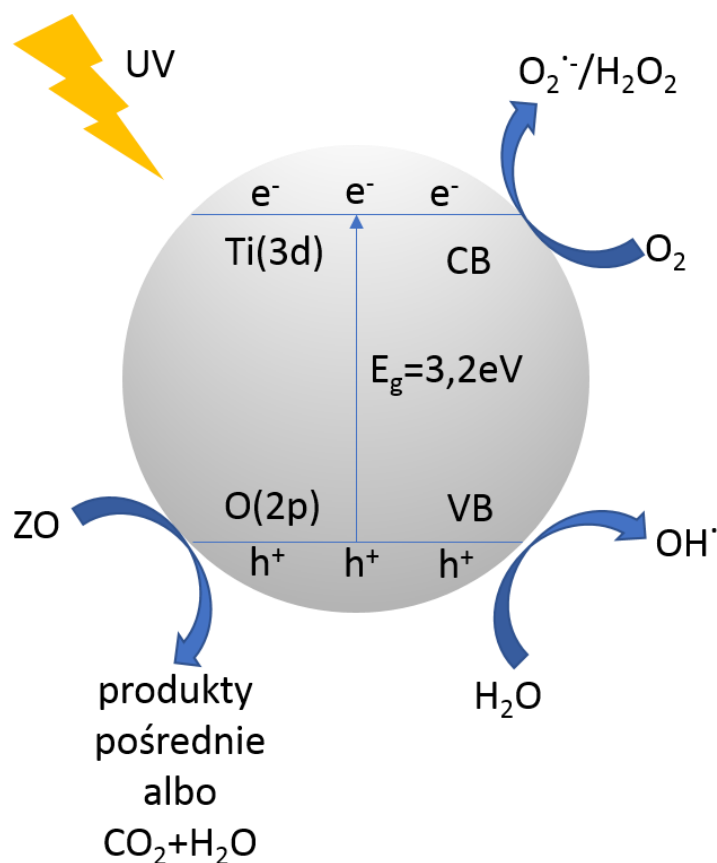
2.3. Zastosowania ditlenku tytanu

Zastosowanie nanorurek ditlenku tytanu w ogniwach fotowoltaicznych, ochronie środowiska, fotooptyce, powierzchniach samoczyszczących, bateriach, a także w medycynie, wynika z ich unikalnych właściwości fizykochemicznych, rozwiniętej powierzchni, uporządkowaniu, dobrej biokompatybilności oraz, co najważniejsze, wysokiej aktywności fotokatalitycznej. TiO_2 jest najbardziej znanym fotokatalizatorem ze względu na nietoksyczność, dobrą stabilność chemiczną, a także ze względu na odporność na warunki środowiskowe oraz fotokorozję. Prowadzonych jest wiele badań nad wdrożeniem nanorurek ditlenku tytanu do zastosowań biomedycznych, a w szczególności do stymulacji wzrostu komórek kościotwórczych na powierzchni implantów kostnych pokrytych nanorurkami, czy też w systemach do uwalniania leków. Nanorurki mogą być również wykorzystane jako podłoże biocujników amperometrycznych lub impedancyjnych dzięki swojej regularnej strukturze [7,21,25,51,72,129].

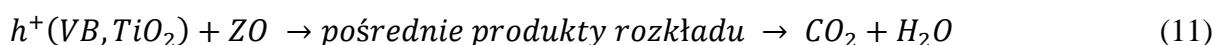
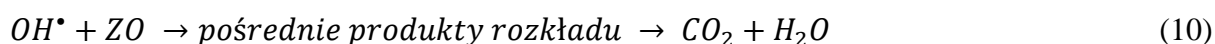
2.3.1. TiO_2 jako fotokatalizator do rozkładu zanieczyszczeń

Możliwość zastosowania TiO_2 do rozkładu zanieczyszczeń z fazy wodnej została pierwszy raz opisana przez Franka i Barda w 1977 roku, którzy badali rozkład cyjanków w obecności ditlenku tytanu w postaci proszku jako fotokatalizatora [130]. Mechanizm fotodegradacji związków organicznych (ZO) składa się z kilku etapów. Gdy półprzewodnik zostaje poddany działaniu promieniowania o energii równej lub wyższej niż szerokość przerwy energetycznej, elektrony mogą zostać wzbudzone z pasma walencyjnego (VB) do pasma przewodnictwa (CB), podczas gdy w VB pozostają dodatnio naładowane dziury. Wzbudzone elektrony biorą udział w redukcji tlenu cząsteczkowego do anionorodników tlenowych lub do nadtlenu wodoru. Powstałe dziury (h^+) w paśmie walencyjnym mogą bezpośrednio utleniać większość związków

organicznych obecnych w roztworze. Również h^+ mogą utleniać wodę z jednoczesnym wytworzeniem rodników hydroksylowych (OH^\bullet), które pośrednio uczestniczą w degradacji zanieczyszczeń organicznych. Mechanizm fotodegradacji związków organicznych przedstawiono schematycznie na Rysunku 11, a najważniejsze reakcje przebiegające podczas fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń przy współudziale fotowzbudzonych dziur i elektronów przedstawione zostały równaniami (6-11) [131,132].



Rysunek 11. Mechanizm fotodegradacji związków organicznych pod wpływem promieniowania w obecności fotokatalizatora w postaci ditlenku tytanu [51].



W przypadku TNTs na wydajność fotodegradacji ma również wpływ morfologia warstwy nanorurek. Zhuang [133] badał wpływ średnicy i długości nanorurek na efektywność

fotokatalitycznej degradacji oranżu metylenowego. Stwierdził, że wydajność fotokatalityczna zależy od długości rurki, podczas gdy zmiana średnicy praktycznie nie wpływała na efektywność fotodegradacji. Wynika to z tego, że: *i*) powierzchnia właściwa materiału w postaci nanorurek zmienia się głównie wraz z długością rurek oraz *ii*) wykazano, że czas życia nośników ładunków zależy od długości rurki.

Chociaż reakcje fotokatalityczne zachodzą szybciej, gdy użyjemy fotokatalizatora w postaci zdyspergowanych albo zawiesiny nanocząstek, (materiału o bardzo dużej powierzchni właściwej), to uporządkowane układy nanorurek oferują różne zalety, w stosunku do materiałów w formie nanocząstek. Otrzymanie materiału w procesie anodyzacji umożliwia wzrost nanorurek bezpośrednio na podłożu tytanowym, a co za tym idzie, odzysk fotokatalizatora po procesie fotodegradacji jest zdecydowanie łatwiejszy, niż materiału w postaci proszku. Uważa się również, że geometria nanorurki 1D umożliwia szybki transport nośników ładunku, a zatem powoduje mniej niepożądanych strat w obniżeniu wydajności w wyniku rekombinacji [6,39].

2.3.2. Nanorurki ditlenku tytanu jako materiał fotoaktywny w ogniwach słonecznych

Jednym z najbardziej obiecujących zastosowań TiO_2 są obecnie ogniwa słoneczne, szczególnie sensybilizowane barwnikiem lub kropkami kwantowymi [134,135]. Jak już wielokrotnie podkreślano, TiO_2NTs wykazują niską wydajnością konwersji światła słonecznego ze względu na szeroką przerwę energetyczną. Dlatego sensybilizacja barwnikami organicznymi lub nieorganicznymi powoduje, że TiO_2 absorbuje światło słoneczne i zamienia energię słoneczną w energię elektryczną. Koncepcja ogniwa barwnikowych (DSSC, ang. *dye-sensitized solar cell*) została wprowadzona po raz pierwszy przez O'Regana i Grätzela w 1991 r. [13]. Ta koncepcja jest szeroko badana pod kątem osiągnięcia wysokiej wydajności DSSC oraz niskich kosztów w zakresie wykorzystania energii słonecznej [136,137]. Na wczesnym etapie rozwoju DSSC, grupa Mor'a zastosowała nanorurki TiO_2 pokryte nanocząstkami ditlenku tytanu i wykazała wydajność konwersji energii na poziomie 2,9% [38]. Shankar wykonywał nanorurki TiO_2 długościach od 10 do 220 μm metodą anodyzacji [138]. Ogniwa barwnikowe z elektrodą składającą się z długich nanorurek dają maksymalną wydajność konwersji energii 6,89%. W celu zwiększenia efektywności fotokonwersji, zbadano również wpływ modyfikacji powierzchni, pod względem poprawy transportu elektronów i zdolności separacji nośników ładunków. Grupa Soi'a. zbudowali hierarchiczne struktury DSSC oparte na jednościennych nanorurkach TiO_2 modyfikowanych poprzez warstwowe osadzenie nanocząstek TiO_2 , osiągając wydajność ogniwa na poziomie 8% [139].

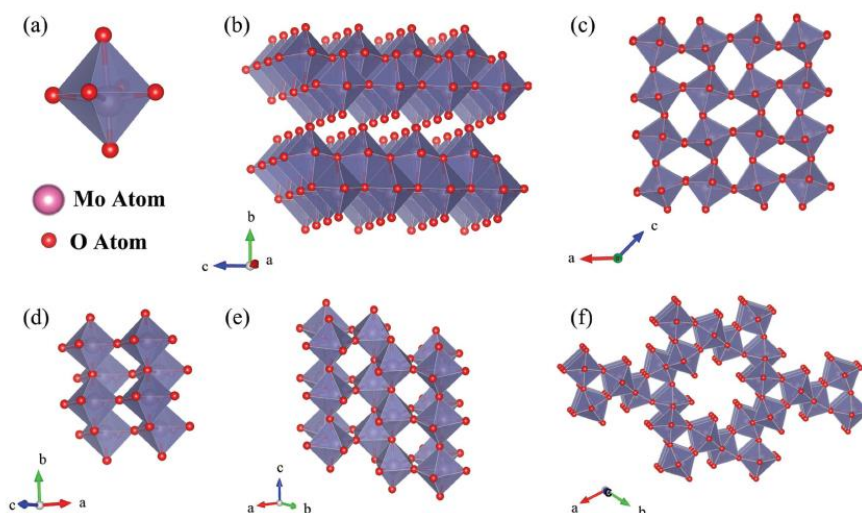
Metale szlachetne, takie jak Ag, Au, Pt i Pd są również używane do modyfikowania TiO_2NTs w celu zwiększenia zakresu absorbowanego światła słonecznego, a takie kompozyty wykazały znacznie lepszą wydajność fotokonwersji światła słonecznego na energię elektryczną niż materiał niemodyfikowany [140,141]. Ponadto, ogniwa słoneczne sensybilizowane kropkami kwantowymi (QDSSC, ang. *quantum dot-sensitized solar cells*) cieszą się coraz większą popularnością i są uważane za obiecujące alternatywy dla DSSC, ze względu na wyższą absorpcję światła i dobrą stabilność [142,143]. Sprzężenie TNTs z innymi półprzewodnikowymi kropkami kwantowymi (CdS, CdSe, CdTe, PbS, węgiel itp.) stwarza nowe możliwości absorpcji w zakresie światła od widzialnego do podczerwonego, tłumienia rekombinacji elektron-dziura i ułatwiania transferu fotoelektronów [144,145].

2.4. MoO₃

Wiele tlenków metali przejściowych zostało testowanych jako fotokatalizatory rozkładu zanieczyszczeń organicznych, czy jako anody ogniw fotoelektrochemicznych (PEC). Powszechnie stosowanym materiałem jest oczywiście, wcześniej opisany, ditlenek tytanu. Niestety, ograniczeniem w zastosowaniu ditlenku tytanu jest duża szerokość przerwy energetycznej. Podjęto wiele prób modyfikacji ditlenku tytanu prowadzących do przesunięcia jego aktywności w stronę światła widzialnego, jednak nadal nie udało się otrzymać fotokatalizatora, który charakteryzowałby się zadowalającą wydajnością fotokonwersji i w efekcie został z powodzeniem zastosowany na skalę komercyjną. Zatem, warte uwagi są badania nad nowymi tlenkowymi materiałami półprzewodnikowymi, których przerwa energetyczna pozwala na absorpcję części promieniowania słonecznego bez potrzeby modyfikacji, bądź modyfikację można wykonać w przystępny sposób. Jednym z nich jest trójtlenek molibdenu, który zyskuje coraz większe zainteresowanie ze względu na obiecujące właściwości i możliwości zastosowania w fotokatalizie i fotoelektrokatalizie [146] oraz w urządzeniach takich jak: czujniki [147], urządzenia fotochromowe [148], superkondensatory [149], akumulatory [150], ogniwa fotowoltaiczne [151]. Różnorodność zastosowań tego związku wynika z: właściwości foto- i elektrochromowych, aktywności elektrochemicznej i fotokatalizacyjnej oraz stosunkowo wysokiej stabilności chemicznej, elektrycznej i termicznej [152–155]. Co więcej, struktura krystaliczna tego materiału umożliwia interkalację kationów metali alkalicznych, istotnie wpływając na zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej [156].

2.4.1. Struktura krystaliczna trójtlenku molibdenu

Trójtlenek molibdenu jest związkiem nieorganicznym, występującym głównie w postaci trzech odmian polimorficznych: ortorombowej (α -MoO₃), jednoskośnej (β -MoO₃) oraz heksagonalnej (h-MoO₃). Należy mieć jednak na uwadze, że trójtlenek molibdenu posiada wiele pochodnych form krystalicznych [156], niektóre z nich zostały przedstawione na Rysunku 12. Dane krystalograficzne odmian polimorficznych trójtlenku molibdenu zapisano w Tabeli 3.

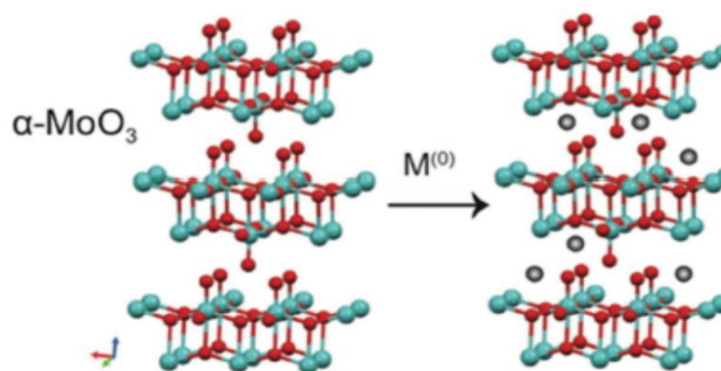


Rysunek 12. Struktury krystaliczne MoO_3 : a) termodynamicznie stabilny $\alpha\text{-MoO}_3$, b) termodynamicznie stabilny ortorombowy $\alpha\text{-MoO}_3$ ze strukturą warstwową, c) metastabilny jednoskośny $\beta\text{-MoO}_3$, d) $\varepsilon\text{-MoO}_3$ znany również jako $\text{MoO}_3\text{-II}$, e) metastabilny h-MoO_3 i f) struktura tunelowa wzdłuż osi c komórki elementarnej h-MoO_3 [156].

Tabela 3. Stałe sieciowe dla najbardziej typowych struktur krystalicznych trójtlenku molibdenu [156].

Stała sieciowa [\AA]	$\alpha\text{-MoO}_3$	$\beta\text{-MoO}_3$	h-MoO_3	$\varepsilon\text{-MoO}_3$	MoO_2	Mo_8O_{23}	$\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$	Mo_4O_{11}
a	3,962	7,4245	10,53	3,95	5,537	13,40	8,145	24,40
b	13,855	7,4783	10,53	3,69	4,859	4,040	11,89	6,723
c	3,697	7,697	3,730	7,09	13,4	13,40	21,23	5,45

Faza α i β wykazują unikalne właściwości chemiczne i fizyczne. Mają podobny współczynnik załamania światła oraz energię pasma wzbronionego. Faza metastabilna $\varepsilon\text{-MoO}_3$ występuje jedynie w warunkach wysokiego ciśnienia [157]. Ortorombowa struktura, przedstawiona na Rysunku 12b, posiada warstwową budowę krystaliczną, która oferuje możliwość tworzenia dwuwymiarowych obiektów. Warstwy są zbudowane z cienkich arkuszy o grubości około 0,7 nm. Odległość atomów Mo między dwiema warstwami wynosi jedynie 1,4 nm [158]. Ta niezwykła struktura umożliwia interkalację, czy też fotointerkalację kationów zgodnie ze schematem przedstawionym na Rysunku 13. Badania głównie dotyczą interkalacji kationów metali alkalicznych takich jak: Li^+ , Na^+ oraz K^+ [159–161]. Ortorombowy $\alpha\text{-MoO}_3$ stanowi przedmiot szczególnego zainteresowania wielu badaczy ze względu na unikalną budowę, dlatego w niniejszej pracy wiele uwagi poświęcono otrzymaniu materiałów o tej fazie krystalicznej.



Rysunek 13. Schemat interkalacji kationów metali alkalicznych do struktury warstwowej $\alpha\text{-MoO}_3$ [162].

2.4.2. Struktura elektronowa trójtlenku molibdenu

$\alpha\text{-MoO}_3$ jest półprzewodnikiem typu n o powinowactwie elektronowym powyżej 6 eV i energii jonizacji większej niż 9 eV [163]. Tak więc, jest to półprzewodnik o szerokości energii pasma zabronionego wynoszącej w przybliżeniu 3 eV [164]. Pozostałe fazy krystaliczne MoO_3 mają zbliżone szerokości przerw energetycznych [146,165,166]. Obliczenia Huanga wykazują na to, że trójtlenek molibdenu jest półprzewodnikiem o skośnej przerwie energetycznej [167].

Proponowano różne podejścia, mające na celu zmianę struktury pasmowej MoO_3 , w tym: *i*) wprowadzanie domieszek, *ii*) tworzenie wakancji tlenowych w strukturze krystalicznej oraz *iii*) zmiany strukturalne, takie jak redukcja wymiarów kryształów i przekształcenie w kropki kwantowe [168–170]. Związek między strukturą elektronową a krystaliczną oraz różnice w fotoaktywności są obserwowane w monokryształach półprzewodnika [171]. Konkretna ściana krystalograficzna fotokatalizatora wykazuje odmienne właściwości fotokatalityczne [172]. Anizotropia wpływa również na właściwości trójtlenku molibdenu [160]. W przytoczonej pracy eksperyment polegał na badaniu wpływu orientacji struktury krystalicznej MoO_3 na gromadzenie oraz uwalnianie fotowzbudzonego ładunku. Kryształy $\alpha\text{-MoO}_3$ z dominującymi płaszczyznami (0k0) wykazywały głównie preferencję do gromadzenia wzbudzonego ładunku. Z drugiej strony, kryształy $\alpha\text{-MoO}_3$ z zorientowanymi płaszczyznami krystalicznymi (kk0) charakteryzowały się szybszym ładowaniem w porównaniu z (0k0) i silną równowagę pomiędzy uwalnianiem i magazynowaniem ładunku do późniejszego wykorzystania w ciemności.

2.4.3. Chromizm i właściwości optyczne trójtlenku molibdenu

Chromizm można zdefiniować jako zmianę koloru materiału pod wpływem czynnika zewnętrznego (np. przyłożonego potencjału – elektrochromizm, światła -fotochromizm).

Po raz pierwszy efekt elektrochromizmu zaobserwowano dla trójtlenku wolframu w roku 1969/1970, który do dzisiaj jest jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów elektrochromowych [173]. Znane są również inne tlenki metali, potrafiące zmieniać kolor pod wpływem czynników zewnętrznych, są to m.in. trójtlenek molibdenu MoO_3 , pięciotlenek wanadu V_2O_5 , pięciotlenek niobu Nb_2O_5 [174].

Chromizm trójtlenku molibdenu jest wizualnie efektywny dla oczu człowieka [175,176] ze względu na intensywne cechy widmowe występujące przy długościach fal, w których oko jest bardziej wrażliwe. Zmiany zabarwienia MoO_3 w wyniku elektrochromizmu są wynikiem tworzenia tzw. brązu molibdenowego powstającego w wyniku interkalacji. Brązy molibdenowe to ogólna nazwa niektórych mieszanych tlenków molibdenu o ogólnym wzorze $\text{A}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, w którym A może oznaczać proton lub kation metalu alkalicznego (taki jak Li^+ , Na^+ , K^+). Zmiany koloru trójtlenku molibdenu można zaobserwować, nie tylko poprzez przyłożenie potencjału [176], ale również w wyniku redukcji za pomocą gazów np. H_2 (gazochromizm) [177], poprzez naświetlanie promieniowaniem elektromagnetycznym (fotochromizm) [178,179], czy też w wyniku zmiany temperatury (termochromizm) [180]. Efekt zmiany koloru można zwykle zidentyfikować jako zmianę absorbancji przy danej długości fali przed i po „barwieniu”. Ocena kinetyki zabarwienia/odbarwienia (z ang. *coloration/bleaching*) jest powszechnie stosowana do oceny właściwości optycznych warstw MoO_3 . Wydajność zmian zabarwienia (CE) definiuje się jako zmianę gęstości optycznej (ΔOD) na jednostkę interkalowanego ładunku jonowego (ΔQ) w warstwie tlenkowej, zgodnie z równaniem [181]:

$$CE = \frac{\Delta OD}{\Delta Q} \quad (12)$$

$$\Delta OD = \log\left(\frac{T_B}{T_C}\right) \quad (13)$$

gdzie: T_b i T_c odnoszą się odpowiednio do transmitancji warstwy w jej stanach odbarwienia i zabarwienia.

Reakcję elektrochemiczną, powodującą odpowiedź elektrochromową trójtlenku molibdenu, można zapisać następująco:



gdzie M^+ to jon interkalowany.

Powstały brąz molibdenowy może również być otrzymany fotochemicznie, w wyniku dyfuzji protonów lub jonów metali do sieci krystalicznej tlenku, a niezbędne elektrony są fotogenerowane poprzez wzbudzenie MoO_3 . Tworzenie zlokalizowanych defektów Mo^{5+} i kompleksów z przeniesieniem ładunku $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ prowadzi do intensywnej absorpcji w zakresie widzialnym, ostatecznie powodując zaobserwowane zabarwienie. Zachodzące reakcje podczas fotochemicznej zmiany zabarwienia przedstawiono w rozdziale 4.5.1.2. *Właściwości optyczne MoO_3 .*

Stechiometryczny trójtlenek molibdenu ma szerokość przerwy energetycznej węższą niż TiO_2 , mimo to, ta wartość jest jeszcze zbyt wysoka, żeby wykorzystać bezpośrednio ten materiał w procesach przebiegających z udziałem światła słonecznego. Jednak, doskonała zdolność interkalacji MoO_3 , wynikająca z budowy strukturalnej tego materiału, umożliwia łatwy sposób regulowania szerokości pasma wzbronionego. Ponadto, promień jonowy Mo w różnych stanach utlenienia (Mo (VI), Mo (V), Mo (IV), Mo (III)) zmienia się nieznacznie, zatem proces interkalacji może przebiegać odwracalnie [182].

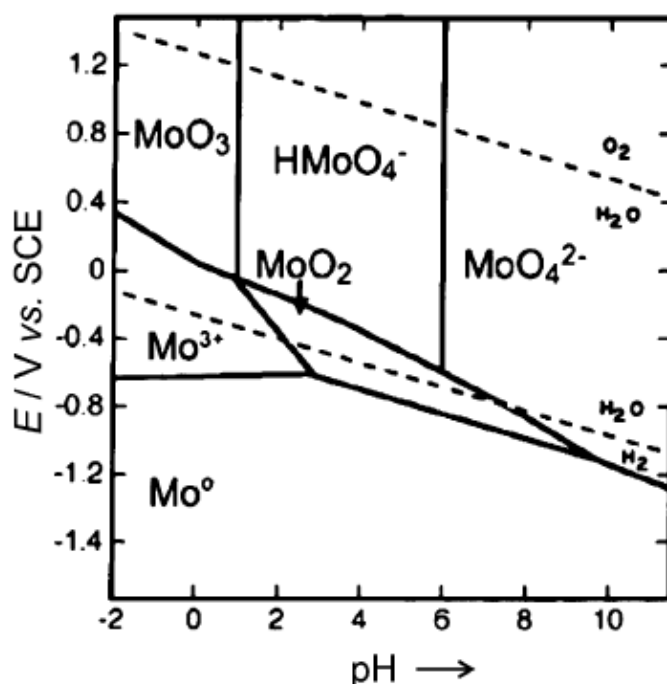
2.4.4. Przewodnictwo elektryczne oraz właściwości elektrochemiczne trójtlenku molibdenu

Przewodnictwo elektryczne półprzewodników tlenkowych typu n, w tym również MoO_3 , zależy głównie od wolnych elektronów dostępnych w ich pasmach przewodnictwa [183]. Ponadto, morfologia i czynniki strukturalne, takie jak rozmiar ziarna, grubość warstwy, rodzaj fazy krystalicznej, jak również obecność domieszki (tj. jony metali alkalicznych dla $\alpha\text{-MoO}_3$ i Re, Mn, Ru w przypadku $\beta\text{-MoO}_3$) mają również duży wpływ na przewodnictwo tlenku molibdenu [164,184]. Tak więc, właściwości elektryczne tlenków molibdenu są silnie uzależnione od technik syntezy i warunków wzrostu kryształów.

W zależności od stechiometrii, przewodnictwo elektryczne $\alpha\text{-MoO}_3$ mieści się w zakresie od 10^{-2} do 10^{-4} S cm^{-1} , podczas gdy przewodnictwo $\beta\text{-MoO}_3$ zostało oszacowane na około 10^{-7} S cm^{-1} [185–187].

Metaliczny molibden, ze względu na szeroki zakres stanów utlenienia (-II do +VI) oraz liczb koordynacyjnych (0 do 8), jest ciekawym materiałem pod względem elektrochemicznym [188]. Molibden w łatwy sposób może zostać przekształcony w tlenek za pomocą metod elektrochemicznych. Rodzaj utworzonych tlenków powierzchniowych zmienia się w zależności od charakteru ośrodka, pH elektrolitu, potencjału elektrody i innych parametrów np. temperatury [188]. Formy w jakich może występować molibden w roztworach oraz zakresy ich występowania w zależności od pH roztworu i potencjału elektrochemicznego

określają diagramy Pourbaix. Na Rysunku 14 przedstawiono diagram Pourbaix dla molibdenu w układzie Mo-H₂O [188].



Rysunek 14. Diagram Pourbaix dla molibdenu w temperaturze 25°C [188].

W całym zakresie pH, przy potencjałach poniżej -1 V względem SCE (nasyconej elektrody kalomelowej), nie zachodzi korozja elektrochemiczna molibdenu, tak więc jest to zakres stabilności termodynamicznej tego metalu. Po przekroczeniu potencjału około -0,6 V oraz przy niskich wartościach pH, metaliczny molibden przechodzi do roztworu w postaci kationu Mo³⁺. W roztworach słabo kwasowych oraz obojętnych, w zakresie potencjałów od -0,8 do 0 V, istnieje tlenek molibdenu w formie MoO₂. Dalsze zwiększanie potencjału (w roztworach mocno kwasowych) powoduje przejście molibdenu w formę tlenku MoO₃. Na powierzchni metalu tworzy się ochronna warstwa tlenkowa, a ten obszar określa się mianem pasywności. Przy wyższych wartościach pH, w roztworze występują aniony: HMoO₄⁻ i MoO₄²⁻. Obszar ograniczony liniami przerywanymi jest obszarem trwałości termodynamicznej wody. Przekroczenie tych obszarów powoduje wydzielanie tlenu (utlenienie wody), bądź wodoru (redukcja wody).

2.4.5. Metody syntezy MoO₃

Metody syntezy MoO₃ są głównie oparte na reakcjach w roztworze, procesach hydrotermalnych oraz osadzania z fazy gazowej. Poniżej przedstawiono kilka metod najczęściej wykorzystywanych do otrzymania trójtlenku molibdenu.

Ciekawym rozwiązaniem jest synteza MoO_3 bezpośrednio na podłożu przewodzącym (np. FTO, ITO) z wykorzystaniem techniki pulsacyjnej ablacji laserowej (PLD, ang. *pulsed laser deposition*). Zaobserwowano, że parametry osadzania, takie jak: energia impulsu lasera, temperatura podłoża, ciśnienie cząstkowe gazu i częstotliwość generacji impulsów promieniowania laserowego, mają znaczący wpływ na strukturę krystaliczną, stechiometrię i morfologię MoO_3 [189].

Wysiłki badawcze skoncentrowano na opracowaniu syntez, dzięki którym możliwa jest kontrola morfologii MoO_3 . W tym kontekście wybiera się metody syntezy w fazie ciekłej (LPS, ang. *liquid-phase synthesis*), ponieważ zapewniają one kontrolę morfologii materiałów przy niskich wymaganiach energetycznych i na ogół nie opierają się na skomplikowanym sprzęcie w porównaniu do PLD. Jednak należy pamiętać, że w wyniku tego procesu otrzymujemy hydratowane tlenki molibdenu [190]. Spośród technik LPS, zol-żel jest atrakcyjną metodą ze względu na jej wszechstronność. Technika ta umożliwia wybór zarówno matrycy, jak i prekursorów nanokompozytu, pozwalającą na chemiczne dopasowanie, w celu optymalizacji struktur i właściwości [191].

Kolejną wykorzystywaną metoda otrzymywania trójtlenku molibdenu jest technika hydrotermalna [192]. Hydrotermalne warunki reakcji, takie jak stężenie środka strącającego, rodzaj rozpuszczalnika, czas reakcji i jej temperatura, odgrywają istotną rolę w określeniu struktury, morfologii i fazy krystalicznej tlenku molibdenu [166].

Powyższe metody umożliwiają wytwarzanie MoO_3 , ale wysokie wymagania dotyczące warunków syntezy i kosztownych prekursorów ograniczają ich powszechne zastosowanie. Dodatkowo metody te zazwyczaj prowadzą do otrzymania materiałów głównie w postaci proszków. Zatem, w celu utworzenia materiału elektrodowego należy wykonać kolejny etap nanoszenia MoO_3 na przewodzące podłoże. Dlatego, w tej pracy wykorzystano elektrochemiczną metodę syntezy tlenku molibdenu bezpośrednio na przewodzącym podłożu (Mo). Metoda ta została wybrana ze względu na możliwość kontroli morfologii otrzymywanych struktur. Anodyzację molibdenu przeprowadza się zwykle w wodno-organicznym elektrolicie zawierającym jony kompleksujące. W trakcie procesu powierzchnia metalu jest selektywnie trawiona i jednocześnie utleniana. Dostosowanie warunków elektrochemicznej syntezy, takich jak rodzaj elektrolitu, pH, napięcia i temperatura, umożliwia otrzymanie trójtlenku molibdenu o różnorodnej morfologii i strukturze krystalicznej [193–195].

Kinetyka formowania warstwy tlenkowej zależy, w dużej mierze, od przyłożonego napięcia, którego natężenie powinno być wystarczające, aby pokonać barierę dyfuzyjną i migrację jonów w warstwie tlenkowej. Pod wpływem przyłożonego napięcia, kationy metali

migrują do granicy faz metal/warstwa, po czym są transportowane do granicy tlenek/elektrolit. Na podstawie prac Diggle'a można stwierdzić, że dyfuzja jonowa ma niewielki wpływ na wzrost grubości warstwy tlenku przy przyłożeniu odpowiednio dużego napięcia [196].

2.4.6. MoO_3 jako fotokatalizator

Jak już wcześniej wspomniano, fotokataliza jest procesem chemicznym, który umożliwia konwersję energii słonecznej do produkcji paliwa H_2 (fotokatalityczny rozkład wody) i elektryczności, a także do degradacji zanieczyszczeń organicznych. Tlenek $\alpha\text{-MoO}_3$ ma energię pasma wzbronionego około 3,0 eV, którą można w bardzo łatwy sposób obniżyć poprzez interkalację, co pozwala na absorpcję znacznej części promieniowania słonecznego. Dlatego ten materiał może być atrakcyjny dla zastosowań fotokatalitycznych [154,166,197]. Istnieją również doniesienia wskazujące, że $\beta\text{-MoO}_3$ ma lepsze właściwości fotokatalityczne niż $\alpha\text{-MoO}_3$. Jednak możliwe jest, że takie obserwacje wynikają raczej z efektów morfologicznych niż z ich fazy krystalicznej [177].

Na podstawie standardowych potencjałów elektrochemicznego rozkładu wody: H_2O do O_2 (+1,23 V vs. (NHE) przy pH = 0) i H^+ do H_2 (+0,00 V vs. NHE przy pH = 0), elektronowa struktura pasmowa MoO_3 umożliwia wykorzystanie materiału jako katalizatora wydzielania tlenu (działa jako fotoanoda). Pasma przewodnictwa trójtlenku molibdenu jest zlokalizowane przy bardziej dodatnim potencjale niż potencjał redukcji wody i dlatego ten tlenek nie nadaje się do fotokatalitycznego wydzielania wodoru. [198]. Z punktu widzenia fotoutleniania, MoO_3 jest obiecującym kandydatem do wydajnej fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych w oparciu o standardowy potencjał tworzenia rodników hydroksylovych (+1.14 V ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot$) i +1,98 V ($\text{OH}^\cdot/\text{OH}^-$)) vs NHE przy pH = 0) [199,200].

Modyfikacje trójtlenku molibdenu w celu poprawy właściwości fotokatalitycznych w obecności światła słonecznego są szeroko opisywane w literaturze [201–203]. Jak wspomniano wcześniej, interkalacja kationów metali alkalicznych prowadzi do efektywnego zmniejszenia pasma wzbronionego MoO_3 . Powstający w ten sposób niestechiometryczny materiał może naturalnie absorbować więcej światła w zakresie UV i widzialnym, zwiększając tym samym aktywność fotokatalityczną. Trójtlenek molibdenu po interkalacji wykazuje wyższe przewodnictwo, co wpływa na poprawę transferu elektronów. Jednak wykazano, że niestechiometryczny MoO_{3-x} ma niską fotostabilność. Inną metodą zwiększania fotoaktywności oraz fotostabilności MoO_3 jest łączenie go z innymi materiałami, takimi jak tlenki metali, halogenki metali oraz strukturami grafitowymi [204,205].

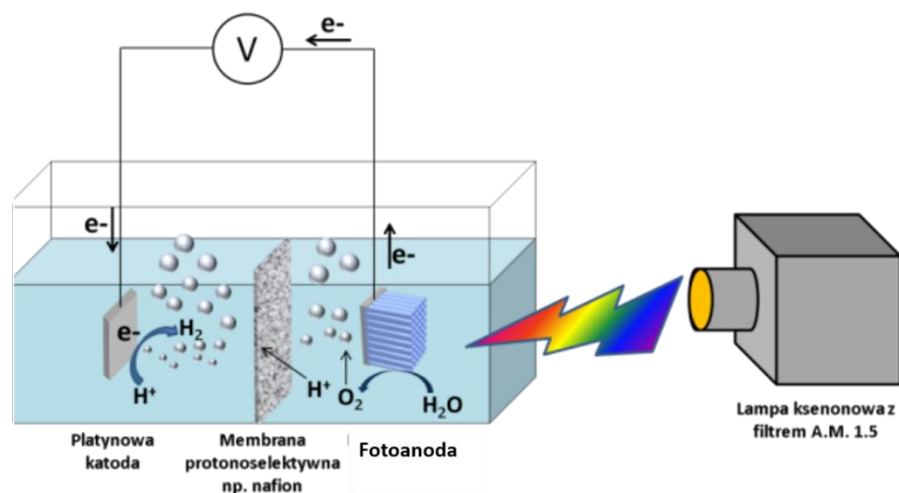
Jako przykład strategii prowadzącej do zwiększenia efektywności fotokatalitycznej można podać utworzenie kompozytu $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ [206]. Poprawa aktywności katalitycznej wynikała głównie z odpowiedniego dopasowania pasm energetycznych obu półprzewodników, dzięki czemu niepożądane procesy rekombinacyjne są spowolnione. Otrzymany materiał charakteryzował się też zdecydowanie wyższą fotostabilnością w porównaniu do niezmodyfikowanego MoO_3 . Znaczącą poprawę degradacji zanieczyszczenia prowadzonej przy udziale światła widzialnego, w porównaniu do czystych materiałów, zaobserwowano także dla następujących kompozytów: $\text{MoO}_3\text{-WO}_3/\text{CdS}$ [205], $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ [207], i $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{MoO}_3$ [208].

2.4.7. MoO_3 jako fotoanoda

Możliwość fotokatalitycznego rozkładu wody, a dokładniej fotoutlenienia, na warstwie półprzewodnika (fotoanody) oraz redukcji protonów na przeciwelektrodzie, było i jest inspiracją dla wielu badaczy. Od słynnej pracy Fujishimy i Hondy: „*Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*” [209], badania na przestrzeni ostatnich 50 lat koncentrowały się na otrzymaniu stabilnej i wydajnej fotoanody. Materiał półprzewodnikowy musi jednak spełniać następujące wymagania, aby można byłoby go użyć w procesie utlenienia wody [210], a mianowicie powinien:

- a) stanowić półprzewodnik typu n o szerokości pasma wzbronionego większej niż 1,23 eV,
- b) być odpornym na fotokorozję
- c) charakteryzować się szybkim transportem nośników ładunków,
- d) posiadać potencjał pasma walencyjnego poniżej wartości potencjału utleniania wody.

Schemat ideowy układu w którym ma miejsce fotokatalityczny rozkład, w celu uzyskania wodoru, została przedstawiona na Rysunku 15.



Rysunek 15. Modelowy układ do fotokatalitycznego rozkładu wody na wodór i tlen.

Układ składa się z 2 elektrod (fotoanody i przeciwelektrody), które są zanurzone w elektrolicie i połączone zewnętrznym obwodem elektrycznym. Obie elektrody oddziela membrana kationoselektywna (np. Nafion). Podczas naświetlania fotoanody (FA) dochodzi do wzbudzenia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa:



Dodatnio naładowane nośniki ładunków, czyli dziury (h^+) wykorzystywane są do utlenienia wody na powierzchni fotokatalizatora:



W kolejnym etapie powstające protony dyfundują przez membranę kationoselektywną do przeciwelektrody. Fotowzbudzone elektrony są transportowane zewnętrznym obwodem do przeciwelektrody, gdzie zachodzi redukcja protonów do gazowego wodoru:



Mimo, że jest wiele półprzewodników spełniających większość wyżej wymienionych wymagań, to nie są one wystarczająco wydajne do fotokatalitycznego rozkładu wody. Utworzono wiele układów fotokatalitycznych, które są zdolne do rozkładu wody na wodór i tlen, ale ich komercyjne wykorzystanie nadal nie jest ekonomicznie uzasadnione. Większość fotoanod wymaga oświetlenia z zakresu UV by zainicjować proces fotowzbudzenia, dlatego fotokatalityczny rozkład wody jest zazwyczaj realizowany w skali laboratoryjnej.

Biorąc pod uwagę liczne doniesienia literaturowe, tlenek molibdenu (VI) stanowi potencjalny materiał do fotoutlenienia wody, ze względu na odpowiednie ułożenie pasm energetycznych, wysoką odporność na korozję, a także fotokorozję w roztworach elektrolitów.

Dodatkowo niewielka szerokość pasma wzbronionego i możliwość wydajnej modyfikacji MoO_3 pozwala na wykorzystanie tego materiału w procesach fotoelektrolizy. Jednak, na podstawie badań własnych, zidentyfikowano zarówno zalety, jak i wady wykorzystania tego materiału jako fotoanody.

3. Stosowane metody pomiarowe

3.1. Badania właściwości optycznych, struktury, składu i morfologii

3.1.1. Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis

Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis jest techniką, która polega na pomiarze absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu ultrafioletu i światła widzialnego przez badaną próbkę. Pomiar polega na porównaniu intensywności wiązki padającej na materiał z intensywnością wiązki, która przez niego przeszła [211]. Widmo, które jest wynikiem pomiaru, to zależność absorbancji (A) od długości fali (λ). Absorbancja zaś jest definiowana jako logarytm ilorazu natężenia promieniowania padającego na ośrodek absorbujący (I_0) i natężenia promieniowania po przejściu przez ten ośrodek (I):

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (18)$$

Spektroskopia UV-Vis pozwala także na analizę ilościową analizę. Analiza ilościowa w pomiarze spektrofotometrycznym opiera się na pomiarze absorbancji przy określonej długości fali i uwzględnieniu prawa Lamberta-Beera:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (19)$$

gdzie ε jest molowym współczynnikiem absorpcji, l to grubość warstwy absorbującej, a c stanowi stężenie substancji w badanym roztworze.

Spektroskopia absorpcyjna ma swoje zastosowanie do rozcieńczonych roztworów i cienkich warstw. W przypadku ciał stałych w postaci proszków lub grubych nieprzezroczystych warstw wykorzystuje się reflektancję, czyli zjawisko odbicia światła. Ogólna teoria dotycząca reflektancji została rozwinięta przez Kubelka oraz Munka w 1931 roku [212]:

$$f(KM) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\varepsilon}{s} \quad (20)$$

gdzie R to reflektancja warstwy, ε to molowy współczynnik absorpcji, a s jest współczynnikiem rozproszenia światła.

Biorąc pod uwagę kształt przerwy energetycznej i funkcję Kubelki-Munka, pomiar reflektancji umożliwi również wyznaczenie szerokości pasma wzbronionego (E_g) badanego materiału [213].

Ekstrapolacja prostoliniowego fragmentu funkcji $(f(KM) \cdot h \nu)^n = f(h \nu)$ pozwala na wyznaczenie E_g , gdzie n jest parametrem zależnym od kształtu przerwy energetycznej ($n = 2$ – przerwa prosta, $n = 1/2$ – przerwa skośna).

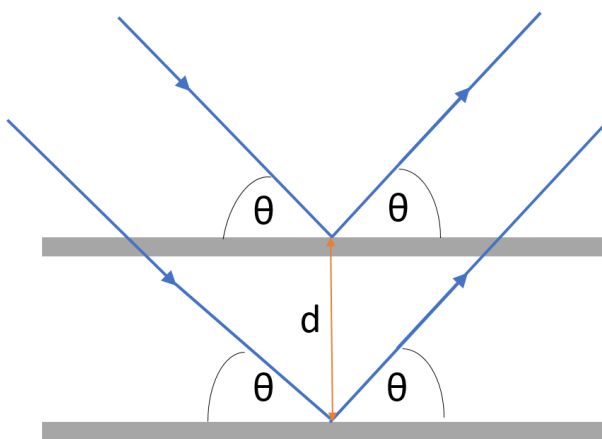
Pomiary absorpcji UV-Vis wykonano na aparacie typu Perkin Elmer Lambda 18 UV-Vis w Instytucie Maszyn Przepływowych w Gdańsku.

3.1.2. Dyfraktometria rentgenowska

Dyfraktometria rentgenowska (XRD, ang. *X-ray diffraction*) jest metodą badania krystalicznego ciała stałego wykorzystującą zjawisko dyfrakcji promieni X na sieci krystalicznej. Podczas badania na próbkę pada promieniowanie monochromatyczne (tzw. wiązka pierwotna) i następnie ulega rozproszeniu we wszystkich kierunkach na warstwach atomów. W wyniku interferencji promieniowania wtórnego w pewnych warunkach może dojść do jego wzmocnienia. Jak to zostało zobrazowane na Rysunku 16, wzmocnienie ma miejsce, gdy zostaje spełnione równanie Bragga:

$$N \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (21)$$

gdzie N - liczba całkowita, λ – długość fali, d – odległość między płaszczyznami, θ – kąt między wiązką pierwotną a wybraną płaszczyzną atomową.



Rysunek 16. Schemat odbicia Bragga od dwóch płaszczyzn sieciowych.

Krystaliczna próbka traktowana jest jak zespół równoległych warstw (płaszczyzn sieciowych). Promieniowanie wnika do kryształu i następnie odbija się od jego kolejnych warstw. Każdy z promieni przebywa w kryształcie różną drogę. Jeżeli różnica dróg wiązek będzie równa wielokrotności długości fali promieniowania padającego, to wtedy obie wiązki wzmocnią się, zwiększając intensywność sygnału przy danym kącie odbicia 2θ [214]. W przeciwnym przypadku interferencja promieniowania będzie powodowała wygaszanie promieniowania.

Dyfraktometria rentgenowska pozwala również na określenie wielkość krystalitów. Wielkość krystalitów (d) można oszacować na podstawie równania Scherrera [215]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \sin\theta} \quad (22)$$

gdzie, k stanowi czynnik kształtu a β [rad] to szerokość w połowie wysokości głównego pikę zlokalizowanego przy θ . Równanie Scherrera jest ograniczone do nanocząstek i nie może być stosowane do krystalitów większych niż 100 nm.

Pomiary XRD wykonano z wykorzystaniem dyfraktometru Philips X'Pert. Pomiar widm rentgenowskich został przeprowadzony przez Prof. Marię Gazda z Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej.

3.1.3. Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana należy do technik badania widm oscylacyjnych materiałów w różnych stanach skupienia [211,214]. Pomiar polega na oświetlaniu próbki promieniowaniem monochromatycznym o danej długości fali i analizie promieniowania rozproszonego. Promieniowanie elektromagnetyczne oddziałujące z cząsteczką powodują przesunięcie elektronów w stosunku do jąder tworząc moment dipolowy μ . Pojawiający się moment dipolowy jest proporcjonalny do wytwarzającego go natężenia pola elektrycznego E oraz polaryzowalności molekuly α , co można zapisać:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (23)$$

Otrzymane widmo ramanowskie jest funkcją promieniowania rozproszonego od częstości promieniowania próbkującego. Promieniowanie rozproszone dzieli się na trzy składowe: rayleighowską, stokesowską i antystokesowską. Z pasmami Rayleigha mamy do czynienia wtedy, gdy częstość promieniowania wzbudzającego o częstości (ν_0), nie odpowiada poziomom energetycznym cząsteczki. Promieniowanie rozproszone ma taką samą częstość jak promieniowanie padające na próbkę, więc wzbudzona molekula nie wpływa na częstość i energię promieniowania rozproszonego. Pasma stokesowskie są obserwowane wówczas, gdy częstość promieniowania wzbudzającego umożliwia na przeniesienie cząsteczki na wyższy poziom energetyczny. W tym przypadku rejestrowana częstość jest mniejsza niż częstość promieniowania padającego o wartość charakterystyczną dla danego drgania. Jeśli promieniowanie oddziałuje już z wzbudzoną cząsteczką, to wtedy występują pasma antystokesowskie. Pasma antystokesowskie pojawiają się w widmie Ramana po przeciwnej stronie, co pasmo stokesowskie w stosunku do pasma Rayleigha. Pasma te mają zwykle niższą intensywność niż pasma stokesowskie wynikającą

z małego prawdopodobieństwa takiego oddziaływania. W przypadku tych drgań, energia promieniowania rozproszonego jest powiększona o różnice energii poziomów oscylacyjnych ($h\nu$)

Widma Ramana zebrane były za pomocą konfokalnego spektrometru mikro-Ramana Renishaw 1000 w Instytucie Maszyn Przepływowych im Roberta Szewalskiego w Gdańsku.

3.1.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz mikroanaliza rentgenowska z rozpraszaniem energii

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, ang. *Scanning Electron Microscopy*) jest techniką pozwalającą na obrazowanie powierzchni badanych materiałów z bardzo wysoką rozdzielczością, a dodatkowo w połączeniu z techniką EDX umożliwia analizę jakościową i ilościową próbki.

W mikroskopach skaningowych generowana wiązka elektronów bombarduje próbkę, skanując jej powierzchnię linia po linii. Badany materiał oddziałuje z wiązką elektronów w wyniku czego następuje jej rozproszenie (towarzyszy temu emisja elektronów wtórnych, elektronów Augera, promieni rentgenowskich itd.). Wybite elektrony są rejestrowane za pomocą odpowiednio rozmieszczonych detektorów, a następnie przetwarzane na obraz powierzchni próbki. Obraz oglądany za pomocą mikroskopu jest obrazem wirtualnym wynikającym z sygnałów emitowanych przez próbkę.

Za pomocą SEM można przeprowadzać obserwację powierzchni próbek przewodzących elektrycznie, ponieważ bombardowanie wiązką elektronów materiałów nieprzewodzących powoduje ich jonizację. Wówczas materiały nieprzewodzące wymagają pokrycia cienką warstwą (kilka nm) węgla lub metalu bardzo dobrze przewodzącego (najczęściej złota), celem zmniejszenia elektryzowania się próbki oraz zwiększenia emisji elektronów wtórnych.

Mikroanaliza rentgenowska z rozpraszaniem energii (EDX - *Energy Dispersive X-ray Microanalysis*) to technika pozwalająca na analizę ilościową i jakościową składu badanego materiału. Zasada przeprowadzenia mikroanalizy, podobnie jak w przypadku SEM, polega na bombardowaniu próbki elektronami, co prowadzi do wybicia elektronów zlokalizowanych na wewnętrznych powłokach elektronowych. Puste miejsce jest następnie zapełniane przez elektrony z bardziej zewnętrznej powłoki, czemu towarzyszy emisja fotoelektronu o energii charakterystycznej dla danego pierwiastka, zaś intensywność sygnału jest proporcjonalna do ilości pierwiastka w badanym materiale. W przypadku materiału nieprzewodzącego, w celu przeprowadzenia badania metodą EDX, należy go pokryć warstwą przewodzącą, by nie dopuścić do ładowania się powierzchni. Należy mieć jednak na uwadze, że powstałe

widmo EDX uwzględnia również sygnał pochodzący od materiału, który był użyty do stworzenia cienkiej warstwy na nieprzewodzącym materiale.

Pomiary wykonano z wykorzystaniem skaningowych mikroskopów elektronowych FEI Quanta FEG 250 lub SU3500 Hitachi. Zdjęcia były wykonane na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej przez dr. inż. Jakuba Karczewskiego lub w Centrum Badawczym Polskiej Akademii Nauk „Konwersja Energii i Źródła Odnawialne” w gminie Jabłonna przez mgr inż. Macieja Kleina.

3.1.5. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, ang. *Transmission Electron Microscopy*) jest to technika pozwalająca obserwować struktury i materiały atomowych rozmiarów. TEM stosowany jest w celu prześwietlania próbki, za pomocą wytworzonej w nim i odpowiednio uformowanej wiązki elektronów. Główną częścią mikroskopu jest kolumna, zawierająca urządzenia wytwarzające (np. w wyniku termoemcji emisji polowej) pierwotną wiązkę elektronów. Wstępnie uformowana wiązka elektronów w obszarze między katodą i anodą zostaje rozpędzona uzyskując energię: $E = eU$, gdzie e to energia, a U to napięcie między katodą i anodą. W mikroskopie transmisyjnym obraz powstaje poprzez oddziaływanie preparatu z padającą wiązką elektronów, co w rezultacie skutkuje powstaniem kontrastu. Tworzenie obrazów uzależnione jest również od grubości próbki. Preparat musi być cienki, zazwyczaj w przedziale od 5 – 100 nm, aby mogła zajść transmisja elektronów. Przygotowanie takiej próbki jest trudne i znacznie ogranicza zastosowania mikroskopu. Przedział ten uzależniony jest od średnicy i składu pierwiastków badanej próbki [].

Pomiary wykonano z wykorzystaniem wysokiej rozdzielczości transmisyjnym mikroskopem elektronowym (HR-TEM) FEI ARM-200F(JEOL). Zdjęcia zostały wykonane w Centrum Nanobiometrycznym Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu przez dr inż. Emersona Coy oraz dr hab. Grzegorza Nowaczyka .

3.1.6. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem X

Technika XPS (XPS, ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) polega na naświetlaniu próbki promieniami X o znanej energii kwantów $h\nu$. Pomiary XPS zazwyczaj wykorzystywane są do analizy chemicznej zewnętrznej warstwy badanego materiału [214]. Jednakże zastosowanie wytrawiania zewnętrznych warstw próbki z wykorzystaniem Ar^+ , pozwala na analizę XPS również w głąb materiału. Wysokoenergetyczne promieniowanie wybija elektrony z wewnętrznych orbitali. Energia kwantu $h\nu$ zostaje zużyta na energię wiązania E_w oraz energię kinetyczną wybitego elektronu E_k :

$$h\nu = E_w + E_k \quad (24)$$

Energia ta jest charakterystyczna dla danego atomu i analiza elektronów wybitych z dwóch różnych powłok zazwyczaj wystarcza na identyfikację pierwiastka (ze względu na niepowtarzalną budowę atomu każdego pierwiastka) obecnego w materiale. Analiza widm XPS pozwala również na analizę ilościową pierwiastków obecnych na powierzchni badanej próbki, jak i na określenie stopnia utlenienia pierwiastków obecnych w próbce. Co więcej, atomy obecne w próbce otoczone są przez inne pierwiastki, a oddziaływania między nimi wpływają na energię wiązania i powstawanie charakterystycznych przesunięć chemicznych. Dlatego analiza XPS także pozwala na identyfikacje związków i ugrupowań obecnych w materiale.

Pomiary zostały wykonane przez dr inż. Jacka Ryla z Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej za pomocą spektrofotometru Escalab 250Xi by ThermoFisher Scientific.

3.1.7. Spektrometria mas jonów wtórnych

Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS, ang. *Secondary Ion Mass Spectrometry*) jest destrukcyjną techniką polegającą na trawieniu powierzchni próbki poprzez bombardowanie wiązką jonów pierwotnych, a następnie przeprowadzając analizę masową zjonizowanej materii, określa się skład pierwiastkowy badanej próbki. W wyniku bombardowania następuje emisja elektronów, atomów (grup atomów), jonów dodatnich i ujemnych oraz fotonów. Wyzwolone jony (osobno dodatnie i ujemne) są poddawane analizie pod względem stosunku masy do ładunku [214]. Wraz z trawieniem kolejnych warstw materiału uzyskuje się informacje dotyczącą zmiany kompozycji próbki w funkcji głębokości, tzw. profil głębokościowy. Dzięki tej metodzie można określać poziomy domieszek, oceniać stabilność warstw, wyznaczać parametry dyfuzji oraz opisywać inne zjawiska zachodzące podczas wytwarzania i obróbki próbek. Głównymi zaletami tej metody jest możliwość detekcji jonów złożonych z grupy atomów, czułość na izotopy, rejestracja wodoru i jego związków.

Pomiary zostały wykonane przez dr inż. Jakuba Rysza z Uniwersytetu Jagiellońskiego za pomocą spektrofotometru TOF SIMS:IONTOF GmbH.

3.1.8. Spektroskopia fotoluminescencyjna

Fotoluminescencja jest to luminescencja w której czynnikiem wzbudzającym jest światło, najczęściej z zakresu UV. W wyniku oświetlania materiału, elektrony ze stanu podstawowego (pasma walencyjnego) są wzbudzane (do pasma przewodnictwa). Temu zjawisku towarzyszy tzw. wzbudzenie wibracyjne. W wyniku relaksacji wibracyjnej następuje zanik bezpromienisty

części zaabsorbowanej energii [216]. Następuje powrót elektronu do pasma walencyjnego, w którym zachodzi rekombinacja elektron-dziura z emisją fotonu. Widmo emisyjne będzie przesunięte w stosunku do widma absorpcji w kierunku niższych energii, ponieważ część energii została pochłonięta przez relaksację wibracyjną. Te przesunięcie nazwane jest przesunięciem stokesowskim.

Fotoluminescencja w niniejszej pracy została wykorzystywana do wyznaczenia ilości powstających rodników hydroksylowych pełniących kluczową rolę w procesach fotodegradacji zanieczyszczeń [217]. Dokładniejszy opis tej metody znajduje się w dalszej części rozprawy.

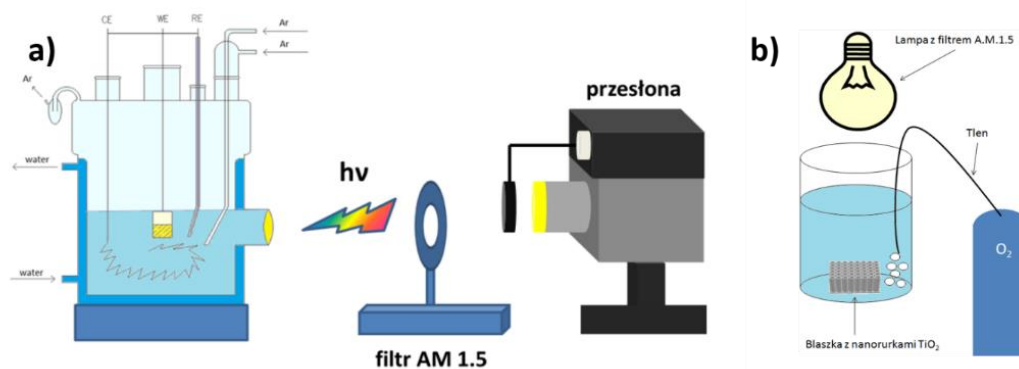
Pomiary zostały wykonane przez Mirosława Sawczaka z Instytutu Maszyn Przepływowych za pomocą aparatu Aminco Bowman Series 2.

3.2. Pomiary elektrochemiczne, fotoelektrochemiczne oraz fotokatalityczne

Właściwości elektrochemiczne (chronowoltamperometria, chronoamperometria, spektroskopia impedancyjna) oraz fotoelektrochemiczne (wyznaczenie generowanych fotoprądów) otrzymanych warstw materiałów (czystych i modyfikowanych) były badane przy wykorzystaniu galwanostatu-potencjostatu - AutoLab PGStat 302N (Methrom Autolab) na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej oraz w Instytucie Maszyn Przepływowych w Gdańsku. Badania przeprowadzono w układzie trójelektrodowym, gdzie jako elektroda referencyjna (REF) wykorzystana została elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl/0,1 M KCl), jako przeciwelektroda siatka platynowa (CE, ang. *counter electrode*), natomiast elektrodą wskaźnikową (WE, ang. *working electrode*) były otrzymane elektrody. Powierzchnia geometryczna była tak ograniczona, że tylko wytworzony materiał miał kontakt z elektrolitem. Naczynie fotoelektrochemiczne wyposażone było w okno kwarcowe oraz w płaszcz chłodzący, umożliwiającą utrzymanie stałej temperatury na poziomie 23°C (termostat Julabo F-12). Elektrolit (najczęściej K₂SO₄ o stężeniu 0,5 M o ile nie podano inaczej) przepłukano argonem w celu odtlenienia, przy czym atmosfera argonu utrzymywana była w naczyniu fotoelektrochemicznym nad powierzchnią elektrolitu przez cały czas prowadzenia pomiaru. Źródłem promieniowania, wykorzystywanym w trakcie pomiarów fotoelektrochemicznych, była lampa ksenonowa o mocy 150 W (Osram XBO 150), wyposażona w filtr optyczny AM1.5, modyfikujący rozkład widmowy światła lampy, przybliżając go do rozkładu widmowego światła słonecznego przechodzącego przez atmosferę ziemską. Natężenie promieniowania padającego na powierzchnię badanej fotoanody zostało ustalone na poziomie

100 mW cm⁻² z wykorzystaniem krzemowego ogniwa referencyjnego. Schemat stanowiska do badań fotoelektrochemicznych przedstawiono na Rysunku 17a.

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów badano na podstawie postępu degradacji powszechnie stosowanego, modelowego zanieczyszczenia - błękitu metylenowego (MB). Otrzymane fotoanody zanurzono w roztworze o stężeniu 10⁻⁵ mol/dm³ MB i oświetlano symulatorem słonecznym, o parametrach podanych powyżej. (Rys. 17b). Roztwór mieszano za pomocą strumienia tlenu wprowadzonego do reaktora fotokatalitycznego. Postęp reakcji fotodegradacji mierzono na podstawie zmian widm absorpcji roztworu MB pobieranego co 20 min. Przed rozpoczęciem naświetlania próbka została umieszczona w roztworze na 30 minut w celu osiągnięcia równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej barwnika na powierzchni fotokatalizatora.



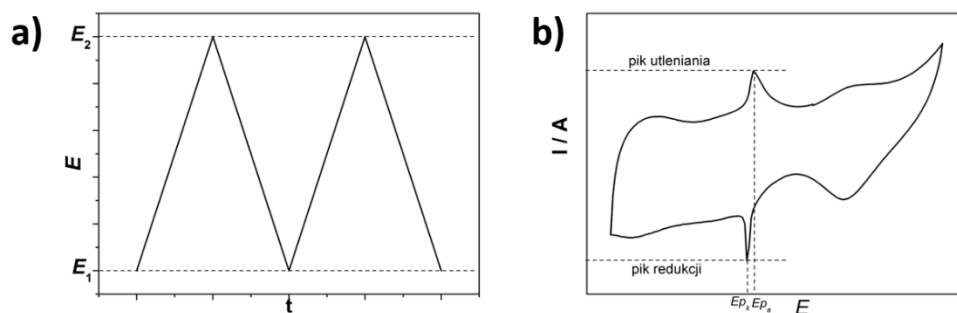
Rysunek 17. Schematy stanowisk do a) badań fotoelektrochemicznych oraz b) fotokatalizy.

3.2.1. Woltamperometria liniowa oraz cykliczna

W metodzie woltamperometrii liniowej (LV, ang. *linear voltamperometry*) podczas pomiaru do elektrody wskaźnikowej przykładany jest potencjał (E) zmieniający się liniowo. Potencjał WE mierzony jest względem elektrody referencyjnej. Podczas pomiarów LV rejestrowany jest prąd, który przepływa pomiędzy elektrodą wskaźnikową a elektrodą pomocniczą (CE, ang. *counter electrode*). Kształt otrzymywanego woltamperogramu głównie zależy od rodzaju badanego układu redokсового oraz od warunków prowadzenia pomiaru. Reakcja elektrodowa jest zainicjowana w momencie, gdy przyłożony potencjał osiągnie wartość, umożliwiającą zajście danej reakcji.

Jeżeli w trakcie pomiarów do elektrody wskaźnikowej zostanie przykładany liniowo zmieniający się potencjał od wartości E_1 do wartości E_2 , a następnie od E_2 do E_1 (Rysunek 18a) to mamy do czynienia z woltamperometrią cykliczną (CV, ang. *cyclic voltamperometry*). Rysunek 18b przedstawia przykładową krzywą otrzymaną metodą woltamperometrii cyklicznej. Kiedy potencjał osiągnie wartość odpowiadającą potencjałowi utleniania danej

substancji w roztworze, wartość prądu anodowego gwałtownie wzrasta. Jeśli zachodząca na elektrodzie reakcja jest reakcją redokсовą, to gdy potencjał zbliży się do wartości odpowiadającej redukcji danej substancji, na krzywej zaobserwujemy szybki wzrost prądu katodowego (w przypadku procesów odwracalnych). Jako przykład można podać układ redokсовy $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, gdzie przy wyższym potencjale zachodzi reakcja utleniania $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ (E_{p_a}) natomiast przy niższych reakcja redukcji $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (E_{p_k}).



Rysunek 18. a) Przebieg zmian potencjału przykładanego do elektrody w woltamperometrii cyklicznej. b) Przykładowy woltamperogram cykliczny dla odwracalnego układu redoks, gdzie E_{p_a} oraz E_{p_k} odpowiednio potencjał piku utleniania i redukcji.

Woltamperometria cykliczna jest jedną z najczęściej stosowanych metod prądowych z uwagi na jej uniwersalność. Pozwala ona na uzyskanie wielu informacji na temat przebiegu procesu elektrochemicznego, m.in.:

- odwracalności procesu

Miarą odwracalności procesu w przypadku metody CV jest różnica między potencjałem piku anodowego oraz potencjałem piku katodowego. Gdy mamy do czynienia z układem w pełni odwracalnym, to różnica potencjałów w temperaturze 25°C powinna wynosić:

$$E_{\text{p}_a} - E_{\text{p}_k} = 0,059/n \quad (25)$$

Na podstawie zużytego ładunku na utlenienie i redukcję materiału elektrodowego możliwe jest wyznaczenie pojemności ładunku elektrycznego, a porównanie ładunku katodowego i anodowego umożliwia oszacowanie wydajności procesu elektrodowego.

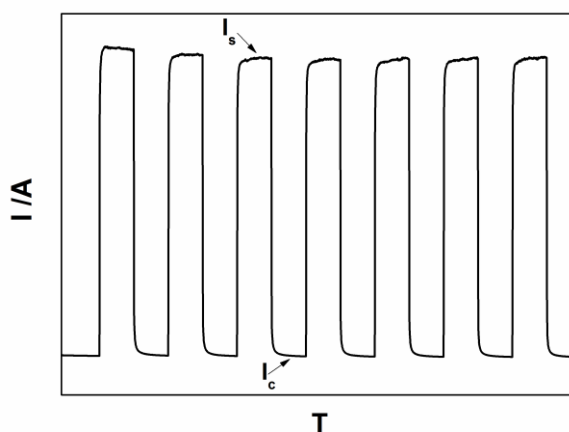
- mechanizm reakcji

Technika CV umożliwia badanie układów, w których procesowi elektrodowemu towarzyszy także proces chemiczny. Interpretacja zmian kształtu krzywej CV (np. natężenie prądu, potencjał przy których zachodzą reakcje redoks, ilość tych reakcji) pozwala na określenie kinetyki reakcji chemicznej, czy też reaktywności powstających produktów pośrednich.

3.2.2. Chronoamperometria

Chronoamperometria (CA, ang. *chronoamperometry*) jest techniką potencjostatyczną, w której pomiędzy elektrodą wskaźnikową a referencyjną ustalony jest stały potencjał. Wynikiem pomiaru jest zależność prądu płynącego pomiędzy WE i CE w czasie.

W niniejszej pracy wykorzystano technikę CA do rejestrowania zmian prądu w różnych warunkach naświetlania dla otrzymanych elektrod (wyznaczenie generowanego przez elektrodę fotoprądu) oraz do elektropolimeryzacji polimeru przewodzącego. Przykład krzywej CA otrzymanej w wyniku naprzemiennego oświetlania elektrody i odcinaniu dostępu światła przedstawiono na Rysunku 19. Różnicę pomiędzy prądem otrzymanym podczas naświetlania elektrody (I_s) a prądem ciemnym (I_c) nazywamy fotoprądem.



Rysunek 19. Przykład krzywej CA otrzymanej w naprzemiennym naświetlaniu i odcinaniu dostępu promieniowania do WE.

3.2.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS, ang. *electrochemical impedance spectroscopy*) jest techniką zmiennoprądową, służącą do pomiarów właściwości elektrycznych materiałów. Pomiar wykonuje się przy potencjale równowagowym lub przy przyłożonym stałym potencjale. Metoda EIS pozwala na wyznaczenie wielkości takich jak: przewodnictwo warstw, kinetykę procesów elektrodowych, właściwości pojemnościowych elektrycznej warstwy podwójnej. Mierzona impedancja (Z) jest wielkością zespoloną, składającą się z impedancji rzeczywistej (Z') i urojonej (Z''). Impedancja jest mierzona pomiędzy WE a CE. Na wartość impedancji ma również wpływ elektrolit znajdujący się pomiędzy tymi elektrodami.

Analiza widm impedancyjnych polega na przygotowaniu odpowiedniego modelu i dopasowaniu go do otrzymanych wyników (w pracy posługiwano się głównie programem EIS Analyzer). Podczas analizy widm należy utworzyć odpowiedni obwód zastępczy składający się zazwyczaj z następujących elementów: R – opornik, C – kondensator, CPE – element stałofazowy oraz Z_D – impedancja dyfuzyjna.

W niniejszej pracy, metodę EIS wykorzystano w celu wyznaczenia potencjału pasma płaskiego (E_{fb}) otrzymanych półprzewodników.

Wyznaczenie E_{fb} na podstawie pomiarów za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Widmo impedancyjne dla badanego materiału rejestrowane jest w zadanym zakresie częstotliwości sygnału sinusoidalnego oraz przy różnych potencjałach przyłożonych do elektrody wskaźnikowej.

Dla widm impedancyjnych należy dobrać elektryczny obwód zastępczy, który obrazuje impedancję granicy faz próbka/elektrolit, impedancję w warstwie, w elektrolicie.

Zależność między pojemnością ładunku przestrzennego a potencjałem pasma płaskiego E_{fb} jest opisywana przez zależność Motta-Schotty'ego:

$$C_{sc}^{-2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D s^2} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (26)$$

gdzie:

C_{sc} - pojemność ładunku przestrzennego,

e - ładunek elektronu ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C),

N_D – stężenie domieszki donorowej,

ϵ – względna przenikalność półprzewodnika,

ϵ_0 – przenikalność elektryczna w próżni ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m),

E – potencjał przyłożony do elektrody wskaźnikowej,

T - temperatura w K,

k – stała Boltzmana ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K),

s – powierzchnia elektrody.

Wykres zależności $C_{sc}^{-2} = f(E)$ powinien być liniowy, a jego nachylenie jest równe $2/\epsilon \epsilon_0 e N_D$. Gdy pominiemy część kT/e , to położenie potencjału pasma płaskiego może zostać odczytane przez liniową ekstrapolację funkcji do punktu, gdzie $C_{sc}^{-2} = 0$.

Cel i zakres pracy

W chwili obecnej energetyka i środowisko naturalne zmagają się z wieloma problemami. Prognozy wskazują, że w ciągu najbliższych dziesięcioleci zasoby paliw kopalnianych mogą ulec znacznemu wyczerpaniu. Trzeba podkreślić, że około 80% energii na świecie pozyskuje się właśnie z tych surowców. Istotnym problemem jest również emisja gazów szkodliwych powstających podczas konwersji tych paliw w inne formy energii (cieplną, elektryczną). Co więcej, wraz ze wzrostem populacji, ludzie potrzebują coraz więcej wody i energii. Ilość wody na Ziemi nie zmienia się, za to jej czystość i jakość drastycznie spada. Gorsza jakość wód jest bezpośrednio spowodowana ludzką działalnością (ścieki, nawozy, chemiczne odpady, ropa). Chcąc znaleźć rozwiązanie na wymienione problemy, poszukuje się alternatywnych źródeł energii, czy też nowoczesnych metod oczyszczania ścieków i wód.

Mając na uwadze powyższe problemy, dokonano wyboru tematyki pracy i starano się nie tylko prowadzić badania podstawowe, ale również podjęto prace o charakterze aplikacyjnym. Przedmiotem pracy doktorskiej jest opracowanie metody otrzymywania oraz charakterystyka fotoanod półprzewodnikowych o właściwościach fotoelektrokatalitycznych, umożliwiających zastosowanie w urządzeniach do konwersji energii słonecznej na energię chemiczną i elektryczną. Badania dotyczą otrzymywania nowych materiałów elektrodowych zawierających nanostruktury tlenkowe (TiO_2 oraz MoO_3) wykazujących wysoką pojemność elektrochemiczną oraz aktywność w świetle widzialnym. Materiały te mogą być z powodzeniem wykorzystywane w ogniwach fotoelektrochemicznych (PEC), fotosuperkondensatorach, do fotodegradacji związków organicznych oraz w reakcjach fotokatalitycznego rozkładu wody na wodór i tlen.

Głównym celem badań prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie metody wytwarzania warstw elektrodowych, potencjalnych fotoanod aktywnych w świetle widzialnym. Praca dotyczy dwóch wybranych półprzewodników tlenkowych i ich modyfikacji : a) TiO_2 oraz b) MoO_3 . Zakres prac to:

- a) opracowanie metody wytwarzania nanorurek ditlenku tytanu (TiO_2NT) oraz ich modyfikacja prowadząca do zwiększenia fotoaktywności i pojemności elektrycznej, a także charakterystyka otrzymanych materiałów przy użyciu technik fizyki ciała stałego oraz metod fotoelektrochemicznych i elektrochemicznych. Modyfikacja właściwości TiO_2NT została realizowana poprzez: *i*) domieszkowanie wybranymi niemetalami (azotem, jodem, borem), *ii*) aktywację warstwy nanorurek TiO_2 na drodze wodorowania umożliwiającą efektywne osadzenie warstwy polimeru przewodzącego oraz *iii*) wytworzenie organiczno-nieorganicznych materiałów kompozytowych, składających

się z wodorowanymi nanorurkami tlenku tytanu oraz polimeru przewodzącego (PEDOT) bez lub z siecią nieorganiczną błękitu pruskiego. Badania były realizowane w ramach projektu NCN SONATA: „*Modyfikacja położenia pasm energetycznych elementów organiczno-nieorganicznego złącza p-n i jej wpływ na wydajność fotokonwersji*” (nr 2012/07/D/ST5/02269), którego kierownikiem jest promotor pomocniczy doktoranta: Pani dr hab. inż. Katarzyna Siuzdak i który był realizowany w Zakładzie Fizycznych Aspektów Ekoenergii, w Ośrodku Techniki Plazmowej i Laserowej, w Instytucie Maszyn Przepływowych im. Roberta Szwalskiego Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku.

- b) opracowanie metody wytwarzania warstw trójtlenku molibdenu (MoO_3) oraz określenie wpływu morfologii i struktury elektrochemicznie otrzymanej warstwy materiału na właściwości elektrochemiczne, fotoelektrochemiczne oraz fotokatalityczne. Wytwarzanie cienkich warstw jest realizowane na drodze anodyzacji folii molibdenowej. Kontrola procesu anodyzacji, prowadzona poprzez dobór parametrów prądowo-napięciowych oraz dobór składu elektrolitu, miała na celu określenie warunków pozwalających na uzyskanie uporządkowanej orientacji kryształów MoO_3 w warstwie potencjalnego fotokatalizatora. Badania były realizowane w ramach projektu NCN PRELUDIUM: „*Synteza i charakterystyka fotoelektroaktywnych warstw tlenku molibdenu otrzymanych na drodze elektrochemicznej anodyzacji molibdenu*” (nr 2016/23/N/ST5/02071), którego kierownikiem jest doktorant, a opiekunem projektu jest główny promotor doktoranta: Pani Prof. dr hab. Anna Lisowska-Oleksiak. Projekt ten jest realizowany w Katedrze Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej.

Zrealizowano następujące zadania, aby osiągnąć wyznaczone cele badawcze, dla poszczególnych materiałów:

a) modyfikowanych nanorurek tlenku tytanu:

- Opracowanie sposobu otrzymywania na drodze elektrochemicznej nanorurek TiO_2 domieszkowanych niemetalami (bor, jod, azot).
- Zbadanie wpływu obecności atomów domieszki na strukturę, morfologię powierzchni oraz aktywność elektrochemiczną domieszkowanego tlenku tytanu w formie TNT przy użyciu metod doświadczalnych fizyki ciała stałego oraz elektrochemicznych metod badawczych.

- Opracowanie sposobu otrzymywania i charakterystyka układu organiczno-nieorganicznego będącego połączeniem warstwowym półprzewodnika typu p-polimeru elektroaktywnego modyfikowanego siecią błękitu pruskiego z przewodnikiem typu n - nanorurkami ditlenku tytanu.
- Zbadanie właściwości elektrycznych oraz aktywności materiału w ciemności oraz podczas oświetlenia za pomocą elektrochemicznych metod badawczych.

b) trójtlenku molibdenu:

- Opracowanie elektrochemicznej metody otrzymywania fotoaktywnego MoO_3 na drodze anodyzacji molibdenu w obecności wybranych związków kompleksujących.
- Zbadanie wpływu warunków anodyzacji na strukturę, morfologię powierzchni oraz aktywność katalityczną trójtlenku molibdenu przy użyciu metod doświadczalnych fizyki ciała stałego oraz elektrochemicznych metod badawczych.
- Badania wpływu orientacji płaszczyzn krystalograficznych otrzymanych warstw na fotoaktywność elektrody.
- Badania aktywności fotokatalitycznej oraz fotoelektrokatalitycznej otrzymanych materiałów na podstawie wydajności procesu degradacji wodnych roztworów wybranych modelowych zanieczyszczeń.

4. Część eksperymentalna

4.1. Stosowane odczynniki

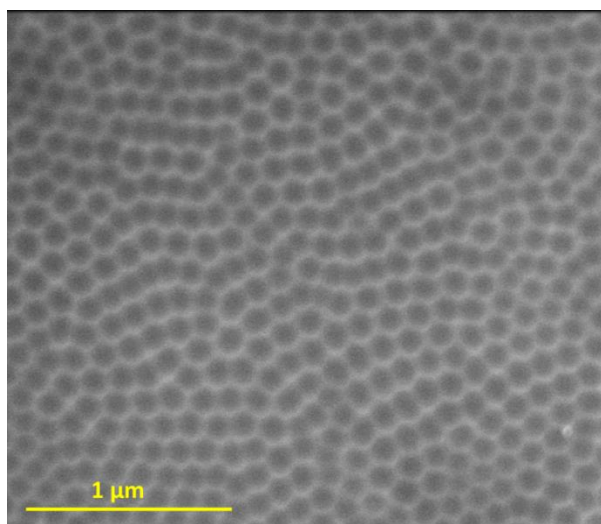
Nazwa	Uwagi	Firma
Aceton	czda	POCH
Azotan bizmutu	99,99+%	Aldrich
Błaszka tytanowa	99,7%	Steam
Heksacyjanożelazian (III) potasu	99,0+%	Fluka
Heksacyjanożelazian (II) potasu	99,5+%	Sigma-Aldrich
Chlorek potasu	czda	POCH
Chlorek żelaza	99,0+%	Aldrich
EDOT	98%	Aldrich
Etanol	96%	Aldrich
FTO	$R = \sim 7\Omega/\text{sq}$	Aldrich
Glikol etylenowy	czda	Avantor
Fluorek amonu	98,0+%	POCH
Hydrochinon	99,0+%	Sigma-Aldrich
Izopropanol	czda	POCH
Kwas fluorowodorowy	40%	Avantor
Kwas szczawiowy	99,0+%	POCH
Kwas ortofosforowy	85% czda	POCH
Kwas siarkowy	95% czda	POCH
Kwas tereftalowy	98%	Sigma-Aldrich
Metawanadan amonu	99,0+%	Sigma-Aldrich
poli(styrenosulfonian)	99,0+%	Aldrich
Siarczan potasu	99,0+%	POCH
Tert-butanol	99,0+%	Aldrich

4.2. Opracowanie metody wytwarzania nanorurek ditlenku tytanu

4.2.1. Preparatyka wytwarzania warstw nanorurek ditlenku tytanu

Nanorurki TiO_2 otrzymano w wyniku dwuetapowej anodyzacji folii tytanowej w elektrolicie zawierającym jony fluorkowe. Przed procesem anodyzacji, blaszki tytanowe zanurzono kolejno w acetonie, w etanolu, w wodzie i poddano działaniu ultradźwięków przez 10 min. Następnie blaszki wysuszono w strumieniu zimnego powietrza. Proces anodyzacji przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym (schemat układu do anodyzacji znajduje się na Rysunku 3), gdzie blaszka tytanowa o powierzchni geometrycznej 5 cm^2 pełniła funkcję anody, a siatka platynowa była katodą. Objętość elektrolitu do anodyzacji w elektrolizerze wynosiła 50 cm^3 , a odległość między elektrodami to 2 cm. Pierwszy etap anodyzacji przeprowadzono w mieszaninie woda:glikol etylenowy w stosunku objętościowym 1:19, zawierającym 0,27 M fluorku amonu oraz 1 M kwasu ortofosforowego. Podczas tego procesu utrzymywano stałe napięcie 40 V przez 2 godziny. Następnie otrzymaną warstwę amorficznych nanorurek wytrawiono w wodnym 0.5% wag. roztworze kwasu szczawiowego przez około 12 h. Po zakończeniu tego procesu nanorurki są usunięte z podłoża Ti, a morfologia blaszki odwzorowuje spodnią część nanorurek (Rysunek 20) [218]. Drugi proces anodyzacji przeprowadzono w elektrolicie zawierającym jony fluorkowe, glikol etylenowy, kwasu ortofosforowego oraz różną ilość wody (5, 15, 30, 60% objętościowych) przez 2 h. Próbki oznakowano zgodnie z zawartością wody jako: $\text{TiO}_2_{5\%}$, $\text{TiO}_2_{15\%}$, $\text{TiO}_2_{30\%}$, $\text{TiO}_2_{60\%}$.

W następnym podejściu, drugi etap anodyzacji wykonano w elektrolicie z 15% zawartością wody, a proces elektrochemicznego utlenienia przeprowadzono przy różnych czasach: 2, 4, 6 i 8 h. Zgodnie z czasem trwania procesu wytworzone próbki oznaczono jako: TiO_2_{2h} , TiO_2_{4h} , TiO_2_{6h} , TiO_2_{8h} . We wszystkich przypadkach napięcie elektrolizera wynosiło 40 V. Ostatnim etapem wytwarzania warstw nanorurek była kalcynacja otrzymanych materiałów w piecu rurowym w temperaturze 450°C (szybkość $2^\circ\text{C}/\text{min.}$) przez 2 h. Kalcynację przeprowadza się w celu transformacji fazy amorficznej nanorurek ditlenku tytanu do fazy krystalicznej.



Rysunek 20. Nanostruktura Ti otrzymana po wytrawianiu nanorurek ditlenku tytanu w kwasie szczawiowym.

4.2.2. Charakterystyka otrzymanych nanorurek ditlenku tytanu

Charakterystyka morfologii

Zdjęcia SEM powierzchni oraz przekrojowe przedstawiono na Rysunku 21 i 22. Większość otrzymanych materiałów ditlenku tytanu składa się z regularnych nanorurek o średnicy zewnętrznej 90-220 nm, grubości ścianki 20-40 nm i długości 1,4-2,8 μm. Zgodnie z modelem geometrycznym [219], który uwzględnia regularną sieć identycznych i równomiernie rozmieszczonych nanorurek, rzeczywistą powierzchnię warstwy złożonej z nanorurek tytanowych oszacowano za pomocą następującego wzoru:

$$S_t = \frac{8\pi h R_2}{\sqrt{3}(4R_2 - 2R_1 + y)^2} \cdot S_{geo} \quad (27)$$

gdzie: R_1 – promień wewnętrzny nanorurki, R_2 – to suma R_1 i grubości ścianki nanorurki, y – odległość między nanorurkami, h – długość nanorurki, S_{geo} – powierzchnia geometryczna blaszki na której znajdują się nanorurki. Ponieważ nanorurki stykają się ze sobą ścianami zewnętrznymi, to dla uproszczenia wymiar y został zaniedbany. Do obliczeń, jako wartość geometryczną powierzchni przyjęto 1 cm^2 .

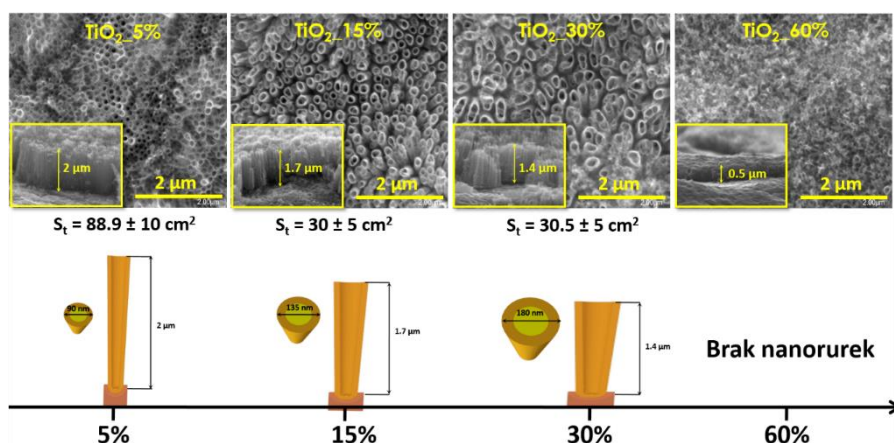
Parametry geometryczne powstających tlenków, takie jak średnica zewnętrzna (D), długość nanorurek (H), grubość ścianki nanorurek (F) i rzeczywista powierzchnia (S_t), a także parametry anodyzacji danej procedury (zawartość wody i czas trwania procesu) zebrano w Tabeli 4.

Tabela 4. Wpływ parametrów anodyzacji na geometrie powstających materiałów.

	Zawartość wody [%]	Czas anodyzacji [h]	D [nm]	H [μm]	F [nm]	S_t [cm^2]
1	5	2	90	2,0	20	88,9
2	15	2	135	1,7	25	30,0
3	30	2	180	1,4	30	30,5
4	60	2	-	0,5	-	-
5	15	4	175	2,3	30	51,6
6	15	6	205	2,5	35	47,9
7	15	8	220	2,8	40	50,2

Wpływ stężenia wody

Wpływ zawartości wody zbadano przeprowadzając procesy anodyzacji przy 40 V przez 2 h w elektrolicie zawierającym 0,27 M NH_4F jako źródło F^- . Obrazy SEM są przedstawione na Rysunku 21. Wraz ze zwiększeniem ilości wody do 30% obj. następuje skrócenie długości nanorurek (do 1,4 μm), podczas gdy dalszy wzrost stosunku woda/glikol etylenowy powoduje utratę uporządkowanej architektury nanorurkowej. Prawdopodobnie jest to związane z zaburzeniem równowagi pomiędzy roztwarzaniem warstwy tlenkowej a wzrostem warstwy tlenkowej. Badanie SEM wykazały również wzrost wewnętrznej średnicy rurki wraz ze wzrostem stosunku ilości wody [220–222].

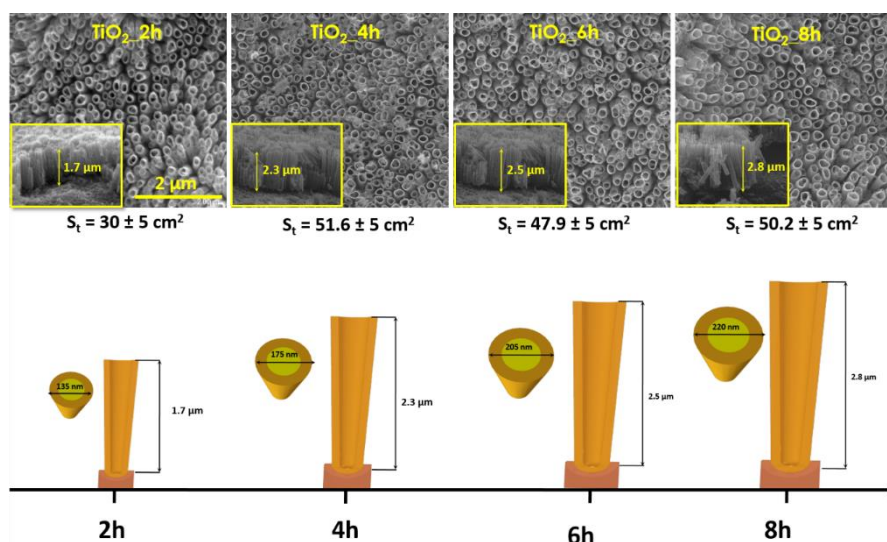


Rysunek 21. Zdjęcia SEM przedstawiające wpływ stężenia wody na morfologię otrzymanej warstwy ditlenku tytanu.

Wpływ czasu anodyzacji

W celu zbadania wpływu czasu elektrochemicznego utleniania na morfologię TNTs, wykonano serię próbek w różnych zakresach czasowych od 2 do 8 h (Rysunek 22). Stężenie

NH_4F i ilość wody były stałe i wynosiły odpowiednio 0,27 M i 15% obj.. Stwierdzono, że zewnętrzna średnica, grubość ścianki i długość NTs są uwarunkowane długością trwania procesu anodyzacji, o czym również informowali inni autorzy [223]. Długość TNTs po 2 h wynosi 1,7 μm i rośnie do 2,8 μm po 8 godzinach. Wraz z czasem utleniania zmienia się również średnica nanorurek z 135 do 220 nm.

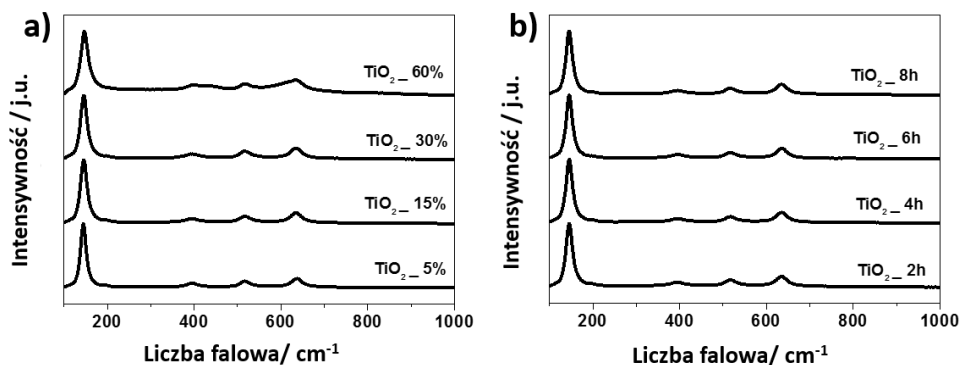


Rysunek 22. Zdjęcia SEM przedstawiające wpływ stężenia wody na morfologię otrzymanej warstwy ditlenku tytanu.

Analiza strukturalna

Widma Ramana materiałów otrzymanych w wyniku anodyzacji prowadzonej w różnych warunkach a następnie poddanych kalcynacji przedstawiono na Rysunku 23. Jak pokazano poniżej, widma nie różnią się od siebie, tak więc zmiany w morfologii warstwy nanorurek nie prowadzą do zmian w kształcie widm ramanowskich. Materiały posiadały wiele pasm charakterystycznych dla krystalicznej fazy anatazu [73,74]. Widmo ramanowskie TiO_2NTs charakteryzuje się sygnałem, o najwyższej intensywności, przy około 143 cm^{-1} ($E_{g(1)}$), który odpowiada drganiom rozciągającym O-Ti-O oraz można zaobserwować inne pasma o mniejszej intensywności przy 196 ($E_{g(2)}$), 400 (B_{1g}), 516 (A_{1g}), 637 cm^{-1} ($E_{g(2)}$), które można przypisać symetrycznym drganiom rozciągającym pomiędzy Ti-O [224].

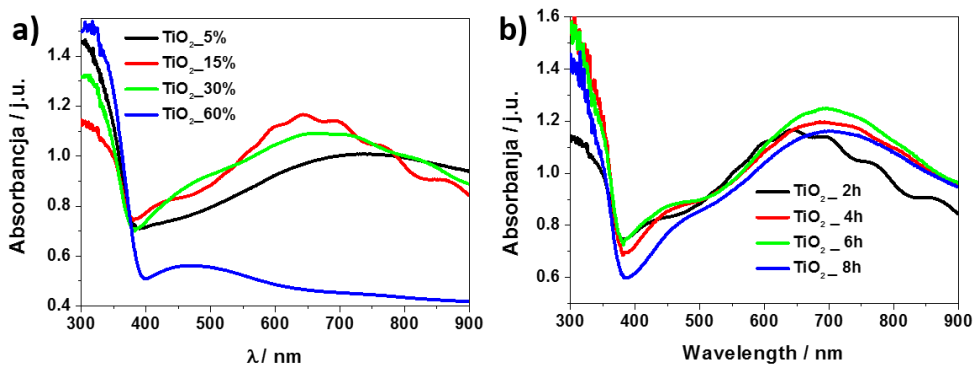
Ze względu na fakt, że nie zaobserwowano żadnych znaczących różnic w widmach między różnymi próbkami TiO_2 , dlatego dalsze omówienie właściwości ditlenku tytanu nie będzie związane z budową krystaliczną, ale z obserwowanymi zmianami właściwości optycznych i fotoelektrochemicznych, na które mają wpływ parametry anodyzacji.



Rysunek 23. Widma Ramana ditlenku tytanu zarejestrowane w różnych warunkach prowadzenia anodyzacji: a) w elektrolicie o różnej zawartość wody oraz b) w różnym czasie trwania procesu anodyzacji.

Właściwości optyczne

W celu scharakteryzowania właściwości optycznych otrzymanych struktur ditlenku tytanu, zarejestrowano widma absorbancji w zakresie UV-Vis (Rysunek 24). Wszystkie próbki charakteryzowały się wysokim stopniem absorpcji promieniowania w zakresie UV, którego energia przewyższała energię pasma wzbronionego TiO₂, powodując wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego (O2p) do pasma przewodnictwa (Ti3d) [225]. Co więcej, poza typową absorpcją w obszarze promieniowania UV, można zauważyć szerokie pasmo w zakresie 400-650 nm. Absorpcja w tym zakresie jest prawdopodobnie spowodowana unikalną strukturą nanorurki, która może pułapkować światło poprzez wykorzystanie stanów powierzchniowych nanostruktur TiO₂ [226]. Dlatego w przypadku materiału TiO₂_60% nie obserwujemy tego zjawiska (brak struktury rurkowej).



Rysunek 24. Widma absorbancji ditlenku tytanu w zależności: a) od ilości wody w elektrolicie oraz b) czasu anodyzacji.

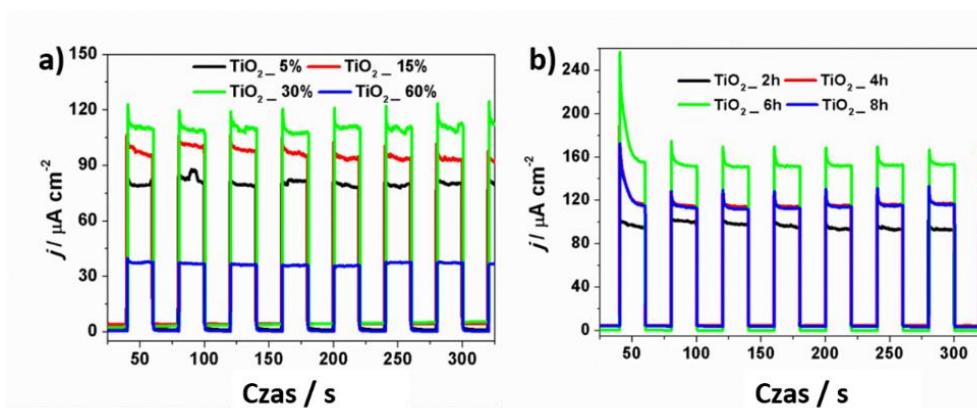
Właściwości fotoelektrochemiczne

Na Rysunku 25a i b przedstawiono fotoprądy generowane podczas oświetlania materiałów symulatorem słonecznym. Potencjał elektrody był stały i wynosił 0,8 V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl. Wartości gęstości fotoprądów dla każdej próbki wytworzonej w różnych warunkach elektrochemicznego utleniania (zarejestrowane po 2 minutach pomiaru) przedstawiono w Tabeli 5.

Spośród wszystkich badanych materiałów, próbka oznaczona jako TiO₂_60% wykazuje najniższy fotoprąd. Tak słaba fotoaktywność ditlenku tytanu, wytwarzanego w elektrolicie o najwyższej zawartości wody, jest spowodowana tym, że materiał ten nie posiada uporządkowanej morfologii nanorurek, która charakteryzuje się:

- i) bardziej efektywnym przemieszczaniem wygenerowanego ładunku elektrycznego w porównaniu do zwartej warstwy tlenkowej oraz
- ii) wykorzystuje tzw. efekt odbiciowy w nanorurce, dzięki któremu absorpcja promieniowania w zakresie światła widzialnego jest większa [227].

Największy fotoprąd (około 152 $\mu\text{A cm}^{-2}$) zaobserwowano dla materiału oznaczonego jako TiO₂_6h. Prawdopodobnie jest to spowodowane tym, że w takich warunkach otrzymana geometria 1D umożliwia najlepszy transport nośników ładunków, a tym samym wpływa na zmniejszenie niepożądanych strat w procesie rekombinacji [40].

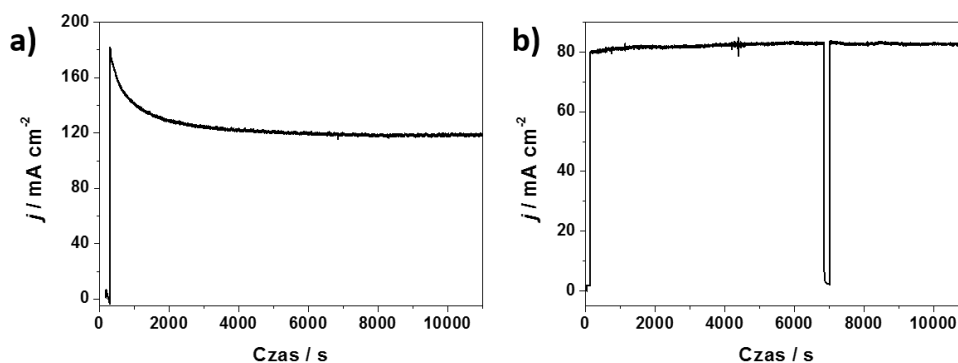


Rysunek 25. Zmiany gęstości generowanego fotoprądu podczas oświetlania fotoanod otrzymanych w różnych warunkach procesu anodyzacji: a) w zależności od ilości wody w elektrolicie oraz b) w zależności od czasu anodyzacji.

Tabela 5. Zestawienie fotoprądów generowanych przez otrzymane fotoanod w różnych warunkach prowadzenia procesu anodyzacji.

Próbka	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$
TiO ₂ _5%	82
TiO ₂ _15%	98
TiO ₂ _30%	108
TiO ₂ _60%	36
TiO ₂ _2h	98
TiO ₂ _4h	115
TiO₂_6h	152
TiO ₂ _8h	113

Dla najbardziej fotoaktywnego materiału TiO₂_6h przeprowadzono również pomiary fotostabilności przy długotrwałym oświetleniu (Rysunek 26a). Jak można zaobserwować, zaraz po rozpoczęciu oświetlania elektrody, generowany fotoprąd najpierw gwałtownie wzrósł a potem jego wartość zaczęła spadać. Przykładowo, po 500 s wynosi 154 $\mu\text{A cm}^{-2}$, a po 11000 s jedynie 118 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Materiał ten nie generuje stabilnego fotoprądu, tak więc nie można go uznać za odpornego na fotokorozję. Z tego powodu do dalszych pomiarów wykorzystano fotoanodę (TiO₂_5%) charakteryzującą się, może nie najwyższym fotoprądem, ale najbardziej stabilną odpowiedzią (Rysunek 26b) w porównaniu do pozostałych elektrod. Przeprowadzono również test pozwalający na ocenę przyczepności nanorurek do podłoża tytanowego poprzez zginanie i prostowanie blaszek Ti/TiO₂. Stwierdzono, że najlepszą stabilność mechaniczną wykazywał materiał TiO₂_5%.



Rysunek 26. Sprawdzanie fotostabilności elektrod a) TiO₂_6h i b) TiO₂_5%.

W tym rozdziale zostały przedstawione wyniki systematycznych badań wpływu zawartości wody w elektrolicie i czasu anodyzacji na morfologię i właściwości warstw ditlenku tytanu. Niemal wszystkie wytworzone próbki charakteryzują się uporządkowaną strukturą nanorurek

o średnicy od 90 do 220 nm i długości w zakresie 0,5-2,8 μm . Na widmach Ramana nie zaobserwowano wpływu parametrów elektrochemicznego utleniania na strukturę krystaliczną. Średnica i długość nanorurek, które można kontrolować za pomocą parametrów anodyzacji, mają wyraźny wpływ na właściwości fotoelektrochemiczne, zdefiniowane tutaj jako efektywność generacji fotoprądu czy jego stabilność. Pomimo że, najwyższą fotoaktywnością charakteryzowały się nanorurki ditlenku tytanu otrzymane w wyniku procesu anodyzacji w elektrolicie z 15% zawartością wody, przeprowadzonym w czasie 6 godzin, to do dalszych badań wykorzystano materiał TiO_2 _5%, ponieważ charakteryzował się najwyższą fotostabilnością spośród wszystkich badanych elektrod.

Na podstawie części wyników przedstawionych w tym rozdziale przygotowana została publikacja [228].

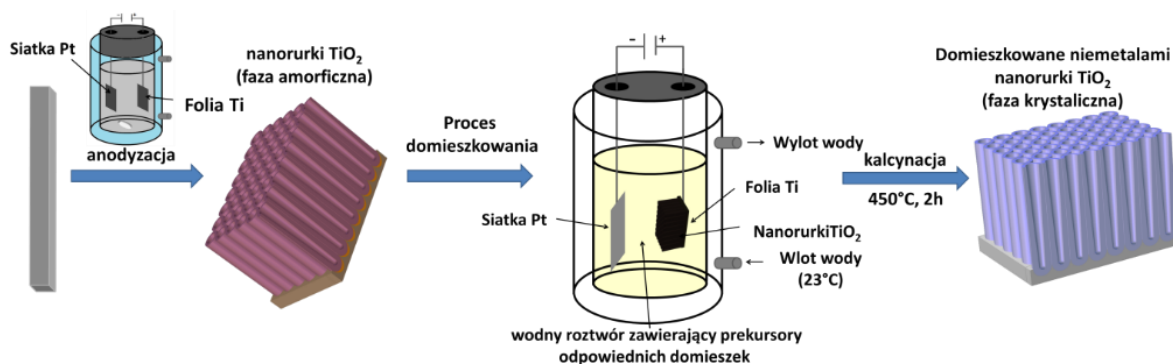
4.3. Otrzymanie i charakterystyka modyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu

4.3.1. Nanorurki ditlenku tytanu modyfikowane niemetalami

4.3.1.1. Synteza domieszkowanych niemetalami nanorurek ditlenku tytanu

Podłoże do dalszych modyfikacji, tj. nanorurki TiO_2 otrzymano w wyniku dwuetapowej anodyzacji blaszki tytanowej opisanej w rozdziale 4.2.1, która prowadziła do uzyskania $\text{TiO}_2_{5\%}$.

Domieszkowanie wybranymi atomami niemetalu [229]: azotem [230], jodem [231,232] oraz borem [233,234] przeprowadzono podczas kolejnego procesu elektrochemicznego, w którym uprzednio wytworzone warstwy uporządkowanych nanorurek TiO_2 na folii Ti razem z siatką platynową zanurzano w roztworze będącym prekursorem domieszki, a następnie poddano procesowi polaryzacji. TNTs pełniły funkcję anody, a siatka platynowa katody. Odległość między elektrodami wynosiła 2 cm, a objętość elektrolitów 50 cm^3 . Źródłem atomów domieszki były wodne roztwory amin dla domieszkowania azotem (N- TiO_2), jodku potasu dla domieszkowania jodem (I- TiO_2) oraz kwasu borowego dla domieszkowania borem (B- TiO_2). Elektrochemiczne domieszkowanie przeprowadzono przy niewielkim napięciu między elektrodami (1,5 – 3V), przez określony czas (15- 30 min.). Ostatnim etapem była kalcynacja otrzymanych materiałów w piecu rurowym w temperaturze 450°C przez 2 h. Obróbka termiczna materiału w piecu została przeprowadzona w celu transformacji fazy amorficznej nanorurek ditlenku tytanu do fazy krystalicznej i proces ten umożliwia wbudowanie niemetalu w strukturę krystaliczną anatazu. Schematycznie proces wytwarzania domieszkowanych niemetalami struktur TiO_2 przedstawiono na Rysunku 27.

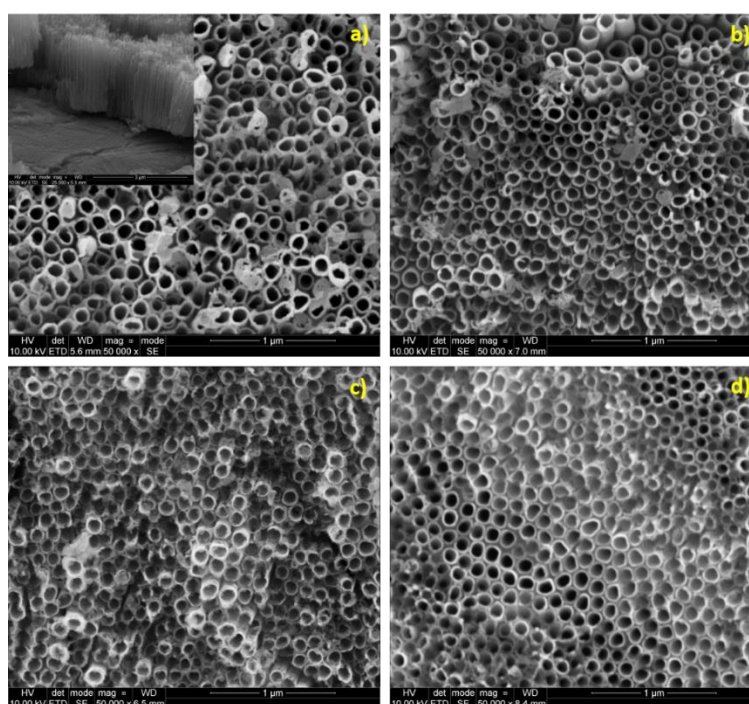


Rysunek 27. Schemat obrazujący metodę elektrochemicznego domieszkowania nanorurek TiO_2 wybranymi niemetalami (N, B, I).

4.3.1.2. Charakterystyka materiału domieszkowanego niemetalami

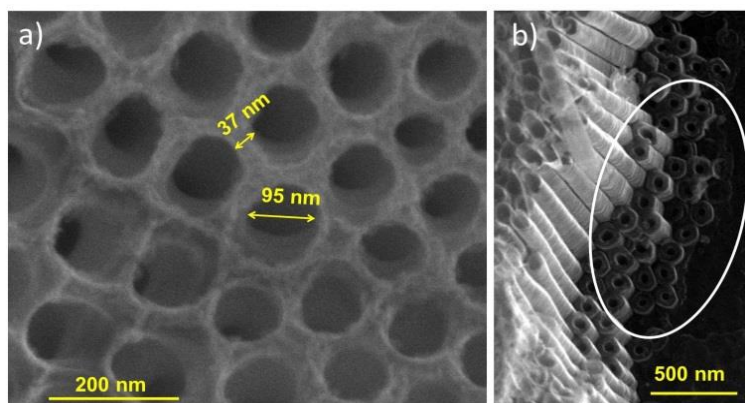
Charakterystyka morfologii

Na Rysunku 28 zostały przedstawione zdjęcia powierzchni modyfikowanych oraz czystych nanorurek TiO_2 . Otrzymane materiały charakteryzują się uporządkowaną strukturą nanorurkową. Długość nanorurek określono na podstawie obrazu uzyskanego na przekroju skośnym próbki. Czyste i domieszkowe NTs charakteryzowały się wysokością około 2,5 μm , średnicą wewnętrzną 90 nm oraz grubością ścianki 35 nm. Na podstawie analizy zdjęć SEM Dzięki analizie zdjęć SEM można wywnioskować, że w wyniku procesu domieszkowania morfologia warstwy nanorurek nie uległa zmianie.



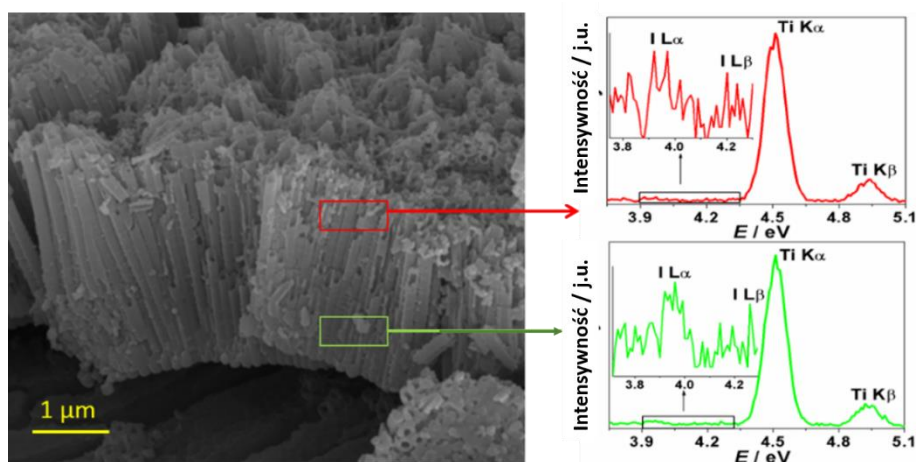
Rysunek 28. Zdjęcia SEM nanorurek domieszkowanych a) azotem (wraz ze zdjęciem przekrojowym), b) jodem, c) borem oraz d) czystych nanorurek TiO_2 .

Obrazy wykonane z większym powiększeniem (Rysunek 29a) pozwalają na dokładne określenie wymiarów nanorurek: 95 nm dla średnicy oraz 37 nm w przypadku grubości ścianki, która maleje w kierunku podłoża. Jak pokazano na Rysunku 29b, kształt wnętrza nanorurek zmienia się wraz z odległością od podłoża tytanowego. W górnych partiach rurek, średnica jest większa niż przy samym podłożu Ti [7]. Jest to spowodowane tym, że górne warstwy bardziej są narażone na działanie jonów fluorkowych obecnych w elektrolicie używanym do prowadzenia procesu anodyzacji.



Rysunek 29. a) Zdjęcie SEM niedomieszkowanych nanorurek ditlenku tytanu w większym powiększeniu wraz z wyznaczeniem średnicy oraz grubości ścianek. b) zdjęcie przedstawiające zmianę średnicy nanorurek wraz z odległością od podłoża Ti.

W przypadku materiału domieszkowanego jodem zarejestrowano obrazy przekrojowe wraz z analizą EDX na górnym i na dolnym poziomie warstwy TiO_2 (Rysunek 30). Poza tytanem i tlenem stwierdzono obecność jodu, na podobnym poziomie przy powierzchni jak i w głębi warstwy nanorurek. Pozwala to na sformułowanie wniosku, że elektrochemiczna metoda domieszkowania prowadzi do wprowadzenia atomów w całej długości warstwy. Stężenie atomowe jodu w I- TiO_2 wynosi średnio 0,31%. W przypadku pozostałych domieszek, sygnały dla N i B nakładały się z sygnałami pochodzącymi od TiO_2 .



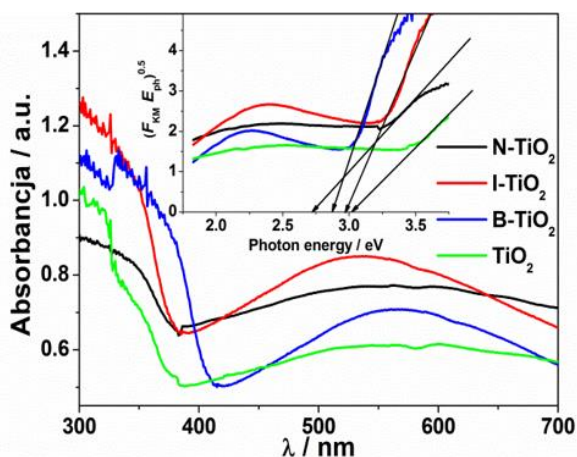
Rysunek 30. Zdjęcie przekroju warstwy I- TiO_2 wraz z analizą EDX.

Właściwości optyczne

Krzywa absorpcji i przebieg transformacji funkcji Kubelki-Munka zostały przedstawione na Rysunku 31. Poza typową absorpcją w obszarze promieniowania UV, można zauważyć, zarówno dla czystych jak i domieszkowanych nanorurek, szerokie pasmo w zakresie 400-650 nm. Zjawisko to obserwuje się ze względu na obecność międzypasmowych stanów pasma

wzbronionego wynikających z nietypowej morfologii nanorurki ditlenku tytanu [11]. Jak widać na rysunku, materiały modyfikowane charakteryzują się większą absorpcją w zakresie światła widzialnego.

Na wykresie przedstawiającym zależność transformacji funkcji Kubelki-Munka, tj. $F(R)^{0.5}E_{ph}^{0.5}$ od energii promieniowania wzbudzającego (wykres wewnętrzny na Rysunku 31) obserwuje się przesunięcie krawędzi absorpcji dla domieszkowanych materiałów w odniesieniu do czystego TiO_2 . Dla czystych nanorurek ditlenku tytanu przerwa energetyczna wynosi około 3,05 eV, a dla domieszkowanych nanorurek ma ona wartość: 2.73 eV (N- TiO_2), 2.97 eV (I- TiO_2) i 2.87 eV (B- TiO_2). Dla wszystkich próbek poddanych procesowi elektrochemicznego domieszkowania energia pasma wzbronionego jest mniejsza w porównaniu do czystego TiO_2 . Zgodnie z literaturą, niemetale stosowane jako domieszki ditlenku tytanu mogą być wprowadzane do sieci TiO_2 poprzez mieszanie orbitali p B, I, lub N z orbitalami $O2p$, co prowadzi do przesunięcia odpowiedzi optycznej w kierunku widzialnym. Wiadomo również, że atomy niemetali mogą tworzyć stabilne wakancje tlenowe na powierzchni tlenku tytanu, co może również prowadzić do wzrostu fotoaktywności w świetle widzialnym [235,236]. Podsumowując, przedstawione wyniki wskazują, że domieszkowane niemetalami nanorurki powinny być bardziej fotoaktywne w świetle słonecznym w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 .



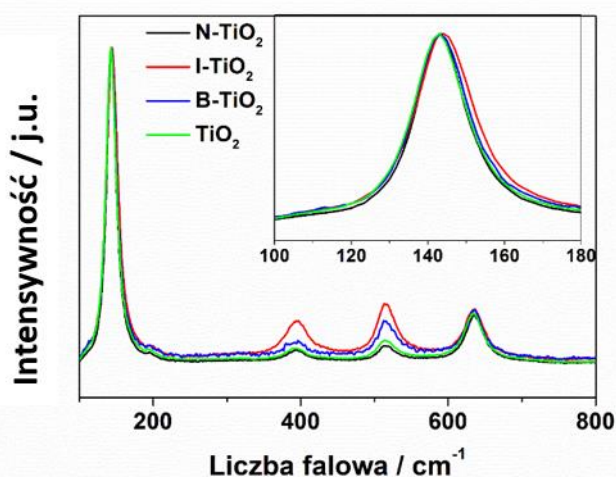
Rysunek 31. Widma absorpcji oraz funkcja Kubelki-Munka czystych i domieszkowanych niemetalami nanorurek ditlenku tytanu.

Analiza strukturalna

Na Rysunku 32 przedstawiono widma Ramana czystych oraz modyfikowanych niemetalami TNTs. Otrzymane widma posiadają pięć pasm aktywnych zlokalizowanych przy 143, 196, 391, 514 i 634 cm^{-1} , które są charakterystyczne dla struktury krystalicznej anatazu.



Widma Ramana rejestrowane dla czystych i domieszkowanych nanorurek są niemal identyczne, co wskazuje, że materiał nie został zmieniony strukturalnie w wyniku elektrochemicznej modyfikacji. Jednak należy zauważyć, że piki (oprócz głównego przy 143 cm^{-1}) uległy nieznacznemu przesunięciu. Wartość tych pików przypisane są drganiom rozciągającym pomiędzy tlenem a tytanem (Ti-O) w cząsteczce ditlenku tytanu [224]. Według Choudhury [237], w wyniku wprowadzenia atomów domieszki następuje rozdzielanie wiązania Ti-O (powstają wakancje tlenowe), co skutkuje przesunięciem tych pasm.



Rysunek 32. Widma Ramana czystego TiO_2 oraz domieszkowanych nanorurek ditlenku tytanu.

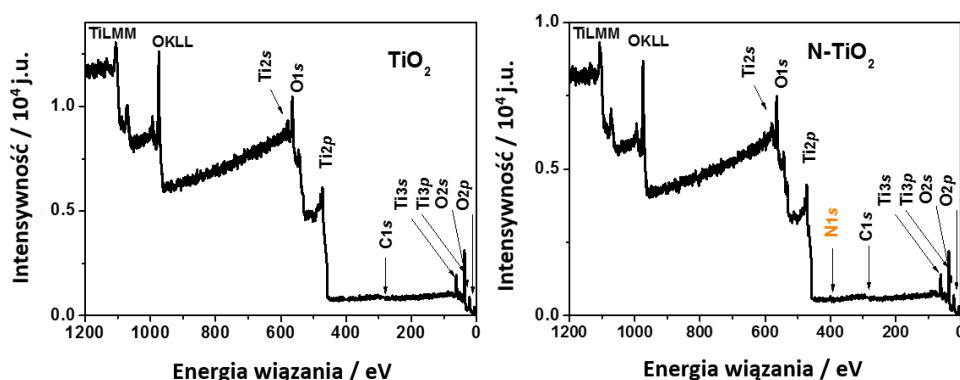
Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X

Obecność niemetali oraz skład chemiczny otrzymanych nanorurek badano stosując metodę XPS. Dokładny opis zarejestrowanych widm XPS wykonano dla nanorurek ditlenku tytanu modyfikowanych azotem, a dla pozostałych dwóch materiałów przedstawiono region charakterystyczny dla tych domieszek. Na Rysunku 33 przedstawiono widma XPS dla całego zakresu czystych oraz domieszkowanych azotem nanorurek TiO_2 . W przypadku obu materiałów zaobserwowano sygnały typowe dla Ti, O, C. Dla czystego ditlenku tytanu, piki charakterystyczne dla tytanu znajdowały się przy $458,7\text{ eV}$ (orbital $\text{Ti}2p_{3/2}$) oraz $464,4\text{ eV}$ (orbital $\text{Ti}2p_{1/2}$), natomiast w przypadku domieszkowanych nanorurek ditlenku tytanu, piki były nieco przesunięte: $458,5\text{ eV}$ oraz $464,3\text{ eV}$. Wynik ten sugeruje, że nastąpiła modyfikacja sieci krystalograficznej TiO_2 w wyniku wprowadzenia atomów domieszki. Nawiązując do analizy Glasera [238] oraz Nambu [239], można podsumować, że w wyniku wprowadzenia domieszki azotu powstaje wiązanie Ti-N w sieci, co prowadzi do przesunięcia energii wiązania tytanu do niższych wartości. Obecność tlenu jest opisywana przez orbital $\text{O}1s$, dla którego zarejestrowane widmo zostało rozłożone na dwa maksima widoczne przy $E_w = 529,8\text{ eV}$ oraz

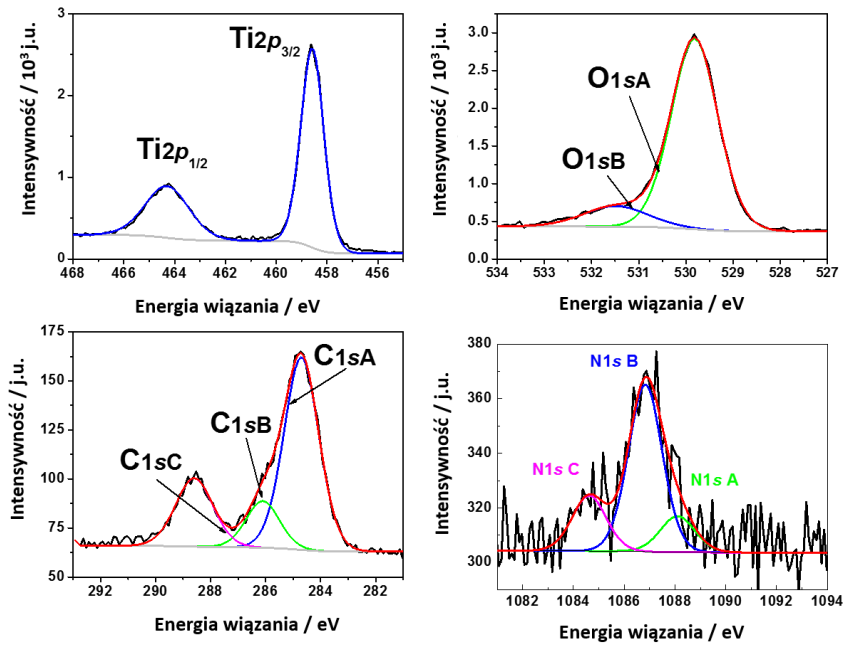
$E_w = 531,50$ eV. Pierwsze maksimum odpowiada tlenowi połączonemu z tytanem Ti-O (530 eV) [240], a drugie przypisuje się tlenowi w układzie Ti-O-N (531,40 eV) [241].

Obecny jest również węgiel C1s, dla którego widmo składa się z trzech pasm: 284,7 eV, 286,1 eV oraz 288,6 eV. Pierwsze można zinterpretować jako węgiel związany z atomem węgla C-C [242]. Singlet przy 286,1 eV jest przypisany obecności wiązania C-O [243], a ostatnie maksimum znajdujące się przy 288,6 eV wskazuje na obecność węgla w postaci wiązania O-Ti-C [244]. Zanieczyszczenia węglem są typowe dla nanorurek TiO_2 , które zostały utworzone w elektrolitach zawierających rozpuszczalniki organiczne, na przykład glikol etylenowy [245]. Widmo XPS dla obszaru N1s można podzielić na trzy singlety, co sugeruje o istnieniu trzech różnych wiązań z tym pierwiastkiem. Pierwszy sygnał znajdujący się około 398 eV można przypisać wiązaniu N-O [246]. Drugi pik przy około 400 eV jest zdefiniowany jako atom azotu pochodzący ze związków zaabsorbowanych molekularnie na powierzchni modyfikowanego materiału [247]. Natomiast trzeci sygnał pochodzi prawdopodobnie od wiązania N-N bądź od N-H [248].

Widma wraz z dopasowaniem, charakterystyczne dla rejonu Ti, O, C oraz N w przypadku materiału domieszkowanego azotem przedstawiono na Rysunku 34.



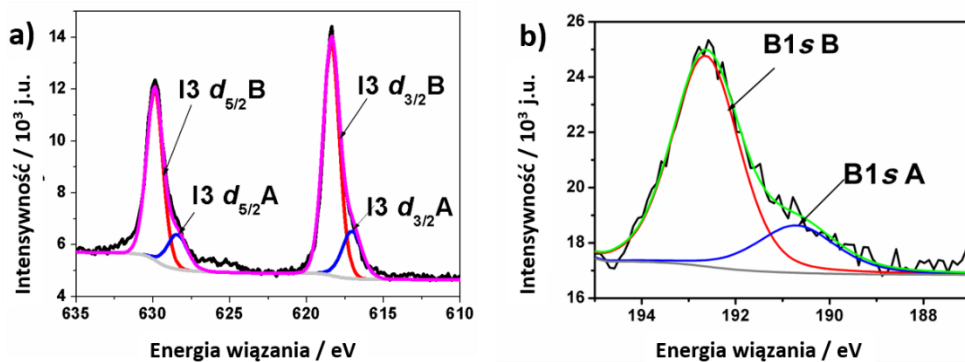
Rysunek 33. Widmo XPS w całym zakresie energii dla TiO_2 oraz N-TiO_2 .



Rysunek 34. Analiza widm XPS dla orbitali tytanu, tlenu, węgla oraz azotu.

Dla domieszkowanych jodem nanorurek TiO_2 widmo XPS obszaru $I3d$ dopasowano z wykorzystaniem dwóch dubletów położonymi przy około 618 and 630 eV. Piki przy około 618 eV są przypisane obecności I^{3-} oraz I^{5-} , a piki przy około 530 eV są charakterystyczne dla wiązania I-O-Ti [249].

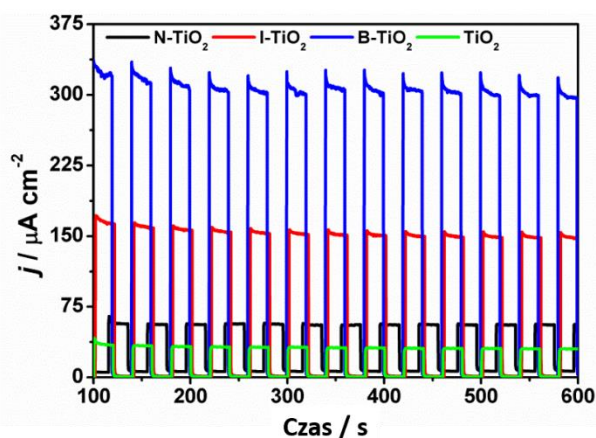
W przypadku B- TiO_2 , widmo $B1s$ jest asymetryczne i składa się z dwóch singletów, o mniejszej intensywności $B1sA$ z maksimum przy 190,71 eV, który jest charakterystyczny dla wiązania B-Ti [250] oraz o większej intensywności $B1sB$ z maksimum przy 192,64 eV, który jest odpowiedzialny za występowanie wiązania Ti-O-B, lub B-O-B [251]. Widma XPS dla obszaru energii wiązania charakterystycznej dla jodu i boru przedstawiono odpowiednio na Rysunku 35a i 35b.



Rysunek 35. Widma XPS charakterystyczne dla orbitali a) $I3d_{5/2}$, $I3d_{3/2}$ i b) $B1s$.

Właściwości fotoelektrochemiczne

Testy fotoaktywności N-TiO₂, I-TiO₂ i B-TiO₂ zostały przeprowadzone w celu wytypowania najbardziej aktywnego materiału w porównaniu z czystymi TNTs. Pomiarы chronoamperometryczne wykonane w wodnym elektrolicie 0,5 M K₂SO₄ przy potencjale elektrody pracującej $E = +0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/0,1M KCl}$ umożliwiły weryfikację wpływu domieszkowania na fotoaktywność i fotostabilność nanorurek TiO₂. Wartości generowanych fotoprądów po 500 s oraz stosunek fotoprądów materiałów domieszkowanych do czystych nanorurek przedstawiono w Tabeli 6. Jak widać na Rysunku 36 wszystkie materiały domieszkowane charakteryzowały się wyższą wartością generowanych fotoprądów w porównaniu do niedomieszkowanej próbki. Stabilność rejestrowanych prądów w czasie wskazuje, że otrzymane materiały charakteryzują się odpornością na fotokorozję. Najwyższy fotoprąd został zarejestrowany dla B-TiO₂ i wynosił około $310 \mu\text{A cm}^{-2}$. Zatem, był on 9,6 razy wyższy w porównaniu z prądem zarejestrowanym dla niedomieszkowanego TiO₂. Wpływ domieszki na wzrost generowanego fotoprądu jest najprawdopodobniej spowodowany spowolnieniem procesów rekombinacji, zmniejszeniem oporu przenoszenia generowanego ładunku w materiale, a także poprawą absorpcji światła w zakresie widzialnym [7] w porównaniu do materiału niepoddanego procesowi modyfikacji.



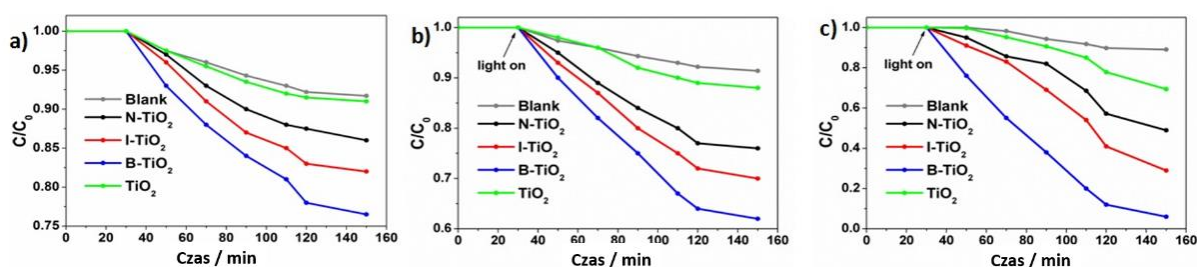
Rysunek 36. Krzywe chronoamperometryczne uzyskane w warunkach naświetlenia i w ciemności czystych i domieszkowanych nanorurek ditlenku tytanu (0,5 M K₂SO₄, $E = +0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$).

Tabela 6. Zestawienie wyników generowanych fotoprądów.

Próbka	$j / 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$	Współczynnik wzmocnienia
N-TiO ₂	58,7	1,8
I-TiO ₂	153,4	4,7
B-TiO ₂	310,6	9,6
TiO ₂	32,2	

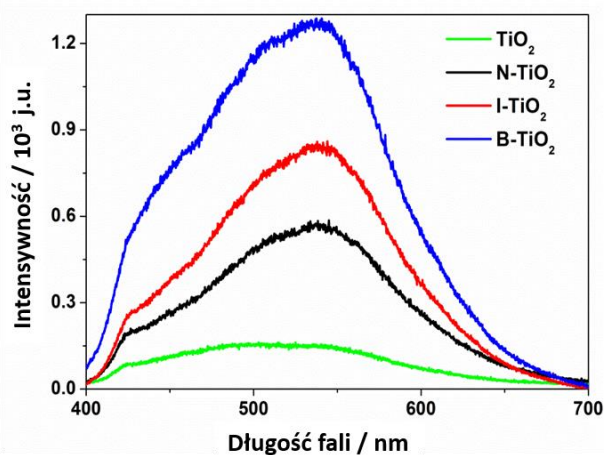
Właściwości fotokatalityczne

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów badano na podstawie postępu degradacji błękitu metylenowego (MB). Otrzymane fotoanody o różnej powierzchni geometrycznej (0,5, 1, 2,5 cm²) zanurzono w roztworze o stężeniu $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ MB i oświetlano lampą ksenonową wyposażoną w filtr AM1.5. Roztwór mieszano za pomocą pęcherzyków tlenu. Jak przedstawiono na Rysunku 37, najniższa efektywność degradacji błękitu metylenowego miała miejsce, gdy nie dodano katalizatora (tzw. ślepa próba - blank). Wydajność rozkładu MB znacząco poprawiła się po zastosowaniu fotokatalizatora, czyli blaszki tytanowej pokrytej nanorurkami TiO₂. Po 2 godzinach oświetlania czystych nanorurek ditlenku tytanu degradacja MB osiągnęła 12% (dla powierzchni geometrycznej 1 cm²). Spośród wszystkich badanych materiałów najwyższą efektywnością rozkładu charakteryzowała się próbka B-TiO₂ niezależnie od wymiarów geometrycznych podłoża. Degradacja błękitu metylenowego jest znacznie wyższa dla materiałów domieszkowanych ze względu na lepszą absorpcję promieniowania, zahamowanie procesów rekombinacji jak również bardziej efektywną separację elektronów i dziur.



Rysunek 37. Wydajność fotokatalityczna rozkładu MB w obecności niemodyfikowanych i domieszkowanych nanorurek ditlenku tytanu o powierzchni geometrycznej: a) 0,5 cm², b) 1 cm² i c) 2,5 cm².

Fotoaktywność domieszkowanych materiałów zbadano także przeprowadzając pomiar efektywnej produkcji wolnych rodników hydroksylowych (OH^\bullet) w roztworze kwasu tereftalowego (TA), który reagując z OH^\bullet daje silnie fluorescencyjny produkt: kwas 2-hydroksytereftalowy. Na Rysunku 38 porównano widma fotoluminescencji roztworów TA otrzymane po godzinie ich naświetlania w obecności czystych oraz domieszkowanych nanorurek TiO_2 . Jak można zauważyć, intensywność fluorescencji roztworów po fotokatalizie w obecności nanorurek z domieszką jest znacznie wyższa, niż w przypadku niemodyfikowanych nanorurek. Oznacza to, że znacznie więcej rodników hydroksylowych wygenerowało się podczas oświetlania modyfikowanych materiałów, co ma bezpośredni wpływ na wydajność rozkładu MB.



Rysunek 38. Intensywność fluorescencji po oświetlaniu symulatorem słonecznym przez 1 h w obecności fotokatalizatorów o powierzchni geometrycznej 1 cm^2 w roztworze kwasu tereftalowego.

Podsumowując, domieszkowanie niemetalami podczas dodatkowego procesu elektrochemicznego pozwala na efektywne wprowadzenie atomów domieszki do warstw ditlenku tytanu, co potwierdzono metodami badawczymi EDX oraz XPS, przy jednoczesnym zachowaniu ich morfologii. Wszystkie domieszkowane warstwy nanorurek charakteryzują się lepszymi właściwościami fotokatalitycznymi w porównaniu do niemodyfikowanego materiału, co można było zaobserwować jako wzrost generowanego fotoprądu, jak również wyższą wydajnością degradacji błękitu metylenowego. Wzrosy aktywności prawdopodobnie wynika z:

- i)* węższej szerokości przerwy energetycznej materiałów domieszkowanych, co wiąże się z lepszą absorpcją światła widzialnego oraz
- ii)* zahamowania procesu rekombinacji elektron-dziura.

Dzięki temu, domieszkowane materiały mogą być, w przyszłości, z powodzeniem stosowane w ogniwach fotoelektrochemicznych oraz procesach fotokatalitycznych do usuwania zanieczyszczeń organicznych. Krótki czas trwania procesu domieszkowania, a także niewielkie wymagania sprzętowe umożliwiają przeniesienie zaproponowanej metody do skali technicznej.

Na podstawie części wyników przedstawionych w tym rozdziale przygotowano zostały publikacje [229,230,232–234,252].

4.3.2. Nanorurki ditlenku tytanu modyfikowane polimerem przewodzącym

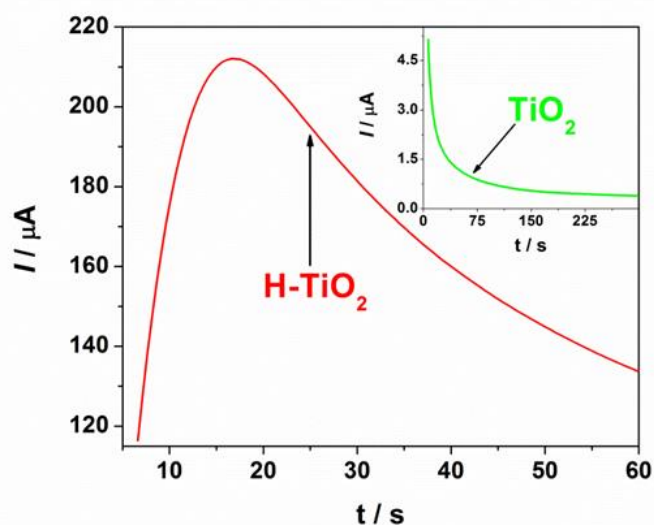
4.3.2.1. Synteza H-TiO₂/pEDOT:PSS

Kolejną zaproponowaną metodą modyfikacji warstw nanorurek TiO₂ było osadzenie na ich powierzchni organicznego polimeru przewodzącego: poli(3,4-etylenodioksytiofenu) domieszkowanego poli(styrenosulfonianem) (pEDOT:PSS), co doprowadziło do powstania materiału kompozytowego nieorganiczno-organicznego.

Otrzymane nanorurki ditlenku tytanu (procedura otrzymywania została opisana w rozdziale 4.2.1.1) poddano procesowi wodorowania. Elektrochemiczne wodorownie przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym, w którym krystaliczne nanorurki służyły jako katoda, a siatka platynowa jako anoda [253]. Wodorownie wykonano w wodnym roztworze K₂SO₄ przy napięciu 3 V przez 60 s. Proces wodorowania uaktywnia powierzchnię nanorurek ditlenku tytanu, zmniejsza opór przeniesienia ładunku, co wiąże się bezpośrednio z niższą rezystancją, a tym samym ułatwia osadzanie polimeru na nanorurkach [124]. Otrzymany materiał oznaczono jako H-TiO₂.

Elektrochemiczną polimeryzację w trybie potencjostatycznym przeprowadzono w celu otrzymania kompozytu H-TiO₂NTs/pEDOT:PSS. Elektrochemiczne osadzanie wykonano w wodnym elektrolicie zawierającym 0.1 M NaPSS i 0.001 M EDOT przy potencjale +1,6 V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl. Ładunek zużyty podczas polimeryzacji wynosił 30 mC cm⁻².

Krzywe chronoamperometryczne podczas elektropolimeryzacji czystych i wodorowanych nanorurek przedstawiono na Rysunku 39. Jak można zauważyć, krzywe różnią się od siebie znacząco, zarówno pod względem kształtu jak i wartości gęstości prądowej. W przypadku uwodornionych nanorurek cały proces osadzania pEDOTu trwa jedynie 60 s, a warstwa polimeru osadza się jednolicie na całej powierzchni nanorurek, w przeciwieństwie do TNTs niepoddanych procesowi wodorowania. Zatem, proces wodorowania może aktywować powierzchnie ditlenku tytanu, ułatwiać adsorpcję monomeru, zmniejszać nadpotencjał utlenienia monomeru, a tym samym proces elektropolimeryzacja zachodzi wydajniej. Na tym etapie badań można stwierdzić, że wodorowanie wpływa na znaczny spadek impedancji, co zostanie opisane poniżej.

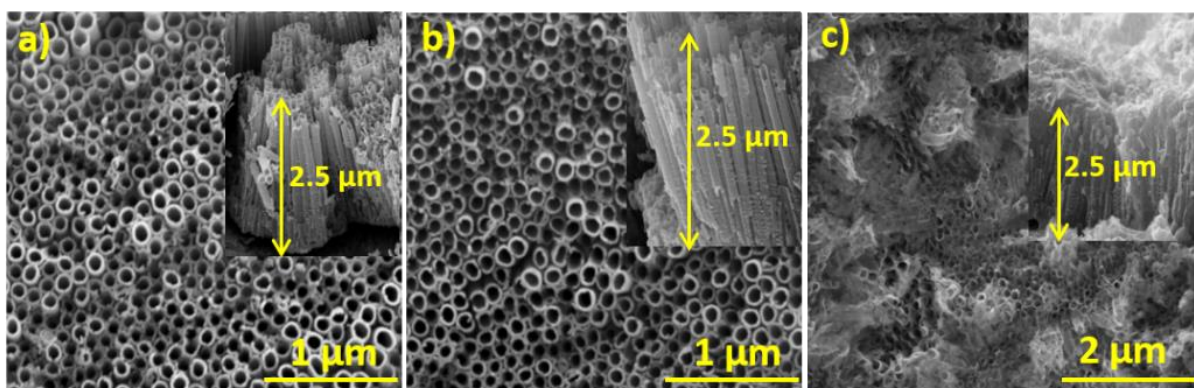


Rysunek 39. Krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane podczas osadzania polimeru na czystych oraz wodorowanych nanorurkach ditlenku tytanu.

4.3.2.2. Charakterystyka materiału

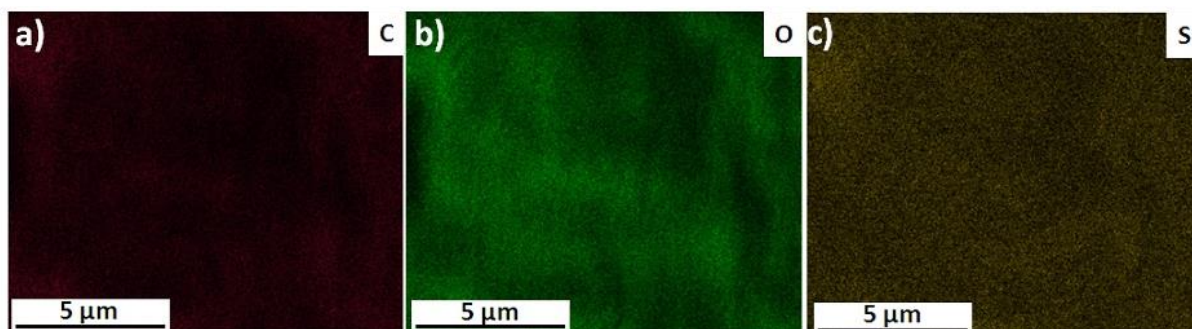
Charakterystyka morfologii

SEM zastosowano do porównania morfologii powierzchni czystego ditlenku tytanu, H-TiO₂ i kompozytu H-TiO₂/pEDOT:PSS. Rysunek 40a i b przedstawia zdjęcia SEM czystych i uwodornionych nanorurek ditlenku tytanu. Otrzymane materiały charakteryzują się uporządkowaną strukturą nanorurek. Długość nanorurek określono na podstawie obrazu z przekroju. Czyste i modyfikowane nanorurki charakteryzowały się długością 2,5 μm, średnicą wewnętrzną 70 nm oraz grubością ścianki ok. 30 nm. Dzięki analizie zdjęć SEM można wywnioskować, że proces wodorowania nie wpływa na morfologię i tylko zmiany w stanach chemicznych mogą mieć wpływ na właściwości elektrochemiczne TiO₂. Na Rysunku 40c można zauważyć, że błona polimeru wzrasta na powierzchni materiału w postaci wysp, które równomiernie pokrywają całą warstwę nanorurek. Jednakże, równomierność osadzenia materiału organicznego może być wiarygodnie zweryfikowana z wykorzystaniem innych technik, m.in. EDX, co przedstawiono w dalszej części pracy.

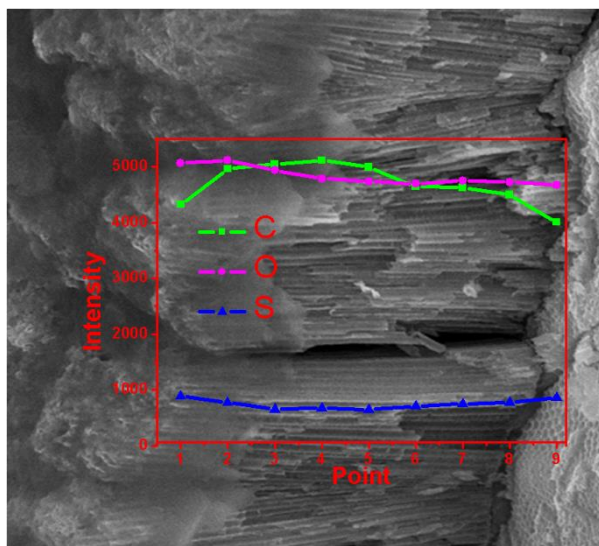


Rysunek 40. Zdjęcia SEM: a) czystych nanorurek TiO_2 , b) H-TiO_2 i c) $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:PSS}$.

Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii została wykorzystana do badania rozkładu polimeru na powierzchni ditlenku tytanu oraz wzdłuż nanorurek. Jak pokazano na Rysunku 41a-c, które obrazują mapy rozkładu węgla, tlenu i siarki, można zauważyć, że rozmieszczenie pierwiastków na powierzchni materiału (C, O, S) obecnych w pEDOT:PSS jest jednorodne i jednolite. Zawartość atomowa każdego pierwiastka obecnego w próbce jest następująca: Ti-33,04% at.; O-51,23% at., C-15,01% at., S-0,36% at.. Analiza EDX przeprowadzona w dziewięciu różnych punktach w głąb materiału kompozytowego (Rysunek 42) dowodzi infiltracji polimeru, aż do podnóża nanorurek. W związku z tym wykonane pomiary potwierdziły, że matryca pEDOT:PSS infiltruje całą warstwę TiO_2NTs i powstaje trójwymiarowy interfejs nieorganiczno-organiczny.



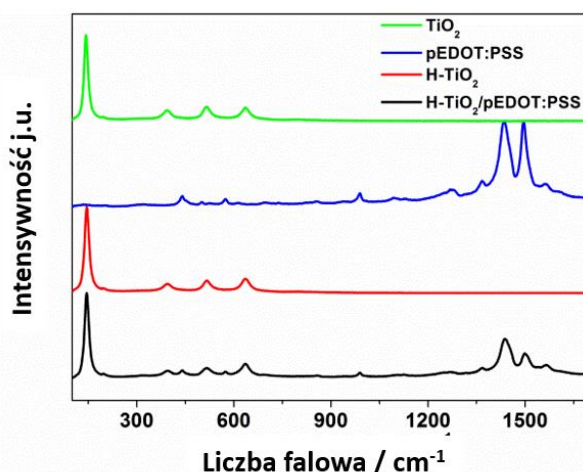
Rysunek 41. Mapowanie za pomocą metody EDX w celu określenia obecności na powierzchni kompozytu $\text{H-TiO}_2\text{NTs/pEDOT:PSS}$: a) węgla, b) tlenu i c) siarki.



Rysunek 42. Analiza EDX w celu określenia obecności węgla, tlenu i siarki wzdłuż nanorurek w kompozycie H-TiO₂/pEDOT:PSS.

Analiza strukturalna

Na Rysunku 43 przedstawiono widma Ramana czystych nanorurek, wodorowanych, polimeru osadzonego na metalicznym Ti oraz kompozytu. Otrzymane widma posiadają pięć pasm aktywnych zlokalizowanych na poziomie około 143, 196, 391, 514 i 634 cm⁻¹, które są charakterystyczne dla struktury krystalicznej anatazu [22–25]. Widma Ramana rejestrowane dla czystych i wodorowanych nanorurek są niemal identyczne, co wskazuje, że struktura krystaliczna została zachowana pomimo elektrochemicznej modyfikacji. Charakterystyczne pasma pochodzące od pEDOT są obserwowane zarówno dla polimeru osadzonego na metalicznym tytanie jak i kompozytu. Główny pasmo przy 1433 cm⁻¹ można przypisać do drgań symetrycznych (C=C)-O w pierścieniu tiofenu. Pasma przy 1495 i 1561 cm⁻¹ można interpretować jako asymetryczne drgania C=C w łańcuchu polimeru. Pasma przy 1267 i 1366 cm⁻¹ są charakterystyczne dla drgań C-C w pierścieniu tiofenu oraz w łańcuch polimeru [21,26,27].



Rysunek 43. Widma Ramana otrzymane dla czystych nanorurek ditlenku tytanu, pEDOT:PSS osadzonego na metalicznym tytanie, wodorowanych nanorurek oraz kompozytu organiczno-nieorganicznego.

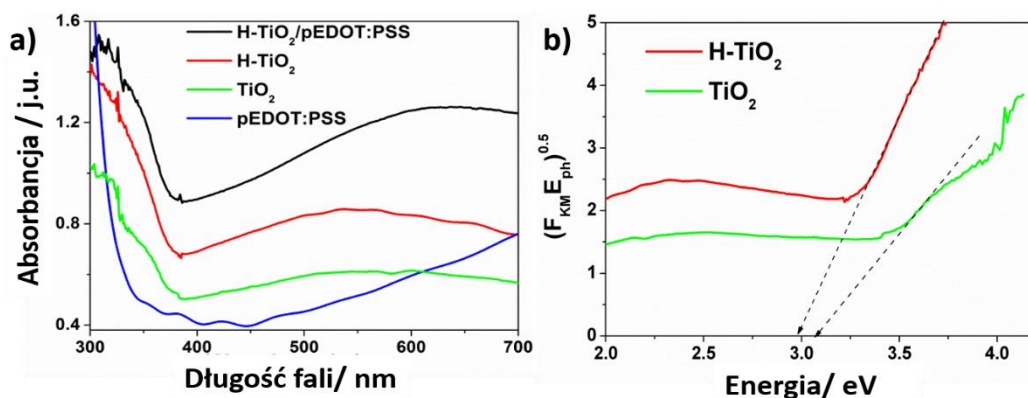
Właściwości optyczne

Spektroskopia UV-Vis została użyta w celu scharakteryzowania właściwości optycznych otrzymanych materiałów (Rysunek 44a). Na podstawie otrzymanych wykresów i transformacji ich zgodnie z funkcją Kubelki-Munka zostały wyznaczone szerokości przerw energetycznych TiO_2 i H-TiO_2 . Poza typową absorpcją w obszarze promieniowania UV, można zauważyć, zarówno dla czystych jak i wodorowanych nanorurek szerokie pasmo w zakresie 400-650 nm, ale intensywność absorpcji wodorowanego ditlenku tytanu jest znacznie wyższa w porównaniu z czystymi TiO_2 .

Na wykresie przedstawiającym zależność transformacji funkcji Kubelki-Munka $F(R)^{0,5}E_{ph}^{0,5}$ od energii promieniowania wzbudzającego (Rysunek 44b) obserwuje się przesunięcie maksimum dla elektrochemicznie uwodornionego ditlenku tytanu w odniesieniu do czystego TiO_2 . Szerokość przerwy energetycznej dla TiO_2 wynosi 3,04 eV, a dla H-TiO_2 2,98 eV. Zwężenie energii pasma zabronionego omówiono szczegółowo w pracy Wanga [254]. Mniejsza szerokość przerwy energetycznej wynika głównie z pojawienia się dodatkowych stanów międzypasmowych oraz poprzez utworzenie wakancji tlenowych.

W przypadku heterozłącza zaobserwowano intensywne pasmo pomiędzy 500-700 nm [30]. Wzrost absorpcji w tym rejonie wynika z obecności matrycy polimerowej. Absorpcja ta jest związana z przejściem $\pi - \pi^*$, które traktowane jest jako przejście elektronów z orbitalu HOMO do LUMO [255]. Szerokie pasmo przy niższych wartościach energii oraz kształt krzywej absorpcji sugeruje, że metoda syntezy polimeru prowadzi do otrzymania materiału w formie utlenionej [256].

Podsumowując, przebieg widma absorpcji zarejestrowanego dla H-TiO₂/pEDOT:PSS wskazuje, że materiał kompozytowy powinien wykazywać lepszą fotoaktywność w świetle widzialnym niż jego pojedyncze elementy, co jest szczególnie przydatne do zastosowania w fotoelektrokatalizie.



Rysunek 44. a) Widmo absorpcji otrzymanych materiałów H-TiO₂/pEDOT:PSS, H-TiO₂, TiO₂ i pEDOT:PSS osadzonego na Ti. b) Funkcja Kubelki-Munka dla czystych oraz wodorowanych nanorurek ditlenku tytanu.

Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X

W celu zbadania zmian stanu chemicznego pierwiastków po elektrochemicznym wodorowaniu, wykonano pomiary spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniami X. Widma XPS wodorowanego ditlenku tytanu zarejestrowane dla regionów energii wiązania charakterystycznych dla tytanu, tlenu i węgla pokazano na Rysunku 45, a Tabela 7 przedstawia położenie każdego maksimum widma. Widma dla czystych TNTs opisano w rozdziale 4.3.1.2 niniejszej pracy. W przeciwieństwie do niemodyfikowanego TiO₂, materiał po wodorowaniu charakteryzuje się dwoma dubletami dla pasma reprezentującego Ti2p zawierającymi sygnał zarówno Ti2p_{1/2}, jak i Ti2p_{3/2}. Najwyższe maksimum położone przy 459,07 eV przypisano Ti(IV) w fazie krystalicznej anatazu [59]. Jednak wartość ta jest przesunięta o 0,29 eV względem odpowiedniego pasma zarejestrowanego dla czystego ditlenku tytanu. Piki o mniejszej intensywności zlokalizowane przy 457,20 eV dla Ti2p_{3/2} i 462,62 eV dla Ti2p_{1/2} wynikają z obecności Ti(III). Stosunek pomiędzy Ti(IV) i Ti(III) wynosi 14,2:1. Pojawienie się stanu Ti(III) jest typowe dla próbek poddanych obróbce wodorowej [62].

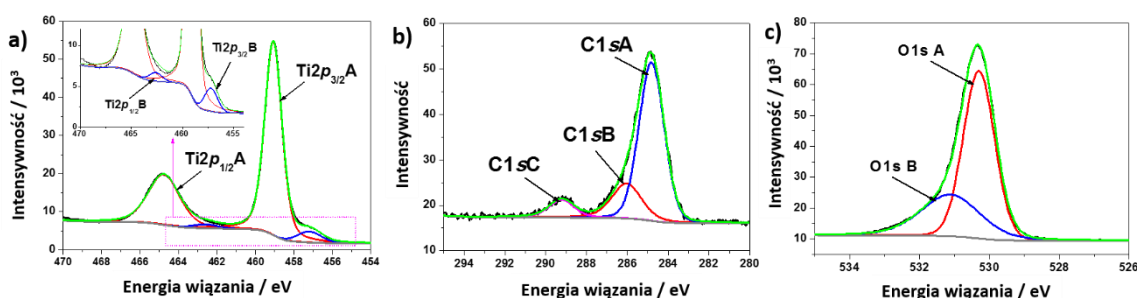
Obecność tlenu jest opisana przez orbital O1s dla którego zarejestrowane widmo zostało rozłożone na dwa maksima widoczne przy 530,30 i 531,11 eV. Pierwsze maksimum odpowiada tlenowi połączonemu z tytanem Ti-O [257] i znajduje się przy niższej energii wiązania w porównaniu z niewodorowaną próbką. Prawdopodobnie wynika to ze zmianą stanu utlenienia

tytanu połączonego z atomami tlenu, co zostało spowodowane procesem wodorowania. Pik przy 531,11 eV można przypisać stanom powierzchniowym typu wakancje tlenowe-Ti(III) [258]. Według Wanga [259], wakancje tlenowe odgrywają kluczową rolę w absorpcji światła widzialnego.

Obecny jest również węgiel, którego pik C1s rozłożono na trzy maksima: 284,81 eV, 286,03 eV i 289,22 eV. Obecność piku przy 284,81 eV przypisuje się wiązaniu C-C. Drugi i trzeci sygnał można przypisać odpowiednio do C-O oraz C=O [260,261].

Tabele 7. Energie wiązania dla C1s, Ti2p oraz O1s obecne na widmach XPS wykonanych dla wodorowanych nanorurek ditlenku tytanu.

orbital	symbol	E_w / eV	% at.
C1s	A	284,81	10,31
	B	286,33	3,00
	C	289,22	1,29
Ti2p	Ti2p _{3/2} A	459,07	23,62
	Ti2p _{1/2} A	464,79	-
	Ti2p _{3/2} B	457,20	1,66
	Ti2p _{1/2} B	462,62	-
O1s	A	530,3	40,00
	B	531,11	20,05

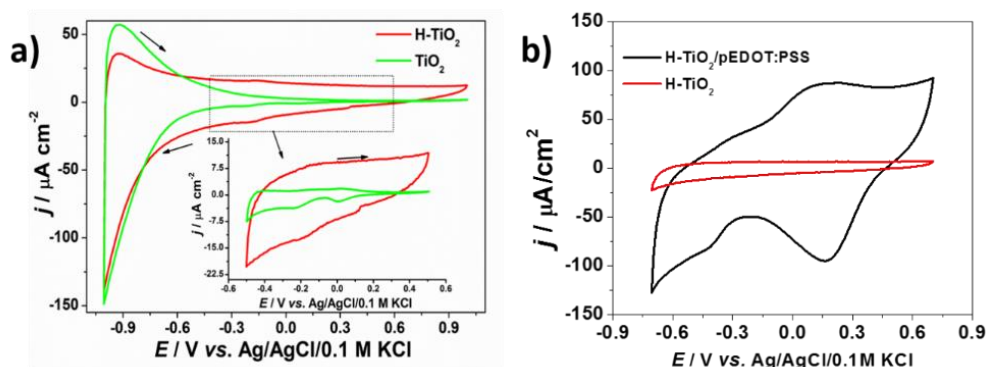


Rysunek 45. Widma XPS wraz z dopasowanymi pikami dla obszaru tytanu, węgla oraz tlenu dla H-TiO₂.

Właściwości elektrochemiczne

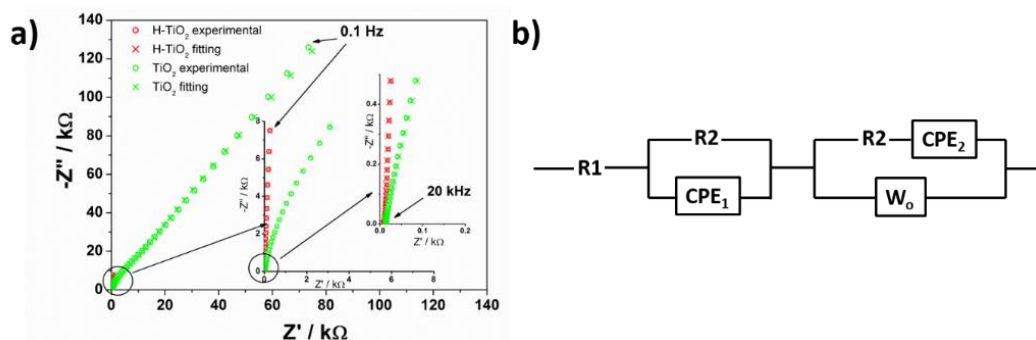
Woltamperometrię cykliczną zarejestrowaną dla czystych i wodorowanych nanorurek TiO_2 przedstawiono na Rysunku 46a. W badanym zakresie potencjałów, krzywa woltamperometryczna ma charakter pseudopojemnościowy, co może wynikać z reakcji redoksowych hydroksylowych grup znajdujących się na powierzchni próbki. W przeciwieństwie do czystego ditlenku tytanu, H-TiO_2 charakteryzują się większą gęstością prądową w obszarze anodowym.

Na Rysunku 46b porównano krzywe CV elektrody $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:PSS}$ z H-TiO_2 . Elektroda kompozytowa wykazuje symetryczne piki prądowe przy około $+0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}/0,1\text{M KCl}$ i znacznie wyższą gęstość prądową w zakresie potencjałów $-+0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}/0,1\text{M KCl}$ w porównaniu do H-TiO_2 . Można zatem wnioskować, że złącze organiczno-nieorganiczne posiada zdecydowanie wyższą aktywność elektrochemiczną w porównaniu do TiO_2 oraz H-TiO_2 .



Rysunek 46. a) Krzywe CV czystych i wodorowanych nanorurek. b) Porównanie krzywych CV nanorurek wodorowanych oraz kompozytu organiczno-nieorganicznego. Krzywe CV zarejestrowano podczas polaryzacji elektrod w elektrolicie $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$. Szybkość polaryzacji: 50 mV/s .

W celu zbadania rezystancji czystych i wodorowanych nanorurek ditlenku tytanu przeprowadzono pomiary impedancji przy potencjale spoczynkowym. Zarejestrowane widma przedstawiono na Rysunku 47a. Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano elektryczny obwód zastępczy (Rysunek 47b). Rezystancja elektrolitu została oznaczona jako R_1 , natomiast kolejne części obwodu zastępczego są przypisane do naturalnej warstwy tlenkowej znajdującej się na powierzchni elektrody, na granicy metalicznego podłoża i warstwy TNT (CPE_1R_1) oraz uporządkowanych nanorurek ($\text{CPE}_2R_2W_0$).



Rysunek 47. a) Widma impedancyjne zarejestrowane przy potencjale spoczynkowym TiO_2 oraz H-TiO_2 (procedura dopasowania daje dobroć $\chi^2 \sim 10^{-6}$). b) Zaproponowany elektryczny obwód zastępczy dla czystych i wodorowanych nanorurek ditlenku tytanu.

Obliczone wartości poszczególnych elementów elektrycznego obwodu zastępczego dla czystego i wodorowanego materiału zestawiono w Tabeli 8. Porównując wartości R_1 , czystej i modyfikowanej elektrochemicznie próbki, obserwujemy ogromny spadek rezystancji w przypadku H-TiO_2 (materiał wodorowany zachowuje się jak tzw. *półmetal*). Wynik ten sugeruje, że procesy przeniesienia ładunku pomiędzy nanorurkami a podłożem Ti są ułatwione.

Tabela 8. Porównanie wartości elektrycznego obwodu zastępczego czystych i wodorowanych nanorurek ditlenku tytanu.

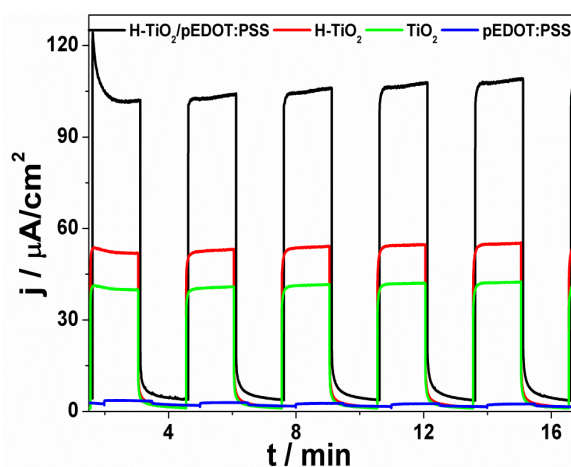
Elektroda	R_e / Ω	R_1 / Ω	$CPE_1 / \Omega^{-1}s^n$	R_2 / Ω	$CPE_2 / \Omega^{-1}s^n$	$W_{or} / \Omega s^{-0.5}$	W_{oc}
TiO_2	5,2	7756	1×10^{-5}	7,14	$7,5 \times 10^{-6}$	5,24	$1,98 \times 10^{-5}$
H-TiO_2	8,1	0,64	$8,37 \times 10^{-5}$	4,46	$1,8 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-6}$	$8,78 \times 10^{-10}$

Właściwości fotoelektrochemiczne

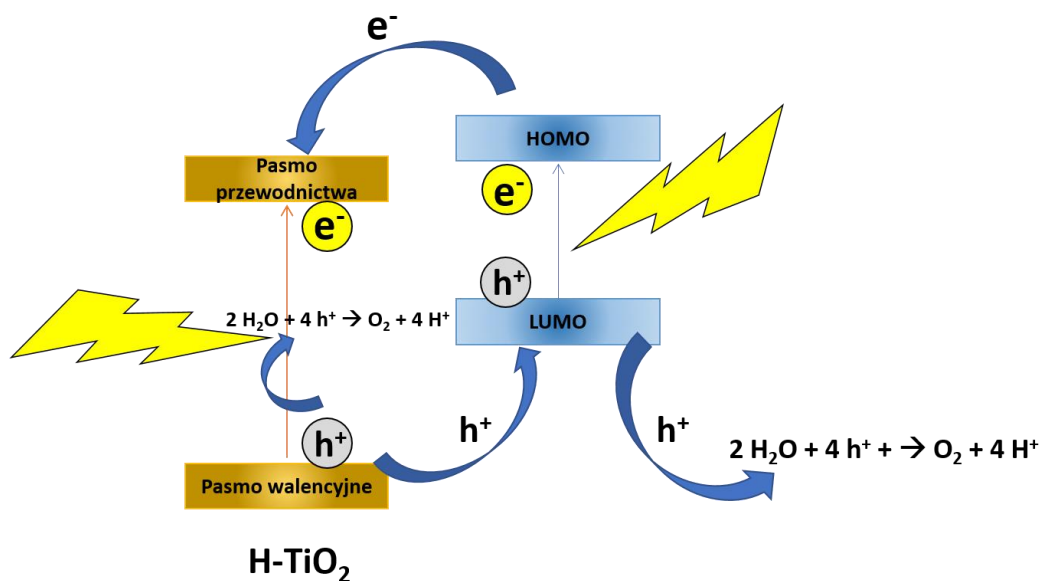
Właściwości fotoelektrochemiczne otrzymanych materiałów badano stosując technikę chronoamperometryczną przy potencjale + 0,5 V vs. Ag/AgCl/0,1M KCl podczas oświetlania elektrody pracującej i przysłaniania dostępu światła. Wszystkie krzywe chronoamperometryczne zostały przedstawione na Rysunku 48.

Spośród badanych materiałów najniższą fotoaktywnością charakteryzował się czysty polimer osadzony na Ti, osiągając wartość gęstości prądu podczas oświetlania zaledwie $2 \mu\text{A cm}^{-2}$. W przypadku czystych i wodorowanych nanorurek wartość fotoprądów wyniosła odpowiednio 42 i $54 \mu\text{A cm}^{-2}$. W ten sposób, wodorowana próbka charakteryzuje się prawie 30% poprawą generowanych fotoprądów w porównaniu do czystych nanorurek, wynikającą

z wyższej zdolności absorpcji w zakresie światła widzialnego (węższa szerokość przerwy energetycznej materiału wodorowanego) oraz zmniejszonym oporom przeniesienia wygenerowanego ładunku między warstwą nanorurek a podłożem Ti. Po osadzeniu polimeru, uzyskany materiał kompozytowy charakteryzuje się najwyższą fotoaktywnością, osiągając wartość około $106 \mu\text{Acm}^{-2}$. Poprawiona fotoaktywność H-TiO₂/pEDOT:PSS w porównaniu do czystego i wodorowanego materiału wynika z odpowiedniego dopasowania pasm przewodnictwa i walencyjnego półprzewodników typu n i p, w wyniku czego następuje zmniejszenie rekombinacji elektron-dziura. Elektrony z orbitalu LUMO są transportowane do pasma przewodnictwa ditlenku tytanu a następnie do kolektora tytanowego. Zewnętrznym obwodem ma miejsce transport elektronów do przeciwelektrody i tak dochodzi do generacji fotoprądu. W tym samym czasie dziury z pasma walencyjnego H-TiO₂ są transportowane do orbitalu HOMO. Schemat obrazujący prawdopodobny transport fotogenerowanych nośników ładunków w kompozycie H-TiO₂/pEDOT:PSS przedstawiono na Rysunku 49. Należy również podkreślić, że podczas trwania eksperymentu nie zaobserwowano spadku generowanego fotoprądu. tak więc otrzymane materiały są odporne na fotokorozję w badanym przedziale czasowym.

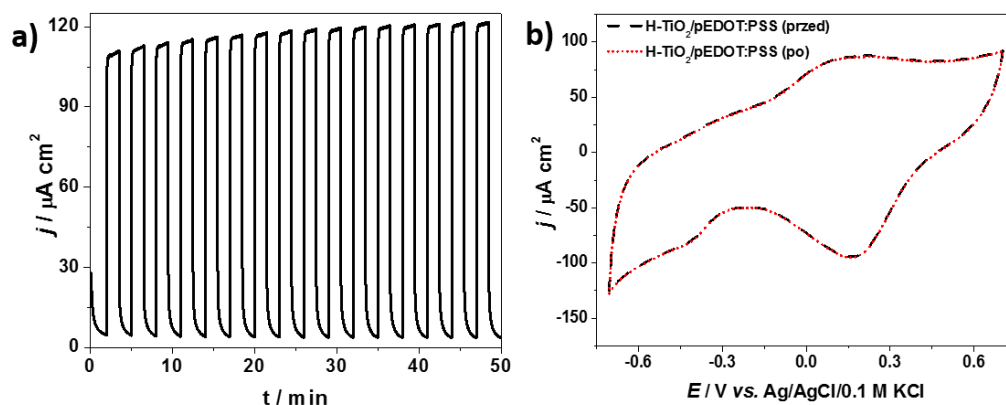


Rysunek 48. Krzywe chronoamperometryczne otrzymane podczas oświetlania materiałów (H-TiO₂/pEDOT:PSS, H-TiO₂, TiO₂ oraz pEDOT:PSS osadzonego na folii Ti) promieniowaniem pochodzącym z symulatora światła słonecznego. $E = + 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$, elektrolit: $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$.



Rysunek 49. Schemat prawdopodobnego przepływu fotowzbudzonych nośników ładunku w elektrodzie warstwowej H-TiO₂/pEDOT:PSS.

Sprawdzono również, czy polimer przewodzący nie ulega degradacji w kontakcie z fotokatalizatorem, jakim są nanorurki ditlenku tytanu, podczas długotrwałego oświetlania światłem z symulatora słonecznego. Wynik przedstawiono na Rysunki 50a. Jak widać, rejestrowany fotoprąd charakteryzuje się dość dobrą stabilnością. Jednak można zaobserwować mały wzrost generowanego prądu podczas naświetlania. Świadczy to o tym, że polimer w trakcie pomiaru utlenia się w wyniku absorpcji fotonu. Zmiana utlenienia polimeru ma wpływ na pozycję poziomów energetycznych pEDOT, a zatem transfer ładunku na interfejsie związek organiczny/nieorganiczny może przebiegać efektywniej [262]. Ponadto, celem weryfikacji stabilności, zarejestrowano również krzywe CV w elektrolicie K₂SO₄, przed i po godzinnym oświetlaniu elektrody pracującej H-TiO₂/pEDOT:PSS. Zachowanie kształtu w przypadku obu krzywych chronowoltamperometrycznych potwierdza, że warstwa polimeru zachowała swoją elektroaktywność pomimo długotrwałego pomiaru fotoelektrochemicznego (Rysunek 50b).



Rysunek 50. a) Krzywa chronoamperometryczna zarejestrowana podczas długiego naświetlania elektrody H-TiO₂NTs/pEDOT:PSS w 0,5 M K₂SO₄. $E = +0,5$ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl. b) Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane przed i po długotrwałym oświetlaniu elektrody pracującej.

Na podstawie części wyników przedstawionych w tym rozdziale przygotowana została publikacja [124].

Optimalizacja procesu osadzania polimeru przewodzącego na powierzchni wodorowanych nanorurek TiO₂

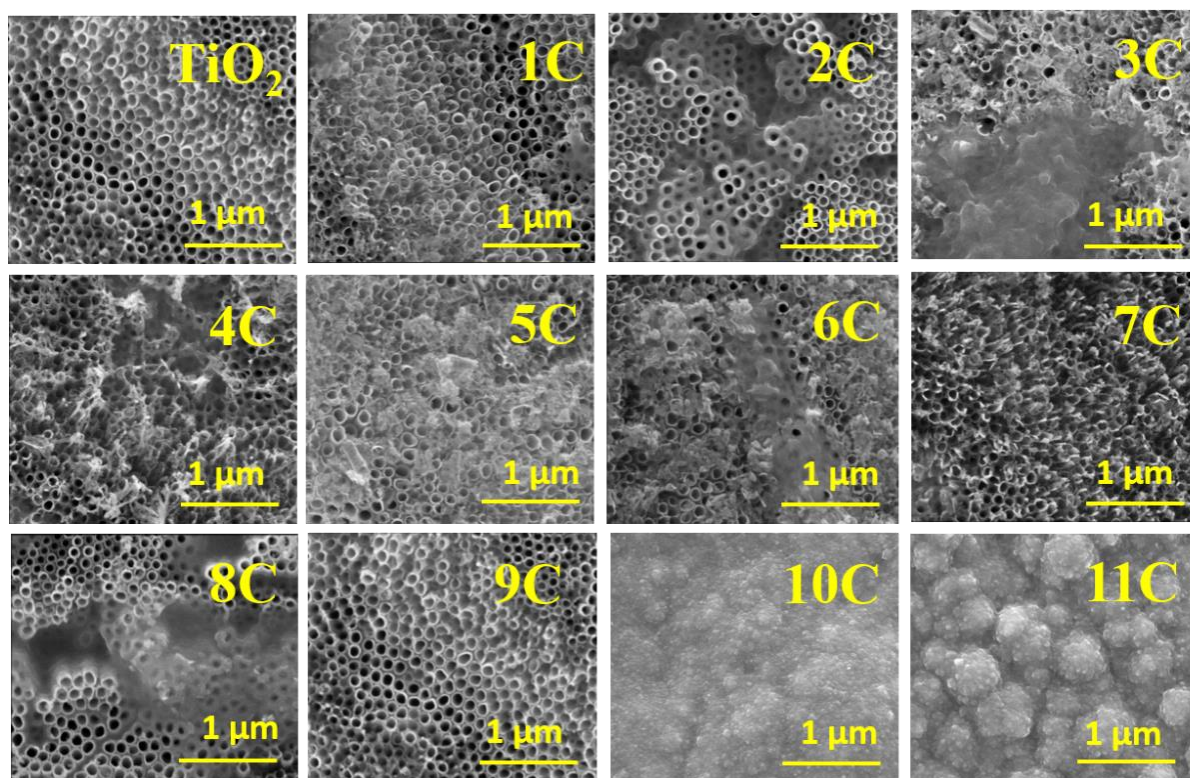
Wykonano pomiary, mające na celu zoptymalizowanie procedury osadzania polimeru pEDOT w celu otrzymania kompozytu charakteryzującego się najlepszą fotoaktywnością. Elektrochemiczną polimeryzację wykonano w dwóch trybach: potencjostaticznie oraz potencjodynamicznie a także zmieniano parametry polimeryzacji, takie jak potencjał i ładunek zużyty podczas osadzania czy liczbę cykli. Zestawienie wszystkich procedur przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Parametry polimeryzacji potencjostatycznej (po lewej) oraz potencjodynamicznej (po prawej).

Lp.	Potencjał [V] vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl	Ładunek polimeryzacji [mC/cm ²]	Lp.	Liczba skanów
1C	+0,9	30	9C	10
2C	+0,9	60	10C	20
3C	+1,1	30	11C	30
4C	+1,1	60		
5C	+1,3	30		
6C	+1,3	60		
7C	+1,6	30		
8C	+1,6	60		

Charakterystyka morfologii

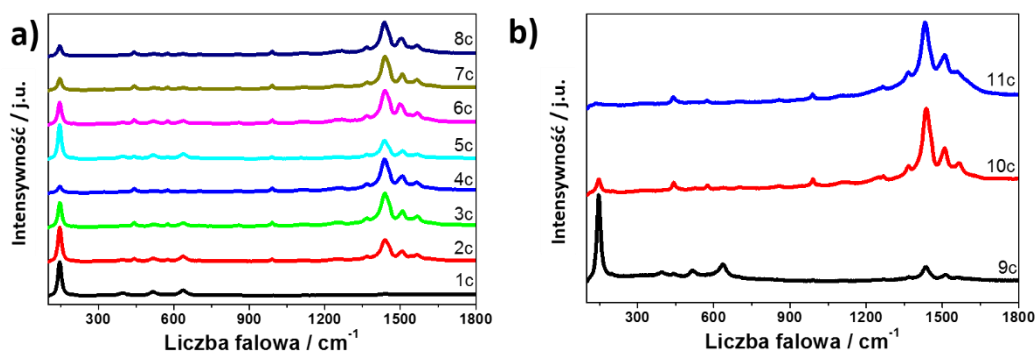
Powierzchnia otrzymanych warstw została scharakteryzowana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Rysunek 51). W zależności od sposobu i parametrów elektropolimeryzacji, polimer przewodzący w różny sposób pokrywa powierzchnię nieorganiczną. W niektórych przypadkach można zauważyć, że pEDOT tworzy bardzo cienutki film na nanorurkach, w niektórych rośnie w postaci wysp, a jeszcze w innych ściśle pokrywa warstwę nanorurek tak, że niewidoczna jest ich uporządkowana morfologia. Morfologia polimeru, w szczególności sposób narastania warstwy organicznej i grubość warstwy, ma istotny wpływ na właściwości fotokatalityczne kompozytu, co zostało przedstawione w dalszej części rozprawy doktorskiej.



Rysunek 51. Zdjęcia SEM otrzymanego kompozytu organiczno-nieorganicznego w zależności od trybu prowadzenia procesu polimeryzacji oraz jego parametrów.

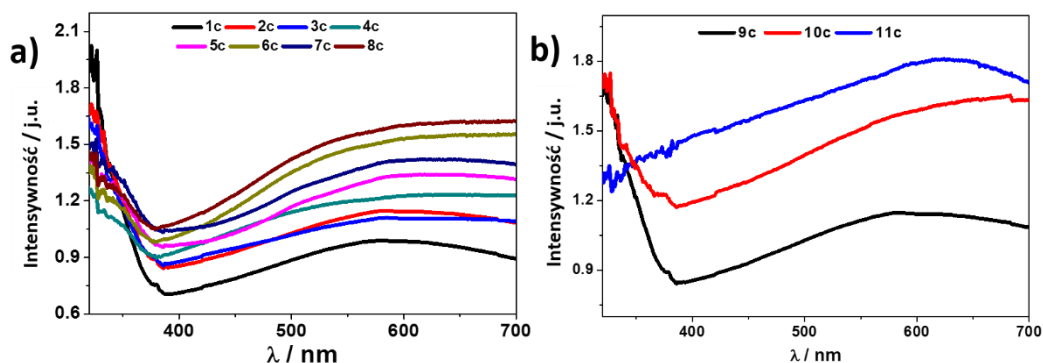
Właściwości strukturalne oraz optyczne

Widma ramanowskie różnych warstw H-TiO₂/pEDOT:PSS zostały zarejestrowane w celu potwierdzenia struktury ditlenku tytanu oraz polimeru przewodzącego. Na Rysunku 52 przedstawiono znormalizowane widma Ramana badanych warstw. Widma pochodzące od nieorganicznej części kompozytu charakteryzują się wszystkimi pasmami charakterystycznymi dla krystalicznej warstwy anatazu, które były opisane w rozdziale 4.2.2 niniejszej pracy. Intensywność pasm pochodzących od TiO₂ maleje wraz ze wzrostem grubości warstwy polimeru. W przypadku materiału oznaczonego jako 11c, grubość polimerowego filmu jest tak duża i szczelna, że pasma pochodzące od drgań tytan-tlen są praktycznie niewidoczne.



Rysunek 52. Znormalizowane widma ramanowskie kompozytu: H-TiO₂/pEDOT:PSS otrzymanego na drodze polimeryzacji a) potencjostatycznej, b) potencjodynamicznej.

Na Rysunku 53 warstwy otrzymanych materiałów scharakteryzowano pod kątem właściwości optycznych z wykorzystaniem odbiciowej spektroskopii UV-Vis. Praktycznie na wszystkich widmach zarejestrowano maksima absorpcji związane zarówno z obecności TiO₂, jak i pEDOT:PSS. Widma mają bardzo podobny kształt, ale można zaobserwować nieznaczny wzrost absorpcji w zakresie światła widzialnego, co jest spowodowane różnicą w grubości warstwy absorbującej. W przypadku materiału 11c nie widać odpowiedzi w zakresie światła UV, która jest charakterystyczna dla nanorurek ditlenku tytanu. Spowodowane to jest, tak jak w przypadku spektroskopii Ramana, bardzo grubą warstwą polimeru przykrywającą całkowicie powierzchnię nanorurek.

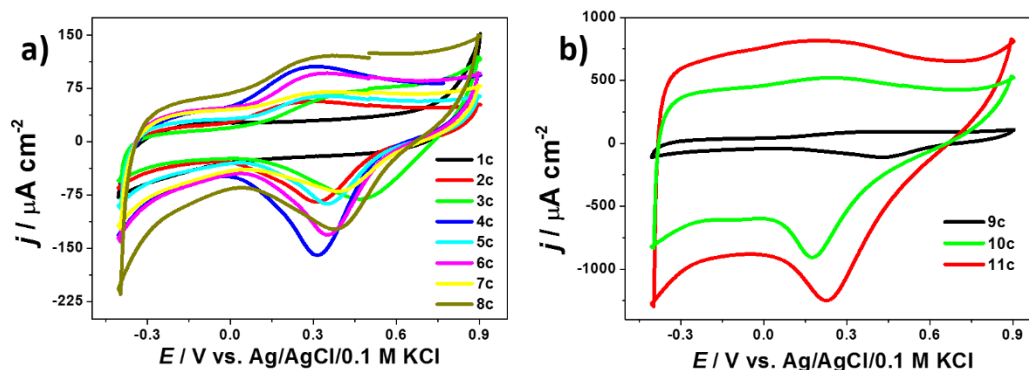


Rysunek 53. Widma absorpcji UV-Vis kompozytu otrzymanego w wyniku zastosowania polimeryzacji a) potencjostatycznej, b) potencjodynamicznej.

Właściwości elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne

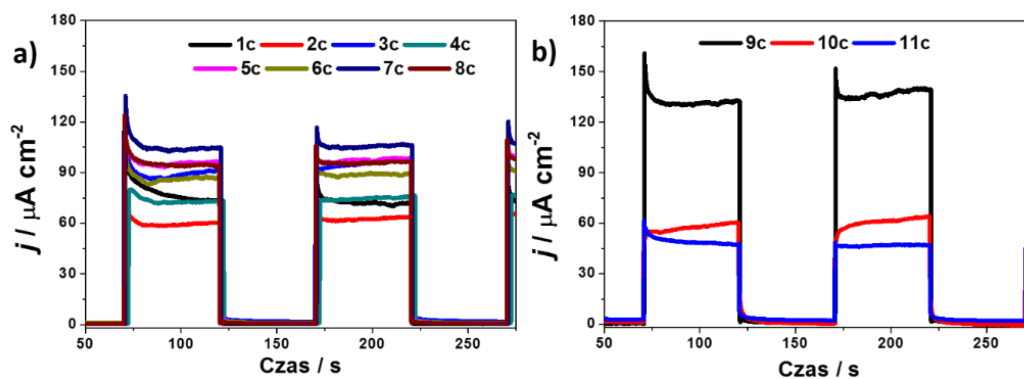
Na Rysunku 54 przedstawiono krzywe CV materiałów kompozytowych otrzymanych w różnych warunkach prowadzenia syntezy elektrochemicznej. Krzywe polaryzacyjne wykonano w 0,5 M K₂SO₄ z szybkością zmiany potencjału 50 mV/s. Wraz ze wzrostem ilości polimeru osadzonego na nanorurkach ditlenku tytanu, rośnie również gęstość prądowa podczas

polaryzacji modyfikowanych elektrod. Kształt krzywych polaryzacyjnych jest charakterystyczny dla materiałów znajdujących zastosowanie w urządzeniach do magazynowania energii [263].



Rysunek 54. Krzywe CV otrzymanych materiałów H-TiO₂/pEDOT:PSS w wyniku różnych parametrów osadzania polimeru przewodzącego.

Właściwości fotoelektrochemiczne otrzymanych materiałów badano stosując technikę chronoamperometryczną przy potencjale +0,5 V vs. Ag/AgCl/0,1M KCl podczas oświetlenia elektrody pracujące i przysłaniania źródła światła. Wszystkie krzywe chronoamperometryczne zostały przedstawione na Rysunku 55, a wartości gęstości fotoprądu zarejestrowane po 3 minutach trwania pomiaru podano w Tabeli 10. Spośród wszystkich badanych materiałów, najniższą fotoaktywnością charakteryzowała się próbka oznaczona jako 11c, osiągając wartość 48,2 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Gruba warstwa polimeru nie pozwala na bezpośredni kontakt TiO₂ z promieniowaniem pochodzącym z symulatora słonecznego, co skutkowało również brakiem odpowiedniej odpowiedzi pochodzącej od nanorurek TiO₂ na widmie absorpcyjnym UV-Vis i Ramana. Tak więc wydajne fotowzbudzenie tego materiału jest praktycznie niemożliwe, ponieważ polimer absorbuje znaczną część promieniowania. Najlepsze właściwości fotoelektrochemiczne posiadał materiał oznaczony 9c. Ta elektroda posiadała bardzo cienką warstwę polimeru na nanorurkach ditlenku tytanu, dzięki której absorpcja promieniowania była możliwa nie tylko przez pEDOT:PSS, ale również przez TiO₂. Grubość warstwy organicznej była wystarczająca, żeby doszło do fotowzbudzenia ładunków w kompozycie i zmniejszenia niepożądanych procesów rekombinacji elektron-dziura.



Rysunek 55. Krzywe chronoamperometryczne otrzymane podczas oświetlania otrzymanych materiałów. $E = +0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$, elektrolit: $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$.

Tabela 10. Wartości fotoprądów odczytane z krzywej chronoamperometrycznej po 3 min pomiaru.

Nazwa	Warunki otrzymywania	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$
1c	$E = +0,9 \text{ V } Q = 30 \text{ mC/cm}^2$	74,1
2c	$E = +0,9 \text{ V } Q = 60 \text{ mC/cm}^2$	59,5
3c	$E = +1,1 \text{ V } Q = 30 \text{ mC/cm}^2$	89,5
4c	$E = +1,1 \text{ V } Q = 60 \text{ mC/cm}^2$	72,7
5c	$E = +1,3 \text{ V } Q = 30 \text{ mC/cm}^2$	96,1
6c	$E = +1,3 \text{ V } Q = 60 \text{ mC/cm}^2$	86,4
7c	$E = +1,6 \text{ V } Q = 30 \text{ mC/cm}^2$	104,9
8c	$E = +1,6 \text{ V } Q = 60 \text{ mC/cm}^2$	94,3
9c	10 cykli w zakresie 0,2 do 1,3 V	131,3
10c	20 cykli w zakresie 0,2 do 1,3 V	58,1
11c	30 cykli w zakresie 0,2 do 1,3	48,2

4.3.3. Kompozyt nieorganiczno-organiczny z centrum redokсовym H-TiO₂/pEDOT:Fehcf

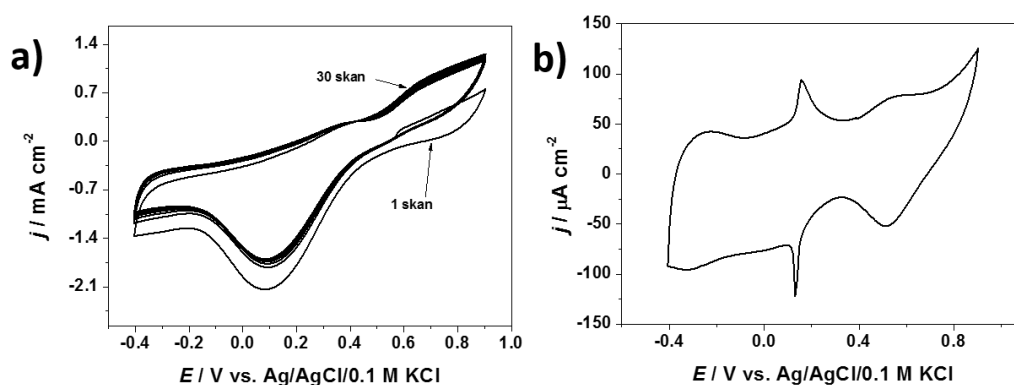
4.3.3.1. Wytwarzanie materiału elektrodowego H-TiO₂:pEDOT:Fehcf

W kolejnym etapie prac badawczych, przeciwjon PSS w złączu H-TiO₂:pEDOT:PSS zastąpiono matrycą nieorganiczną, którą stanowił heksacyjnożelazian (III) żelaza (II) zwany powszechnie błękitem pruskim (Fehcf), który charakteryzuje się aktywnością redokсовą.

Proces modyfikacji nanorurek ditlenku tytanu polegał na elektrochemicznej polimeryzacji w roztworze zawierającym prekursor błękitu pruskiego. Osadzanie polimeru z przeciwjonami wykonano w dwu-etapowym procesie. W pierwszym etapie otrzymane wodorowane nanorurki poddano potencjostatycznej elektropolimeryzacji przy potencjale $+1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$ z roztworu zawierającego monomer EDOT oraz odpowiednie sole: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Proces automatycznie zakończono, gdy ładunek zużyty na ten proces osiągnął 50 mC cm^{-2} . Drugi etap syntezy polegał na wielocyklicznej polaryzacji H-TNTs z osadzonym filmem polimerowym pEDOT:FeCN w elektrolicie zawierającym chlorek żelaza (III). W trakcie polaryzacji elektrody, jony żelaza reagują z przeciwjonami: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, znajdującymi się w matrycy polimeru, tworząc nieorganiczną strukturę: FehcFe. Elektrode pracującą polaryzowano w zakresie od $-0,4$ do $+0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$. Wykonywano 30 cykli polaryzacji (Rysunek 56a), gdyż liczba ta wystarczała do osiągnięcia stabilnego przebiegu krzywych CV, tzn. kolejne przebiegi wolamperometryczne były ze sobą tożsame. Szybkość polaryzacji elektrody wynosiła 20 mV/s . Otrzymaną elektrodę oznaczono jako: H-TiO₂/pEDOT:Fehcf.

W celu potwierdzenia utworzenia błękitu pruskiego w matrycy polimerowej wykonano pomiary voltamperometrii cyklicznej w $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$. Na Rysunku 56b na krzywej CV otrzymanego kompozytu widoczny jest charakterystyczna odwracalna odpowiedź redoksowa. Poprzez porównanie położenia pików z danymi literaturowymi można wnioskować, że jest to aktywność błękitu pruskiego [264,265]. Maksimum prądu anodowego przyjmuje wartość $E_{p_a} = +0,15 \text{ V}$, natomiast potencjał prądu katodowego wynosi $E_{p_k} = +0,13 \text{ V}$ (potencjał formalny $E_f = +0,14 \text{ V}$). Położenie potencjału formalnego reakcji redoksowej przy $+0,14 \text{ V}$ odpowiada reakcji redukcji błękitu pruskiego do soli Everetta i procesowi odwrotnemu, czyli utlenieniu soli Everetta do błękitu pruskiego.



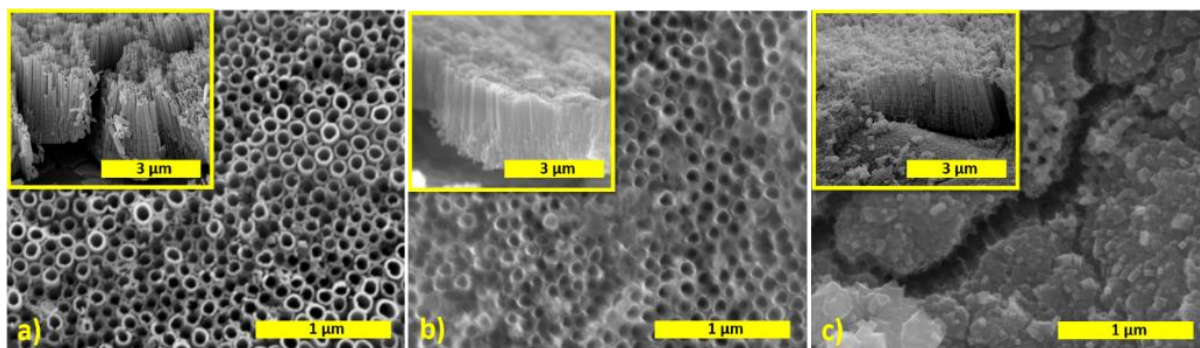
Rysunek 56. a) Krzywe CV otrzymane podczas polaryzacji elektrody H-TNTs/pEDOT:FeCN w FeCl_3 , szybkość polaryzacji 20 mV/s . b) Krzywa CV w $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ otrzymanej elektroda H-TiO₂/pEDOT:Fehcf. Szybkość polaryzacji 50 mV/s .

4.3.3.2. Charakterystyka materiału H-TiO₂/pEDOT:Fehcf

Charakterystyka morfologii

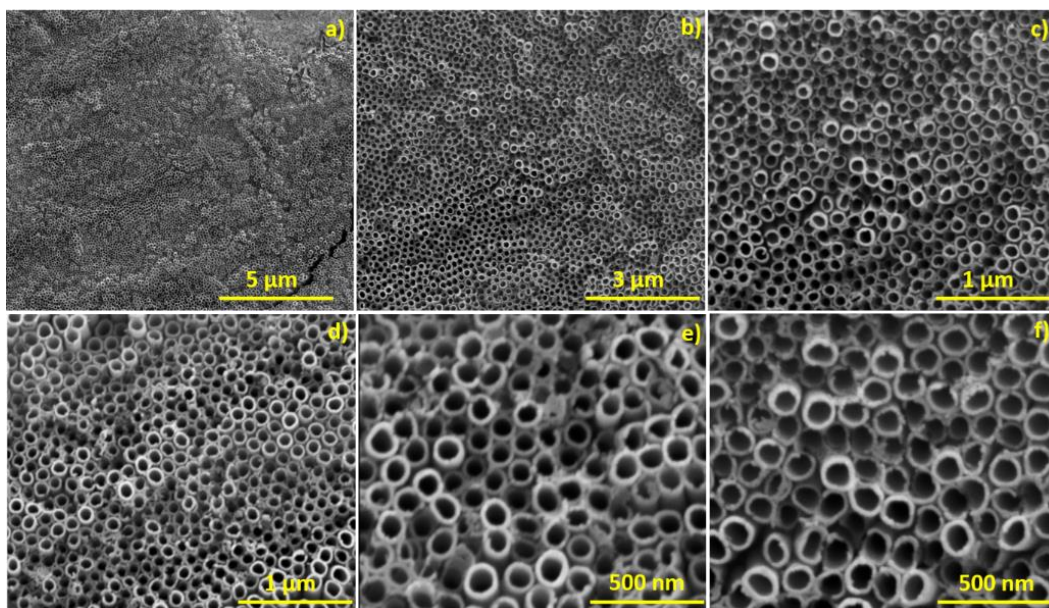
Rysunek 57a przedstawia obraz SEM wodorowanych nanorurek, a Rysunek 57b, c obrazuje materiał kompozytowy, odpowiednio z małą ilością oraz nadmiarem materiału polimerowego. Różnica między zdjęciami przedstawionymi na Rysunkach 57a i b jest praktycznie niewidoczna. Wynika to z faktu, iż warstwa osadzonego polimeru jest rzędu kilku nanometrów. Z drugiej strony, duży nadmiar osadzonego polimeru szczelnie pokrywa nanorurki. Taki efekt, jak już zostało wcześniej podkreślone, nie jest pożądany, ponieważ promieniowanie elektromagnetyczne praktycznie całkowicie jest pochłaniane bądź odbijane przez warstwę polimerową i nie dochodzi do wzbudzenia fotoaktywnej warstwy nanorurek ditlenku tytanu. Obraz zarejestrowany przy większym powiększeniu (Rysunek 60f) umożliwia zaobserwowanie kryształów błękitu pruskiego.

Badania EDX wykazały, że materiał kompozytowy składa się z następujących pierwiastków: Ti, O, S, Fe i N. Zawartość pierwiastków w kompozycie z małą ilością polimeru stwierdzono w ilości: Ti (16,0% at.) O (33,7% at.), C (42,1% at.), N (2,7% at.), Fe (0,6% at.) i S (4,9% at.).

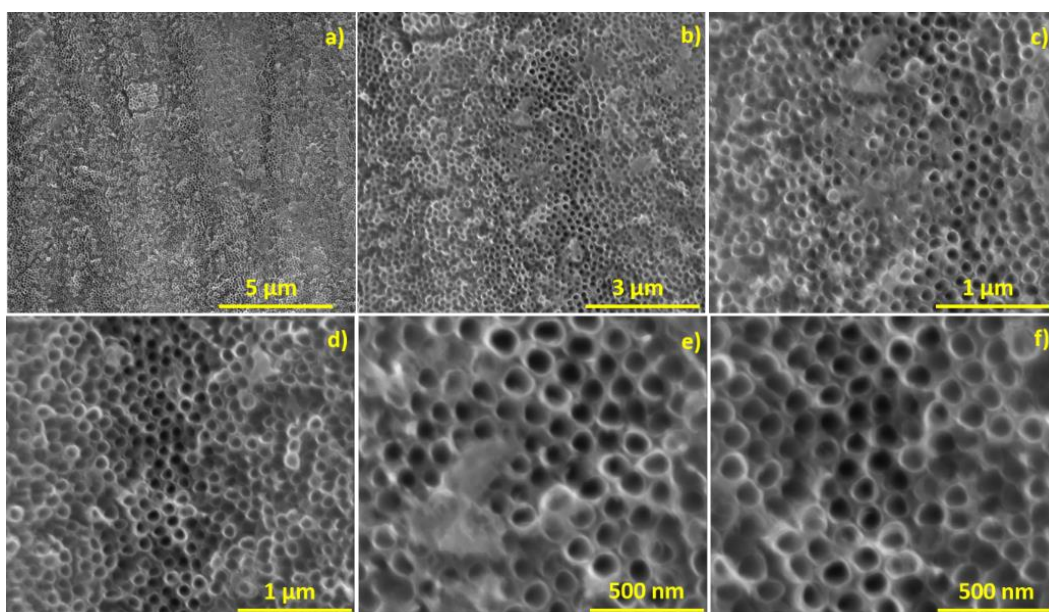


Rysunek 57. Zdjęcia SEM a) wodorowanych nanorurek oraz otrzymanego kompozytu: b) z małą ilością osadzonego pEDOT:Fehcf (ładunek zużyty podczas elektropolimeryzacji = 50 mC cm⁻²) oraz z duża ilością materiału polimerowego (ładunek zużyty podczas elektropolimeryzacji = 200 mC cm⁻²).

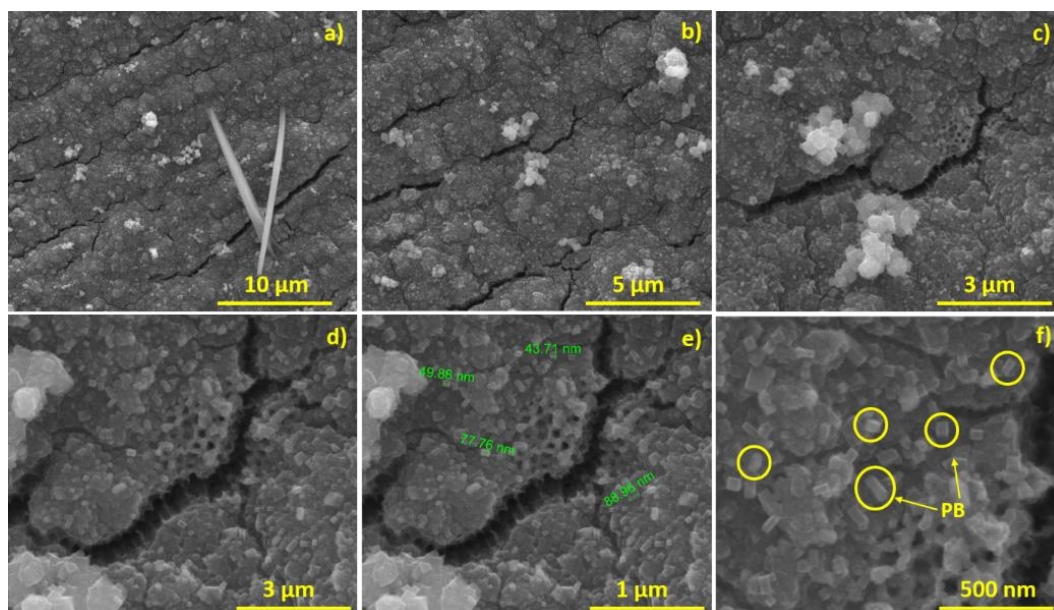
Zdjęcia SEM, otrzymanych materiałów, tj. H-TiO₂ oraz H-TiO₂/pEDOT:Fehcf z cienką oraz grubą warstwą organiczną uzyskanych przy różnych powiększeniach przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 58, 59 oraz 60.



Rysunek 58. Zdjęcia SEM H-TiO₂.

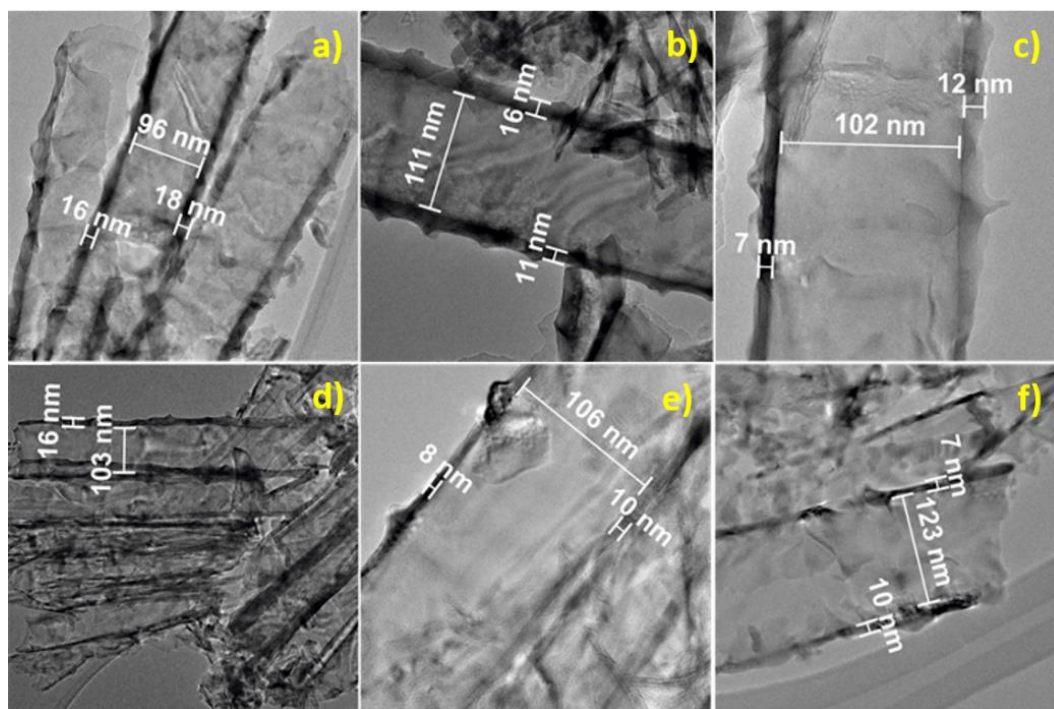


Rysunek 59. Zdjęcia SEM kompozytu z małą ilością pEDOT:Fehcf (ładunek zużyty na elektropolimeryzację wynosi 50 mC cm⁻²).



Rysunek 60. Zdjęcia SEM kompozytu z dużą ilością pEDOT:Fehcf (ładunek zużyty na elektropolimeryzację wynosi 200 mC cm^{-2}).

Na podstawie obrazów TEM dokonano dokładniejszą weryfikację wymiarów geometrycznych, tj. średnicy wewnętrznej i grubości ścianki (Rysunek 61). Uzyskane wymiary były zbliżone do tych wyznaczonych na podstawie obrazów z mikroskopu skaningowego. Te niewielkie rozbieżności między wartością średnicy wewnętrznej mogą wynikać z faktu, że podczas szacowania wymiaru na podstawie zdjęć SEM analizowana jest zewnętrzna powierzchnia warstwy a podczas obrazowania TEM średnica nanorurki jest mierzona w pewnym bliżej nieokreślonym miejscu na jej długości. Należy mieć też na uwadze fakt, że na podstawie zdjęć TEM nie jest możliwe właściwie określenie długości nanorurki, ponieważ podczas przygotowywania próbki do badania HR-TEM, nanorurka może zostać złamana na pewnej wysokości, i taki wynik może być obarczony dużym błędem.



Rysunek 61. Zdjęcia TEM a), b), c) wodorowanych nanorurek oraz d), e), f) kompozytu H-TiO₂/pEDOT:Fehcf.

Analiza strukturalna

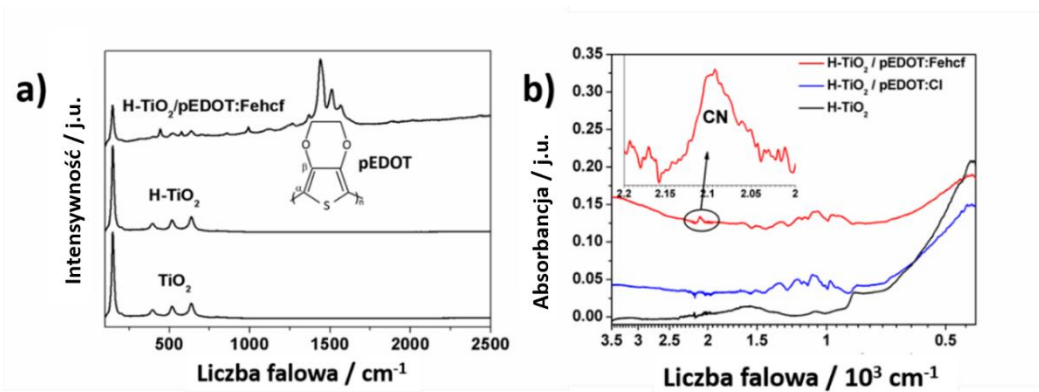
Widma Ramana nanorurek ditlenku tytanu i heterozłącza przedstawiono na Rysunku 62a. Otrzymane materiały, zarówno czyste jak i modyfikowane, posiadają pięć pasm charakterystycznych dla struktury krystalicznej anatazu [266]. W przypadku kompozytu również są widoczne pasma charakterystyczne dla polimeru [267]. Należy również wspomnieć, że nie ma wyraźnych sygnałów w pobliżu 2100 cm⁻¹ pochodzących od C≡N [268], tak więc nie można jednoznacznie stwierdzić obecności błękitu pruskiego, w którym obecne są grupy cyjankowe. Dlatego w celu potwierdzenia obecności BP, wykorzystano kolejne pomiary: FTIR oraz SIMS.

Pozycje pasm przypisanych polimerowi pEDOT i ich pochodzenie przedstawiono w Tabeli 11 i porównano z danymi literaturowymi. Widma rejestrowano wykorzystując różną długościach fali lasera, co ma również istotny wpływ na lokalizację poszczególnych pasm pEDOT.

Tabela 11. Pozycje pasm w widmie Ramana charakterystyczne dla polimeru pEDOT.

Liczba falowa/cm ⁻¹	Liczba falowa/cm ⁻¹	Liczba falowa/cm ⁻¹	Liczba falowa/cm ⁻¹	Pasmo
1064 nm[269]	785 nm[270]	514 nm[268]	514 nm ^{otrzymane}	
436	438	441	441	Deformacyjne pierścienia oksyetylenowego
571	578	574	573	Deformacyjne pierścienia oksyetylenowego
692	699	700	702	Symetryczne deformacyjne C–S–C
991	990	992	991	Deformacyjne pierścienia oksyetylenowego
1111	1097	1129	1102	Deformacyjne C–O–C
1226/1270	1252	1268	1266	Rozciągające wewnątrz pierścieniu pomiędzy C _α –C _α oraz zginające wewnątrz pierścienia pomiędzy C _β –H
1369	1370	1369	1365	Rozciągające C _β –C _β
1431	1414	1438	1437	Symetryczne rozciągające C _α =C _β (–O)
1520	1516	1510	1505	Asymetryczne rozciągające C _α =C _β
-	-	1568	1565	Symetryczne rozciągające C _α =C _β
-	-	1885	1882	Rozciągające C _{ar} =C _{ar}

Rysunek 62b przedstawia widma FTIR wodorowanych nanorurek, otrzymanego kompozytu organiczno-nieorganicznego oraz, dla porównania, nanorurek ditlenku tytanu modyfikowanych pEDOT:Cl, w którym przeciwjonem jest Cl⁻. Wszystkie otrzymane próbki wykazywały główne pasmo w obszarze 400-700 cm⁻¹, które jest przypisane do drgań rozciągających Ti-O oraz Ti-O-Ti [234,271]. Z kolei pasmo obserwowany przy około 1600 cm⁻¹ jest typowe dla grup hydroksylovych zaadsorbowanych na powierzchni materiału [80]. W przypadku H-TiO₂/pEDOT:Cl, charakterystyczne pasma pochodzące od pEDOT znajdują się w przedziale 900-1520 cm⁻¹ [272]. Porównując widmo zarejestrowane dla H-TiO₂NTs/pEDOT:Fehcf i H-TiO₂NT/pEDOT:Cl, dodatkowe pasmo absorpcyjne przy 2089 cm⁻¹ występuje tylko w przypadku pierwszego materiału kompozytowego. Sygnał ten jest przypisany do drgań rozciągających C≡N. Wynik ten potwierdza obecność BP wewnątrz matrycy polimerowej [265,273–276].



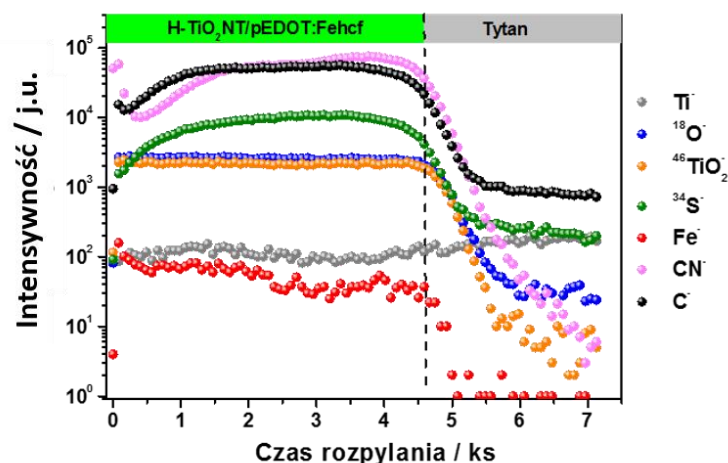
Rysunek 62. a) Widma Ramana otrzymanych materiałów elektrodowych: H-TiO₂/pEDOT:Fehcf, H-TiO₂ oraz czystych nanorurek TiO₂. b) Widma FTIR: H-TiO₂/pEDOT:Fehcf, H-TiO₂/pEDOT:Cl oraz H-TiO₂.

Spektrometria mas jonów wtórnych

Pomiary SIMS pozwalające na uzyskanie profilu głębokościowego, wykonano w celu weryfikacji obecności błękitu pruskiego oraz określenia głębokości wnikania matrycy organicznej wraz z przeciwnym do podłoża H-TiO₂NT. Na Rysunku 63 przedstawiono przebieg zmian zawartości poszczególnych jonów, w zależności od czasu trwania procesu wytrawiania warstwy kompozytowej, co jest tożsame z odległością od górnej warstwy nanorurek do podłoża tytanowego. Badanie techniką SIMS potwierdziło obecność:

- i) nanorurek ditlenku tytanu (46TiO_2^- oraz 18O^-);
- ii) pEDOT (34S^- oraz C^-);
- iii) błękitu pruskiego (Fe^- i CN^-) oraz
- iv) podłoża Ti (Ti^-).

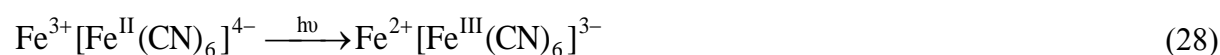
Od 1000 s do 4500 s wszystkie sygnały pochodzące od pierwiastków znajdujących się w nanorurkach są praktycznie na stałym poziomie. Po 4500 s obserwowany jest nagły spadek intensywności jonów, ze względu na pojawienie się podłoża tytanowego, co świadczy o osiągnięciu granicy warstwy TiO₂/folia Ti. Tak więc, brak zmian intensywności sygnałów odpowiadającym jonom: Ti⁻, 18O⁻, 46TiO₂⁻, 34S⁻, Fe⁻, CN⁻, C od warstwy powierzchniowej do podstawy nanorurek świadczy o tym, że zarówno polimer, jak i centra redoksove zostały równomiernie rozmieszczone wzdłuż całej warstwy H-TiO₂. Prawdziwe jest zatem stwierdzenie, że proponowana metoda syntezy elektrochemicznej pozwala na jednorodną modyfikację nanorurek ditlenku tytanu przez materiał polimerowy zawierający centra redoksove.

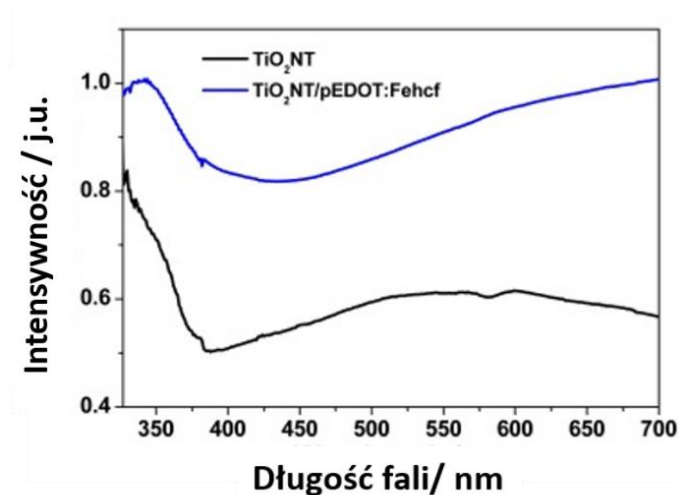


Rysunek 63. Profil głębokościowy kompozytu H-TiO₂NT/pEDOT:Fehcf otrzymany w wyniku przeprowadzenia pomiaru techniką SIMS.

Spektroskopia UV-Vis

Na Rysunku 64 przedstawiono pomiary spektroskopii UV-Vis czystych nanorurek ditlenku tytanu oraz materiału kompozytowego H-TiO₂NT/pEDOT:Fehcf. Widmo zarejestrowane dla kompozytu ma podobny kształt do niemodyfikowanego materiału, ale charakteryzuje się dużo lepszą zdolnością absorpcji. Wzrost absorpcji dla długości fali ok. 400 nm prawdopodobnie jest związany z obecnością jonu $Fe(CN)_6^{3-}$ w sieci Fehcf. Odpowiada to przejściu z przeniesieniem ładunku ligand-metal (ang. *ligand-metal charge-transfer* – LMCT) między atomem żelaza a grupą cyjankową jonu $Fe(CN)_6^{3-} \ ^2T_{1g} \rightarrow \ ^2T_{2g}$ [277]. Wzrost absorpcji dla długości fali powyżej 450 nm wynika z obecności matrycy polimerowej. Maksimum to pojawia się dla neutralnej formy polimeru i przypisane jest przejściu typu $\pi - \pi^*$ [278]. Kolejny wzrost absorpcji pojawia się przy około 600 nm. Odpowiada to przejściu z przeniesieniem ładunku metal-metal (ang. *metal-metal charge-transfer* – MMCT) między atomami żelaza, co można zapisać następująco [279]:





Rysunek 64. Widma absorpcyjne UV-Vis zarejestrowane dla czystych nanorurek ditlenku tytanu oraz heterozłącza H-TiO₂/pEDOT:Fehcf.

Zmiany przebiegu widma Ramana w zależności od polaryzacji elektrody

Wykonano pomiary spektroskopii Ramana przeprowadzone podczas polaryzacji w roztworach wodnych, które pozwoliły na zbadanie zmian w strukturze kompozytu.

Widma Ramana H-TiO₂/PEDOT:Fehcf zarejestrowane podczas polaryzacji materiału w 0,1 M K₂SO₄ w zakresie potencjałów od -0,4 do +0,8 V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl przedstawiono na Rysunku 65. Można zaobserwować, że kształt widma Ramana zmienia się wraz z potencjałem elektrody wskaźnikowej. Wskazuje to na tworzenie różnych struktur polimeru pEDOT wraz z zachodzącymi procesami elektrochemicznymi. Procesowi domieszkowania (utlenienia), który jest związany z generowaniem polaronów, towarzyszy elektrosorpcja przeciwjonów. W polimerze elektroaktywnym głównymi nośnikami ładunków są polarony, jak i przeciwjony. Dalsze utlenianie prowadzi do powstawania bipolaronu i kolejno formy nieodwracalnie utlenionej polimeru (ang. *overoxidized*) [280].

Przy niskich i pośrednich poziomach domieszkowania, polarony wypełniają łańcuch polimeru. Na wysokim poziomie domieszkowania dominują już bipolarony. Oba stany wymagają obecności przeciwjonów wewnątrz matrycy polimerowej. Ich tworzeniu towarzyszy relaksacja strukturalna, która prowadzi do lokalnego zniekształcenia łańcucha w pobliżu ładunku. W tym łańcuchu pojedyncze wiązania wykazują charakter podwójnego wiązania [281].

W przypadku charakterystycznych pasm dla matrycy pEDOT zaobserwowano spadek ich intensywności wraz ze wzrostem anodowego potencjału. Główny sygnał przypisany do symetrycznych drgań C_α=C_β poszerza się i przesuwają w kierunku wyższych liczb falowych,

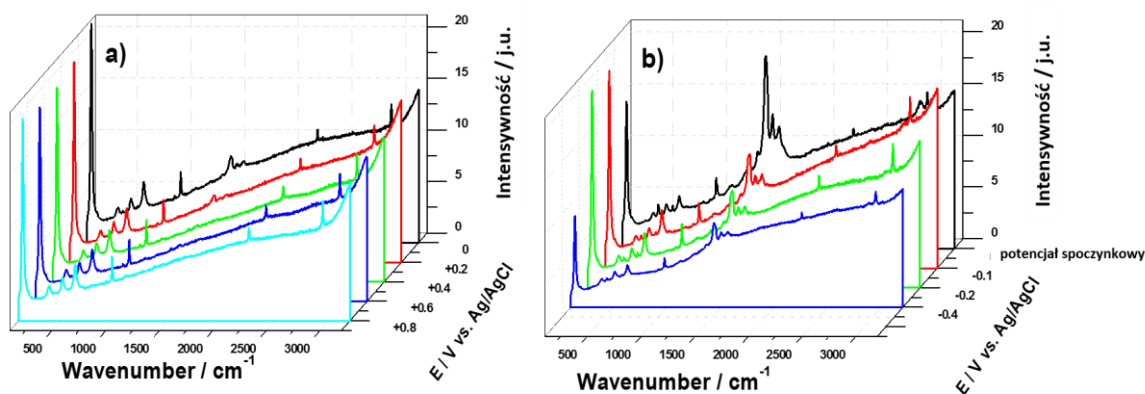
tzn. z 1432 cm^{-1} (dla potencjału $-0,4\text{ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$ dla formy niedomieszkowanej), do 1448 cm^{-1} (dla $+0,8\text{ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$ w wysoko domieszkowanym pEDOT). Zmiany w położeniu pasm, w zależności od potencjału elektrody zaobserwowali również Chiu [270] oraz Łapkowski i Proń [282]. Jest to związane ze zwiększeniem udziału utlenionych struktur do neutralnych w matrycy polimeru pEDOT [283].

Ponadto, można zauważyć, że widmo ramanowskie dla kompozytu zarejestrowane przy potencjale $+0,8\text{ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$ wygląda prawie tak samo, jak widmo zarejestrowane dla czystej postaci nanorurek TiO_2 . Wzmocnienie intensywności pasm polimeru wynika z efektu rezonansu występującego w przypadku, gdy długość fali wzbudzenia odpowiada przemianie elektronowej mającej miejsce w badanym materiale. Wyjaśnia to, dlaczego pasma domieszkowanej formy pEDOT nie pojawiają się i dlaczego zarejestrowany sygnał ramanowski jest coraz słabszy wraz ze wzrostem potencjału. Dzieje się tak, że przy tym potencjale nie zachodzi już przemiana elektronowa [284].

Niezależnie od zastosowanego potencjału, obserwowane są sygnały zlokalizowane przy $144, 396, 516, 638\text{ cm}^{-1}$ typowe do fazy anatazu. Nie znaleziono pasm wskazujących na obecność rutylu lub innych odmian polimorficznych TiO_2 . Jak wspomniano wcześniej, przy anodowych potencjałach obserwuje się spadek natężeń sygnałów charakterystycznych dla pEDOT, podczas gdy intensywność drgań pochodzących od anatazu pozostaje praktycznie niezmienną. Co więcej, w widmach uzyskanych podczas redukcji materiału elektrodowego, nie obserwuje się pojawiania dodatkowych pasm ani zmiany intensywności anatazu. Podobny efekt zaobserwowała Pelouchova. [285], co udowadnia stabilność materiału H- TiO_2NTs w szerokim zakresie potencjałów.

Podsumowując, wyniki pomiarów spektroelektrochemicznych Ramana pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- i)* intensywność pasm charakterystycznych dla matrycy polimerowej maleje, wraz ze wzrostem potencjału WE,
- ii)* zmiany pasm typowych dla materiału organicznego są związane z jego domieszkowaniem elektrochemicznym,
- iii)* podczas polaryzacji WE, intensywność pików pochodzących od anatazu pozostaje prawie niezmienną, co potwierdza wysoką stabilność warstwy H- TiO_2 w szerokim zakresie potencjałów w elektrolitach wodnych.



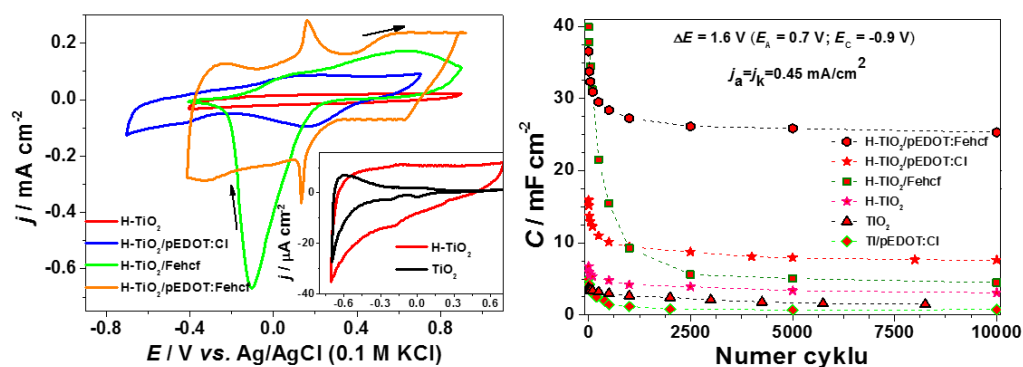
Rysunek 65. Widma Ramana materiału kompozytowego w funkcji przyłożonego potencjału do elektrody w 0,1 M K_2SO_4 zarejestrowanego w obszarze a) anodowym i b) katodowym. Potencjał spoczynkowy wynosił -0,35 V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl.

Właściwości elektrochemiczne

Pomiary woltamperometrii cyklicznej dla TiO_2 , H- TiO_2 i elektrod kompozytowych przeprowadzono w celu zbadania ich właściwości elektrochemicznych (Rysunku 66a). Właściwości elektrochemiczne TiO_2 i H- TiO_2 omówiono w rozdziale 4.3.3.3 niniejszej rozprawy. Zgodnie z zarejestrowanymi krzywymi CV przedstawionymi na Rysunku 66, elektrody TNTs zmodyfikowane za pomocą i) Fehcf, ii) pEDOT:Cl i iii) pEDOT:Fehcf charakteryzują się wyższym prądem pseudopojemnościowym w porównaniu do czystych i wodorowanych nanorurek ditlenku tytanu. Ponadto, w przypadku H- TiO_2 /pEDOT:Fehcf na krzywych CV występują odwracalne piki utlenienia i redukcji odpowiednio przy +0,15 i +0,13 V vs. Ag/AgCl/0,1M KCl, które zostały już uprzednio zaobserwowane dla samej hybrydy pEDOT:Fehcf i zidentyfikowane jako aktywność redoksowa: $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ [286]. Obserwowana aktywność redoksowa związana jest z transformacją bieli pruskiej do błękitu pruskiego, związanej z aktywnością wysoko spinowego żelaza koordynowanego przez atomy azotu. Dalsza polaryzacja anodowa prowadzi do zwiększenia prądu (wykres pomarańczowy) z powodu reakcji faradajowej Fe(II)/Fe(III). Związane jest to z przekształceniem błękitu pruskiego w zieleń berlińską.

Stabilność pojemności została zweryfikowana w trakcie wielokrotnych galwanostatycznych cykli ładowania/rozładowania w liczbie 10000 (Rysunek 66b). Zestawienie wartości pojemności uzyskanych dla różnych materiałów elektrodowych wskazuje, że wprowadzenie centrów redoksowych skutkuje znacznym wzrostem pojemności elektrycznej. W przypadku H- TiO_2 /pEDOT:Fehcf stwierdzono zachowanie ok. 70% pojemności początkowej po 2500 cyklach ładowania/rozładowania, co można uznać

za wystarczające, by otrzymaną elektrodę określić jako kompozyt o potencjalnym zastosowaniu w urządzeniach magazynujących energię elektryczną np. w superkondensatorach. Należy podkreślić, że materiał elektrodowy H-TiO₂/pEDOT:Fehcf wykazuje 15 razy wyższą pojemność niż czyste TiO₂ i prawie 8 razy większą niż uwodniony ditlenek tytanu. Wartości poszczególnych pojemności wyznaczonych po 5000 cyklach ładowania/rozładowania zestawiono w Tabeli 12.



Rysunek 66. a) Krzywe CV zarejestrowane dla otrzymanych elektrod oraz b) zmiana pojemności właściwej w trakcie wielokrotnych cykli ładowania/rozładowania. Elektrolit: 0,5 M K₂SO₄.

Tabela 12. Zestawienie wartości pojemności elektrycznej po 5000 cyklach dla poszczególnych materiałów elektrodowych

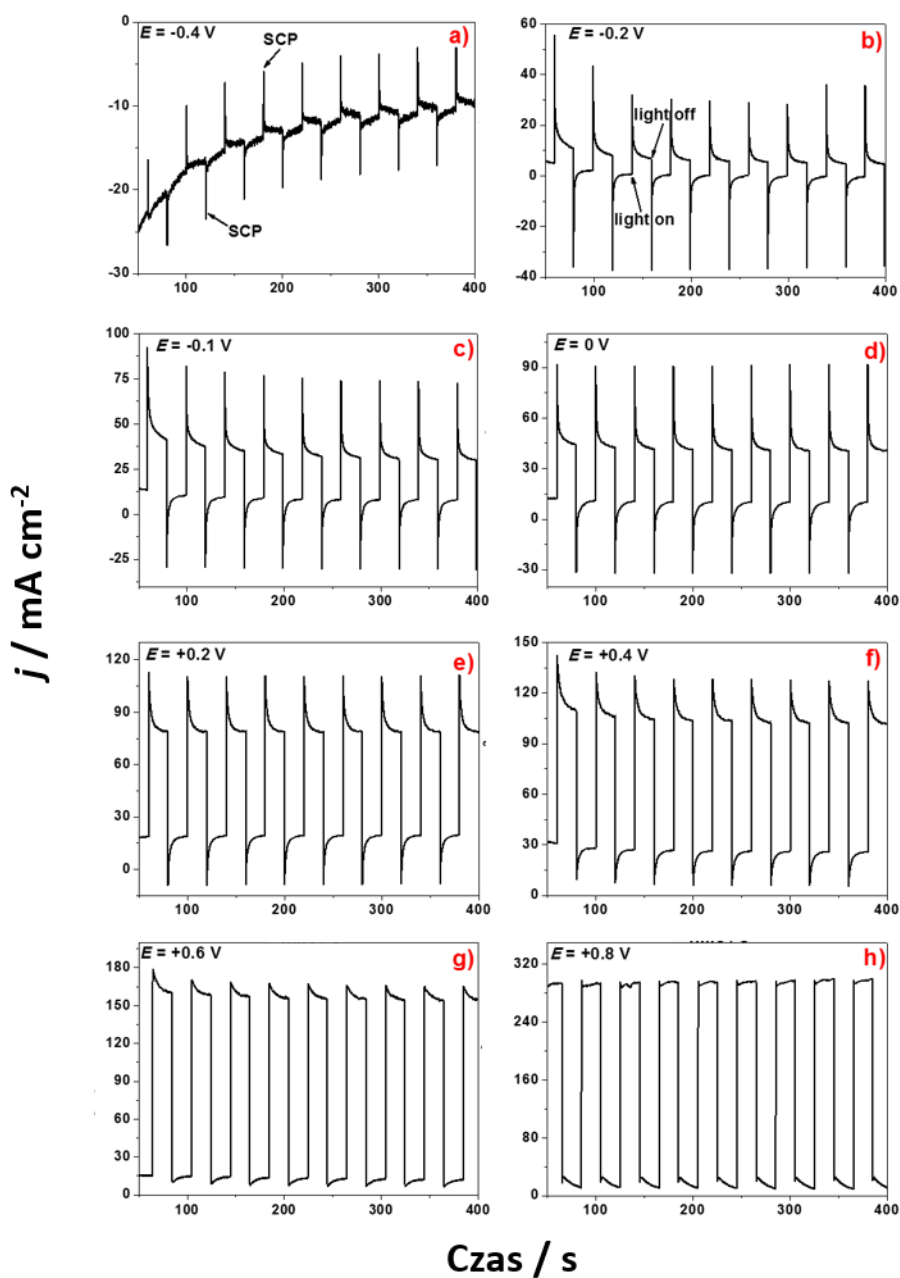
Elektroda	C / mF cm ⁻²	Elektroda	C / m · cm ⁻²
H-TiO ₂ NTs/pEDOT:Fehcf	26,1	H-TiO ₂ NTs	3,3
H-TiO ₂ NTs/pEDOT:Cl	7,9	TiO ₂ NTs	1,8
H-TiO ₂ NTs/Fehcf	5,1	Ti/pEDOT:Fehcf	0,7

Właściwości fotokatalityczne

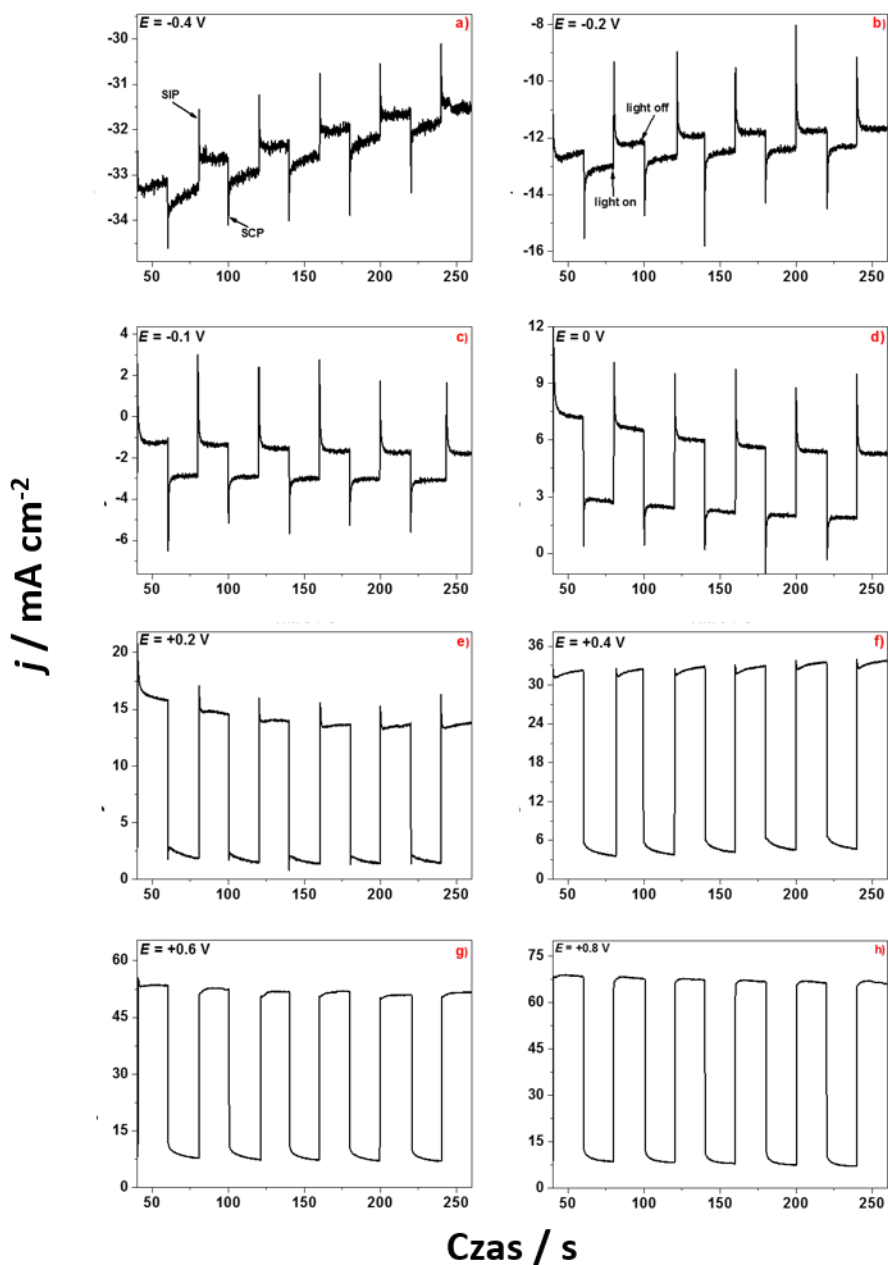
Celem sprawdzenia, czy otrzymany kompozyt może pełnić rolę fotoanody, wykonano pomiary polegające na jednoczesnej polaryzacji i naświetlaniu badanej elektrody. Pomiary fotoelektrochemiczne przeprowadzono dla wybranych potencjałów w zakresie od -0,4 do +0,8 V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl w 0,1 M roztworze K₂SO₄ (Rysunek. 67). Zgodnie z krzywą przedstawioną na Rysunku 67h, maksymalna wartość fotoprądu jest osiągana przy potencjale +0,8 V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl i wynosi 290 μA cm⁻². Dla porównania, fotoprąd, przy tym samym potencjale, H-TiO₂ osiąga wartość 68 μA cm⁻² (Rysunek 68), czyli prawie 4,5 razy mniej niż dla H-TiO₂NTs/pEDOT:Fehcf. W tym zakresie aktywność Fe(II/III) niskospinowego żelaza

jest obserwowana, gdy dostęp światła do WE jest odcięty. Można zatem spodziewać się, że centrum Fe(II/III) powinno pełnić rolę mediatora przeniesienia ładunku. Zwiększenie generowanego fotoprądu dla materiału kompozytowego można przypisać też spowolnieniu procesów rekombinacji elektron-dziura, jak również zwiększonej absorpcji światła widzialnego, które stanowi ok. 40% całego widma słonecznego [287].

Najgorszą fotoaktywność zarejestrowano przy potencjale $-0,4$ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl (Rysunek 67a). Podczas pomiarów chronoamperometrycznych przy tym potencjale można zaobserwować gwałtowny wzrost fotoprądu (ang. *sharp increase of photocurrent-SIP*) zaraz po oświetleniu WE, co jest charakterystyczne dla fotokatalizatorów wykazujących niską wydajnością separacji nośników ładunków [288]. Te skoki można również przypisać intensywnej rekombinacji elektronów z pasma przewodnictwa ditlenku tytanu z dziurami znajdującymi się w paśmie HOMO polimeru przewodzącego [267]. Dodatkowo, gdy dostęp światła do WE jest odcięty, rejestrowany jest ostry pik katodowy (ang. *sharp cathodic peak-SCP*). Prawdopodobnie wynika to z rekombinacji nagromadzonych nośników ładunku (dziur) na powierzchni elektrody z elektronami, które nie dotarły do kolektora prądu.



Rysunek 67. Generowane fotoprądy zarejestrowane dla H-TiO₂NTs/pEDOT:Fehcf podczas oświetlenia światłem pochodzącym z symulatora słonecznego. Krzywe CA zostały zarejestrowane przy wybranych potencjałach w zakresie od -0,4 do +0,8 V vs. Ag/AgCl/0,1M KCl (roztwór: 0,1 M K₂SO₄).

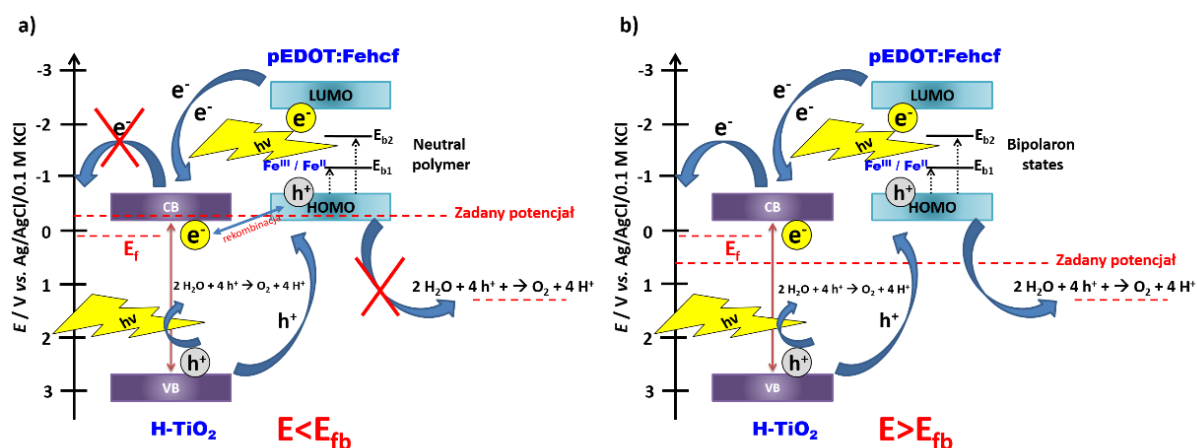


Rysunek 68. Generowane fotoprądy zarejestrowane dla H-TiO₂NTs podczas oświetlenia światłem pochodzącym z symulatora słonecznego. Krzywe CA zostały zarejestrowane przy wybranych potencjałach w zakresie od -0,4 do +0,8 V vs. Ag/AgCl/0,1M KCl (roztwór: 0,1 M K₂SO₄).

Poniższa dyskusja na temat fotoaktywności kompozytu H-TiO₂NT/pEDOT:Fehcf będzie opierała się na mechanizmie przepływu fotowzbudzonych nośników ładunku w elementach organiczno-nieorganicznych oraz z uwzględnieniem wpływu polaryzacji WE. Zgodnie ze schematem energetycznym przedstawionym na Rysunku 69, potencjały między -0,4 a 0 V vs. Ag/AgCl/0,1M KCl są położone poniżej potencjału pasma płaskiego (E_{fb}) wodorowanych

nanorurek ditlenku tytanu [231], co utrudnia transport wygenerowanych nośników ładunków. Ponadto na słabszy efekt fotoprądowy może wpływać obecność zredukowanej formy pEDOT, która jest nieaktywna elektrochemicznie i zachowuje się wtedy jak porowaty film przepuszczający jony niezależnie od ich ładunku [280,289]. Zastosowanie potencjałów wyższych, niż wartość potencjału pasma płaskiego wodorowanych nanorurek TiO_2 [124], wspomaga utlenienie wody na powierzchni elektrody, zmniejszając przy tym szybkość procesu rekombinacji ładunków [290]. W rezultacie, wraz ze wzrostem potencjału anodowego, wartość generowanego fotoprądu rośnie. Należy mieć również na uwadze, że w utlenionej postaci pEDOT jest domieszkowany przeciwjonami i posiada zdelokalizowaną strukturę pasmową (π -elektronu), co wpływa na szerokość przerwy energetycznej (E_g). Wprowadzenie nowych stanów w obrębie pasma wzbronionego (E_{g1} i E_{g2} na Rysunku 69b) w wyniku procesu domieszkowania, można uznać za główny powód zmiany fotoaktywności pEDOT. W takim przypadku niskoenergetyczne przejścia bipolaronowe mają pasma absorpcji przy niższych energiach [280].

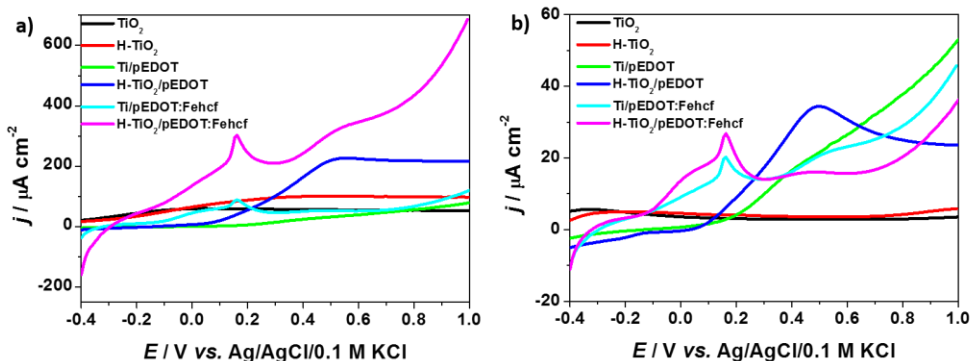
Jak już wcześniej wspomniano, innym czynnikiem wpływającym na poprawę fotoaktywności całego kompozytu jest błękit pruski, który został wprowadzony jako nieorganiczna sieć z dwoma centrami redoksoowymi do polimeru przewodzącego. Powszechnie wiadomo, że PB wykazuje różne barwy w zależności od stanu walencyjnego centrów metalu. W stanie zredukowanym błękit pruski jest biały, przy częściowym utlenianiu elektrochemicznym jest niebieski, zaś w stanie pełnego utlenienia jest zielony lub żółty [256,279,291,292]. Właśnie z tego powodu błękit pruski, znajdujący się wewnątrz kompozytu, odgrywa kluczową rolę w mechanizmie wydajnego generowania ładunku. PB może pełnić funkcję mediatora przeniesienia elektronów między elementem organicznym i nieorganicznym, dzięki czemu transfer ładunku jest bardziej efektywny a niepożądane procesy rekombinacji elektron-dziura są spowolnione [280]. Stwierdzono również, że obecność PB wbudowanego w matrycę polimerową pEDOT zmniejsza szerokość pasma wzbronionego do 1,4 eV, gdy dla porównania pEDOT domieszkowany prostymi nieorganicznymi przeciwjonami (Cl^-) posiada $E_g = 1,53$ eV [256].



Rysunek 69. Schemat energetyczny H-TiO₂/pEDOT:Fehcf przedstawiający położenie pasm oraz transport wygenerowanych nośników ładunków w przypadku gdy: a) potencjał jest niższy od E_{fb} wodorowanych nanorurek ditlenku tytanu, b) potencjał jest wyższy od E_{fb} H-TiO₂.

Pomiary woltamperometrii liniowej zarejestrowano w celu porównania fotoprądów poszczególnych części składowych elektrody kompozytowej. Krzywe otrzymane metodą LV dla czystych TiO₂, H-TiO₂, Ti/pEDOT, H-TiO₂/pEDOT, Ti/pEDOT:Fehcf i H-TiO₂/pEDOT:Fehcf zmierzono w ciemności oraz podczas oświetlania elektrod światłem pochodzącym z symulatora słonecznego (Rysunek 70). Gęstości prądów ciemnych i fotoprądów, we wszystkich badanych próbkach, wzrastały wraz ze wzrostem przyłożonego potencjału do WE. Najwyższą wartość fotoprądu uzyskano dla heterozłącza: H-TiO₂/pEDOT:Fehcf. Wartość gęstości fotoprądu jest prawie 8,2 razy większa niż prądu zarejestrowanego czystego TiO₂ i dwa razy większa w porównaniu z kompozytem bez wbudowanej matrycy redoks: H-TiO₂/pEDOT (przy potencjale +0,8 V). Tak więc na wzrost generowanego fotoprądu wpływa obecność zarówno polimeru pEDOT, jak i PB.

Gęstości prądowe w ciemności oraz podczas oświetlenia, zarejestrowane dla różnych materiałów stanowiących WE przy potencjale +0,8 V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl, są zestawione w Tabeli 13. W tabeli przedstawiono również generowany fotoprąd (Δj), który można zdefiniować jako różnicę pomiędzy prądem jasnym a ciemnym.

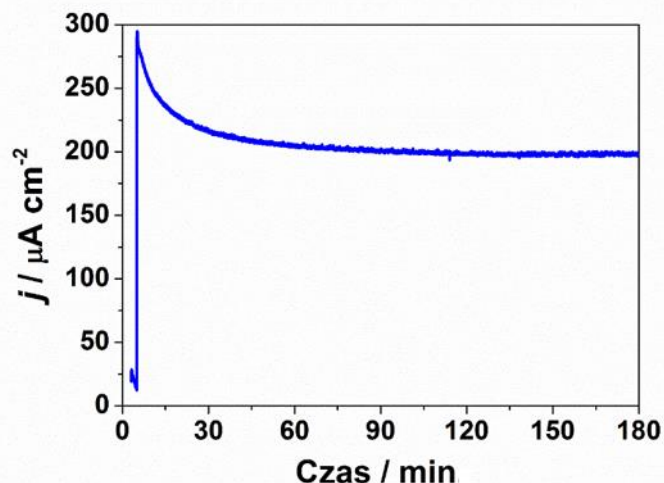


Rysunek 70. Woltamperometria liniowa dla zestawu różnych materiałów elektrodowych (w 0,1 M K₂SO₄, szybkość polaryzacji 5 mV s⁻¹) zarejestrowana a) w trakcie oświetlenia oraz b) w ciemności.

Tabela 13. Generowane wartości prądów zarejestrowane w ciemności oraz podczas oświetlenia otrzymany materiałów elektrodowych, wykorzystując do tego woltamperometrię liniową.

Elektroda	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$ (podczas oświetlenia)	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$ (w ciemności)	$\Delta j / \mu\text{A cm}^{-2}$
TiO ₂	54,4	3,0	51,4
H-TiO ₂	99,7	4,2	95,5
Ti/pEDOT	56,8	37,9	18,9
H-TiO ₂ /pEDOT	217,9	24,9	193,0
Ti/pEDOT:Fehcf	67,9	29,3	38,6
H-TiO₂/pEDOT:Fehcf	440,1	20,4	419,7

Pomimo faktu iż, kompozyt H-TiO₂/pEDOT:Fehcf charakteryzował się bardzo dobrą fotoaktywnością w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu, to jego fotostabilność podczas długiego oświetlenia była niezadowalająca (Rysunek 71). Generowany fotoprąd przykładowo po 10 min. wynosił 250 μA cm⁻² a po 180 min. już jedynie około 180 μA cm⁻². Dlatego dla nanorurek ditlenku tytanu zaproponowano kolejny sposób modyfikacji, również z wykorzystaniem polimeru przewodzącego, co zostało opisane rozdziale 4.3.4 niniejszej pracy.



Rysunek 71. Generowany fotoprąd kompozytu H-TiO₂/pEDOT:Fehcf w trakcie długotrwałego oświetlenia promieniowaniem pochodzącym z symulatora słonecznego ($E = 0,8$ V, 0,1 M K₂SO₄).

Na podstawie części wyników przedstawionych w tym rozdziale przygotowane zostały publikacje [293–297].

4.3.4. Modyfikowane nanorurki ditlenku tytanu TNT@C:Fe otrzymane w wyniku kalcynacji kompozytu H-TiO₂/pEDOT:Fehcf

4.3.4.1. Synteza materiału TNT@C:Fe

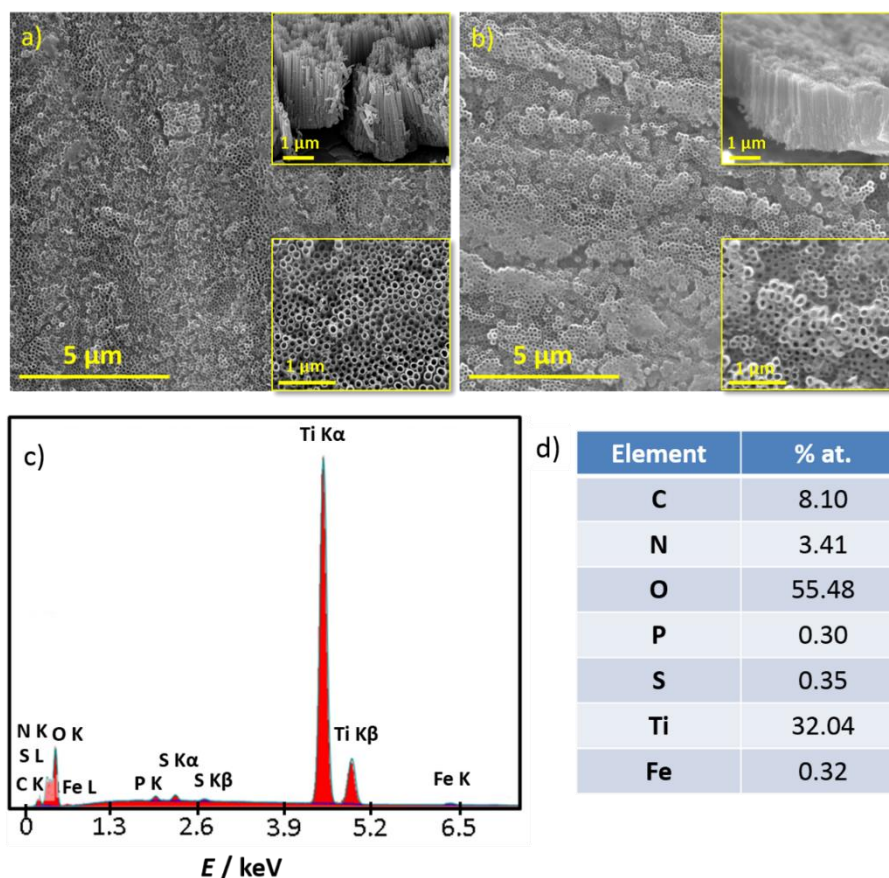
Otrzymany H-TiO₂/pEDOT:Fehcf (sposób otrzymania został opisany w rozdziale 4.3.3.1) poddano pirolizie w temperaturze 450°C przez 1h. Miało to na celu utworzenie trwałego nieorganicznego kompozytu, zawierającego odpowiednio zdyspergowany przewodzący węgiel, pochodzący ze spiroлизованego polimeru oraz centra żelazowe o różnej walencyjności, których źródłem był błękit pruski wbudowany w matrycę organiczną. Otrzymany materiał został oznaczony jako TNT@C:Fe.

4.3.4.2. Charakterystyka materiału TNT@C:Fe

Charakterystyka morfologii

Na Rysunku 72 przedstawiono obrazy SEM czystych nanorurek ditlenku tytanu (Rysunek 72a) oraz materiału otrzymanego w wyniku kalcynacji H-TiO₂/pEDOT:Fehcf. (Rysunek 72b) W obu przypadkach otrzymano regularnie ułożoną warstwę nanorurek o długości około 2,4 μm. Materiały głównie różnią się morfologią powierzchni. W przypadku próbki po modyfikacji można zauważyć cienką warstwę, przede wszystkim węgla, na górnych partiach nanorurek.

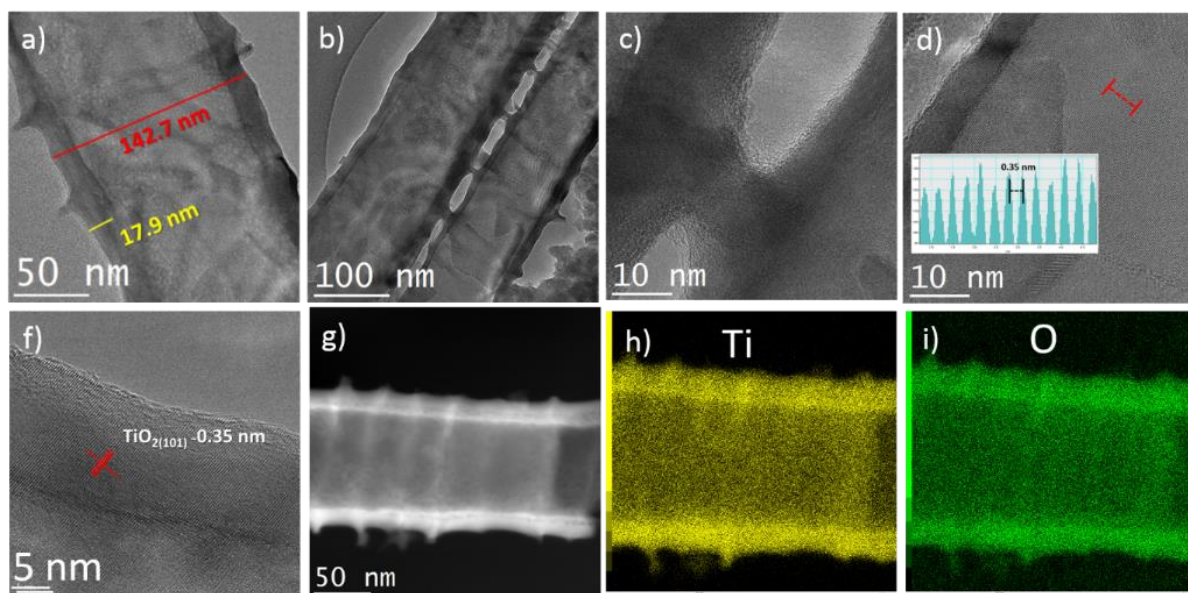
Widmo EDX materiału po kalcynacji (Rysunek 72c) składa się z pasm związanych z obecnością atomów tytanu, tlenu, siarki, żelaza oraz azotu. Na podstawie analizy ilościowej widm EDX stwierdzono, że atomowa zawartość pierwiastków w materiale jest następująca: Ti (32%), O (55,5%), C (8,1%), N (3,4%), Fe (0,3%) i S (0,35%).



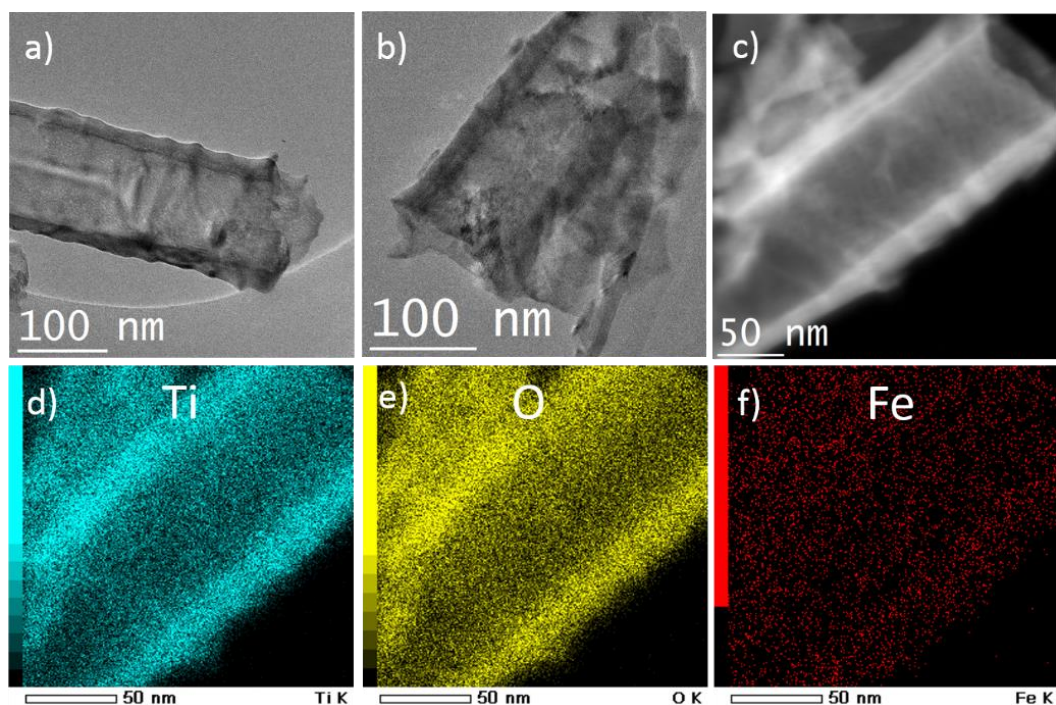
Rysunek 72. Zdjęcia SEM a) czystych nanorurek oraz b) TNT@C:Fe. c) Widmo EDX kompozytu po pirolizie oraz d) tabela zawierająca zawartości poszczególnych pierwiastków w TNT@C:Fe.

Na Rysunkach 73 i 74 przedstawiono obrazy TEM odpowiednio czystych nanorurek ditlenku tytanu oraz materiału TNT@C:Fe. Na podstawie obrazów można oszacować średnicę zewnętrzną, która wynosi około 120 nm. Można zauważyć, że nanorurki są połączone ze sobą za pomocą odcinków wystających, które charakteryzują się słabą krystalicznością. Pozostałe elementy nanorurek tzn. ściany i centralne części wykazują wyraźnie krystaliczną naturę pochodzącą od płaszczyzny (101) anatazu ($d = 0,35$ nm). Stosunek % at. Ti:O wynosi 1:1,97, co jest zgodne ze stechiometrią TiO_2 . Próbką $TiO_2@C:Fe$ wygląda identycznie pod względem morfologii jak próbka niemodyfikowana. Analiza elementarna wskazuje na obecność żelaza wzdłuż nanorurki. Jest bardzo prawdopodobne, że żelazo jest wbudowane w strukturę TiO_2 . Jednakże analiza EDX nie wykazuje obecności węgla w próbce, ponieważ w wyniku

przygotowania materiału do badań HR-TEM, C został wypłukany. Tak więc, można wysunąć wniosek, że węgiel jest fizycznie zaabsorbowany na powierzchni TNT. Skład pierwiastkowy wykazuje, że stosunek Ti:O wynosi 1:1,7, więc nieco różni się od składu czystych TNT, co wynika z procedury modyfikacji.



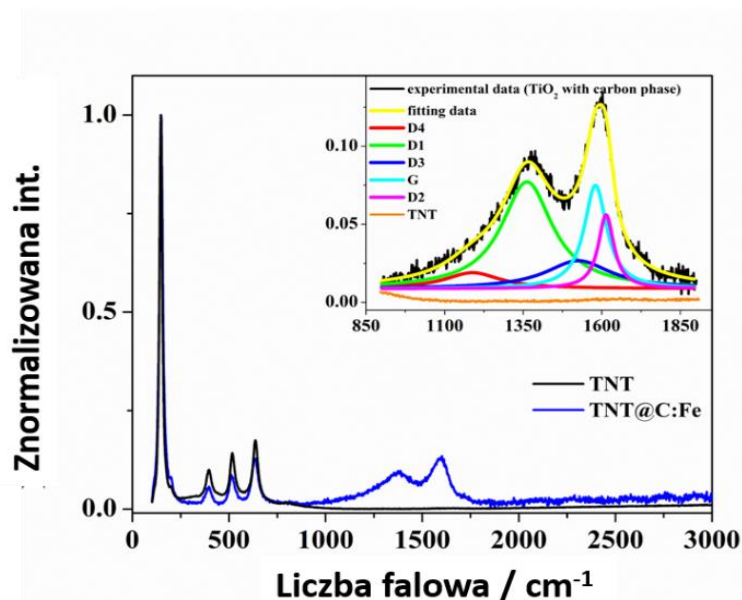
Rysunek 73. Zdjęcia TEM niemodyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu.



Rysunek 74. Zdjęcia TEM TNT@C:Fe.

Analiza strukturalna

Spektroskopia Ramana ponownie została zastosowana w celu określenia struktury czystych oraz modyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu (Rysunek 75). Widma Ramana w przypadku obu materiałów elektrodowych charakteryzują się sygnałami pochodzącymi od fazy anatazu. Nie wykryto pików pochodzących od rutylu albo innych odmian polimorficznych TiO_2 .



Rysunek 75. Widma Ramana czystych i zmodyfikowanych nanorurek TiO_2 . Wykres wewnętrzny: widma ramanowskie uzyskane w wyniku procedury dopasowania do widma Ramana dla TNT@C:Fe w zakresie $860 - 1860 \text{ cm}^{-1}$.

Modyfikowane nanorurki TiO_2 wykazują dodatkowe szerokie pasma w zakresie od 1000 do 2000 cm^{-1} . Region ten można przypisać obecności nieuporządkowanego węgla sp^2 [298], który powstał na skutek procesu pirolizy kompozytu $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:Fehcf}$. Materiały węglowe charakteryzują się dwoma charakterystycznymi pasmami: G przy około $1580-1600 \text{ cm}^{-1}$ (z maksimum 1592 cm^{-1}) oraz D przy 1350 cm^{-1} [299]. Obecność pasma G należy przypisać do drgań rozciągających w płaszczyźnie atomów węgla sp^2 , a D odpowiada drganiom w pierścieniu [300]. Według Pöschlet [301] interpretacja widm Ramana materiałów węglowych w zakresie $1000-2000 \text{ cm}^{-1}$ powinna być wykonana z wykorzystaniem pięciu pasm: G, D1 (D), D2, D3 i D4. D2 i D4. Pasma te pochodzą z obecności nieuporządkowanej siatki grafitowej, podczas gdy pasmo D3 przypisuje się amorficznej fazie węglowej [302]. Zbiór danych uzyskany w procesie dekonwolucji widma Ramana przedstawiono w Tabeli 14.

Tabela 14. Parametry spektralne dla pasm Ramana TiO₂ zmodyfikowanych fazą węglową: liczba falowa (przesunięcie Ramana), intensywność (normalizowane intensywności Ramana), FWHM (szerokości w połowie maksimum); I(D)/I(G) (stosunki intensywności pików); dobroć dopasowania (χ^2).

Pasmo	G	D1 (D)	D2	D3	D4
Liczba falowa (cm ⁻¹)	1580	1362	1613	1525	1188
Intensywność	0,06624	0,06844	0,04728	0,01792	0,01023
Powierzchnia pików	9,07	21,18	4,48	7,10	3,44
FWHM (cm ⁻¹)	87	197	60	252	214
I(D)/I(G)	2,33				
χ^2	9,27·10 ⁻⁶				

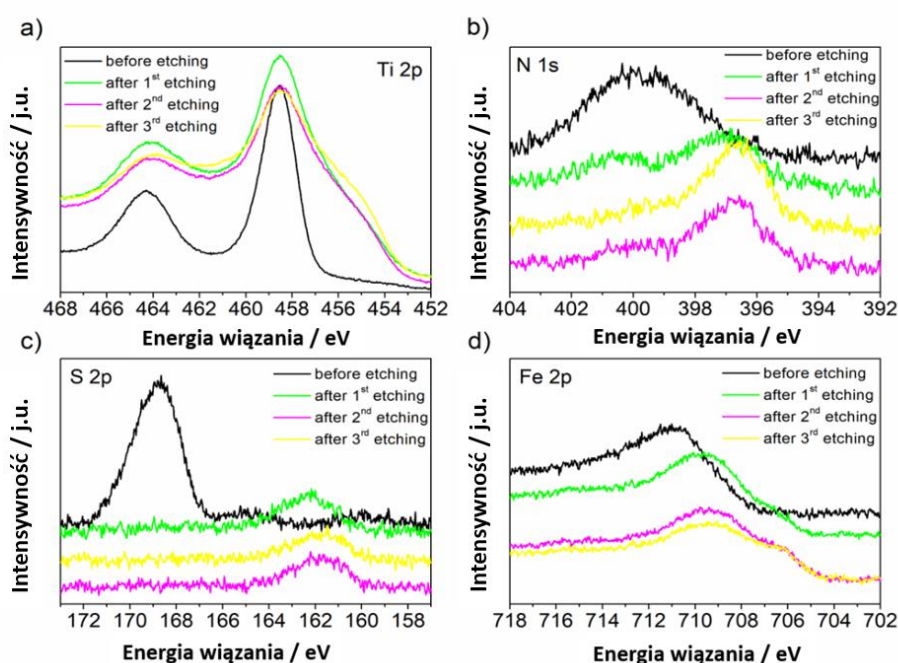
Stopień grafityzacji materiałów węglowych odpowiada szerokości w połowie maksimum (FWHM) oraz stosunkowi intensywności pasm G i D [299,303,304]. W uproszczeniu, im niższe wartości FWHM i I(D)/I(G), tym wyższy stopień grafityzacji. W badanym przypadku uzyskane wyniki sugerują obecność nieuporządkowanej fazy węglowej na powierzchni nanorurek TiO₂. Stosunek I(D)/I(G) można wykorzystać do obliczenia parametru wielkości klastra (L_a) dla grafitowych [299] i amorficznych węgla [305]. Aby określić rozmiar domen węglowych wzdłuż płaszczyzny pierścienia (rozmiar poprzeczny) dla nieuporządkowanych struktur węglowych, użyto równania podanego przez Ferrariego i Robertsona [305]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C'(\lambda)L_a^2 \quad (29)$$

gdzie $C'(\lambda) = 0.0055 \text{ \AA}^{-2}$ dla długości fali 514 nm.

Parametr L_a obliczony na podstawie równania 29 był równy 1,88 nm. Tak bardzo niski rozmiar klastra pozwala przypuszczać, że węgiel sp^2 może penetrować nanorurki bez ograniczeń sterycznych. Podsumowując, obecność nieuporządkowanej fazy węglowej o hybrydyzacji sp^2 i bardzo mały rozmiar klastra na powierzchni nanorurek tytanowych może wpływać na przewodnictwo elektryczne materiału.

Rysunek 76a-d przedstawia widma XPS orbitali Ti, N, S i Fe pochodzących z materiału przed i po procedurze wytrawiania jonami Ar⁺. Widmo XPS obszaru Ti (czarna linia na Rysunek 76a) przypisuje się obecności tytanu (IV) związanego z tlenem w TiO₂ [306,307]. Po wytrawieniu za pomocą jonów Ar⁺ pojawia się szerokie pasmo przy niższych energiach wiązania. Jest ono związane z obecnością tytanu (III) i (II) tworzonymi się podczas aktywacji elektrody poprzez proces wodorowania (albo/lub trawienie powoduje redukcję) [308]. Obecność stanów Ti(II) i Ti(III) jest typowa dla nanorurek powstałych w wyniku anodyzacji, ponieważ podczas procesu obróbki termicznej, celem konwersji fazy amorficznej do krystalicznej, tlen ma utrudniony dostęp do przestrzeni nanorurek w pobliżu podłoża Ti [258]. Po procesie kalcynacji materiału elektrodowego nie zaobserwowano obecności tytanu na niższych stopniach utlenienia, ponieważ w tym procesie zewnętrzna powierzchnia elektrody jest utleniana.



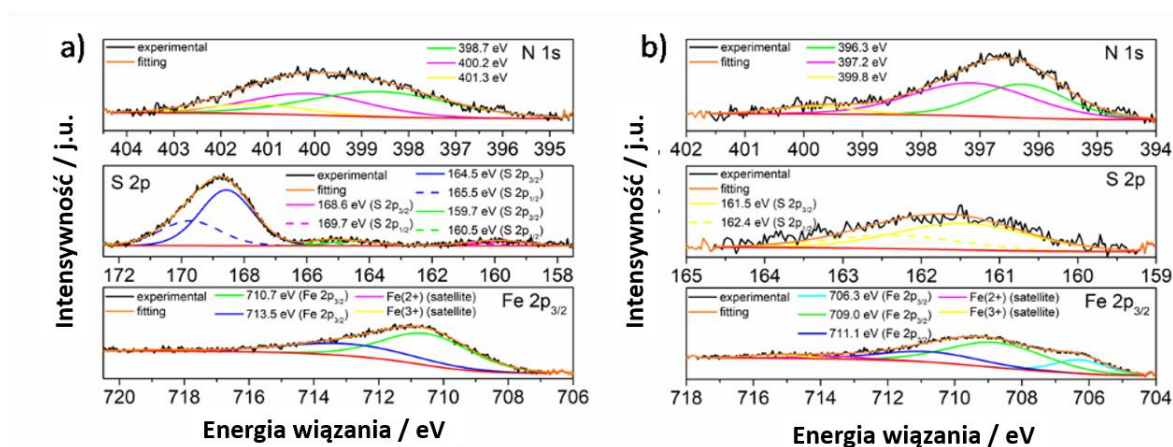
Rysunek 76. Widma XPS orbitali Ti, N, S and Fe zarejestrowane dla materiału TNT@C:Fe.

Rozkład widma dla orbitali N1s, S2p i Fe3p_{3/2} przed i po trzecim etapie trawienia przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 77a i 77b. Orbital N1s składa się z trzech maksimum przy 398,7, 400,2 i 401,3 eV. Wartości te można przypisać odpowiednio pirydynowemu, pirolowemu i grafitowemu wiązaniu N-C [309,310]. Obecność takich połączeń decyduje

o lepszych właściwościach elektrycznych węgla. Proces trawienia prowadzi do przesunięcia wartości maksimum w kierunku niższych energii wiązania: 396,3, 397,2 i 399,8 eV.

W przypadku orbitalu $S2p_{3/2}$ zaobserwowano pasma przy 166,6 eV, 164,5 eV i 159,7 eV. Maksimum przy wyższej energii wiązania (166,6 eV) przypisuje się obecności S (IV) [311]. Sygnał przy 164,5 eV można odpowiadać obecności siarki elementarnej [312]. Maksimum przy najniższej energii, tj. przy 159,7 eV może być związane z obecnością siarczków (S^{2-}) [84]. Po trawieniu jonami Ar^+ można zaobserwować tylko jeden dublet przy 161,5 eV oraz 152,4 eV.

Pasma $Fe2p_{3/2}$ obecne przy 710,7 eV i 713,5 eV dla materiału przed rozpoczęciem procesu trawienia potwierdzają obecność żelaza o różnej walencyjności. Te energie wiązania mogą sugerować tworzenie tlenku żelaza na zewnętrznej warstwie materiału. Po procedurze trawienia pik $Fe2p_{3/2}$ rozłożono na trzy maksima: 706,3 eV, 709,0 eV i 711,1 eV. Te energie są przypisywane odpowiednio do Fe (0), Fe (II) i Fe (III) [313,314]. Zatem można wnioskować, że podczas pirolizy powstaje żelazo o zerowej walencyjności (ZVI, ang. *zero-valent iron*). Zgodnie z literaturą, utworzenie ZVI będzie odgrywało kluczową rolę w aktywności elektrochemicznej otrzymanej fotoanody.



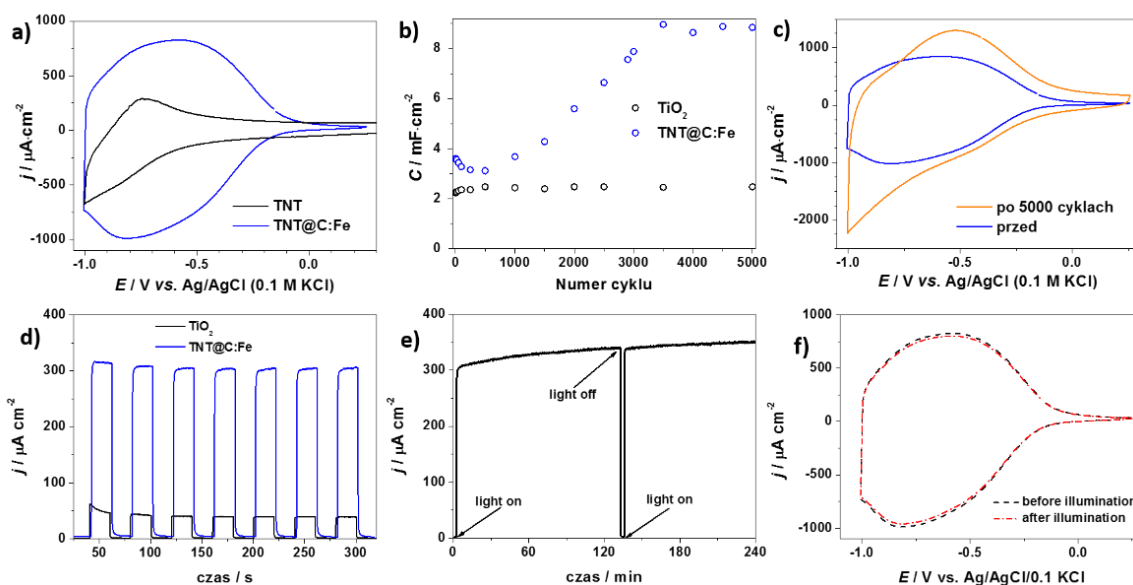
Rysunek 77. Dekonwolucja widma XPS a) przed oraz b) po trzecim etapie procesu trawienia za pomocą jonów Ar^+ .

Właściwości elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne

Krzywe chronowoltamperometryczne dla czystego TiO_2 oraz $TNT@C:Fe$ przedstawiono na Rysunku 78a. Prąd katodowy w przypadku niemodyfikowanych nanorurek jest związany z elektroredukcją $Ti(IV)$ do $Ti(III)$ [315]. Anodowa polaryzacja elektrody prowadzi do odwrotnej reakcji, tzn. do utlenienia $Ti(III)$ do $Ti(IV)$, którą można zaobserwować na krzywej CV. W przypadku zmodyfikowanej elektrody zaobserwowano wyższe prądy katodowe.

Co więcej, zakres potencjałów, w którym obserwowana jest elektroaktywność dla TNT@C:Fe, jest szerszy w porównaniu z czystym materiałem. Zarejestrowany prąd związany jest z procesem ładowania/rozładowania elektrody. Zwiększenie pojemności elektrody obserwuje się prawdopodobnie z powodu obecności cienkiej warstwy węgla o hybrydyzacji sp^2 . Zwiększoną zdolność do gromadzenia ładunku można uznać za bardzo obiecującą cechę materiałów elektrodowych przeznaczonych do urządzeń do gromadzenia energii, m.in. do superkondensatorów [316].

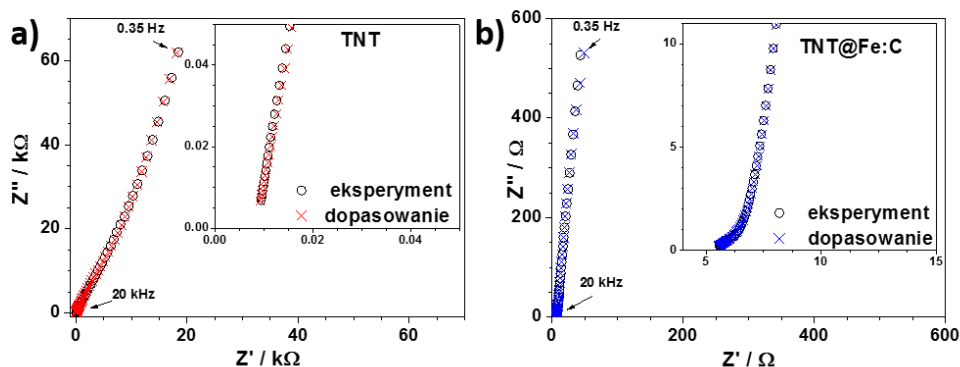
W celu określenia pojemności czystych i zmodyfikowanych elektrod TiO_2 zarejestrowano 5000 galwanostatycznych cykli ładowania/rozładowania. Zmiana wartości pojemności podczas wielokrotnego ładowania/rozładowania przedstawiona jest na Rys. 78b. Jak można zauważyć, pojemność elektryczna niemodyfikowanych nanorurek tytanowych osiągnęła wartość $2,1 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ po około 500 cyklach i nie zmienia się aż do 5000 cykli. W przypadku elektrody TNT@C:Fe, pojemność zmniejszyła się w pierwszej części prowadzenia testu wielokrotnego ładowania/rozładowania (do około 350 cykli) i ustabilizowała się przy wartości $2,8 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$. Co zaskakujące, pomiędzy 1000 a 3500 cyklem ładowania/rozładowania obserwuje się stopniowy wzrost pojemności. Kolejne cykle ładowania/rozładowania nie skutkują zmianą pojemności, która osiągnęła maksymalną, stabilną wartość równą $9,1 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$. Jak wspomniano powyżej, wyższa pojemność zmodyfikowanej elektrody jest związana z obecnością węgla pochodzącego z termicznie zdegradowanego polimeru. Zjawisko zwiększenia pojemności w trakcie trwania wielokrotnych cykli ładowania/rozładowania może być związane z aktywacją powierzchni węgla i tworzeniem się grup powierzchniowych w wyniku polaryzacji elektrody [317,318]. Jak przedstawiono na Rysunku 78c, po testach ładowania/rozładowania pojawił się prąd katodowy, związany z redukcją TiO_2 , który nie był rejestrowany w przypadku próbki przed rozpoczęciem testu elektrochemicznego.



Rysunek 78. a) Krzywe voltamperometryczne CV czystych i modyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu ($0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$), b) zmiana pojemności właściwej w trakcie wielokrotnych cykli ładowania/rozładowania, c) krzywe CV zmodyfikowanego materiału przed i po cyklach ładowania/rozładowania. d) Generowany fotoprąd podczas oświetlania czystych i modyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu ($E = +0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl/0.1 M KCl}$), e) generowany fotoprąd przez TNT@C:Fe podczas długotrwałego oświetlania oraz f) krzywe CV TNT@C:Fe zarejestrowany przed oraz po długotrwałym oświetlaniu WE.

W celu zbadania wpływu modyfikacji na właściwości elektryczne posłużono się również elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną. Widma impedancyjne wraz z widmami uzyskanymi po procedurze dopasowania przedstawiono na Rysunku 79a i b. Do analizy zebranych funkcji impedancyjnych użyto elektryczny obwód zastępczy, który został przedstawiony na Rysunku 47b. Element R1 odpowiada oporowi elektrolitu, a dwa układy elementów elektrycznych połączonych szeregowo: (CPE_1R_2) i $(\text{CPE}_2\text{R}_3\text{W}_0)$ przypisuje się odpowiednio do zwartej cienkiej warstwie tlenku i uporządkowanej warstwie nanorurek. Jak można zauważyć, impedancja zmodyfikowanej elektrody jest znacznie mniejsza w porównaniu z czystym TiO_2 . Dopasowane wartości R_3 , które odpowiada rezystancji przeniesienia ładunku, wynosi odpowiednio $165,40 \text{ } \Omega$ i $2,15 \text{ } \Omega$ dla TiO_2 i zmodyfikowanego TiO_2 . Obecność węgla oraz żelaza o różnej walencyjności, tj. Fe(II) , Fe(III) , Fe(0) na powierzchni nanorurek ditlenku tytanu poprawiła przewodnictwo elektryczne materiału. Mały rozmiar klastra węgla może ułatwić przenoszenie elektronów w materiale TNT@C:Fe [23,72]. Co więcej, obecność węgla może wpłynąć na efektywność separacji elektron-dziura [23,72] i jest bardzo prawdopodobne, że niekorzystne proces rekombinacji mogą zostać

zahamowane. Podobnie, obecność żelaza o różnej wartościowości może poprawić separacje nośników ładunków [66]. Zjawiska te znacząco wpływają na wartość generowanych fotoprądów, co zostanie omówione w dalszej części pracy.

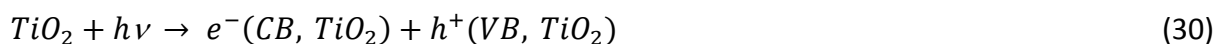


Rysunek 79. Zarejestrowane widma impedancyjne w 0,5 M K_2SO_4 przy potencjale spoczynkowym wraz z widmami uzyskanymi zgodnie z procedurą dopasowania dla: a) niemodyfikowanego oraz b) modyfikowanego materiału elektrodowego.

W celu zbadania wydajności fotogeneracji ładunku i fotostabilności materiału przeprowadzono pomiar odpowiedzi prądowej uzyskanej w wyniku oświetlenia próbki. Jak widać na Rysunku 78d, generowany fotoprąd zmodyfikowanych TNT jest znacznie wyższy niż fotoprąd zarejestrowany w przypadku czystego materiału. Wartość gęstości fotoprądu dla TNT@C:Fe jest prawie 9,5 razy wyższa niż w przypadku TiO_2 , co wskazuje, że woda jest efektywniej fotoutleniana, a generowane elektrony mogą być skutecznie przenoszone ze zmodyfikowanych TNT do przeciwelektrody, za pośrednictwem obwodu zewnętrznego. Na wzrost generowanego fotoprądu wpływa kilka czynników, które zostały poniżej wyszczególnione.

Po pierwsze, obecność różnych form żelaza wpływa na poprawę właściwości fotoelektrochemicznych. Zgodnie z literaturą [319], jony Fe^{3+} mogą wychwytywać fotogenerowane dziury (równanie 31) ze względu na odpowiednie położenie poziomu energetycznego dla Fe^{3+}/Fe^{4+} powyżej krawędzi pasma walencyjnego nanorurek ditlenku tytanu. Zjawisko to ułatwia transport h^+ do powierzchni półprzewodnika, gdzie można je bezpośrednio wykorzystać do utlenienia wody (równanie 32). Z drugiej strony, Fe^{3+} może również brać udział w przenoszeniu elektronów (równanie 33) ze względu na odpowiednie położenie poziomu energetycznego dla Fe^{3+}/Fe^{2+} poniżej krawędzi pasma przewodnictwa TiO_2 [319,320]. Obecność węgla sp^2 oraz ZVI może powodować też poprawę aktywności fotoelektrochemicznej TNT@C:Fe. Jak obrazują to widma EIS, zmodyfikowana elektroda

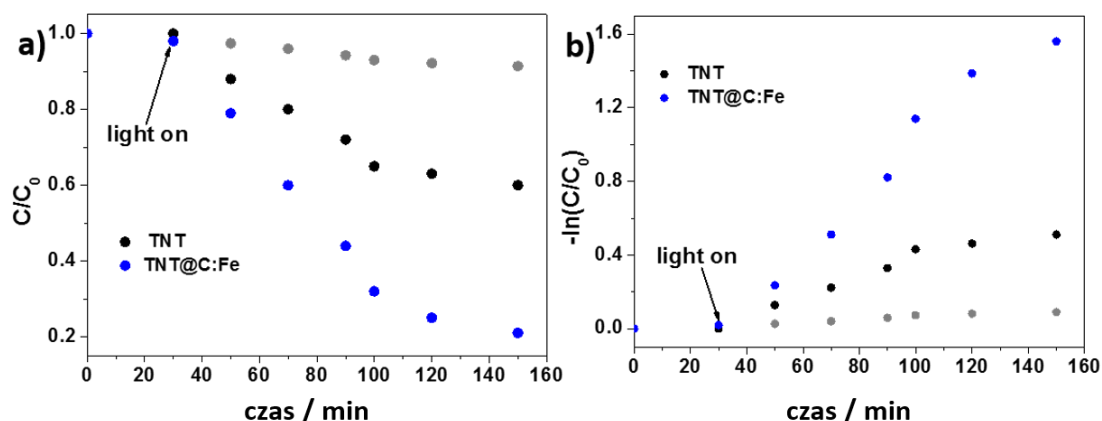
charakteryzuje się prawie trzykrotnie mniejszą rezystancją przeniesienia ładunku niż czyste nanorurki ditlenku tytanu. W takim przypadku C oraz ZVI mogą działać jako mediatory przeniesienia elektronów. Może to sugerować ułatwiony transport elektronów z powierzchni przeniesienia elektronów. Może to sugerować ułatwiony transport elektronów z powierzchni do podłoża elektrody, co ma kluczowe znaczenie w generowaniu wysokiego fotoprądu. Podsumowując, powyższe zjawiska mają wpływ na skuteczność separacji nośników ładunku [321], a opisane poniżej reakcje fotoelektrochemiczne można przedstawić w następujący sposób:



Jak obrazuje to przebieg krzywej chronoamperometrycznej na Rysunku 78e, nawet podczas 4 godzin oświetlenia WE, zmodyfikowany materiał generuje stabilny fotoprąd. Tak więc otrzymany materiał można uznać za odporny na fotokorozję. Celem potwierdzenia tego wniosku, dodatkowo zarejestrowano krzywe CV dla elektrody TNT@C:Fe w 0,5 M roztworze K_2SO_4 przed i po długotrwałej ekspozycji na promieniowanie słoneczne (Rysunek 78f). Jak można zauważyć, nie wykryto żadnej różnicy w przebiegu CV, co potwierdza wysoką stabilność aktywności elektrochemicznej zmodyfikowanej warstwy nanorurek TiO_2 w szerokim zakresie potencjału.

Właściwości fotokatalityczne

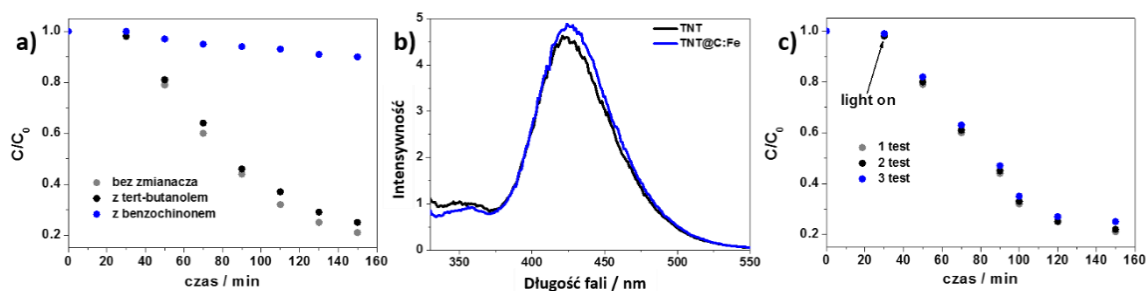
W celu zbadania aktywności fotokatalitycznej czystych i zmodyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu przeprowadzono badania odbarwiania roztworu błękitu metylenowego w obecności materiału katalitycznego, podczas jego oświetlenia promieniowaniem z symulatora słonecznego. Odbarwienie określono na podstawie pomiaru spadku absorbancji, zaobserwowanego przy długości fali 664 nm, gdzie zlokalizowane jest maksimum absorbancji roztworu MB. Postęp w odbarwianiu MB przedstawiono na Rysunku 80a. Dla porównania wykonano również rozkład błękitu metylenowego bez obecności katalizatora (tzw. próba zerowa – kolor szary na wykresach). Po 2 godzinach ciągłego naświetlania, wydajność fotodekompozycji MB w obecności TiO_2 i TNT@C:Fe osiągnęła odpowiednio 40 i 79%. Odbarwianie błękitu metylenowego znacznie się poprawiło dzięki proponowanej modyfikacji nanorurek TiO_2 . Zwiększoną aktywność można przypisać lepszej zdolności absorpcji w zakresie widzialnym i bardziej skutecznemu rozdzielaniu ładunku w przypadku TNT@C:Fe w porównaniu z czystymi TNT.



Rysunek 80. a) Postęp degradacji błękitu metylenowego w obecności zmodyfikowanych i czystych nanorurek ditlenku tytanu, b) zależność $-\ln(C/C_0) = f(t)$ dla procesu odbarwiania MB w obecności czystych nanorurek ditlenku tytanu oraz TNT@C:Fe.

Kinetyka fotodegradacji błękitu metylenowego jest kontrolowana przez równowagę adsorpcji i desorpcji barwnika. Proces fotodegradacji można opisać jako reakcję pseudopierwszego rzędu zgodnie z modelem Langmuira-Hinshelwooda [322]. Stała kinetyczna pierwszego rzędu (k) może być wyznaczona z funkcji $\ln(C/C_0) = -kt$, gdzie C jest stężeniem barwnika, C_0 jest stężeniem barwnika przed procesem fotodegradacji, a t oznacza czas. Zmianę $-\ln(C/C_0)$ w czasie testu fotokatalitycznego przedstawiono na Rysunku 80b. Liniowy charakter zależności jest zachowany do 120 minuty pomiaru zarówno w przypadku tzw. próby zerowej, obecności TNT oraz TNT@C:Fe. Zgodnie z ustalonym modelem, zmodyfikowana próbka wykazywała najwyższą stałą szybkości degradacji równą $1,39 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, podczas gdy stała szybkości fotodegradacji MB w przypadku czystego ditlenku tytanu była trzy razy mniejsza, tj. wynosiła $0,46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

W celu zbadania mechanizmu fotodegradacji oraz określenia wpływu konkretnych indywidualów na wydajność odbarwiania błękitu metylenowego za pomocą TNT@C:Fe, przeprowadzono serie eksperymentów rozkładu MB w obecności dodatkowych związków chemicznych. Po pierwsze, w celu potwierdzenia powstawania rodników i ich wpływu na degradację MB, testy przeprowadzono w obecności 1 mM alkoholu tert-butyłowego (TBA) i 1 mM p-benzochinonu (BQ), które działały odpowiednio, jako skuteczne zmiatacze rodników hydroksylowych i anionrodników ponadtlenkowych. Wyniki przedstawiono na Rysunku 81a. Można zauważyć znikomy spadek efektywności rozkładu błękitu metylenu w obecności TBA, natomiast dodatek BQ, doprowadził do znacznego obniżenia efektywności fotodegradacji aż do około 9%.



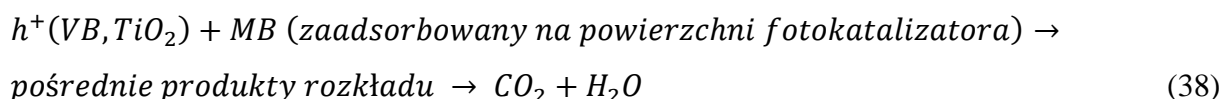
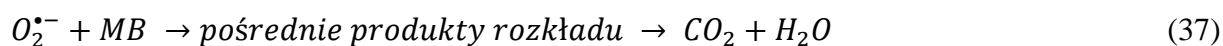
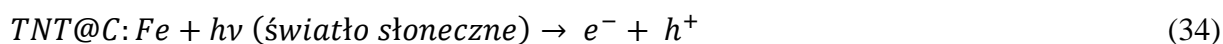
Rysunek 81. a) Postęp degradacji MB w obecności próbki TNT@C:Fe pod wpływem zmiataczy rodników. b) Widma fluorescencji próbek roztworów otrzymanych podczas oświetlania kwasu tereftalowego w obecności czystych i modyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu. c) Fotostabilność TNT@C:Fe wykorzystanego do reakcji degradacji MB w trzech kolejnych cyklach.

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych próbek zbadano również w obecności kwasu tereftalowego, który wchodząc w reakcję z fotogenerowanymi rodnikami hydroksylowymi daje kwas 2-hydroksytereftalowy. Stężenie początkowe kwasu tereftalowego wynosiło 80 mg dm^{-3} . Roztwór kwasu wraz z umieszczonym fotokatalizatorem utrzymywano w ciemności przez 30 min w celu osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej między warstwą nanorurek ditlenku tytanu a roztworem i następnie naświetlano przez 60 min. Jak pokazano na Rysunku 81b, czyste i zmodyfikowane TNT wykazywały prawie taką samą intensywność fotoluminescencji w eksperymencie z kwasem tereftalowym. Sugeruje to, że modyfikacja nie prowadzi do zwiększenia generacji rodników hydroksylowych w warunkach napromieniowania. Tak więc uzyskane wyniki potwierdzają kluczową rolę rodników $O_2^{\cdot-}$ w fotokatalitycznej degradacji MB. Jednak degradacja MB może również zachodzić na powierzchni fotokatalizatora, tzn. fotogenerowane dziury biorą bezpośredni udział w degradacji błękitu metylenowego. Dlatego też węgiel znajdujący się na powierzchni materiału pełni ważną rolę w reakcjach fotokatalitycznych, ponieważ ułatwia adsorpcję zanieczyszczeń.

Obecność żelaza również pełni istotną rolę w procesie fotokatalitycznym. Zatem Fe^{3+} może działać jako akceptor dziur i elektronów ($Fe^{3+} + h^+ \rightarrow Fe^{4+}$ oraz $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$). Co więcej, fotogenerowane elektrony transportowane do ZVI mogą zapobiegać jego utlenieniu i zahamować zjawisko rekombinacji $e^- - h^+$ [321]. Obecność ZVI wpływa również na powstawanie rodników ponadtlenkowych poprzez zmniejszenie rezystancji przeniesienia ładunku. Jak pokazano na Rysunku 80a, obecność zmiatacza $O_2^{\cdot-}$ prawie zatrzymała proces degradacji MB. Potwierdza to, że ZVI, który jest powszechnie stosowany jako katalizator

redukcyjny [323,324], działa tutaj jako katalizator redukcji tlenu i powstawania rodników ponadtlenkowych.

Reakcje zachodzące podczas fotokatalizy można zapisać w następujący sposób:



W celu zbadania fotostabilności katalitycznej TNT@C:Fe, zweryfikowano możliwość ponownego wykorzystania fotokatalizatora w trzech kolejnych cyklach. Wydajność rozkładu utrzymywała się prawie na stałym poziomie w każdym cyklu fotodegradacji. Zmiany stężenia MB w czasie przedstawione na Rysunku 81c, wykazały tylko nieznaczny spadek wydajności degradacji fotokatalitycznej (o około 4%) w trzech kolejnych cyklach. Tak więc, uzyskane wyniki sugerują, że wydajność degradacji utrzymywała się prawie na stałym poziomie w każdym cyklu reakcji, a w konsekwencji fotokatalizatory mogły być użyte ponownie bez strat w wydajności procesu degradacji MB.

Na podstawie części wyników przedstawionych w tym rozdziale przygotowana została publikacja [325].

4.3.5. Nanorurki ditlenku tytanu modyfikowane wanadanem bizmutu oraz nanocząstkami złota

4.3.5.1. Synteza kompozytu składającego się z TiO_2 , $BiVO_4$ oraz nanocząstek złota

Ze względu na szeroką przerwę energetyczną ditlenku tytanu i małą aktywności w świetle widzialnym, korzystne jest również podejście polegające na połączeniu TiO_2 NTs z półprzewodnikiem o węższej przerwie zabronionej lub/oraz z nanocząstkami metali szlachetnych. W tym przypadku wykorzystano wanadan bizmutu ($BiVO_4$) o szerokości pasma wzbronionego 2,4 eV oraz nanocząstki złota. Z jednej strony dodanie $BiVO_4$, czyli materiału który charakteryzuje się wysokim współczynnikiem absorpcji i węższą przerwą energetyczną niż TiO_2 [326], znacznie rozszerza zakres promieniowania absorbowanego przez heterozłącze. Z drugiej strony, wprowadzenie do układu złota miało na celu zmniejszenie efektywności rekombinacji par elektron-dziura, co prowadzi do zwiększenia aktywności fotoelektrochemicznej

Nanorurki ditlenku tytanu zostały przygotowane metodą dwuetapowej anodyzacji w roztworze wodno-organicznym zawierającym jony fluorkowe. Metoda została dokładnie opisana w rozdziale 4.2.1.

W celu wytworzenia kompozytowej elektrody, poddano modyfikacji nanorurki ditlenku tytanu innym półprzewodnikiem, użyto warstwę BiVO_4 , którą napyłono na powierzchnię amorficznego TiO_2 wykorzystując technikę pulsacyjnej ablacji laserowej (PLD, ang. *pulsed laser deposition*). Synteza BiVO_4 polegała na wymieszaniu ze sobą równomolowych ilości prekursorów: pięciowodnego azotanu bizmutu ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) z metawanadanem amonu (NH_4VO_3). Oba substraty były ucierane w moździerzu prowadząc do powstania jednolitego materiału. W kolejnym etapie mieszanina była suszona przez 4 h w temperaturze 100 °C. Po odparowaniu wody i kolejnym utarciu w moździerzu, proszek był wsypywany do formy i sprasowywany pod naciskiem 4 t w pastylkę o średnicy 10 mm. Ostatnim etapem procedury było wygrzewanie pastylki przez dwie godziny w temperaturze 500 °C. Czas dojścia do zadanej temperatury wynosił około 4 godzin (szybkość grzania 2 °C/min). W celu napylenia warstwy wykorzystano laser Nd:YAG posiadający generator czwartej harmonicznej, umożliwiający uzyskanie impulsów laserowych trwających 6 ns z częstotliwością 4 Hz. Długość fali wiązki lasera wynosiła 532 nm. Proces PLD przeprowadzono w komorze próżniowej w atmosferze tlenu ($1,2 \times 10^{-2}$ mbar), w temperaturze pokojowej, przez 20 min. Energia pojedynczego pulsu lasera wynosiła 4,5 J/cm². BiVO_4 napyłono na TiO_2 oraz na ditlenek tytanu, na którym osadzono złoto. Zaletą techniki PLD jest niski koszt wytwarzania warstw i możliwość otworzenia eksperymentu. Proces ablacji powoduje dekrystalizację próbki, dlatego warstwy po napyleniu wymagają ponownego wygrzewania [327].

Nanocząstki złota osadzono na amorficzne nanorurki TiO_2 (następnie napyłono BiVO_4) oraz na $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ za pomocą napyłania magnetronowego. Osadzanie przeprowadzono za pomocą napyłarki magnetronowej Quorum Q150TS pracującej przy ciśnieniu roboczym argonu 2,0 Pa w temperaturze pokojowej, z prądem wyładowczym 40 mA. Ilość napyłonego złota wynosiła 2,5 nm.

Ostatnim etapem była kalcynacja otrzymanych kompozytów w piecu rurowym w temperaturze 450°C przez 2 h. Kalcynację przeprowadzono w celu transformacji fazy amorficznej nanorurek ditlenku tytanu i BiVO_4 do fazy krystalicznej oraz otrzymania nanocząstek złota z uprzednio napyłonego cienkiej warstwy Au.

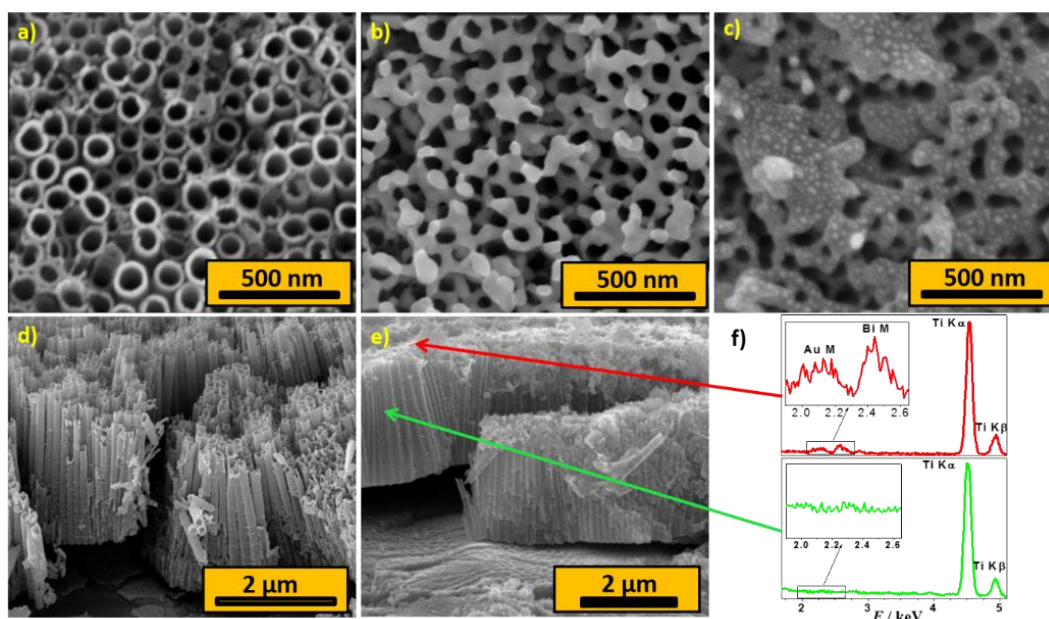
Celem weryfikacji najlepszej konfiguracji materiału elektrodowego pod względem fotoaktywności, wykonano sześć różnych rodzajów elektrod: TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, Ti/BiVO_4 ,

TiO₂/BiVO₄/Au, TiO₂/Au/BiVO₄ oraz Ti/TiO₂/Au/BiVO₄/Au i scharakteryzowano ich morfologię, strukturę oraz aktywność fotoelektrochemiczną.

4.3.5.2. Charakterystyka materiału

Charakterystyka morfologii

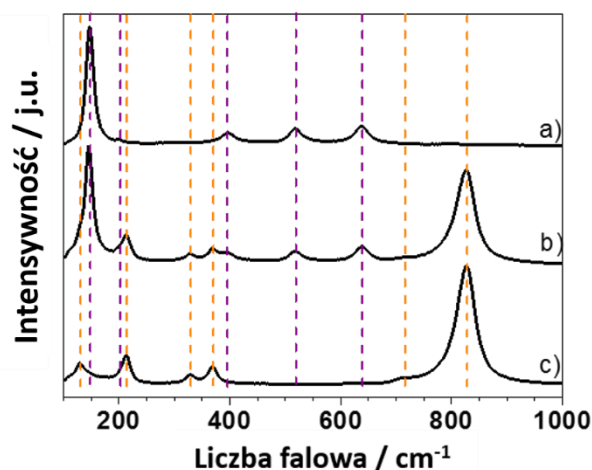
Zdjęcia SEM nanorurek ditlenku tytanu przed i po modyfikacji BiVO₄ oraz Au przedstawiono na Rysunkach 82a-e. Niezmodyfikowana próbka (Rysunek 82a) charakteryzuje się uporządkowaną nanostrukturą typową dla TNT. Średnica TNT i grubość ścianki nie przekraczały odpowiednio 100 nm i 30 nm. Powierzchnię TNT po modyfikacji BiVO₄ przedstawiono na Rysunku. 82b. Jak można zaobserwować, BiVO₄ osadza się przede wszystkim na wierzchniej warstwie nanorurek. Ponadto, można zauważyć, że wanadan bizmutu nie wypełnia szczelnie wewnętrznej średnicy nanorurki. Dzięki temu światło może swobodnie rozprzestrzeniać się wzdłuż nanorurek [328], a fotowzbudzenie może również zachodzić w nanorurkach TiO₂. Obraz SEM TiO₂/BiVO₄/Au przedstawiony na Rysunku 82c pokazuje, że odpowiednio dobrane parametry napyłania złota i procesu kalcynacji pozwoliły na utworzenie nanocząstek Au. Zgodnie z analizą zdjęć SEM średnica nanocząstek Au zmienia się od 5 do 30 nm. Zdjęcie przekrojowe TiO₂ i próbki TiO₂/BiVO₄/Au przedstawione na Rysunku 82d oraz e, pozwala na określenie długości nanorurek. Zarówno BiVO₄, jak i złoto osadzały się na zewnętrznych krawędziach TNTs i nie wypełniały całkowicie wewnętrznej średnicy nanostruktury ditlenku tytanu. Ponadto, zastosowano analizę EDX w celu potwierdzenia obecności każdego składnika użytego do modyfikacji TNTs. Jak przedstawiono na widmach EDX Rysunku. 82f), złoto i bizmut wykryto tylko w powierzchniowej części nanostruktury. Należy jednak mieć na uwadze fakt, iż sygnał pochodzący od wanadu nakłada się z sygnałem pochodzącym od Ti Kβ, podczas gdy w środkowej części nanorurki nie wykryto sygnału przypisanego do Au lub Bi. Tak więc proponowana metoda modyfikacji nie doprowadziła do wnikięcia wanadanu bizmutu i Au aż do podstawy nanorurek TiO₂.



Rysunek 82. Zdjęcia SEM powierzchni a) nanorurek TiO₂ przed modyfikacją, TiO₂/BiVO₄, c) TiO₂/BiVO₄/Au. Przekroje d) nanorurek ditlenku tytanu i b) TiO₂/BiVO₄/Au, f) widma EDX zarejestrowane na powierzchni i w środku próbki TiO₂/BiVO₄/Au.

Analiza strukturalna

Na Rysunku 83 przedstawione zostały znormalizowane widma materiałów: TiO₂, TiO₂/BiVO₄, Ti/BiVO₄. W przypadku niemodyfikowanego TiO₂ zaobserwowano pięć pasm charakterystycznych dla formy krystalicznej anatazu. Widmo BiVO₄, charakteryzuje się głównym pasmem zlokalizowanym przy przesunięciu około 823 cm⁻¹, które jest interpretowane jako symetryczne drgania rozciągające wiązania V-O w oktaedrach VO₄. Mniej intensywne pasmo przy 710 cm⁻¹ można opisać jako drgania asymetryczne V-O. Dwa pasma przy liczbach falowych 325 cm⁻¹ i 368 cm⁻¹ to pasma drgań zginających V-O [329]. Pasma przy najniższych liczbach falowych przypisywane jest drganiom sieci krystalicznej lub drganiom mostków typu V-O-V [330]. Opisane pasma są zaznaczone linią pionową o kolorze odpowiednim dla fazy TiO₂ (fioletowy) oraz BiVO₄ (pomarańczowy). Wszystkie pasma charakterystyczne zarówno dla TiO₂ jak i BiVO₄ można zidentyfikować na widmie próbki TiO₂/BiVO₄ (Rys. 83b). Ponieważ ilość wanadanu bizmutu jest znacznie mniejsza niż TiO₂ (jak przedstawiono na Rys. 82f), można oczekiwać wyższej intensywności pików pochodzących od anatazu niż z BiVO₄. Jednak energia lasera użyta do wzbudzenia (~ 2,41 eV) jest zbliżona do energii przerwy energetycznej BiVO₄, tak więc warunki rezonansu znacząco wpływają na intensywność pasm Ramana [328] i pomimo ilości danego materiału, natężenia głównych pasm TiO₂ i BiVO₄ są prawie równe.



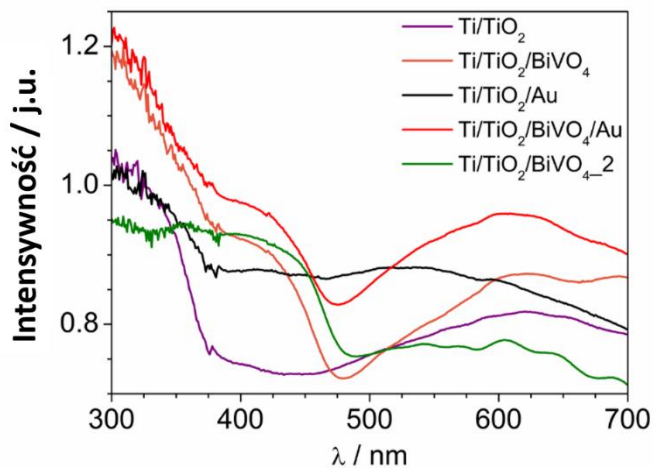
Rysunek 83. Widma Ramana: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ i c) Ti/BiVO_4 .

Właściwości optyczne

W przypadku niemodyfikowanego TiO_2 (Rysunek 84) można zaobserwować typowe widmo absorpcji dla nanorurek ditlenku tytanu, co zostało opisane w rozdziale 4.3.2.2 niniejszej pracy doktorskiej. Dla porównania przedstawiono też widmo TiO_2/Au . Położenie głównej krawędzi absorpcyjnej TiO_2 pozostało niezmienione. Zatem modyfikacja powierzchni nanorurek nanocząstkami złota nie wpływa na pasmo energetyczne ditlenku tytanu, a jedynie na zwiększenie intensywności absorpcji w widzialnym zakresie promieniowania elektromagnetycznego. Szerokie i spłaszczone pasmo absorpcji, z maksimum przy około 520 nm, można przypisać powierzchniowemu rezonansowi plazmonowemu (SPR), który jest charakterystyczny dla nanocząstek złota [331]. Brak ostrego pików charakterystycznych dla efektu SPR wynika prawdopodobnie z różnej wielkości nanocząsteczek złota [332]. W przypadku widma dla $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ zarejestrowano dodatkową krawędź absorpcyjną przy około 490 nm. Ta absorpcja jest związana z przerwą energetyczną wanadanu bizmutu. Celem potwierdzenia tego wniosku wykonano dodatkową próbkę kontrolną. Na Rysunku 84 oznaczono ją jako $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4_2$, stosując dwukrotnie dłuższy czas napyłania warstwy wanadanu bizmutu w porównaniu do innych materiałów z BiVO_4 . W przypadku tego materiału krawędź absorpcji charakterystyczna dla TiO_2 (przy około 380 nm) zniknęła z powodu efektywnej absorpcji BiVO_4 w tym zakresie.

Widmo $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4/\text{Au}$ nie charakteryzuje się wyraźnym maksimum, które można przypisać efektowi SPR. Jednak absorbancja w zakresie 500-700 nm jest zdecydowanie wyższa niż dla $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, gdzie nie wprowadzono nanocząstek złota.

Podsumowując, obecność BiVO₄ i nanocząstek złota rozszerza zakres absorpcji w kierunku światła widzialnego, co jest korzystne dla możliwych zastosowań w procesach fotokatalitycznych.

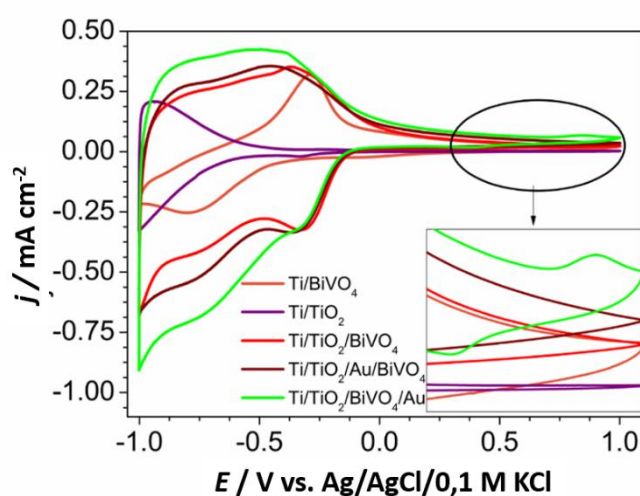


Rysunek 84. Widma absorpcji dla Ti/TiO₂, Ti/TiO₂/BiVO₄, Ti/TiO₂/Au, Ti/TiO₂/BiVO₄/Au i Ti/TiO₂/BiVO_{4_2}.

Właściwości elektrochemiczne

Krzywe voltamperometrii cyklicznej zarejestrowane dla TiO₂, Ti/BiVO₄, TiO₂/BiVO₄, TiO₂/Au/BiVO₄ i TiO₂/BiVO₄/Au przedstawiono na Rysunku 85. Elektrody badane spolaryzowano od potencjału spoczynkowego w kierunku anodowym do 1,0 V i w kierunku katodowym do potencjału -1,0 V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl z szybkością polaryzacji 100 mVs⁻¹. W zakresie potencjału katodowego (-1,0 V do -0,8 V) próbka TiO₂ wykazywała elektroaktywność związaną z redukcją tytanu (IV) do tytanu (III) na powierzchni TiO₂ [315]. Cienką warstwę BiVO₄ dla porównania osadzono na podłożu z folii tytanowej, stosując te same parametry PLD, co w przypadku jej nakładania na warstwę nanorurek. Obserwowane reakcje redoksove (pik katodowy przy -0,75 V i anodowy przy -0,3 V vs. Ag / AgCl/0,1 M KCl) zostały też zaobserwowane dla BiVO₄ wytworzonego metodą solwotermalną i zostały przypisane do aktywności pary redoksovej Bi³⁺/Bi [333]. Podobną elektroaktywność na krzywych voltamperometrii cyklicznej odnotowano dla nanorurek tytanowych modyfikowanych Bi₂O₃ [334]. Kształt krzywej CV uzyskanej dla elektrody Ti/TiO₂/BiVO₄ łączy aktywność obu składników, ale zmierzony prąd jest znacznie wyższy niż suma prądów otrzymanych dla ditlenku tytanu oraz wanadanu bizmutu, co pozwala opisać to zjawisko jako efekt synergiczny. Krzywa CV heterozłącza wykazywała silną pseudofaradajowską charakterystykę redoksową w zakresie elektroaktywności dwutlenku tytanu i wanadanu

bizmutu. Krzywe CV elektrody po osadzeniu złota zmieniły swój przebieg w porównaniu z $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$. Pojawił się pik anodowy przy $+0,82\text{ V}$ i katodowym przy $+0,40\text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/0,1\text{ M KCl}$. Zarejestrowane piki są związane z reakcjami redokсовymi wynikającymi z obecności nanocząstek złota [335,336]. Pozwala to wnioskować, że zaproponowane podejście, tzn. napylenie Au oraz obróbka termiczna, prowadzi do otrzymania elektrochemicznie aktywnych nanocząstek złota. Jednakże, w przypadku złota osadzonego pomiędzy warstwami TiO_2 i BiVO_4 , elektroaktywność pochodząca od złota nie została zarejestrowana ze względu na szczelne pokrycie złota warstwą BiVO_4 , co uniemożliwia bezpośredni kontakt między Au a elektrolitem.

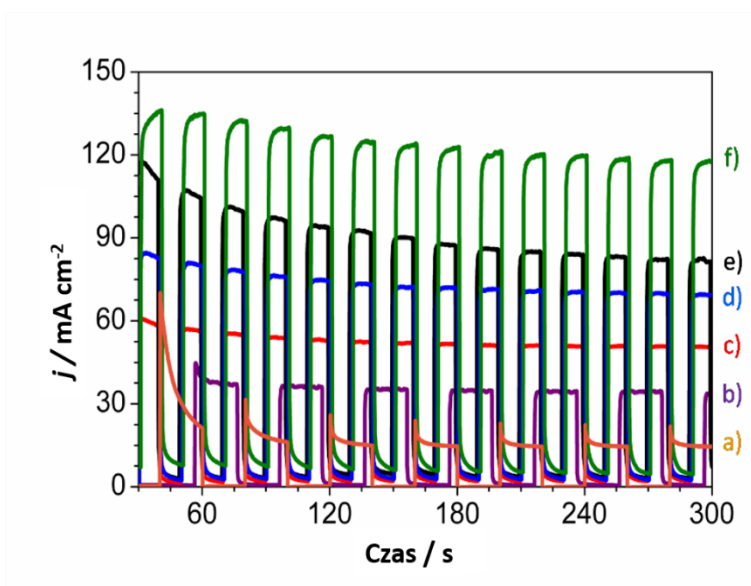


Rysunek 85. Krzywe CV dla otrzymanych elektrod w $0,5\text{ M K}_2\text{SO}_4$ z szybkością skanowania 100 mV/s .

Właściwości fotoelektrochemiczne

Pomiary chronoamperometryczne pozwoliły zbadać wpływ BiVO_4 i nanocząstek złota na fotoaktywność elektrod TiO_2 . Porównanie krzywych chronoamperometrycznych zarejestrowanych dla: TiO_2 , Ti/BiVO_4 , $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4/\text{Au}$, $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{BiVO}_4$ i $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{BiVO}_4/\text{Au}$ podczas wielokrotnych cykli oświetlenia WE oraz przysłaniania źródła światła na Rysunku 86. Wartości gęstości fotoprądów uzyskane dla czystego TiO_2 oraz Ti/BiVO_4 wynoszą odpowiednio $35,6$ oraz $15,6\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Stosunkowo niska wydajność generowania fotoprądów jest obserwowana w przypadku warstwy BiVO_4 osadzonej na płaskiej folii Ti z powodu niskiej mobilności oraz mało skutecznej separacji nośników ładunków [337]. Jak już wielokrotnie wspomniano, główną wadą TiO_2 jest szeroka przerwa energetyczna, która umożliwia absorbowanie tylko światła UV. Jednakże, połączenie TiO_2/NT i BiVO_4 pozwala uzyskać bardzo stabilny fotoprąd na poziomie $53\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dodanie niewielkiej ilości BiVO_4 ,

która charakteryzuje się wysokim współczynnikiem absorpcji i węższą przerwą energetyczną niż TiO_2 [326], znacznie rozszerza zakres promieniowania absorbowanego przez heterozłącze. Tworzenie nieorganiczno-nieorganicznego połączenia może również pozytywnie wpływać na wydajność separacji nośników ładunku, co spowalnia procesy rekombinacji elektron-dziura [338]. Wzmocnienie fotoprądu uzyskano również po osadzeniu nanocząstek złota dla obu typów elektrod, tj. $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{BiVO}_4$ i $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4/\text{Au}$. Pozytywny wpływ Au na generowane fotoprądy wynika prawdopodobnie z: *i*) efektu plazmonowego oraz *ii*) ułatwionego transferu ładunków pomiędzy składnikami fotoanody, a nanocząstki złota mogą pełnić tu rolę mediatora przeniesienia ładunku. Największe gęstości fotoprądu zarejestrowano dla fotoanody z nanocząstkami złota obecnymi pomiędzy warstwami TiO_2 i BiVO_4 oraz na powierzchni elektrody. Wartości generowanych fotoprądów przedstawiono w Tabeli 15.



Rysunek 86. Rejestrowane fotoprądy dla otrzymanych elektrod: a) Ti/BiVO_4 , b) TiO_2 , c) $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, d) $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4/\text{Au}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{BiVO}_4$ oraz f) $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{BiVO}_4/\text{Au}$. $E = +0,5 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/0,1\text{M KCl}$, elektrolit: $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$.

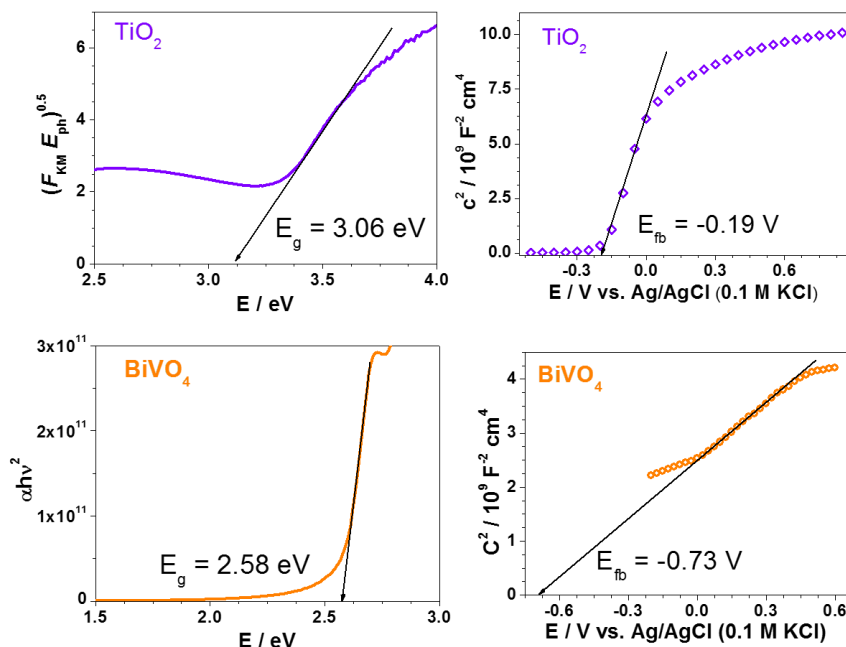
Tabela 15. Porównanie generowanych fotoprądów w trakcie oświetlenia symulatorem słonecznym.

Nazwa materiał u elektrodowego	Gęstość fotoprądu / $\mu\text{A cm}^{-2}$
TiO ₂	35,6
Ti/BiVO ₄	15,6
TiO ₂ /BiVO ₄	52,7
TiO ₂ /BiVO ₄ /Au	72,6
TiO ₂ /Au/BiVO ₄	86,6
TiO₂/Au/BiVO₄/Au	123,2

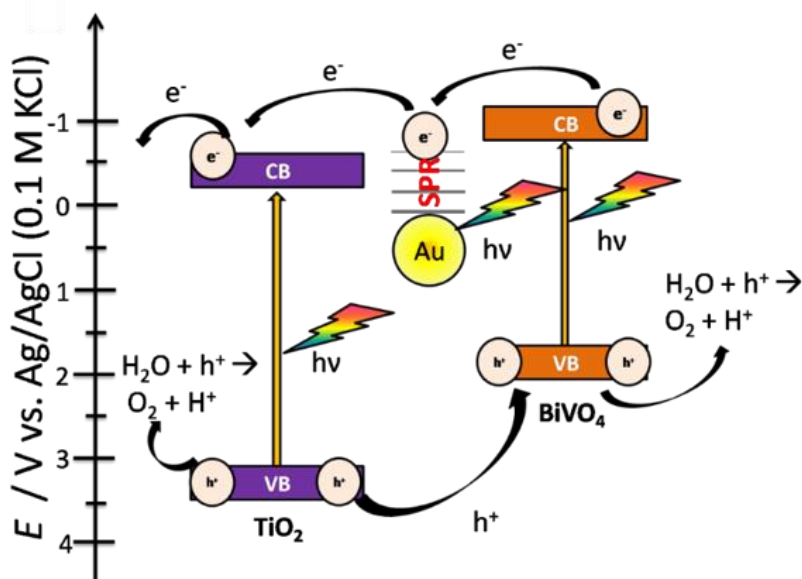
W celu wyznaczenia wzajemnego położenia pasm w heterozłączeniu TiO₂/BiVO₄ wykonano kolejne pomiary elektrochemiczne pozwalające na oszacowanie położenia potencjału pasma płaskiego ditlenku tytanu oraz wanadanu bizmutu. Obejmowały one rejestrację serii widm impedancyjnych w funkcji przyłożonego potencjału do WE. Potencjał pasma płaskiego został oszacowany z analizy funkcji Motta-Schottkiego dla częstotliwości 1000 Hz. Wyznaczono również szerokości przerw energetycznych dla każdego komponentu za pomocą wykresu Tauc'a (dla BiVO₄) oraz funkcji Kubelki-Munka (dla TiO₂), co zostało przedstawione na Rysunku 87.

Dzięki powyżej opisanym działaniom uzyskano niezbędne wartości poszczególnych energii niezbędnych do przygotowania schematu wzajemnego położenia pasm w elektrodzie o charakterze heterozłączenia. W wyniku oświetlenia fotoanody dochodzi do fotowzbudzenia TiO₂, BiVO₄ i nanocząsteczek złota. Biorąc pod uwagę wzajemne położenie pasm przewodnictwa obu materiałów, można oczekiwać iż dochodzi do transferu elektronów z pasma przewodnictwa BiVO₄ do pasma przewodnictwa TiO₂ [339,340]. W ten sposób, zakres absorbowanego światła, które może być przekształcone na energię elektryczną lub chemiczną jest poszerzony dzięki obecności BiVO₄, w porównaniu z warstwą niemodyfikowanych nanorurek TiO₂. W otrzymanym kompozycie nanocząstki złota pełnią funkcję mediatora przeniesienia elektronów między półprzewodnikami, dzięki czemu transfer elektronów jest bardziej efektywny oraz niepożądane procesy rekombinacji elektron-dziura zostają spowolnione. Następnie elektrony, które przemieszczają się wzdłuż rurki, są transportowane do kolektora elektronów, który stanowi folia Ti. Stamtąd zewnętrznym obwodem wędrują do przeciwelektrody, generując fotoprąd. Fotowzbudzenie TiO₂ i BiVO₄ również prowadzi do powstawania dziur w pasmach walencyjnych obu półprzewodników. Dziury mogą być bezpośrednio wykorzystane do utleniania wody na powierzchni tych materiałów. Istnieje

również możliwość przeniesienia dziury z pasma walencyjnego ditlenku tytanu w kierunku pasma walencyjnego wanadanu bizmutu. Wszystkie możliwe etapy generacji fotoprądu, omówione powyżej, przedstawiono schematycznie na Rysunku 88.



Rysunek 87. Wyznaczenie przerw energetycznych z wykorzystaniem transformacji Kubelka-Munka oraz zależności Tauca, odpowiednio dla nanorurek ditlenku tytanu oraz wanadanu bizmutu. Wykresy Motta-Schottky'ego uzyskane z analizy widm impedancyjnych odpowiednio dla elektrody TiO_2 oraz BiVO_4 .



Rysunek 88. Schemat przedstawiający prawdopodobny transfer nośników ładunków podczas naświetlania heterozłącza $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ modyfikowanego nanocząstkami złota.

Na podstawie części wyników przedstawionych w tym rozdziale przygotowana została publikacja [128].

4.4. Podsumowanie wyników uzyskanych dla fotoanod z ditlenkiem tytanu

W tej części pracy doktorskiej przedstawione zostały sposoby modyfikacji warstw nanorurek TiO_2 oraz badania ich wpływu na morfologię, strukturę a przede wszystkim zdolność do wydajnej konwersji energii promieniowania na energię elektryczną lub/oraz chemiczną.

W tym celu zaproponowano następujące działania:

- 1) przeprowadzenie procesu anodyzacji w różnych warunkach składu elektrolitu i czasu trwania procesu,
- 2) opracowanie sposobu otrzymywania nanorurek TiO_2 domieszkowanych wybranymi niemetalami: azotem, borem oraz jodem,
- 3) opracowanie metody elektrochemicznego otrzymywania organiczno-nieorganicznych kompozytów, bez oraz z centrum redokсовym, tj. odpowiednio $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:PSS}$ oraz $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:Fehcf}$,
- 4) przeprowadzenie pirolizy $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:Fehcf}$ w celu otrzymania materiału modyfikowanego węglem oraz żelazem o różnej walencyjności,
- 5) opracowanie sposobu wytworzenia kompozytu warstwowego z BiVO_4 oraz nanocząstkami złota.

Dla wszystkich otrzymanych materiałów przeprowadzono szereg badań przy użyciu komplementarnych technik fizyki ciała stałego oraz elektrochemicznych metod badawczych, a także przeprowadzono pomiary aktywności fotoelektrochemicznej i fotokatalitycznej.

Poniżej przedstawiono najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych prac:

- 1) Warunki otrzymywania nanorurek TiO_2 na drodze anodyzacji mają istotny wpływ na ich morfologię, aktywność fotoelektrochemiczną oraz fotostabilność:**
 - a) Wraz ze wzrostem ilości wody, wzrasta średnica nanorurek oraz zmniejsza się ich długość, a w przypadku 60% obj. zawartości H_2O w elektrolicie nastąpiła utrata uporządkowanej architektury nanorurkowej.
 - b) Wraz ze wzrostem czasu anodyzacji, wzrasta zarówno średnica, jak i wysokość nanorurek.
 - c) Materiał otrzymany w wyniku 8-godzinnej anodyzacji był nietrwały, a po przeprowadzeniu badań fotoelektrochemicznych, warstwa nanorurek całkowicie oderwała się od podłoża.

- d) Najniższa gęstość fotoprądu zarejestrowano przy $E = +0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl/0,1M KCl}$ dla próbki, która nie posiadała uporządkowanej budowy nanorurek.
- e) Najwyższą gęstość fotoprądu (przy $E = +0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl/0,1M KCl}$) zaobserwowano dla warstwy nanorurek otrzymanych podczas 6-godzinnej anodyzacji w elektrolicie zawierającym 15% obj. zawartości wody. Prawdopodobnie jest to spowodowane tym, że otrzymana w tych warunkach geometria (średnica ok. 205 nm, długość nanorurek ok. 2,5 μm) umożliwia względnie niezakłócony transport nośników ładunków, a tym samym mniej niepożądanych strat w procesie pułapkowania. Jednak materiał ten nie charakteryzował się najlepszą fotostabilnością.
- f) Materiał wytworzony w elektrolicie zawierającym jedynie 5% obj. wody posiadał największą odpornością na fotokorozję i jednocześnie był najbardziej stabilny mechanicznie, dlatego ten elektrolit i warunki anodyzacji wykorzystano do dalszych badań.

2) Nanorurki domieszkowane wybranymi niemetalami, tj. azotem, borem oraz jodem:

- a) Zostały otrzymane dzięki przeprowadzeniu dodatkowego procesu elektrochemicznego z wykorzystaniem elektrolitu zawierającego prekursory domieszek, co pozwalało na trwałe wbudowanie atomów domieszki, przy jednoczesnym zachowaniu uporządkowanej morfologii nanorurek.
- b) Charakteryzują się lepszymi właściwościami fotoelektrochemicznymi oraz fotokatalitycznymi w porównaniu do niemodyfikowanego materiału.
- c) Wykazują wyższą fotoaktywność niż niemodyfikowana próbka, co prawdopodobnie wynika z ich węższej przerwy energetycznej w porównaniu do TiO_2 .

3) Utworzenie kompozytu organiczno-nieorganicznego, w którym element nieorganiczny stanowią wodorowane nanorurki ditlenku tytanu, a element organiczny - polimer przewodzący bez oraz z centrami redokсовymi w postaci błękitu pruskiego, pozytywnie wpłynęło na poprawę zdolności fotokonwersji:

- a) Proces wodorowania uaktywnia warstwę nanorurek ditlenku tytanu, dzięki zmniejszeniu rezystancji przeniesienia ładunku, co w konsekwencji ułatwia osadzanie polimeru na nanorurkach.
- b) Zoptymalizowana metoda syntezy elektrochemicznej kompozytu $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:PSS}$ oraz $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:Fehcf}$ pozwala na wnikięcie matrycy

organicznej do samego dna nanorurek, prowadząc do powstania uporządkowanego trójwymiarowego heterozłącza o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej.

- c) Gruba warstwa polimeru osadzona na TiO_2NT nie pozwala na bezpośredni kontakt podłoża TiO_2 z promieniowaniem elektromagnetycznym i w konsekwencji wydajne fotowzbudzenie tego materiału jest praktycznie niemożliwe.
- d) Zwiększona fotoaktywność kompozytu organiczno-nieorganicznego w porównaniu do czystych i wodorowanych nanorurek ditlenku tytanu wynika z lepszej absorpcji światła słonecznego, z odpowiedniego dopasowania się pasm przewodnictwa i walencyjnego półprzewodników: typu n oraz typu p oraz udziale centrów redoksowych w przypadku zastosowania pEDOT:Fehcf jako elementu typu p.

4) Piroliza materiału $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:Fehcf}$ umożliwiła otrzymanie materiału elektrodowego (TNT@C:Fe) charakteryzującej się dobrą stabilnością, fotoaktywnością oraz pojemnością elektrochemiczną:

- a) Proces pirolizy $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:Fehcf}$ doprowadził do uzyskania trwałego nieorganicznego kompozytu, zawierającego odpowiednio zdyspergowany przewodzący węgiel, pochodzący z pirolizowanego polimeru oraz centra żelazowe o różnej walencyjności - pochodzące z błękitu pruskiego.
- b) Obecność nieuporządkowanej fazy węglowej o hybrydyzacji sp^2 na powierzchni nanorurek tytanowych może istotnie wpływać na przewodność i pojemność elektryczną materiału.
- c) Obecność węgla oraz różnych form żelaza wpływa na poprawę właściwości fotoelektrochemicznych i fotokatalitycznych.
- d) Elektroda TNT@C:Fe charakteryzowała się prawie trzykrotnie mniejszą rezystancją przeniesienia ładunku niż czyste nanorurki ditlenku tytanu. Może to sugerować ułatwiony transport elektronów z powierzchni do podłoża elektrody, co ma kluczowe znaczenie w generowaniu wysokiego fotoprądu.

5) Nanorurki TiO_2 modyfikowane powierzchniowo wanadanem bizmutu oraz nanocząstkami złota, przy wykorzystaniu techniki pulsacyjnej ablacji laserowej oraz magnetronowej, wykazywały zwiększoną aktywność fotokatalityczną:

- a) Wanadan bizmutu oraz złoto nie wypełniały wnętrza nanorurki. W ten sposób światło może swobodnie rozprzestrzeniać się wzdłuż nanorurek, a fotowzbudzenie może również zachodzić w całej objętości TiO_2 .

- b) Modyfikacja powierzchni nanorurek nanocząstkami Au nie wpływa na szerokość przerwy energetycznej ditlenku tytanu, a jedynie na zwiększenie intensywności absorpcji w widzialnym zakresie promieniowania elektromagnetycznego, co wynika z zjawiska powierzchniowego rezonansu plazmonowego.
- c) Obecność BiVO₄, jak i nanocząstek złota na powierzchni nanorurek TiO₂ rozszerza zakres absorpcji w kierunku światła widzialnego, co jest korzystne dla potencjalnych zastosowań fotoelektrokatalitycznych,
- d) Nanocząstki złota mogą ułatwiać przenoszenie elektronów między poszczególnymi warstwami w heterozłączeniu i poprawiać separację nośników ładunków, co wpływa na efektywność generacji fotoprądów.

W Tabeli 16 zostały zebrane wartości gęstości fotoprądów zarejestrowanych podczas polaryzacji materiału elektrodowego i jego jednoczesnego naświetlania promieniowaniem symulującym światło słoneczne. Należy mieć na uwadze fakt, iż w Tabeli 16 uwzględniono materiały charakteryzujące się najwyższą fotoaktywnością w obrębie danego podejścia do modyfikacji nanorurek TiO₂.

Tabela 16. Porównanie wartości generowanych fotoprądów zarejestrowanych podczas polaryzacji oraz naświetlania modyfikowanych elektrod promieniowaniem elektromagnetycznym symulującym światło słoneczne.

Material	j / $\mu\text{A cm}^{-2}$	Współczynnik wzmocnienia
TiO ₂	32-82*	-
H-TiO ₂	52	1,6
N-TiO ₂	59	1,8
I-TiO ₂	154	4,8
B-TiO ₂	311	9,7
H-TiO ₂ /pEDOT:PSS	104	3,3
H-TiO ₂ /pEDOT:Fehcf	290	9,1
TNT@C:Fe	303	9,5
TiO ₂ /Au/BiVO ₄ /Au	123	3,5

*w zależności od przyłożonego potencjału

Podsumowując, zaproponowane metody modyfikacji nanorurek TiO₂ stanowią ciekawą alternatywę dla typowo chemicznych sposobów modyfikacji, metod impregnacji czy kosztochłonnych i skomplikowanych metod implantacji jonowej. W wyniki

przeprowadzonych syntez uzyskano szereg nowych materiałów, których właściwości można kontrolować dzięki zmianie parametrów procesu, takich jak np.: ilość wody, napięcie, zużywany ładunek. Otrzymane materiały charakteryzowały się znacznie wyższą aktywnością elektrochemiczną, fotoelektrochemiczną i fotokatalityczną niż niemodyfikowane nanorurki TiO_2 . Co istotne, przeprowadzono szereg badań z wykorzystaniem różnorodnych technik fizyki ciała stałego oraz metod elektrochemicznych pozwalających na zaproponowanie mechanizmów odpowiedzialnych za wzmocnienie fotoaktywności. Wyniki pomiarów fotoprądów, wydajności fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego oraz wielokrotnych cykli ładowania i rozładowania wskazują również, że uzyskane materiały mogą stanowić atrakcyjny materiał elektrodowy w urządzeniach do konwersji i magazynowania energii.

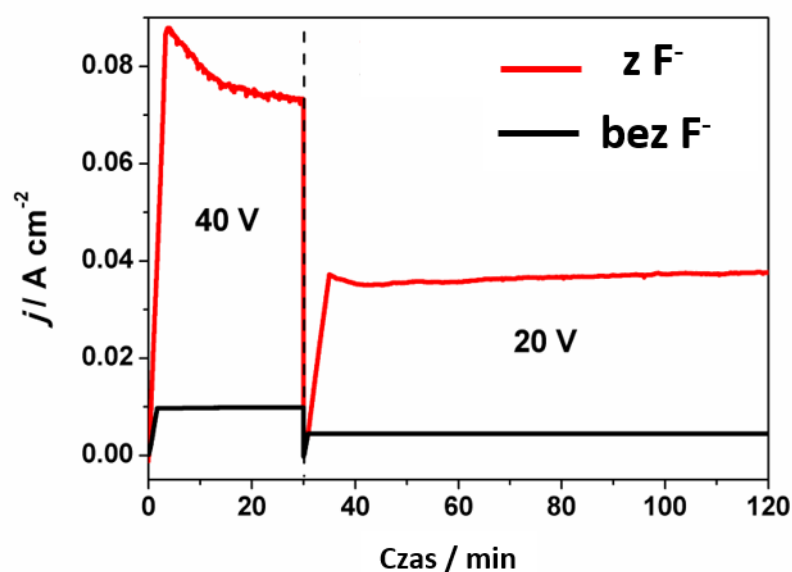
4.5. Trójtlenek molibdenu

4.5.1. *MoO₃ otrzymany metodą anodyzacji metalicznego molibdenu*

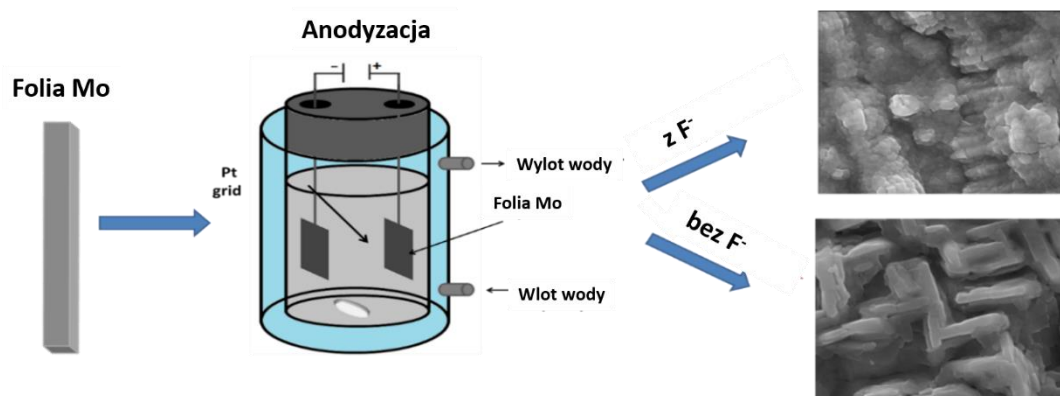
4.5.1.1. Synteza materiału MoO₃

W celu otrzymania tlenku molibdenu bezpośrednio na przewodzącym podłożu Mo została zastosowana metoda anodyzacji folii molibdenowej w odpowiednio przygotowanym elektrolicie. Proces prowadzony był w układzie dwuelektrodowym, w którym folia molibdenowa pełniła funkcję anody, a siatka platynowa była katodą. Odległość między elektrodami wynosiła 2 cm, a powierzchnia geometryczna anody wynosiła 5 cm². Elektrody zostały umieszczone w termostatowanym naczynku wypełnionym wodno-organicznym elektrolitem (glikol etylenowy–woda) zawierającym źródło jonów fluorkowych (0,1 M NH₄F) oraz 1 M H₃PO₄. Przeprowadzono również procesy anodyzacji w elektrolicie bez dodatku jonów F⁻. W zależności od składu elektrolitu, tzn. od zawartości jonów F⁻, próbki oznaczono jako α-MoO₃ (F⁻) i α-MoO₃. Po optymalizacji procesu anodowania, proces przeprowadzono dwuetapowo: przy napięciu 40 V przez 0,5 godziny, a następnie przy napięciu 20 V przez 1,5 godziny. Postęp procesu anodyzacji został zarejestrowany, jako bieżące zmiany natężenia prądu w czasie przy użyciu dedykowanego oprogramowania kontrolującego działanie potencjostatu Keithley 2400 jako źródła napięcia. Na Rysunku 89 przedstawiono krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane w trakcie procesu anodyzacji płytki Mo w roztworach z oraz bez źródła jonów fluorkowych. Kształty obu krzywych *j-t* są podobne, ale obserwuje się istotną różnicę w wartości gęstości prądu. Około 9-krotnie większą gęstość prądu zaobserwowano w przypadku, gdy elektrolit zawierał fluorki. Obecność jonów F⁻ umożliwia prowadzenie reakcji rozpuszczania trójtlenku molibdenu na powierzchni elektrody. Dlatego większa powierzchnia metalicznego molibdenu ma kontakt z elektrolitem i poddawana jest elektrochemicznemu utlenianiu. Prawdopodobnie, osiągnięcie pewnej równowagi między równoczesnymi procesami tworzenia i rozpuszczania trójtlenku molibdenu wpływa na powstawanie unikalnych morfologii MoO₃.

Końcowy etap syntezy stanowiła kalcynacja otrzymanego materiału w temperaturze 450°C przez 2 h. Kalcynację prowadzi się w celu przekształcenia amorficznej struktury materiału do struktury krystalicznej. Schemat ideowy otrzymywania MoO₃ przedstawiono na Rysunku 90.



Rysunek 89. Krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane podczas anodyzacji blaszki molibdenowej w elektrolicie bez oraz z jonami fluorkowymi.



Rysunek 90. Schemat ideowy przedstawiający sposób otrzymania warstwy tlenkowej na podłożu Mo.

4.5.1.2. Charakterystyka materiału MoO_3

Charakterystyka morfologii

Na Rysunku 91 przedstawiono obrazy mikroskopowe warstw tlenku molibdenu otrzymanego na drodze anodyzacji folii Mo w roztworze bez oraz z jonami fluorkowymi. W zależności od składu elektrolitu morfologia ulega istotnej zmianie. Podczas anodyzacji folii molibdenowej w roztworze bez jonów fluorkowych otrzymano warstwę składającą się z nieregularnych aglomeratów składających się z ziaren o średnicy ok. 100 nm (Rysunek 91a, b). Uporządkowana struktura w postaci „labiryntu” jest prawdopodobnie wynikiem



zachodzenia procesu kompleksowania kationów molibdenu i konkurencyjnej reakcji tworzenia warstwowego tlenku (Rysunek 91c, d). Analiza zdjęcia przekrojowego materiału otrzymanego podczas anodyzacji w obecności fluorków (Rysunek 91e) wskazuje, że warstwa tlenkowa ma grubość ok. 1 μm .

Morfologia otrzymanych tlenków metali w wyniku anodyzacji nie tylko zależy od obecności fluorków, ale również od stężenia wody [160] i zawartości H_3PO_4 [341]. Podobnie, tak jak w przypadku tytanu, podczas procesu anodyzowania Mo ma miejsce elektrootlenianie metalicznego molibdenu i tworzenie MoO_3 zgodnie z równaniem (39) [160]. Gdy roztwór zawiera jony fluorkowe może wystąpić dodatkowa reakcja zachodząca z równaniami równania 40, 41 i 42 [341]. Osiągnięcie pewnego rodzaju równowagi między procesami jednoczesnego elektrootlenienia Mo i chemicznego trawienia MoO_3 przez jony fluorkowe pozwala na tworzenie uporządkowanej morfologii. Ponadto, jony fluorkowe zaabsorbowane na powierzchni tlenku metalu mogą obniżyć jej swobodną energię powierzchniową. W rezultacie wzrost w określonym kierunku jest znacznie ograniczony i można uzyskać strukturę 2-D przypominającą labirynt [342]. Reakcje tworzenia warstwowego tlenku oraz kompleksu MoF_6 są konkurencyjne:



Proces chemicznego rozpuszczania:



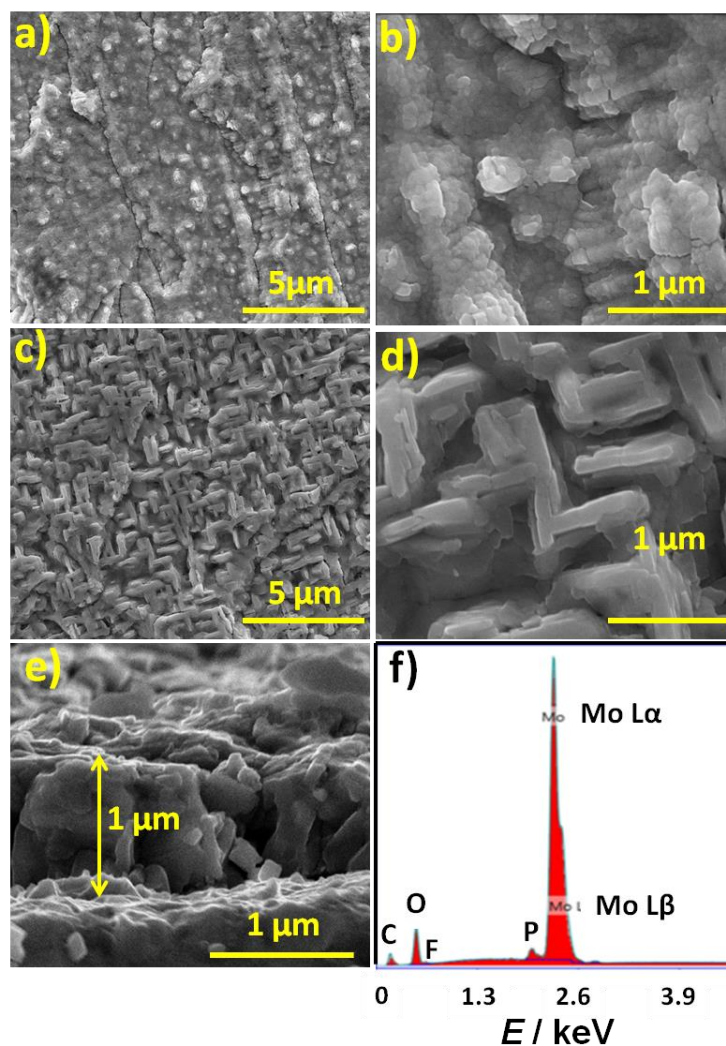
lub/oraz



Otrzymany kompleks nie jest trwały w roztworach wodnych i ulega hydrolizie [343]:



W celu określenia składu otrzymanych warstw posłużono się techniką EDX. Widmo składa się z 3 głównych pików związanych z obecnością Mo (27% at.) i O (71% at.). Jednak, widoczne są również piki związane z występowaniem C (1,2% at.), F (0,2% at.) i P (0,6% at.). Obecność tych pierwiastków wynika ze składowych elektrolitu do anodyzacji, tzn. glikol etylenowy, NH_4F i H_3PO_4 .



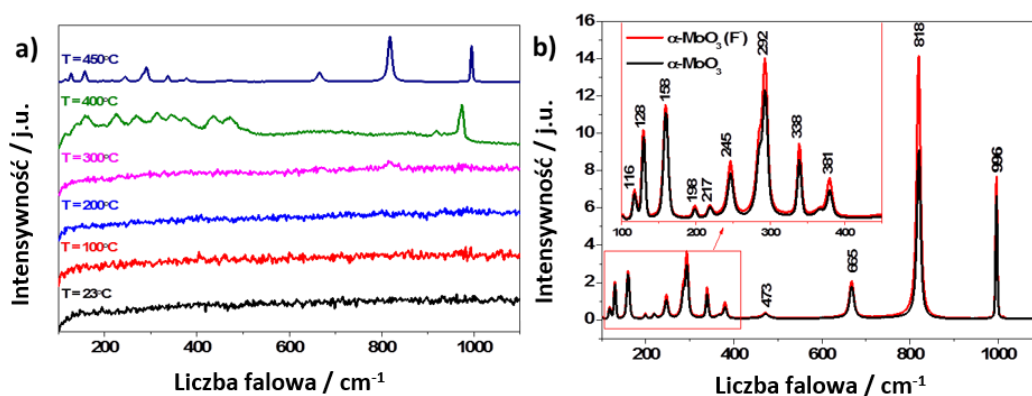
Rysunek 91. Zdjęcia SEM a), b) α -MoO₃ i c), d) α -MoO₃ (F⁻). e) Zdjęcie przekrojowe α -MoO₃ (F⁻). f) Widmo EDX dla α -MoO₃ (F⁻).

Analiza strukturalna

W celu uzyskania pożądanej krystalicznej struktury ortorombowej, która zgodnie z literaturą posiada najlepsze właściwości fotokatalityczne, zarejestrowano serie widm ramanowskich dla próbki poddanej obróbce termicznej w różnych warunkach temperaturowych. Komplet uzyskanych widm w temperaturze pokojowej, przedstawiono na Rysunku 92. Materiał bezpośrednio po anodyzacji jest amorficzny (widmo w kolorze czarnym). Jak można było zaobserwować, w przedziale temperatur 100-300°C materiał nie zmienia swojej struktury fazowej. Widmo Ramana MoO₃ po kalcynacji w 400°C charakteryzuje się zestawem pasm w zakresie 150-550 cm⁻¹ oraz pasmem o największej intensywności przy 974 cm⁻¹. Takie widmo można zaobserwować z powodu obecności mieszaniny tlenków molibdenu charakteryzujących się różnymi poziomami hydratacji [197].

Widmo struktury α -MoO₃ zarejestrowano dla próbki termicznie wygrzanej w temperaturze 450°C, jak przedstawiono na Rysunku 91a (linia granatowa). Zatem krystalizacja z fazy amorficznej otrzymanej drogą anodyzacji MoO₃ do struktury ortorombowej zachodzi dopiero w 450°C. Wyznaczona temperatura jest zgodna z badaniami Chithambararaj [199].

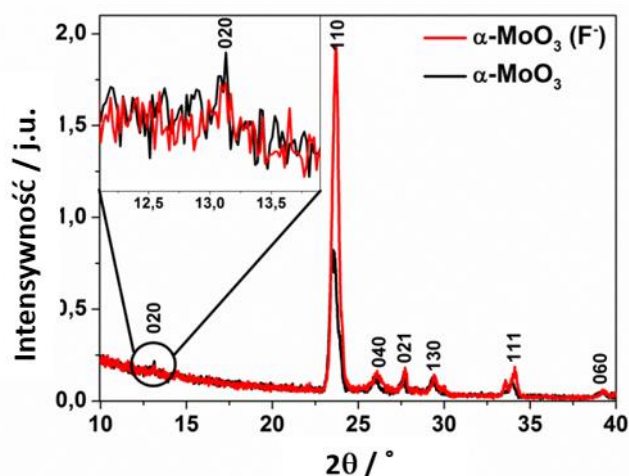
Widma Ramana materiałów otrzymanych w wyniku elektrochemicznej anodyzacji w roztworze bez oraz z jonami fluorkowymi a następnie poddanych procesowi kalcynacji w 450°C zostały przedstawione na Rysunku 92b. Oba materiały wykazują typowe piki dla fazy α -MoO₃ [344,345]. Pasma w zakresie 600-1000 cm⁻¹, 400-600 cm⁻¹ i poniżej 200 cm⁻¹ odpowiadają rozciągającym i odkształcającym drganiom w cząsteczce α -MoO₃. Pasma przy 996 cm⁻¹ jest przypisane do drgań rozciągających w Mo=O, pasmo przy 818 cm⁻¹ przypisuje się drganiom rozciągającym Mo₂-O a sygnał przy około 665 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym w wiązaniu (Mo₃-O) [346]. Identyczny przebieg widm Ramana obu materiałów wskazuje, że obecność w elektrolicie jonów fluorkowych nie wpływa na strukturę krystaliczną otrzymanych warstw.



Rysunek 92. a) Widma Ramana uzyskane dla próbki bezpośrednio po anodyzacji oraz w zależności od temperatury kalcynacji materiału α -MoO₃ (F⁻) oraz b) widma ramanowskie dla α -MoO₃ i α -MoO₃ (F⁻) po kalcynacji w 450°C.

Dodatkowo, przeprowadzono badania struktury krystalicznej otrzymanych warstw tlenku molibdenu za pomocą techniki XRD. Porównanie wyników dyfraktogramów uzyskanych dla α -MoO₃ i α -MoO₃ (F⁻) przedstawiono na Rysunek 93. Jak można zauważyć, oba widma XRD są bardzo podobne. Wszystkie piki można przypisać do ortorombowej fazy MoO₃. Stosunkowo wysokie natężenie piku przy około 23° sugeruje anizotropię i wzrost MoO₃ w kierunku [110] podczas elektrosyntezy. Zjawisko to odnotowano już w przypadku anodyzowania folii Mo w obecności NaF rozpuszczonym w elektrolicie [160]. Intensywność piku przy 13,1°

w przypadku obu materiałów jest bardzo podobna. Jednak, stosunek pików przy 13,1° oraz 23° potwierdza, że obecność F⁻ ułatwia wzrost MoO₃ w kierunku [110] [160].



Rysunek 93. Widma XRD α -MoO₃ i α -MoO₃ (F⁻).

Właściwości optyczne

Widma absorpcji UV-Vis α -MoO₃ (F⁻) i α -MoO₃ przedstawiono na Rysunku 94a. Zarejestrowane widma charakteryzują się podobnym kształtem, ale widoczna jest różnica w ich intensywności. Silna absorpcja głównie w zakresie UV (300-400 nm) jest związana ze wzbudzeniem elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Ponadto, można zaobserwować pik w zakresie 525-625 nm. Dodatkowy pomiar widm absorpcji UV-Vis został przeprowadzony dla próbki wcześniej zanurzonej w elektrolicie wodnym i oświetlanej przez 60 minut promieniowaniem elektromagnetycznym z symulatora słonecznego. Można zaobserwować przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal i wzrost intensywności absorpcji. Takie zjawisko jest korzystne w przypadku fotokatalizatorów, ponieważ większa zdolność absorpcji może doprowadzić do zwiększenia wydajności fotokonwersji. To fotochromowe zachowanie można przypisać powstaniu tzw. brązu molibdenowego [155]. Zgodnie z He [148] mechanizm powstawania brązu składa się z trzech etapów. Po pierwsze, promieniowanie elektromagnetyczne jest absorbowane, a elektrony z pasma walencyjnego MoO₃ są wzbudzone do pasma przewodnictwa:



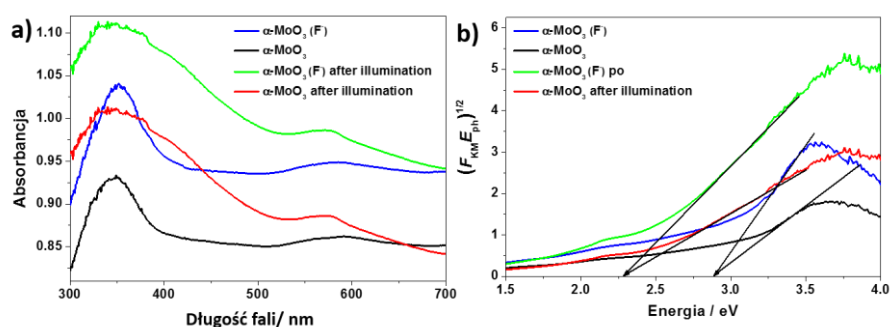
Następnie, dziury z pasma walencyjnego są wykorzystywane do utleniania zaadsorbowanych cząsteczek wody i oprócz tlenu, powstają protony:



Protony dyfundują do MoO_3 i reagują z fotowzbudzonymi elektronami, tworząc brąz molibdenowy:



Na podstawie funkcji Kubelki-Munka wyznaczono szerokości przerw energetycznych (E_g) otrzymanych materiałów (Rysunek 94b). W obu przypadkach $\alpha\text{-MoO}_3$ (F) i $\alpha\text{-MoO}_3$, E_g są sobie równe i wynoszą 2,87 eV. Podobne szerokości przerw energetycznych trójtlenku molibdenu otrzymali autorzy w pracach: [345,347]. Taka wartość pasma wzbronionego umożliwia absorpcję części promieniowania z zakresu widzialnego, co jest zaletą w przypadku potencjalnego wykorzystania materiałów w procesach z udziałem światła słonecznego. Ponadto, właściwości optyczne MoO_3 są znacznie zmienione podczas naświetlania materiału w elektrolizie. Zaobserwowano zwężenie pasma wzbronionego z 2,87 eV do około 2,28 eV dla brązu molibdenowego.



Rysunek 94. a) Absorbancja otrzymanych tlenków molibdenu przed i po naświetlaniu światłem pochodzącym z symulatora słonecznego oraz b) wyznaczenie szerokości przerw energetycznych dla tych materiałów.

Właściwości fotokatalityczne

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów badano na podstawie postępu degradacji MB. Otrzymane fotokatalizatory o powierzchni geometrycznej 3 cm^2 zanurzono w roztworze MB o stężeniu $1 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ i oświetlano lampą ksenonową wyposażoną w filtr AM1.5. Jak przedstawiono na Rysunku 95a, najniższą efektywność degradacji błękitu metylenowego zaobserwowano, gdy nie dodano katalizatora (tzw. próba zerow). Po 2 h oświetlania degradacja osiągnęła 34% w przypadku MoO_3 jako fotokatalizatora oraz 57%, gdy użyto MoO_3 (F).

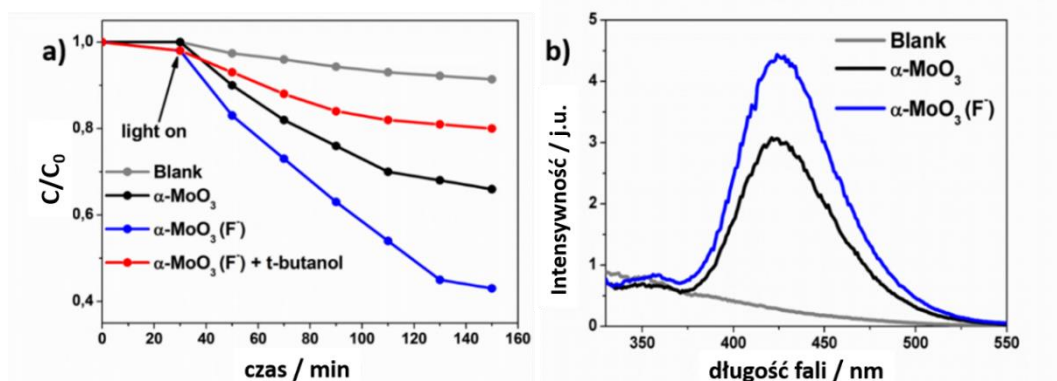
Ponadto, podjęto prace w kierunku zbadania mechanizmu, który jest odpowiedzialny za fotokatalityczny rozkład związków organicznych. W tym celu wykonano eksperyment,

który polegał na naświetlaniu zasadowego roztworu kwasu tereftalowego (TA) w obecności fotokatalizatora. Pomiar ten pozwala na wykrycie rodników hydroksylowych [110], które w głównej mierze są czynnikiem odpowiedzialnym za efektywność fotodegradacji. Powstające podczas fotowzbudzenia rodniki OH^\bullet reagują z kwasem tereftalowym dając produkt kwas 2-hydroksytereftalowy, charakteryzujący się wysoką fotoluminescencją [348]. Widma fotoluminescencji roztworu kwasu tereftalowego po naświetlaniu w obecności fotokatalizatora: a) $\alpha\text{-MoO}_3$ (F^-) i b) $\alpha\text{-MoO}_3$ przedstawiono na Rysunku 95b. Krzywe otrzymane dla roztworu w kontakcie z fotokatalizatorem posiadają maksimum przy 425 nm, co jest typowe dla powstającego w reakcji kwasu 2-hydroksytereftalowego. Warto zauważyć, że w przypadku gdy roztwór TA był naświetlany bez fotokatalizatora, fotoluminescencja pochodząca od kwasu 2-hydroksytereftalowego nie została zarejestrowana, co wskazuje, że rodniki hydroksylowe jednak nie są wytwarzane. Gdy użyliśmy $\alpha\text{-MoO}_3$ (F^-) jako fotokatalizatora, intensywność fotoluminescencji była wyższa w porównaniu do widma zarejestrowanego w obecności $\alpha\text{-MoO}_3$. Jest związane z wydajniejszym wytwarzaniem rodników hydroksylowych w przypadku materiału otrzymanego metodą anodyzacji w elektrolicie zawierającym jony fluorkowe.

Eksperymenty dotyczące degradacji MB i tworzenia kwasu 2-hydroksytereftalowego pozwalają stwierdzić, że $\alpha\text{-MoO}_3$ (F^-) można uznać za bardziej skuteczny fotokatalizator niż $\alpha\text{-MoO}_3$. Jak przedstawiono powyżej, struktury krystalograficzne i właściwości optyczne obu materiałów są niemal tożsame. Zatem wyższa wydajność degradacji MB i powstawanie OH^\bullet może wynikać z różnej morfologii badanych próbek. Jak pokazano na dyfraktogramach na Rysunku 92, płaszczyzna krystalograficzna $\alpha\text{-MoO}_3$ (F^-) [110] jest bardziej eksponowana niż w przypadku tlenku molibdenu utworzonego w elektrolicie niezawierającym jonów fluorkowych. Korelacja między płaszczyzną krystalograficzną a ładunkiem przechowywanym podczas naświetlania została już w przypadku MoO_3 potwierdzona przez Lou [160]. Efekt ten może sugerować, że tworzenie rodników hydroksylowych zachodzi wydajnie jedynie w specyficznej płaszczyźnie kryształu fotokatalizatora.

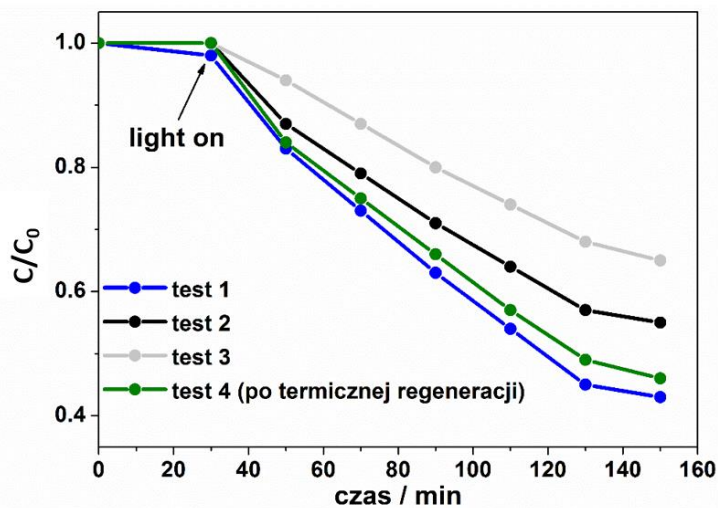
Zgodnie z ogólną wiedzą, powstające rodniki hydroksylowe są zazwyczaj odpowiedzialne za reakcje fotokatalityczne [349]. Jednak niektóre materiały fotokatalityczne (np. BiVO_4) nie wytwarzają OH^\bullet podczas procesu fotodegradacji, a rozkład związków organicznych indukowanych światłem występuje bezpośrednio na powierzchni materiału, bądź z wykorzystaniem innych reaktywnych rodników [350,351]. Tak więc, aby potwierdzić, że rodniki hydroksylowe odgrywają kluczową rolę w procesie fotokatalitycznym, przeprowadzono eksperyment degradacji MB w obecności zmiatacza rodników

hydroksylowych - alkoholu tert-butyłowego (TBA). Jak przedstawiono na Rysunku 95a, wydajność rozkładu MB w obecności TBA jest o ok. 70% niższa niż w przypadku procesu przeprowadzonego bez tego rodzaju zmiatacza. Dlatego mechanizm degradacji barwników zachodzi głównie poprzez powstające rodniki OH^{\bullet} , które reagują z cząsteczkami MB w roztworze.

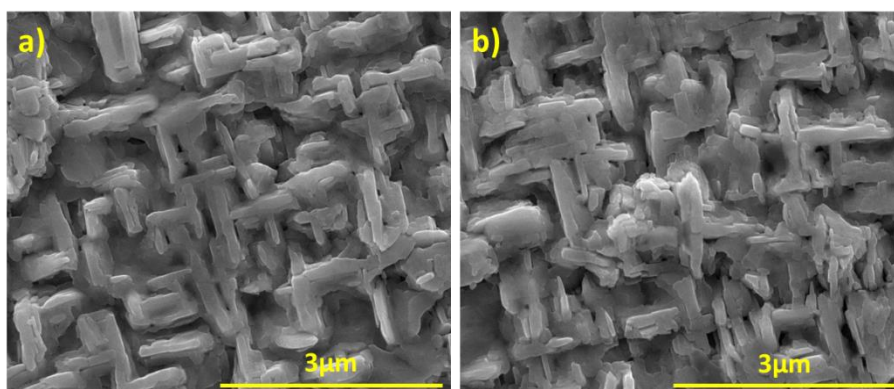


Rysunek 95. a) Postęp fotodegradacji błękitu metylenowego podczas naświetlania roztworu w obecności fotokatalizatorów. b) Widma fotoluminescencji wodnych roztworów kwasu tereftalowego po procesie naświetlania bez oraz z udziałem fotokatalizatora.

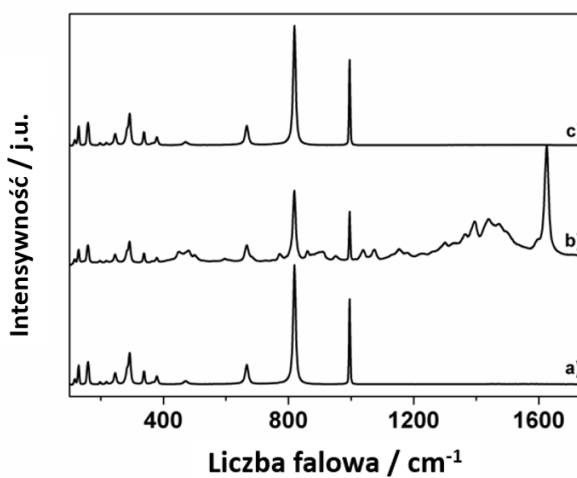
Biorąc pod uwagę aspekt aplikacyjny fotokatalizatora, co wiąże się z jego wielokrotnym użyciem, zweryfikowano możliwość ponownego wykorzystania próbki $\alpha\text{-MoO}_3$ (F) w trzech kolejnych eksperymentach (Rysunek 96). Aktywność fotokatalityczna zmniejszyła się z 57% (test 1) do 35% (test 3), co prawdopodobnie wynika z blokowania powierzchni tlenku molibdenu przez pośrednie produkty rozkładu MB. Obraz SEM $\alpha\text{-MoO}_3$ (F) zarejestrowany po teście 3. przedstawiono na Rysunku 97. Można zaobserwować, że nie ma istotnych różnic w morfologii próbki przed i po eksperymentach fotodegradacji MB. Jednak, widmo ramanowskie zarejestrowane dla materiału po procesie fotodegradacji (Rysunek 98) charakteryzuje się szeregiem nowych pasm, których nie można przypisać dla konkretnej fazy krystalicznej MoO_3 . Te nowe pasma Ramana mogą wystąpić z powodu: obecności tzw. brązów molibdenowych powstających podczas oświetlania materiału lub/oraz adsorpcji produktów rozkładu MB na powierzchni fotokatalizatora. Jednak eksperymentalnie zweryfikowano, że fotokatalizator można regenerować w temperaturze 450°C przez 30 minut. Jak można wywnioskować na podstawie widma Ramana (Rysunek 98c), zaadsorbowane produkty fotodegradacji MB i/lub powstawanie brązów MoO_3 zostały w ten sposób usunięte z powierzchni MoO_3 . Ponadto, po regeneracji termicznej, wydajność degradacji wzrosła z 35% do 54% (zielona linia na Rysunek 96).



Rysunek 96. Kolejne testy fotodegradacji MB w obecności α -MoO₃ (F⁻).



Rysunek 97. Zdjęcia SEM α -MoO₃ (F⁻) a) przed oraz b) po testach fotokatalitycznego rozkładu MB.



Rysunek 98. Widmo Ramana α -MoO₃ a) przed, b) po testach fotokatalitycznego rozkładu MB oraz c) po termicznej regeneracji.

Na podstawie części wyników przedstawionych w tym rozdziale przygotowana została publikacja [194].

4.5.2. Wpływ fotointerkalacji jonów metali alkalicznych na właściwości MoO_3

Jak już wcześniej wspomniano warstwowa budowa krystaliczna $\alpha\text{-MoO}_3$ umożliwia fotointerkalację kationów metali alkalicznych, w wyniku czego tworzą się brązy molibdenowe. Interkalacja prowadzi do efektywnego zmniejszenia pasma wzbronionego MoO_3 . Powstający w ten sposób niestechiometryczny materiał może naturalnie absorbować więcej światła w zakresie UV i widzialnym, zwiększając tym samym aktywność fotokatalityczną.

4.5.2.1. Proces fotointerkalacji

Fotointerkalację przeprowadzono podczas kolejnego etapu, w którym wcześniej przygotowana warstwa MoO_3 była wystawiona na działanie promieniowania UV-Vis przez 2 godziny, przy użyciu symulatora słonecznego, podobnie jak miało to miejsce dla procesów fotodegradacji MB. Jako elektrolity stosowano 0,1 M roztwory Li_2SO_4 , Na_2SO_4 i K_2SO_4 . Zgodnie z symbolami pierwiastków metali alkalicznych, których kationy znajdują się w elektrolicie, próbki tritlenku molibdenu odpowiednio oznaczono jako Li- MoO_3 , Na- MoO_3 i K- MoO_3 .

4.5.2.2. Charakterystyka materiału

Właściwości optyczne

Widma absorpcji $\alpha\text{-MoO}_3$ przed i po fotointerkalacji przeprowadzonej w różnych elektrolitach przedstawiono na Rysunku 99a. Otrzymane widma charakteryzują się podobnym kształtem, ale istotna jest różnica w ich intensywności. Co więcej, widma próbek po fotointerkalacji posiadają nowe pasmo w zakresie 350 – 510 nm, przy czym najbardziej intensywny efekt obserwuje się dla materiału zanurzonego w elektrolicie zawierającym Li^+ .

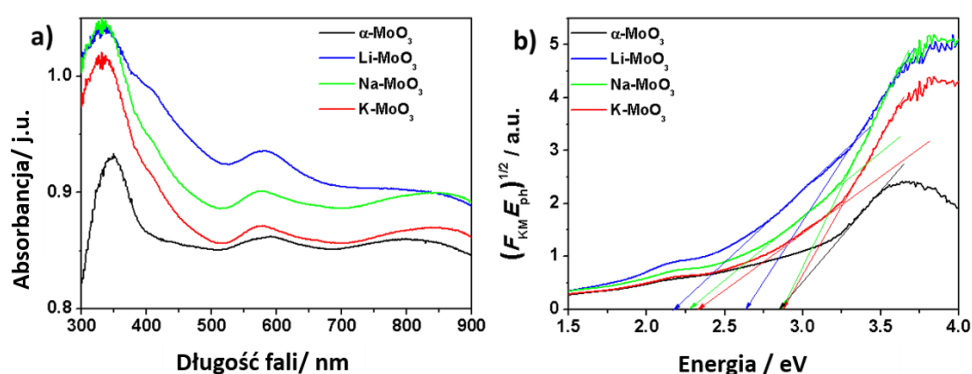
W naświetlonym $\alpha\text{-MoO}_3$ generowane są wzbudzone elektrony biorące następnie udział w reakcji redukcji lub/ oraz są przechwytywane niektóre wzbudzone elektrony w warstwowej strukturze krystalicznej w wyniku interkalacji kationów alkalicznych zgodnie z równaniem 46 [148,160,194]:



gdzie: A^+ to Li^+ to Na^+ albo K^+ .

Na podstawie transformacji funkcji Kubelki-Munka wyznaczono szerokości przerwy energetycznych (E_g) otrzymanych materiałów fotointerkalowanych (Rysunek 99b). Przerwy

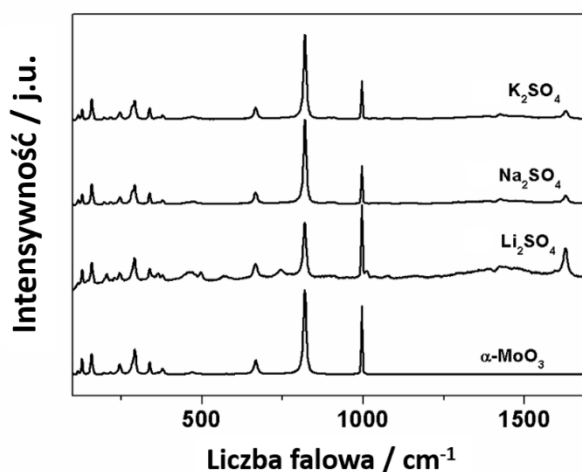
energetyczne, w zakresie światła UV, materiałów po fotointerkalacji w roztworach zawierających Na^+ oraz K^+ są identyczne, jak dla czystego trójtlenku molibdenu, czyli 2,87 eV. Przesunięcie w kierunku niższych energii widoczne jest jedynie dla materiału Li-MoO_3 ($E_g = 2,64$ eV). Jednak poza głównym pasmem absorpcji, materiały modyfikowane wykazują dodatkowy poziom energii zlokalizowany w zakresie widzialnym. Szerokości przerw energetycznych między pasmem walencyjnym a tym dodatkowym poziomem energetycznym dla materiałów fotointerkalowanych wynoszą 2,18 eV, 2,28 eV i 2,33 eV odpowiednio dla Li-MoO_3 , Na-MoO_3 i K-MoO_3 .



Rysunek 99. a) Widma UV-Vis $\alpha\text{-MoO}_3$ przed i po procesie fotointerkalacji. b) Szerokości przerw energetycznych otrzymanych materiałów.

Analiza strukturalna

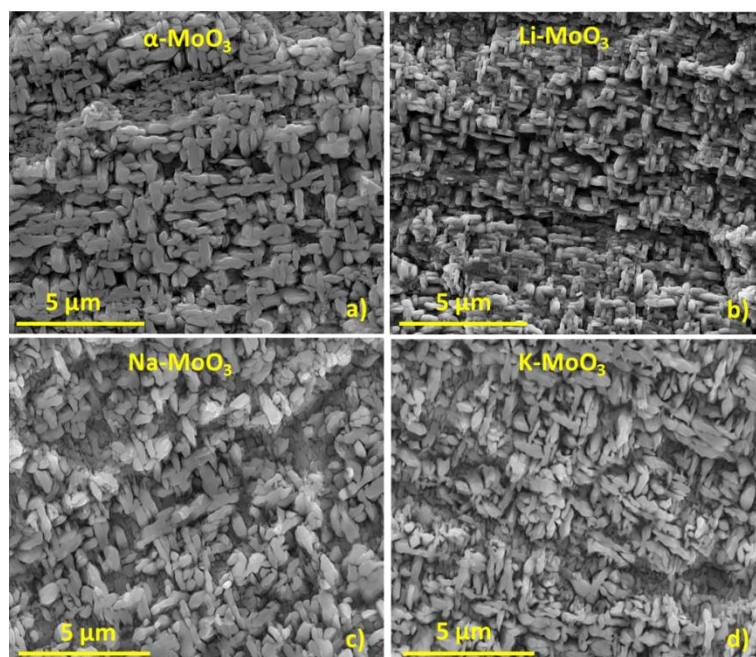
Widma ramanowskie materiałów przed i po procesie fotointerkalacji zostały zarejestrowane w celu potwierdzenia struktury trójtlenku molibdenu. Na Rysunku 100 przedstawiono znormalizowane widma Ramana otrzymanych warstw. Na widmie $\alpha\text{-MoO}_3$ obecne są wszystkie pasma charakterystyczne dla krystalicznej warstwy trójtlenku molibdenu, opisane w Rozdziale 4.5.1.2. Po oświetleniu próbek MoO_3 zanurzonych w różnych elektrolitach pojawia się dodatkowe pasmo przy 1628 cm^{-1} . Ten sygnał można przypisać do drgań grup OH^- zlokalizowanych na powierzchni tlenku metalu [352,353]. Prawdopodobnie jest to spowodowane: *i*) interkalacją kationów metali alkalicznych prowadzących do rozerwania wiązania Mo-O i wzbogacenie powierzchni tlenku metalu grupami hydroksylowymi bądź *ii*) cząsteczkami wody zaadsorbowanymi na powierzchni warstwy.



Rysunek 100. Widma Ramana materiału przed i po procesie fotointerkalacji.

Charakterystyka morfologii

Na Rysunku 101 przedstawiono obrazy mikroskopowe warstw tlenku molibdenu otrzymanego na drodze anodyzacji folii Mo przed oraz po procesie fotointerkalacji. Wszystkie materiały $\alpha\text{-MoO}_3$ wykazują morfologię labiryntu i nie obserwuje się znaczących różnic w kształcie powierzchni przed i po eksperymentach fotointerkalacji. Pomimo tego, że proces fotointerkalacji istotnie wpływa na właściwości optyczne i strukturalne, morfologia materiałów zostaje zachowana.



Rysunek 101. Zdjęcia SEM otrzymanego $\alpha\text{-MoO}_3$ przed i po procesie fotointerkalacji.

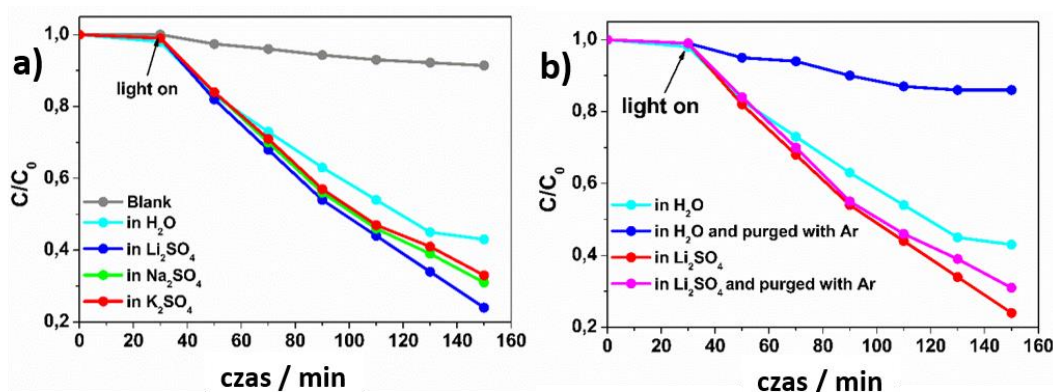
Wpływ obecności rodzaju elektrolitu na właściwości fotokatalityczne α - MoO_3

Otrzymane fotokatalizatory o powierzchni geometrycznej 3 cm^2 zanurzono w roztworze MB o stężeniu $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ i poddano naświetlaniu. Jak przedstawiono na Rysunku 102a, po 2 godzinach ciągłego oświetlenia efektywność fotodegradacji MB w obecności K_2SO_4 , Na_2SO_4 i Li_2SO_4 wyniosła odpowiednio 67, 69 i 76%. Dla porównania, wydajność rozkładu MB w roztworze wodnym (bez dodatku soli nieorganicznej) osiągnęła wartość 57%. Zgodnie z postępowaniem procesu fotodegradacji można stwierdzić, że obecność wybranych kationów w roztworze wpływa na poprawę właściwości fotokatalitycznych.

Wyższa skuteczność degradacji MB może wynikać z dwóch zjawisk. Po pierwsze, podczas naświetlania materiału w roztworze zawierającym kationy metali alkalicznych, dochodzi do powstania dodatkowego pasma w obrębie przerwy energetycznej materiału. Zjawisko to wpływa na rozszerzenie zakresu absorpcji światła. Po drugie, zgodnie z równaniem 46, aby nastąpił proces interkalacji niezbędna jest obecność elektronów. Proces wychwytywania wzbudzonych elektronów podczas fotointerkalacji prowadzi do zahamowania rekombinacji nośników ładunków. W efekcie, wzbudzone dziury mogą być wykorzystywane do skuteczniejszego fotoutleniania MB.

Proces fotodegradacji MB przeprowadzono również w odtlenionym roztworze błękitu metylenowego, bez jak również z rozpuszczoną solą Li_2SO_4 . Jak przedstawiono na Rysunku 102b, skuteczność degradacji barwnika sięga jedynie 14% w przypadku wodnego roztworu MB pozbawionego tlenu. Takie obniżenie wydajności z 57% do 14% świadczy o tym, że cząsteczka tlenu rozpuszczone w roztworze MB odgrywa ważną rolę w procesie fotodegradacji. W przypadku obecności jonów Li^+ skuteczność odbarwiania MB, przeprowadzona w odtlenionym roztworze, osiągnęła prawie taki sam poziom jak w roztworze, w którym znajdował się rozpuszczony tlen. Tak więc, kation metalu alkalicznego uczestniczy w procesie wykorzystania fotogenerowanych elektronów, wbudowując się w sieć MoO_3 . Zatem można wnioskować, że obecność anionorodników ($\text{O}_2^{\cdot-}$), które powstają w wyniku redukcji tlenu, nie jest konieczna do uzyskania wysokiej skuteczności fotodegradacji w obecności MoO_3 jako fotokatalizatora. Jednak obecność O_2 jest niezbędna, by zminimalizować procesy rekombinacji nośników ładunków w roztworach pozbawionych kationów.

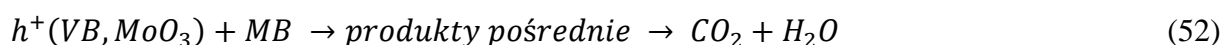
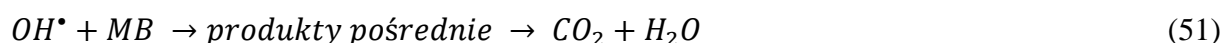
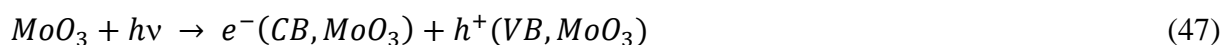
Podsumowując, głównymi reaktywnymi indywiduami chemicznymi, odpowiedzialnymi za degradację barwników są rodniki hydroksylowe, a obecność kationów metali alkalicznych pozytywnie wpływa na wydajność generacji OH^{\cdot} dzięki hamowaniu procesów rekombinacji, gdyż elektrony zostają wykorzystane do reakcji fotointerkalacji.

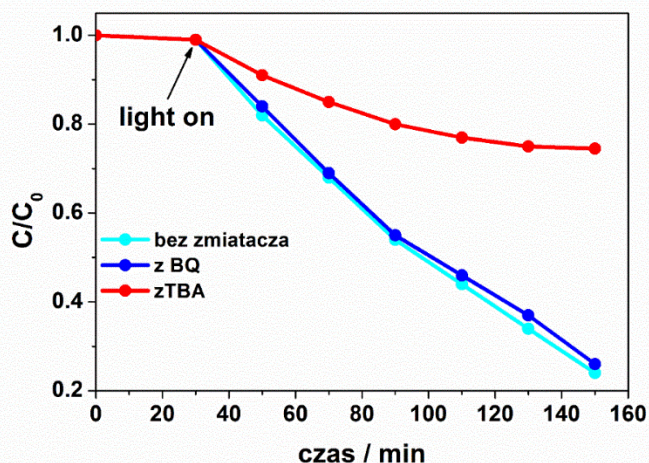


Rysunek 102. a) Postęp fotodegradacji wodnego roztworu MB oraz roztworu zawierającego kationy metali alkalicznych, w obecności warstwy MoO_3 . b) Porównanie postępu reakcji fotodegradacji MB bez i z jonami Li^+ w warunkach tlenowych i beztlenowych.

W celu dokładnego zbadania mechanizmu fotodegradacji, do roztworu MB z Li_2SO_4 dodano 1 mM alkoholu tert-butyłowego i 1 mM p-benzochinonu. Postęp fotodegradacji MB bez oraz z różnymi rodzajami zmiataczy przedstawiono na Rysunku 103. Jak można zaobserwować, obecność BQ praktycznie nie wpływa na efektywność degradacji, co świadczy o tym, że anionorodniki ponadtlenkowe nie biorą udziału w procesie fotokatalitycznego rozkładu barwnika. Wprowadzenie do roztworu MB zmiatacza rodników hydroksylowych sprawiło, że wydajność procesu fotodegradacji spadła o połowę. Zatem, rodniki hydroksylowe biorą aktywny udział w dekoloryzacji błękitu metylenowego, przy czym nie jest to prawdopodobnie jedyny mechanizm odpowiedzialny za ten proces. MB jest również adsorbowany na powierzchni fotokatalizatora, gdzie bezpośrednio reaguje z dziurami z pasma walencyjnego MoO_3 .

Zgodnie z wyżej opisanymi wynikami, zaproponowano możliwy mechanizm fotodegradacji w obecności MoO_3 . Główne etapy reakcji odpowiedzialne za aktywność fotokatalityczną można zapisać następująco:





Rysunek 103. Efekt obecności zmiataczy rodników na efektywność fotodegradacji MB (z dodatkiem soli litu) w obecności α - MoO_3 jako fotokatalizatora.

Na podstawie części wyników przedstawionych w tym rozdziale przygotowana została publikacja [354].

4.5.3. Warstwy MoO_3 na szkle przewodzącym FTO

4.5.3.1. Synteza materiału FTO/ MoO_3

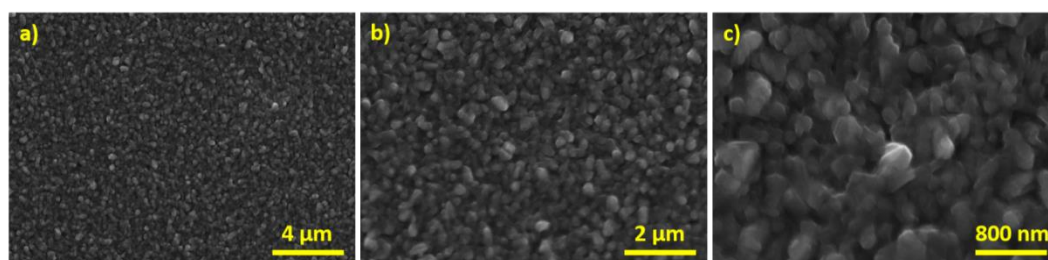
W celu scharakteryzowania właściwości elektrochemicznych, m.in. wyznaczenie potencjału pasma płaskiego oraz fotoelektrochemicznych, trójtlenek molibdenu został otrzymany w wyniku osadzenia cienkiej warstwy metalicznego molibdenu na FTO (szkło przewodzące, ang. *Fluorine doped Tin Oxide*), a następnie poddaniu kalcynacji w atmosferze powietrza w temperaturze 450°C przez 2 h. W efekcie otrzymano trójtlenek molibdenu FTO/ MoO_3 . Proces odsadzania metalicznego molibdenu zrealizowano techniką magnetronową z wykorzystaniem napyłarki Quorum Q150TS pracującej przy ciśnieniu roboczym argonu 2,0 Pa w temperaturze pokojowej, z prądem wyładowczym 80 mA. Grubość warstwy molibdenu wynosiła 100 nm, co kontrolowano za pomocą mikrowagi kwarcowej.

Proponowane podejście pozwoli wyeliminować aktywność podłoża Mo, który utlenia się podczas pomiarów elektrochemicznych, co istotnie wpływa na proces elektrodowy. Dlatego też użyto cienkich warstw napyłonego metalu, która w trakcie kalcynacji zostają całkowicie przekształcona w trójtlenek molibdenu.

4.5.3.2. Charakterystyka materiału

Charakterystyka morfologii

Mikroskopia SEM posłużyła do zbadania morfologii warstwy trójtlenku molibdenu, otrzymanego w wyniku kalcynacji metalicznego molibdenu osadzonego na podłożu FTO. Na Rysunku 104 przedstawiono zdjęcie mikroskopowe powierzchni FTO/MoO₃ przy różnych powiększeniach. Warstwa zbudowana jest z ziaren o średnicy od 100 do 400 nm. Ziarna ściśle przylegają do siebie tworząc zwartą warstwę trójtlenku molibdenu szczelnie przykrywającą podłoże FTO.

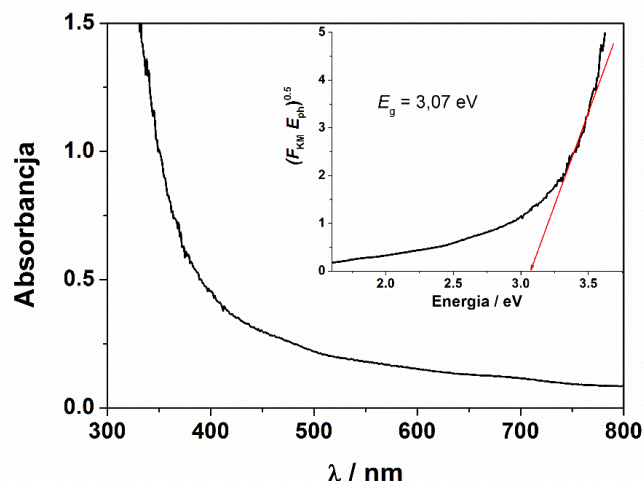


Rysunek 104. Zdjęcia SEM otrzymane przy różnych powiększeniach powierzchni FTO/MoO₃: a) 5 tys. razy, b) 10 tys. razy oraz c) 25 tys. razy.

Właściwości optyczne

Ze względu na częściową transparentność warstwy FTO/MoO₃, pomiar widma absorpcji przeprowadzono w trybie transmisyjnym (Rysunek 105). Otrzymane widmo charakteryzuje się główną krawędzią absorpcji przy 405 nm, która jest związana ze wzbudzeniem elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa trójtlenku molibdenu [355,356]. Przedłużenie krawędzi widma absorpcji w zakresie energii niższych niż energia przerwy energetycznej MoO₃ może wynikać z obecności defektów (np. wakancje tlenowe) powodujących powstanie dodatkowych stanów energetycznych w obrębie przerwy energetycznej. Podobny efekt zaobserwowano dla cienkiej warstwy wanadanu bizmutu napylonej na podłoże FTO [357].

W celu oszacowania szerokości przerwy energetycznej badanego materiału posłużono się transformacją Kubelki-Munka (wykres wewnętrzny na Rysunku 105). Przerwa energetyczna wyznaczona na podstawie krawędzi absorpcji dla warstwy MoO₃ wynosi około 3,07 eV, co oznacza, że materiał powinien absorbować przede wszystkim promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali niższej niż 405 nm.



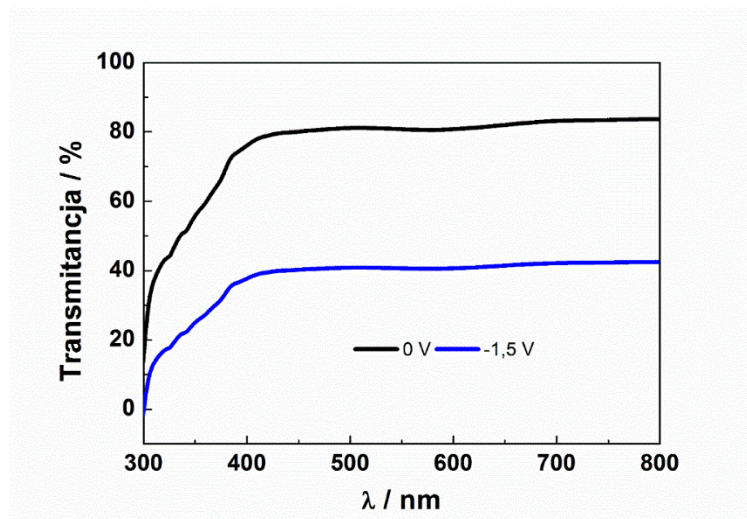
Rysunek 105. Widmo absorpcji FTO/MoO₃ oraz wykres transformacji funkcji Kubelki-Munka z wyznaczoną przerwą energetyczną..

Na Rysunku 106 przedstawiono krzywe transmitancji UV-Vis materiału MoO₃, co pozwoliło na opisanie właściwości elektrochromowych. Pomiar wykonano w 0,1 M roztworze LiClO₄ w acetonitrylu przy potencjale 0 V oraz -1,5 V vs. Ag/AgCl. Materiał przy 0 V jest częściowo transparentny, a przy potencjale katodowym zmienia zabarwienie na niebieski (transmitancja warstwy zmienia się o około 40% przy długościach fal od 400 nm). Efektywność zabarwienia warstwy MoO₃ można obliczyć za pomocą wcześniej przedstawionych równań (12, 13):

$$CE = \Delta OD / \Delta Q,$$

$$\text{gdzie: } \Delta OD = \log(T_b/T_c) = \log(81/41) = 0,296$$

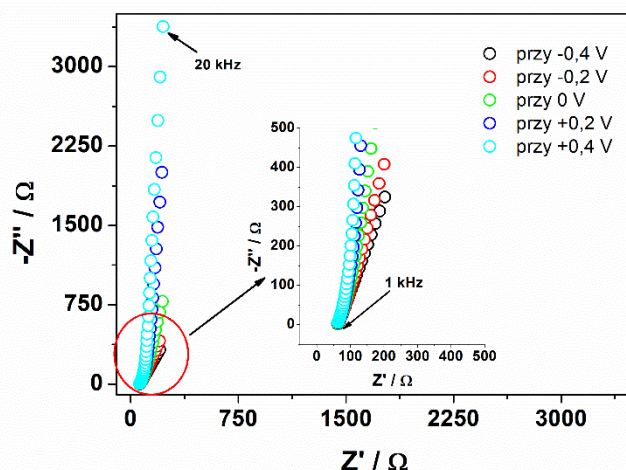
Całkowity ładunek (ΔQ) wyznaczony na podstawie prądu zarejestrowanego podczas zabarwienia oraz czasu, jaki jest potrzebny, żeby materiał zmienił kolor wynosi 31 mC cm². Obliczona efektywność elektrochromowa wynosi 9,5 cm² C⁻¹. Ta wartość odpowiada efektywności uzyskanej dla warstw tlenkowych zbudowanych z nanocząstek [358,359].



Rysunek 106. Zmiana w transmisji w zależności od potencjału elektrody FTO/MoO₃.

Położenie potencjału pasma płaskiego

W celu wyznaczenia potencjału pasma płaskiego zarejestrowano szereg widm impedancyjnych elektrody FTO/MoO₃. Pomiar przeprowadzono w naczynku trójelektrodowym wypełnionym 0,5 M K₂SO₄, w którym zanurzona siatka platynowa pełniła funkcję przeciwelektrody, a elektroda Ag/AgCl/0,1 M KCl była wykorzystana jako elektroda referencyjna. Widma zostały zarejestrowane w wybranych potencjałach w zakresie: od -0,4 do +0,6 V vs. Ag/AgCl, co 25 mV. Amplituda sygnału wynosiła 10 mV, częstotliwość sygnału pobudzającego została zmieniana od 20 kHz do 1 Hz. Przykładowe widma impedancyjne przedstawiono na Rysunku 107. Różnice w przebiegu widm impedancyjnych wynikają m.in. z różnic pojemności elektrycznej warstwy podwójnej w wyniku zagięcia pasm w pobliżu powierzchni elektrody.



Rysunek 107. Przykładowe widma impedancyjne elektrody FTO/MoO₃ w zależności od potencjału elektrody FTO/MoO₃ (E vs. Ag/AgCl), zakres częstotliwości 10 Hz do 20 KHz).

W celu wyznaczenia potencjału pasma płaskiego należy wykorzystać pojemność ładunku przestrzennego. Do analizy funkcji Motta-Schottky'ego użyto zatem wartość pojemności ładunku przestrzennego, który opisuje pojemność elektrycznej warstwy podwójnej (C). Sumaryczną pojemność C można wyrazić wzorem:

$$1/C = 1/C_{sc} + 1/C_H + 1/C_{G-C} \quad (53)$$

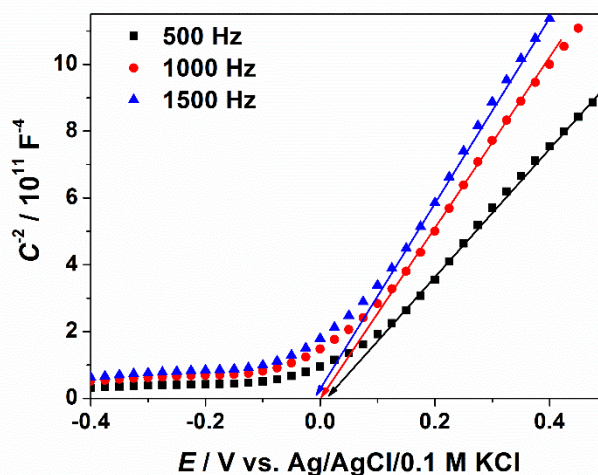
gdzie:

C_{sc} – pojemność ładunku przestrzennego,

C_H – pojemność warstwy Helmholtza,

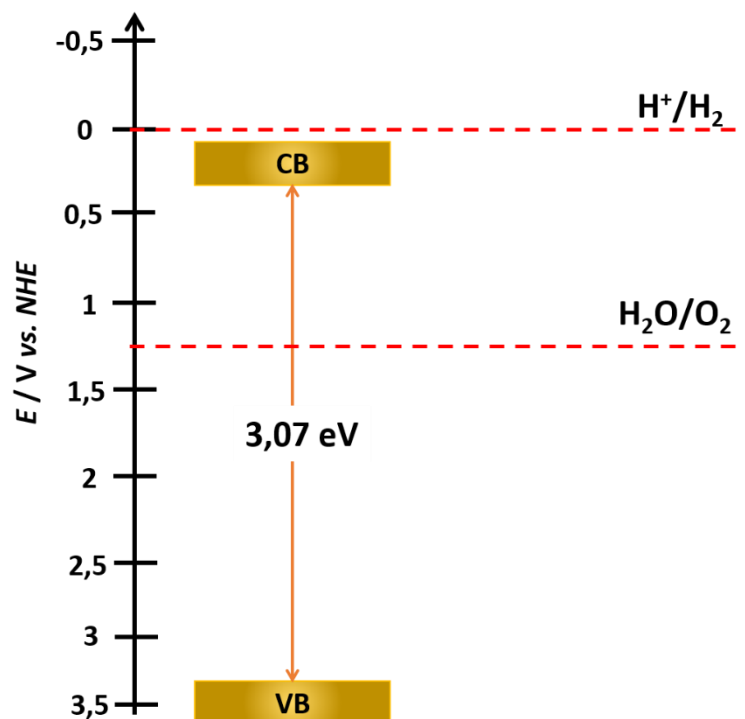
C_{sc} – pojemność ładunku Gouya-Chapmana.

Zależność C^{-2} od potencjału elektrody wskaźnikowej została przedstawiona na Rysunku 108. Dodatnia wartość współczynnika kierunkowego otrzymanej liniowej zależności świadczy, że badany materiał jest półprzewodnikiem typu n [360]. Potencjał pasma płaskiego został oszacowany z analizy funkcji M-S dla trzech częstotliwości (500, 1000 oraz 1500 Hz) i wynosi $0 \pm 0,01$ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl. Otrzymana wartość E_{fb} jest zbliżona do wartości otrzymanej z analizy Motta-Schottky'ego uzyskanej dla elektrody przygotowanej metodą *drop-casting* i przedstawionej w pracy He [361].



Rysunek 108. Wykres Motta-Schottky’ego otrzymany z analizy widm impedancyjnych elektrody FTO/MoO₃.

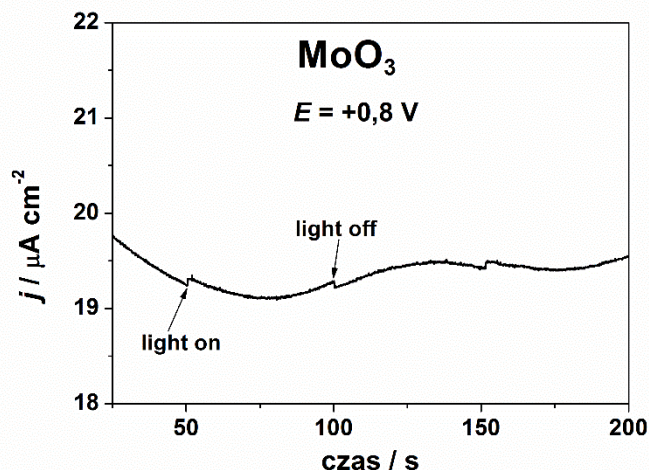
Zakładając, że odległość między położeniem pasma płaskiego a krawędzią pasma przewodnictwa dla półprzewodnika typu n jest niewielka, to można przyjąć, że wartość $E_{CB} = 0 \text{ V. vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$ ($0,288 \text{ V vs. NHE}$). Znając szerokość przerwy energetycznej ($E_g = 3,07 \text{ V}$) można oszacować położenie pasma walencyjnego, które wynosi $E_{VB} = 3,07 \text{ V vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl}$ ($3,358 \text{ V vs. NHE}$). Na tym etapie znane są już wszystkie dane niezbędne do przygotowania schematu położenia pasm (względem NHE) w układzie energetycznym (Rysunek 109). Na schemacie przedstawiono również standardowe potencjały redukcji i utleniania wody. Zatem, w reakcjach przebiegających z udziałem światła, położenie pasma walencyjnego MoO₃ pozwala na wykorzystanie fotowzbudzonych dziur w procesie utlenienia cząsteczki wody. Z drugiej strony, położenie pasma przewodnictwa materiału nie pozwala na jednoczesną redukcję protonów na powierzchni fotokatalizatora. Podsumowując, trójtlenek molibdenu może działać jako fotoanoda, co jest zgodne z wnioskami innych prac badawczych [199,200].



Rysunek 109. Schemat położenia pasm energetycznych materiału FTO/MoO₃.

Właściwości fotoelektrochemiczne

W celu sprawdzenia, czy warstwa trójtlenku molibdenu może pełnić funkcje fotoanody, wykonano pomiary polegające na jednoczesnej polaryzacji i naświetlaniu elektrody wskaźnikowej. Na Rysunku 110 zostały przedstawione krzywe CA zarejestrowane dla elektrody FTO/MoO₃. Skokowe zmiany wartości mierzonego prądu powstały podczas periodycznego odcinania dostępu światła do elektrody, przy czym czas trwania pojedynczego etapu wynosi 50s. Z położenia pasm energetycznych wynika, że elektroda FTO/MoO₃ powinna generować fotoprąd związany z fotoutlenieniem wody. Jednakże, zgodnie z przebiegiem CA widocznym na Rysunku 110, wzrost prądu jest znikomy. Prawdopodobnie wynika to z dwóch zachodzących zjawisk: *i*) generowane elektrony są wykorzystywane do reakcji fotointerkalacji K⁺ (elektroda zmienia kolor na jasnoniebieski podczas eksperymentu) oraz *ii*) generowane elektrony są pułapkowane przez znajdujące się w materiale defekty - wakancje tlenowe [362].

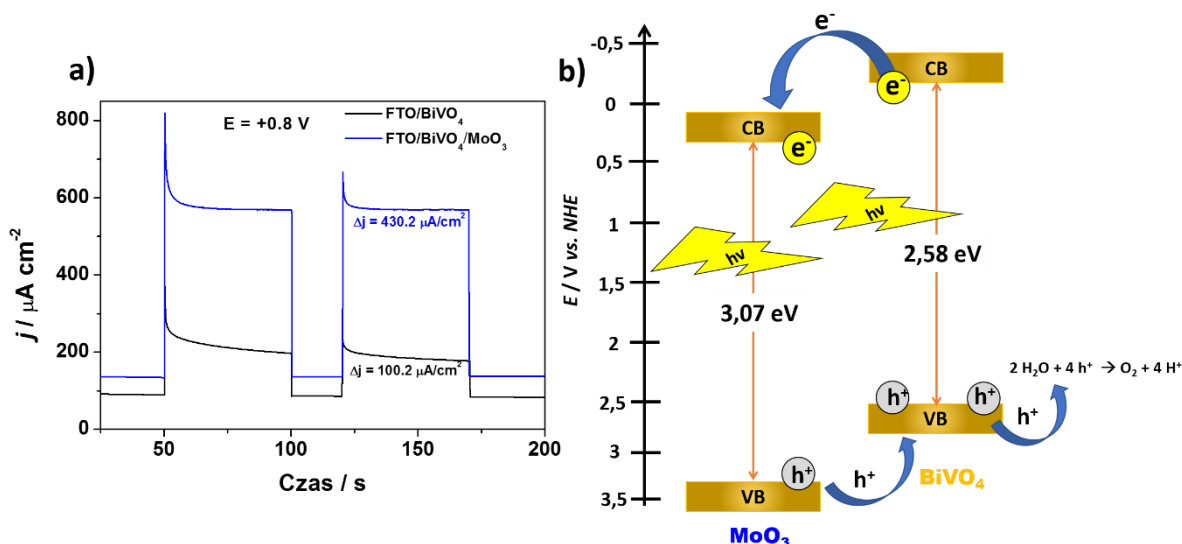


Rysunek 110. Krzywa CA elektrody otrzymanej podczas oświetlania symulatorem słonecznym elektrody FTO/MoO₃ w roztworze 0,5 M K₂SO₄.

Jedną z metod poprawy właściwości fotoelektrochemicznych jest połączenie ze sobą dwóch półprzewodników. Dlatego dalszy etap prac polegał na zbadaniu wpływu obecności trójtlenku molibdenu na właściwości fotoelektrokatalityczne dwóch kompozytów: *i*) FTO/MoO₃/BiVO₄ oraz *ii*) Ti/TiO₂NTs/MoO₃. Mimo faktu iż pojedyncza warstwa MoO₃ nie generuje wysokich fotoprądów, to można oczekiwać, że użycie tego materiału jako elementu złącza może doprowadzić do dopasowania poziomów energetycznych i w efekcie znacznie wzmocnić fotoaktywność.

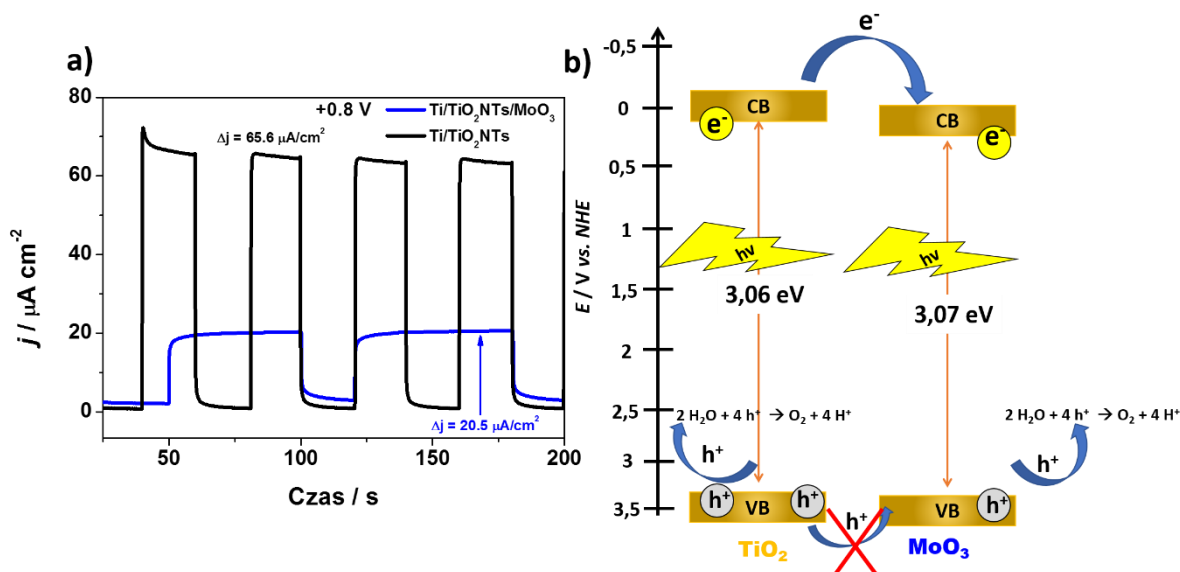
Na rysunku 111a przedstawiono fotoprądy generowane przez FTO/BiVO₄ oraz FTO/MoO₃/BiVO₄. Sposób otrzymywania warstwy BiVO₄ został opisany we wcześniejszym Rozdziale 4.3.5. Gęstość fotoprądu zarejestrowana dla materiału kompozytowego jest ponad 4 razy wyższa, niż czystego wanadanu bizmutu przy tym samym potencjale elektrody wskaźnikowej. Wynika to prawdopodobnie z odpowiedniego ułożenia pasm obu materiałów, przez co możliwe procesy rekombinacji zostają zahamowane. Co więcej, materiał MoO₃ nie ma bezpośredniego kontaktu z elektrolitem, ponieważ jest przysłonięty przez warstwę wanadanu bizmutu, więc fotowzbudzone elektrony nie są wykorzystane do procesu fotointerkalacji kationu znajdującego się w elektrolicie.

Znając położenie potencjałów pasma płaskiego obu materiałów i szerokości ich przerw energetycznych, stworzono schemat przepływu nośników ładunku podczas generowania fotoprądów (Rysunek 111b). W wyniku wzbudzenia półprzewodników możliwy jest transfer elektronów z pasma przewodnictwa BiVO₄ do pasma przewodnictwa MoO₃. Następnie elektrony transportowane są do podłoża FTO, a stamtąd zewnętrznym obwodem przechodzą do przeciwelektrody, generując fotoprąd.



Rysunek 111. a) Generowany fotoprąd przez FTO/BiVO₄ oraz kompozyt FTO/MoO₃/BiVO₄ (roztwór 0,5 M K₂SO₄, $E = +0,8$ V). b) Schemat przepływu nośników ładunków podczas naświetlania i polaryzacji heterozłącza.

Zweryfikowano również wpływ obecności MoO₃ na właściwości fotoelektrochemiczne kompozytu Ti/TiO₂/MoO₃. W tym przypadku fotoprąd generowany przez heterozłącze jest trzy razy niższy, niż dla samych nanorurek ditlenku tytanu, co zostało przedstawione na Rysunku 112a. Prawdopodobnie jest to spowodowane procesami rekombinacji wynikającymi z różnic w czasach relaksacji i czasach życia nośników ładunków w obu materiałach. Co więcej, MoO₃ stanowi zewnętrzną warstwę kompozytu i ma bezpośredni kontakt z elektrolitem, co może prowadzić do fotointerkalacji kationu znajdującego się w roztworze. Elektrony z pasma przewodnictwa TiO₂ mogą przechodzić do pasma przewodnictwa MoO₃. W tym miejscu są gromadzone, pułapkowane bądź wykorzystywane w procesie fotointerkalacji, ponieważ zakumulowane elektrony na powierzchni MoO₃ nie mają bezpośredniego kontaktu z kolektorem elektronów, którym w tym przypadku jest folia tytanowa. Zgodnie z powyższym, generowany fotoprąd kompozytu jest zdecydowanie niższy.



Rysunek 125. a) Generowany fotoprąd przez Ti/TiO₂ oraz kompozyt Ti/TiO₂/MoO₃ (roztwór 0,5 M K₂SO₄, E = +0,8 V). b) Schemat przepływu nośników ładunków podczas naświetlania i polaryzacji heterozłącza.

4.6. Podsumowanie rozdziałów o trójtlenku molibdenu

W tej części pracy doktorskiej przedstawione zostały badania poświęcone wytwarzaniu, charakterystyce i modyfikacji trójtlenku molibdenu. Podjęto następujące działania:

- 1) określono wpływ morfologii i struktury elektrochemicznie otrzymanych warstw trójtlenku molibdenu na właściwości fotokatalityczne,
- 2) opracowano sposób fotointerkalacji kationów metali alkalicznych i zweryfikowano wpływ ich obecności na aktywność fotokatalityczną MoO₃,
- 3) zbadano możliwość wykorzystania FTO/MoO₃ jako fotoanody do fotoelektrochemicznego utlenienia wody.

Poniżej przedstawiono najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych prac:

1) Obecność fluorków w roztworze przeznaczonym do anodyzacji ma istotny wpływ na morfologię oraz aktywność fotokatalityczną warstwy MoO₃:

- a) Uporządkowana struktura o kształcie „labiryntu” jest prawdopodobnie wynikiem uzyskania pewnej równowagi między dwoma konkurencyjnymi procesami: kompleksowania kationów molibdenu i reakcji tworzenia tlenku warstwowego,
- b) Szerokość przerwy energetycznej MoO₃ otrzymanego metodą anodyzacji folii Mo wynosi 2,87 eV. Taka wartość pasma wzbronionego umożliwia absorpcję części promieniowania z zakresu widzialnego, co jest zaletą w przypadku potencjalnego wykorzystania w procesach z udziałem światła słonecznego,

- c) Wydajność degradacji MB i powstawanie OH^{\bullet} jest silnie zależna od morfologii badanych próbek. Płaszczyzna krystalograficzna $\alpha\text{-MoO}_3$ (F-) jest bardziej eksponowana niż w przypadku tlenku molibdenu utworzonego w elektrolicie wolnym od jonów fluorkowych. Efekt ten może powodować, że tworzenie rodników hydroksylowych zachodzi z mierzalną wydajnością w specyficznej płaszczyźnie kryształu fotokatalizatora.
- d) Mechanizm degradacji barwników zachodzi głównie poprzez powstające rodniki hydroksylowe, które reagują z cząsteczkami MB w roztworze.

2) Fotointerkalacja metali alkalicznych ma pozytywny wpływ na właściwości fotokatalityczne trójtlenku molibdenu:

- a) Proces fotointerkalacji istotnie wpływa na właściwości optyczne i strukturalne, przy czym morfologia materiałów pozostaje zachowana.
- b) Poza głównym pasmem energetycznym, w materiałach po fotointerkalacji pojawia się nowy poziom w obrębie przerwy energetycznej, który umożliwia absorpcję promieniowania o niższej energii.
- c) Obecność rodników ponadtlenkowych, które powstają w wyniku redukcji tlenu, nie jest konieczna do uzyskania wysokiej skuteczności fotodegradacji.
- d) Głównymi reaktywnymi indywiduami chemicznymi, odpowiedzialnymi za degradację barwników są rodniki hydroksylowe, a obecność kationów metali alkalicznych pozytywnie wpływa na wydajność generowania OH^{\bullet} dzięki hamowaniu procesu rekombinacji,
- e) Dzięki procesowi fotointerkalacji kationów metali alkalicznych istnieje możliwość przeprowadzenia procesu fotodegradacji w warunkach beztlenowych.

3) Otrzymany materiał FTO/MoO₃ wykorzystano do badań optycznych, elektrochemicznych oraz fotoelektrochemicznych:

- a) Otrzymane warstwy FTO/MoO₃ są półprzezroczyste, dlatego analiza właściwości optycznych mogła zostać wykonana z wykorzystaniem transmisyjnej spektroskopii w zakresie UV-Vis,
- b) Przerwa energetyczne pasma wzbronionego wyznaczona z głównej krawędzi absorpcji dla materiału Mo/MoO₃ wynosi około 3,07 eV, co oznacza, że materiał powinien głównie absorbować promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali niższej niż ~405 nm.
- c) Brak odpowiedzi fotoprądowej w przypadku tego materiału prawdopodobnie wynika z pułapkowania elektronów przez znajdujące się w materiale defekty, bądź fotogenerowane elektrony są konsumowane w wyniku fotointerkalacji,

d) Gęstość fotoprądu uzyskana dla FTO/MoO₃/BiVO₄ jest ponad 4 razy wyższa, niż dla pojedynczej warstwy wanadanu bizmutu. Obserwowany wzrost wynika z odpowiedniego ułożenia pasm elementów złącza, przez co możliwe procesy rekombinacji wzbudzonych elektronów są spowolnione.

W Tabeli 17 zebrane zostały wartości efektywności rozkładu MB w obecności trójtlenku molibdenu, w zależności od warunków przeprowadzenia procesu fotodegradacji.

Tabela 17. Zestawienie wyników fotodegradacji MB w zależności od użytego fotokatalizatora oraz warunków przeprowadzonego procesu.

Próbka	Warunki	Efektywność
α -MoO ₃	10 ⁻⁵ M MB	34%
α -MoO ₃ (F ⁻)	10 ⁻⁵ M MB	57%
α -MoO ₃ (F ⁻)	10 ⁻⁵ M MB+0,01 M TBA	20%
α -MoO ₃ (F ⁻)	10 ⁻⁵ M MB+0,1 M Li ₂ SO ₄	76%
α -MoO ₃ (F ⁻)	10 ⁻⁵ M MB+0,1 M Na ₂ SO ₄	69%
α -MoO ₃ (F ⁻)	10 ⁻⁵ M MB+0,1 M K ₂ SO ₄	67%
α -MoO ₃ (F ⁻)	10 ⁻⁵ M MB+0,1 M Li ₂ SO ₄ +0,01 M TBA	25%
α -MoO ₃ (F ⁻)	10 ⁻⁵ M MB+0,1 M Li ₂ SO ₄ +0,01 M TBA	74%
α -MoO ₃ (F ⁻)	10 ⁻⁵ M MB roztwór odtleniony	14%
α -MoO ₃ (F ⁻)	10 ⁻⁵ M MB+0,1 M Li ₂ SO ₄ roztwór odtleniony	69%

Metoda anodyzacji wykorzystana w celu otrzymania trójtlenku molibdenu jest rzadko opisywana w literaturze. Wynika to z tego, że metaliczny molibden łatwo ulega całkowitemu utlenieniu podczas polaryzacji elektrody, ale odpowiedni dobór parametrów elektrochemicznego procesu oraz składu elektrolitu umożliwia otrzymanie stabilnej warstwy, charakteryzującej się niespotykaną morfologią. Co więcej, otrzymany w ten sposób MoO₃ nie był wcześniej badany pod kątem możliwości wykorzystania efektu fotointerkalacji w procesie fotokatalicznego rozkładu związków organicznych. Wykazano, że kationy metali

alkalicznych mogą działać jako „zmiatacze” elektronów ze względu na zjawisko fotointerkalacji. Trójtlenek molibdenu (w obecności kationów metali alkalicznych) jest bardzo wydajnym fotokatalizatorem, nawet w warunkach beztlenowych. Zjawisko to można z powodzeniem wykorzystać m.in. do wspomagania rozkładu związków organicznych ze ścieków przemysłowych w warunkach beztlenowych. Znikomy fotoprąd generowany przez FTO/MoO₃ wynika głównie z wykorzystania wzbudzonych elektronów w procesie fotointerkalacji.

PODSUMOWANIE

Praca dotyczy otrzymywania nowych materiałów elektrodowych zawierających uporządkowane nanostruktury tlenkowe (TiO_2 oraz MoO_3) o właściwościach elektrochemicznych oraz fotoelektrokatalitycznych umożliwiającymi zastosowanie w urządzeniach do konwersji i magazynowania energii. Praca stanowi kontynuację wcześniej przeprowadzonych badań w Katedrze Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych dotyczących ditlenku tytanu oraz wanadanu bizmutu jako fotoanod aktywnych w świetle widzialnym [327,363].

W celu otrzymania półprzewodników tlenkowych zostały głównie wykorzystane metody elektrochemiczne polegające na polaryzacji anodowej metalicznego podłoża tytanowego lub molibdenowego. Kontrola parametrów prowadzenia syntezy elektrochemicznej pozwoliła na uzyskanie serii materiałów o różnej morfologii i składzie.

W rozprawie doktorskiej zostały przedstawione badania wpływu modyfikacji na strukturę, morfologię oraz aktywność elektrochemiczną ditlenku tytanu oraz tlenku molibdenu. Badania prowadzone w warunkach naświetlania pozwoliły na określenie fotoaktywności materiałów, tzn. ich zdolności do wydajnej konwersji energii promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną lub/oraz chemiczną.

Opracowano elektrochemiczną metodę domieszkowania nanorurek ditlenku tytanu TNT atomami niemetalu: N, I, B. Materiały domieszkowane zostały poddane testom fotoelektrochemicznym oraz fotokatalitycznym. Pomiary pozwoliły na wyznaczenie generowanego fotoprądu oraz skuteczności fotodegradacji błękitu metylenowego. Wszystkie otrzymane domieszkowane elektrody charakteryzowały się lepszą fotoaktywnością w porównaniu do niemodyfikowanego materiału. Spośród serii badanych elektrod TNT, N-TiO₂, I-TiO₂ oraz B-TiO₂, nanorurki ditlenku tytanu domieszkowane borem charakteryzowały się najwyższymi fotoprądami (około 9 razy wyższa gęstość fotoprąd w porównaniu do czystych TNTs) oraz najwyższą efektywnością degradacji MB (około 3 razy wyższą w porównaniu do TNTs). Należy również podkreślić, że wszystkie domieszkowane materiały charakteryzowały się dobrą fotostabilnością.

Opracowano oraz zoptymalizowano metody elektrochemicznego otrzymywania organiczno-nieorganicznych kompozytów złożonych z nanorurek ditlenku tytanu i polimeru przewodzącego (pEDOT) bez oraz z wbudowanym centrum redoksowym. W tym celu opracowano metodę elektrochemicznego wodorowania nanorurek, które ułatwiło osadzenie warstwy organicznej pEDOT na TiO₂ poprzez polimeryzację elektrochemiczną. Dodatkowo przeprowadzono modyfikację warstwy polimerowej dzięki wprowadzeniu do jego wnętrza

matrycy nieorganicznej: błękitu pruskiego, pełniącej rolę centrów redoksowych. Dla materiału kompozytowego o najlepszych właściwościach fotoaktywnych, tj. $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:Fehcf}$ zarejestrowano ok. 9-krotnie wyższą efektywność generowania fotoprądów w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu przy tym samym potencjale. Uzyskane wyniki są ważne ze względu na coraz większe zainteresowanie materiałami o charakterze kompozytu zbudowanego z półprzewodników typu p i n, które absorbują promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni, a dzięki temu nadającymi się do zastosowań w wysoce wydajnych układach fotowoltaicznych działających w szerokim zakresie spektralnym.

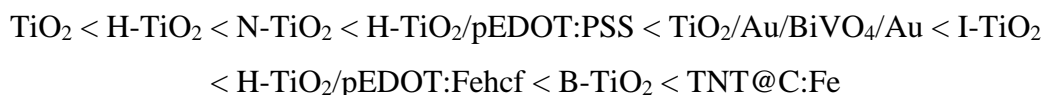
Pomimo, wyróżniającej fotoaktywności kompozytu $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:Fehcf}$, materiał, niestety, ulegał fotokorozji podczas długiego (3 h) oświetlania. Najbardziej wrażliwą częścią kompozytu na działanie światła i potencjału jest prawdopodobnie część organiczna, która ulegała fotoutlenieniu. Dlatego otrzymany $\text{H-TiO}_2/\text{pEDOT:Fehcf}$ poddano pirolizie w celu otrzymania trwałego nieorganicznego kompozytu, zawierającego przewodzący węgiel, pochodzący

z pirolizowanego polimeru oraz równomiernie rozłożone centra: $\text{Fe}(0)$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, których źródłem był pierwotnie obecny w matrycy polimerowej błękit pruski. Wykazano, że wprowadzenie form węglowych z domieszką azotu, prowadzi do poprawy przewodnictwa. Otrzymany materiał TNT@C:Fe wykazał jedne z najwyższych wartości generowanych fotoprądów spośród modyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu otrzymanych innymi metodami. Co istotne została zachowana długotrwała fotostabilność. Wartości gęstości fotoprądów były 9-krotnie wyższe w porównaniu do fotoprądów generowanych przez czyste nanorurki TiO_2 . Materiał modyfikowany wykazywał również lepsze właściwości fotokatalityczne w porównaniu do czystego TiO_2 . Położenie pasm walencyjnego i przewodnictwa dla TiO_2 , położenie potencjałów formalnych par redoksowych $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{IV})$, $\text{Fe}(\text{II})/(\text{Fe}(\text{III}))$ oraz położenie pasma Fermiego $\text{Fe}(0)$ stwarzają korzystne warunki dla prowadzenia procesu utlenienia wody oraz MB wspomaganego światłem.

Otrzymane materiały kompozytowe były również badane pod względem zdolności do gromadzenia ładunku elektrycznego. Stabilność pojemności została zweryfikowana w trakcie wielokrotnych galwanostatycznych cykli ładowania/rozładowania. Zestawienie wartości pojemności uzyskanych dla różnych materiałów elektrodowych wskazuje, że wprowadzenie centrów redoksowych prowadzi do znacznego wzrostu pojemności elektrycznej, a zachowanie ok. 70% pojemności początkowej po 2500 cyklach ładowania/rozładowania można uznać za wystarczające, by zaproponowaną elektrodę uznać

za właściwą do zastosowania w urządzeniach magazynujących energię, takich jak np. superkondensatorach.

Porównanie materiałów w zależności od dwóch czynników: generowanego fotoprądu oraz fotostabilności:



Zatem, proponowane metody modyfikacji okazały się skuteczne, a uzyskane materiały wykazywały mierzoną aktywność w świetle słonecznym. Jednak najbardziej perspektywiczny materiał, z uwagi na wysoką fotoaktywność, najwyższą fotostabilność oraz satysfakcjonującą pojemność elektryczną w trakcie cykli ładowania i rozładowania wytypowano TNT@C:Fe, który został otrzymany w wyniku pirolizy H-TiO₂/pEDOT:Fehcf. Powyżej opisane badania były realizowane głównie w ramach projektu Sonata.

W ramach realizacji projektu Preludium (otrzymanego pod koniec 2017 roku) podjęto prace badawcze nad MoO₃, jako potencjalnym materiałem półprzewodnikowym aktywnym w świetle widzialnym, co stanowi drugą część pracy doktorskiej.

Opracowano elektrochemiczną metodę otrzymywania tlenku molibdenu o uporządkowanej orientacji płaszczyzn krystalograficznych bezpośrednio na przewodzącym podłożu. Wykazano, że metoda anodyzacji, poprzez dobór warunków prądowych i składu elektrolitu, pozwala kontrolować morfologię otrzymywanych struktur oraz wyeksponować odpowiednie ściany krystalograficzne tworzącego się tlenku MoO₃. Dobór parametrów utleniania folii molibdenowej umożliwił otrzymanie materiału tlenkowego charakteryzującego się bardzo dobrymi właściwościami fotokatalitycznymi, a mianowicie 2-krotnie wyższą efektywnością fotodegradacji barwnika organicznego w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek ditlenku tytanu.

W celu scharakteryzowania właściwości elektrochemicznych oraz fotoelektrochemicznych, trójtlenek molibdenu został otrzymany w wyniku osadzenia metalicznego molibdenu na FTO z wykorzystaniem techniki magnetronowej. Naniesiona warstwa Mo poddana została kalcynacji w celu otrzymania trójtlenku molibdenu, co pozwoliło wyeliminować wpływu aktywności elektrochemicznej metalicznego podłoża.

MoO₃ został również scharakteryzowany metodami umożliwiającymi zbadanie jego morfologii, struktury, właściwości elektrycznych, fotokatalitycznych oraz fotoelektrochemicznych. Uzyskane wyniki umożliwiły sformułowanie następujących wniosków:

- Obecność fluorków w elektrolicie do anodyzacji umożliwia otrzymanie uporządkowanej struktury tlenkowej o morfologii „labiryntu”, która charakteryzowała się lepszymi właściwościami fotokatalitycznymi w porównaniu do nieuporządkowanego pod względem morfologii materiału polikrystalicznego.
- Biorąc pod uwagę znaczenie czasu życia fotokatalizatora w zastosowaniach praktycznych, zweryfikowano możliwość ponownego wykorzystania próbki o zorientowanych kryształach $\alpha\text{-MoO}_3(\text{F}^-)$ w kolejnych eksperymentach fotodegradacji błękitu metylenowego. Wydajność z każdym kolejnym cyklem spadała, przy czym powierzchnię fotokatalizatora można regenerować przez kalcynację w temp. 450°C , przez 30 minut,.
- Łatwym sposobem zwiększenia zakresu absorbowanego światła widzialnego jest wprowadzenie kationów metali alkalicznych do struktury trójtlenku molibdenu w procesie interkalacji. Zaobserwowano, że proces ten również zachodzi podczas naświetlania materiału elektrodowego. Zjawisko to jest korzystne w przypadku materiałów fotoaktywnych, ponieważ większa zdolność absorpcji promieniowania UV-Vis może zwiększyć efektywność fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych.
- Głównymi reaktywnymi indywiduami chemicznymi, odpowiedzialnymi za degradację barwników są rodniki hydroksylowe, a obecność kationów metali alkalicznych pozytywnie wpływa na wydajność generacji OH^\bullet . Co ważne, proces rozkładu związków organicznych w obecności trójtlenku molibdenu jako fotokatalizatora może również zachodzić w warunkach beztlenowych, jeżeli zostaną utworzone warunki umożliwiające fotointerkalację.
- Generowany fotoprąd przez elektrodę FTO/ MoO_3 , będącą w kontakcie z neutralnym elektrolitem jest bardzo niski. Zjawisko to wynika: *i*) z pułapkowania elektronów przez znajdujące się w materiale defekty, *ii*) fotogenerowane elektrony podczas naświetlania materiału są wykorzystywane w procesie fotointerkalacji, w wyniku czego tworzą się brązy molibdenowe. Dowiedziono, że kompozyt FTO/ $\text{MoO}_3/\text{BiVO}_4$, jest odpowiednim materiałem do przeprowadzenia reakcji fotoelektrochemicznego utleniania wody, a generowany fotoprąd przez kompozyt był 4 razy wyższy w porównaniu do FTO/ BiVO_4 . Wynika to przede wszystkim z odpowiedniego dopasowanie pasm obu półprzewodników, co wpływa na zahamowanie niepożądanych procesów rekombinacji nośników.

Powyższe wnioski wskazują, że założony cel i zakres badań został zrealizowany. Pozytywne wyniki dysertacji stwarzają perspektywę dalszych badań. Plany na najbliższy okres obejmują, przede wszystkim, realizację projektu badawczego pod tytułem: *Synteza*

i charakterystyka fotoelektroaktywnych warstw tlenku molibdenu otrzymanych na drodze elektrochemicznej anodyzacji molibdenu w ramach konkursu PRELUDIUM nr 2016/23/N/ST5/02071, którego doktorant jest kierownikiem.

LITERATURA

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Lett. to Nat.* 353 (1991) 737–740.
- [2] R. Tenne, C.N.R. Rao, Inorganic nanotubes, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2099–2125.
- [3] N.I. Kovtyukhova, T.E. Mallouk, T.S. Mayer, Templated surface sol-gel synthesis of SiO₂ nanotubes and SiO₂-insulated metal nanowires, *Adv. Mater.* 15 (2003) 780–785.
- [4] X.S. Peng, L.D. Zhang, G.W. Meng, X.F. Wang, Y.W. Wang, C.Z. Wang, G.S. Wu, Photoluminescence and Infrared Properties of α -Al₂O₃ Nanowires and Nanobelts, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 11163–11167.
- [5] R. Ostermann, D. Li, Y. Yin, J.T. McCann, Y. Xia, V₂O₅ nanorods on TiO₂ nanofibers: A new class of hierarchical nanostructures enabled by electrospinning and calcination, *Nano Lett.* 6 (2006) 1297–1302.
- [6] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts, *Small.* 3 (2007) 300–304.
- [7] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939.
- [8] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9385–9454.
- [9] E. Keidel, Die Beeinflussung der Lichteinheit von Teerfarblacken durch Titanweiss, *Farben-Zeitung.* 34 (1929) 1242.
- [10] C.F. Goodeve, J.A. Kitchener, Photosensitisation by titanium dioxide, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 570–579.
- [11] Y.-K. Lai, J.-Y. Huang, H.-F. Zhang, V.-P. Subramaniam, Y.-X. Tang, D.-G. Gong, L. Sundar, L. Sun, Z. Chen, C.-J. Lin, Nitrogen-doped TiO₂ nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 855–63.
- [12] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures, *Small.* 8 (2012) 3073–3103.
- [13] B. O'Regan, M. Gratzel, A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films, *Nature.* 353 (1991) 737–740.
- [14] R. Konenkamp, R.C. Word, M. Godinez, Electroluminescence in nanoporous TiO₂ solid-state heterojunctions, *Nanotechnology.* 17 (2006) 1858–1861.
- [15] J. Huusko, V. Lantto, H. Torvela, TiO₂ thick-film gas sensors and their suitability for NO_x monitoring, *Sensors Actuators B. Chem.* 16 (1993) 245–248.
- [16] M. Wagemaker, D. Lützenkirchen-Hecht, A.A. Van Well, R. Frahm, Atomic and electronic bulk versus surface structure: Lithium intercalation in anatase TiO₂, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 12456–12464.
- [17] A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, P.G. Bruce, Lithium-ion intercalation into TiO₂-B nanowires, *Adv. Mater.* 17 (2005) 862–865.
- [18] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells, *Nanoscale.* 2 (2010) 45–59.
- [19] R. Hahn, F. Schmidt-Stein, J. Salonen, S. Thiemann, Y. Song, J. Kunze, V.-P. Lehto, P. Schmuki, Semimetallic TiO₂ Nanotubes, *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 7236–7239.
- [20] A. Ghicov, P. Schmuki, Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures, *Chem. Commun.* 0 (2009) 2791.
- [21] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 3–18.
- [22] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 2664–2672.
- [23] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2011–2075.
- [24] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, A. Iglic, Influence of anodization parameters on morphology of TiO₂ nanostructured surfaces, *Adv. Mater. Lett.* 7 (2016) 23–28.
- [25] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and

- crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 74 (2013) 377–406.
- [26] D. Kowalski, D. Kim, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications, *Nano Today*. 8 (2013) 235–264.
- [27] J.C. Hulteen, C.R. Martin, A general template-based method for the preparation of nanomaterials, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1075–1087.
- [28] M.S. Sander, M.J. Côté, W. Gu, B.M. Kile, C.P. Tripp, Template-assisted fabrication of dense, aligned arrays of titania nanotubes with well-controlled dimensions on substrates, *Adv. Mater.* 16 (2004) 2052–2057.
- [29] D. V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2807–2824.
- [30] X. Sun, Y. Li, Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes, *Chem. - A Eur. J.* 9 (2003) 2229–2238.
- [31] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*. 14 (1998) 3160–3163.
- [32] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach, *Electrochim. Acta*. 45 (1999) 921–929.
- [33] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331–3334.
- [34] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C.A. Grimes, Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2588–2593.
- [35] J.M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 2100–2102.
- [36] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, Smooth anodic TiO₂ nanotubes, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 7463–7465.
- [37] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1291–1296.
- [38] G. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C. a Grimes, Use of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Lett.* 6 (2006) 2–5.
- [39] S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications, *Nano Lett.* 7 (2007) 1286–1289.
- [40] M. Paulose, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, L. Peng, K.C. Popat, G.K. Mor, T.A. Desai, C.A. Grimes, TiO₂ nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: Phenol red diffusion, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 14992–14997.
- [41] J.M. Macak, S.P. Albu, P. Schmuki, Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 1 (2007) 181–183.
- [42] G. Zhang, H. Huang, Y. Zhang, H.L.W. Chan, L. Zhou, Highly ordered nanoporous TiO₂ and its photocatalytic properties, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2854–2858.
- [43] J. Ni, K. Noh, C.J. Frandsen, S.D. Kong, G. He, T. Tang, S. Jin, Preparation of near micrometer-sized TiO₂ nanotube arrays by high voltage anodization, *Mater. Sci. Eng. C*. 33 (2013) 259–264.
- [44] A. El Ruby Mohamed, S. Rohani, Modified TiO₂ nanotube arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1065.
- [45] M. Szkoła, K. Siuzdak, Wzorcowe uporządkowanie w świecie nanomateriałów - nanorurki ditlenku tytanu, *Fizyka w Szkole*, 4 (2015) 4–8.
- [46] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) B12.
- [47] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1321–1325.
- [48] J.M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 3679–3684.
- [49] L. V. Taveira, J.M. Macák, H. Tsuchiya, L.F.P. Dick, P. Schmuki, Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B405.
- [50] R. Hahn, J.M. Macak, P. Schmuki, Rapid anodic growth of TiO₂ and WO₃ nanotubes in fluoride free

- electrolytes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 947–952.
- [51] M.Z. Ge, C.Y. Cao, J.Y. Huang, S.H. Li, S.N. Zhang, S. Deng, Q.S. Li, K.Q. Zhang, Y.K. Lai, Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: A review, *Nanotechnol. Rev.* 5 (2016) 75–112.
- [52] Q. Wang, Y.Z. Pan, S.S. Huang, S.T. Ren, P. Li, J.J. Li, Resistive and capacitive response of nitrogen-doped TiO₂ nanotubes film humidity sensor, *Nanotechnology.* 22 (2011) 25501.
- [53] Y. Li, Y. Wang, J. Kong, H. Jia, Z. Wang, Synthesis and characterization of carbon modified TiO₂ nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight, *Appl. Surf. Sci.* 344 (2015) 176–180.
- [54] H. Yin, X. Wang, L. Wang, N. Qin, H. Zhao, Self-doped TiO₂ hierarchical hollow spheres with enhanced visible-light photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 640 (2015) 68–74.
- [55] X. Zhang, F. Wang, H. Huang, H. Li, X. Han, Y. Liu, Z. Kang, Carbon quantum dot sensitized TiO₂ nanotube arrays for photoelectrochemical hydrogen generation under visible light, *Nanoscale.* 5 (2013) 2274.
- [56] A. Tighineanu, T. Ruff, S. Albu, R. Hahn, P. Schmuki, Conductivity of TiO₂ nanotubes: Influence of annealing time and temperature, *Chem. Phys. Lett.* 494 (2010) 260–263.
- [57] S.P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G.E. Thompson, J.M. Macak, P. Schmuki, Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4135–4139.
- [58] H. Li, J. Xing, Z. Xia, J. Chen, *Electrochimica Acta* Preparation of extremely smooth and boron-fluorine co-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance, *Electrochim. Acta.* 139 (2014) 331–336.
- [59] Q. Zhang, Y. Li, E.A. Ackerman, M. Gajdardziska-josifovska, H. Li, Visible light responsive iodine-doped TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ to fuels, *Applied Catal. A, Gen.* 400 (2011) 195–202.
- [60] Y. Muramatsu, Q. Jin, M. Fujishima, H. Tada, Visible-light-activation of TiO₂ nanotube array by the molecular iron oxide surface modification, *Applied Catal. B, Environ.* 119–120 (2012) 74–80.
- [61] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, *Journal of Colloid and Interface Science* Photochemically deposited nano-Ag/sol-gel TiO₂-In₂O₃ mixed oxide mesoporous-assembled nanocrystals for photocatalytic dye degradation, *J. Colloid Interface Sci.* 421 (2014) 191–198.
- [62] C. Janáky, K. Rajeshwar, The role of (photo)electrochemistry in the rational design of hybrid conducting polymer/semiconductor assemblies: From fundamental concepts to practical applications, *Prog. Polym. Sci.* 43 (2015) 96–135.
- [63] M. Wang, L. Sun, Z. Lin, J. Cai, K. Xie, C. Lin, p-n Heterojunction photoelectrodes composed of Cu₂O-loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1211–1220.
- [64] P. Acevedo-Peña, J.E. Carrera-Crespo, F. González, I. González, Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO₂ nanotubes arrays, *Electrochim. Acta.* 140 (2014) 564–571.
- [65] M. Alsawat, T. Altalhi, J.G. Shapter, D. Losic, Influence of dimensions, inter-distance and crystallinity of titania nanotubes (TNTs) on their photocatalytic activity, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2091..
- [66] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, First-principles calculations of the phase stability of TiO₂, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 2241121–22411215.
- [67] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. a. Grimes, E.C. Dickey, Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 156–165.
- [68] M.Z. Jacobson, M.A. Delucchi, G. Bazouin, Z.A.F. Bauer, C.C. Heavey, E. Fisher, S.B. Morris, D.J.Y. Piekutowski, T.A. Vencill, T.W. Yeskoo, Hydrogenated TiO₂ Nanotube Arrays for Supercapacitors, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2093–2117.
- [69] M. Salari, K. Konstantinov, H.K. Liu, Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 5128–5133.
- [70] X. Zhang, K. Huo, H. Wang, W. Zhang, P.K. Chu, Influence of Structure Parameters and Crystalline Phase on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Arrays, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 11200–11205.
- [71] J. Gong, W. Pu, C. Yang, J. Zhang, Novel one-step preparation of tungsten loaded TiO₂ nanotube arrays

- with enhanced photoelectrocatalytic activity for pollutant degradation and hydrogen production, *Catal. Commun.* 36 (2013) 89–93.
- [72] D. Li, X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, Preparation and characterization of TiO₂-based nanosheets for photocatalytic degradation of acetylsalicylic acid: Influence of calcination temperature, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 994–1003.
- [73] K. Zhu, N.R. Neale, A.F. Halverson, J.Y. Kim, A.J. Frank, Effects of Annealing Temperature on the Charge-Collection and Light-Harvesting Properties of TiO₂ Nanotube-Based Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13433–13441.
- [74] W. Wen, J. Wu, Y. Jiang, S. Yu, J. Bai, M. Cao, J. Cui, Anatase TiO₂ ultrathin nanobelts derived from room-temperature-synthesized titanates for fast and safe lithium storage, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11804.
- [75] R. Asahi, T. Mikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*. 293 (2001) 269–271.
- [76] H.W. and J.P. Lewis, Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂, *J. Phys. Condens. Matter*. 17 (2005) L209.
- [77] Y. Cong, X. Li, Y. Qin, Z. Dong, G. Yuan, Z. Cui, X. Lai, Carbon-doped TiO₂ coating on multiwalled carbon nanotubes with higher visible light photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 128–134.
- [78] E.A. Konstantinova, A.I. Kokorin, S. Sakthivel, Carbon-Doped Titanium Dioxide: Visible Light Photocatalysis and EPR Investigation, 61 (2007) 810–814.
- [79] M. Xing, F. Shen, B. Qiu, J. Zhang, Highly-dispersed Boron-doped Graphene Nanosheets Loaded with TiO₂ Nanoparticles for Enhancing CO₂ Photoreduction, (2014) 1–7.
- [80] J.H. Jeong, D.W. Jung, E.W. Shin, E.S. Oh, Boron-doped TiO₂ anode materials for high-rate lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* 604 (2014) 226–232.
- [81] M. Szkoda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, Facile preparation of extremely photoactive boron-doped TiO₂ nanotubes arrays, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 212–215.
- [82] K. Siuzdak, M. Szkoda, Thin layer of ordered boron-doped TiO₂ nanotubes fabricated in a novel type of electrolyte and characterized by remarkably improved photoactivity, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 942–950.
- [83] Y. Li, G. Ma, S. Peng, G. Lu, S. Li, Applied Surface Science Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution, 254 (2008) 6831–6836.
- [84] T.W. Schlereth, M.N. Hedhili, B. V Yakshinskiy, T. Gouder, T.E. Madey, Adsorption and reaction of SO₂ with a polycrystalline UO₂ film: promotion of S-O bond cleavage by creation of O-defects and Na or Ca coadsorption., *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 20895–905.
- [85] K. Siuzdak, M. Szkoda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, Novel nitrogen precursors for electrochemically driven doping of titania nanotubes exhibiting enhanced photoactivity, *New J. Chem.* 39 (2015) 2741–2751.
- [86] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science* 293 (2001) 269–271.
- [87] A. Lisowska-Oleksiak, K. Szybowska, V. Jasulaitiene, Preparation and characterisation of visible light responsive iodine doped TiO₂ electrodes, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 5881–5885.
- [88] K. Siuzdak, M. Szkoda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of iodine-doped titania nanotube arrays, *RSC Adv.* 5 (2015) 50379–50391.
- [89] K. Lv, B. Cheng, J. Yu, G. Liu, Fluorine ions-mediated morphology control of anatase TiO₂ with enhanced photocatalytic activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5349–5362.
- [90] Q. Li, J.K. Shang, Self-Organized Nitrogen and Fluorine Co-doped Titanium Oxide Nanotube Arrays with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 8923–8929.
- [91] A. Ghicov, J.M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes, *Nano Lett.* 6 (2006) 1080–1082.
- [92] G. Liu, F. Li, D.-W. Wang, D.-M. Tang, C. Liu, X. Ma, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, Electron field emission of a nitrogen-doped TiO₂ nanotube array., *Nanotechnology.* 19 (2008) 025606.
- [93] S. Li, S. Lin, J. Liao, N. Pan, D. Li, J. Li, Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical Property, *Int. J. Photoenergy.* 2012 (2012) 1–7.

- [94] A. Subramanian, H.W. Wang, Effects of boron doping in TiO₂ nanotubes and the performance of dye-sensitized solar cells, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6479–6484.
- [95] Y.C. Nah, A. Ghicov, D. Kim, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂-WO₃ composite nanotubes by alloy anodization: Growth and enhanced electrochromic properties, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16154–16155.
- [96] R.P. Vitiello, J.M. Macak, A. Ghicov, H. Tsuchiya, L.F.P. Dick, P. Schmuki, N-Doping of anodic TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 544–548.
- [97] X. Chen, C. Burda, Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 15446–15449.
- [98] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Fabrication, characterization and photoelectrochemical performance of chromium-sensitized titania nanotubes as efficient photoanodes for solar water splitting, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 683–689.
- [99] M. Anpo, Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1787–1792.
- [100] T.T. Isimjan, A. El Ruby, S. Rohani, A.K. Ray, The fabrication of highly ordered and visible-light-responsive Fe-C-N-codoped TiO₂ nanotubes, *Nanotechnology.* 21 (2010) 055706.
- [101] S.H. Kim, S.Y. Choi, Fabrication of Cu-coated TiO₂ nanotubes and enhanced electrochemical performance of lithium ion batteries, *J. Electroanal. Chem.* 744 (2015) 45–52.
- [102] M. Chen, F. Zhang, K. Zhang, Z. Meng, W. Oh, Fabrication of M-CNT/TiO₂ (M = Cr, Mn and Fe) composites and the effect of transition metals on their photocatalytic activities, *J. Chem. Res.* 34 (2010) 283–287.
- [103] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, D. Velauthapillai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, Fabrication of Ni-doped TiO₂ thin film photoelectrode for solar cells, *Sol. Energy.* 106 (2014) 159–165.
- [104] A. Roguska, A. Kudelski, M. Pisarek, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski, M. Janik-Czachor, In situ spectroelectrochemical surface-enhanced Raman scattering (SERS) investigations on composite Ag/TiO₂-nanotubes/Ti substrates, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2820–2824.
- [105] Y.H. Qin, H.H. Yang, R.L. Lv, W.G. Wang, C.W. Wang, TiO₂ nanotube arrays supported Pd nanoparticles for ethanol electrooxidation in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 106 (2013) 372–377.
- [106] Y. Wang, Z. Li, Y. Tian, W. Zhao, X. Liu, J. Yang, Facile method for fabricating silver-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical property, *Mater. Lett.* 122 (2014) 248–251.
- [107] Y. Huang, L. Sun, K. Xie, Y. Lai, B. Liu, B. Ren, C. Lin, SERS study of Ag nanoparticles electrodeposited on patterned TiO₂ nanotube films, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 986–991.
- [108] Y. Lai, J. Gong, C. Lin, Self-organized TiO₂ nanotube arrays with uniform platinum nanoparticles for highly efficient water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 6438–6446.
- [109] H. Liu, F. Ye, Q. Yao, H. Cao, J. Xie, J.Y. Lee, J. Yang, Stellated Ag-Pt bimetallic nanoparticles: An effective platform for catalytic activity tuning, *Sci. Rep.* 4 (2014) 3969.
- [110] L. Wu, F. Li, Y. Xu, J.W. Zhang, D. Zhang, G. Li, H. Li, Plasmon-induced photoelectrocatalytic activity of Au nanoparticles enhanced TiO₂ nanotube arrays electrodes for environmental remediation, *Appl. Catal. B Environ.* 164 (2015) 217–224.
- [111] G. Li, H. Liu, H. Zhao, Y. Gao, J. Wang, H. Jiang, R.I. Boughton, Chemical assembly of TiO₂ and TiO₂@Ag nanoparticles on silk fiber to produce multifunctional fabrics, *J. Colloid Interface Sci.* 358 (2011) 307–315.
- [112] W. Zhou, G. Du, P. Hu, Y. Yin, J. Li, J. Yu, G. Wang, J. Wang, H. Liu, J. Wang, H. Zhang, Nanopaper based on Ag/TiO₂ nanobelts heterostructure for continuous-flow photocatalytic treatment of liquid and gas phase pollutants, *J. Hazard. Mater.* 197 (2011) 19–25.
- [113] Z. Lian, W. Wang, S. Xiao, X. Li, Y. Cui, D. Zhang, G. Li, H. Li, Plasmonic silver quantum dots coupled with hierarchical TiO₂ nanotube arrays photoelectrodes for efficient visible-light photoelectrocatalytic hydrogen evolution, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–10.
- [114] L. Sun, J. Li, C. Wang, S. Li, Y. Lai, H. Chen, C. Lin, Ultrasound aided photochemical synthesis of Ag loaded TiO₂ nanotube arrays to enhance photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1045–1050.
- [115] M. Ye, J. Gong, Y. Lai, C. Lin, Z. Lin, High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by palladium quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube arrays, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15720–15723.
- [116] H.-F. Cui, J.-S. Ye, X. Liu, W.-D. Zhang, F.-S. Sheu, Pt–Pb alloy nanoparticle/carbon nanotube

- nanocomposite: a strong electrocatalyst for glucose oxidation, *Nanotechnology*. 17 (2006) 2334.
- [117] B. Yoon, C.M. Wai, Microemulsion-templated synthesis of carbon nanotube-supported Pd and Rh nanoparticles for catalytic applications, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17174–17175.
- [118] Q. Zhang, J. Xie, J.Y. Lee, J. Zhang, C. Boothroyd, Synthesis of Ag@AgAu metal core/alloy shell bimetallic nanoparticles with tunable shell compositions by a galvanic replacement reaction, *Small*. 4 (2008) 1067–1071.
- [119] Q. Kang, T. Wang, P. Li, L. Liu, K. Chang, M. Li, J. Ye, Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Hydrous Hydrazine over Au-Cu Alloy Nanoparticles Supported on SrTiO₃/TiO₂ Coaxial Nanotube Arrays, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 841–845.
- [120] H. Feng, T.T. Tran, L. Chen, L. Yuan, Q. Cai, Visible light-induced efficiently oxidative decomposition of p-Nitrophenol by CdTe/TiO₂ nanotube arrays, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 591–599.
- [121] F. Cai, F. Yang, Y. Zhang, C. Ke, C. Cheng, Y. Zhao, G. Yan, PbS sensitized TiO₂ nanotube arrays with different sizes and filling degrees for enhancing photoelectrochemical properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 23967–23974.
- [122] M. Ge, C. Cao, S. Li, S. Zhang, S. Deng, J. Huang, Q. Li, K. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y. Lai, Enhanced photocatalytic performances of n-TiO₂ nanotubes by uniform creation of p–n heterojunctions with p-Bi₂O₃ quantum dots, *Nanoscale*. 7 (2015) 11552–11560.
- [123] S. Palmas, M. Mascia, A. Vacca, J. Llanos, E. Mena, Analysis of photocurrent and capacitance of TiO₂ nanotube-polyaniline hybrid composites synthesized through electroreduction of an aryldiazonium salt, *RSC Adv.* 4 (2014) 23957–23965.
- [124] K. Siuzdak, M. Szkoda, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, Highly stable organic–inorganic junction composed of hydrogenated titania nanotubes infiltrated by a conducting polymer, *RSC Adv.* 6 (2016) 33101–33110.
- [125] N. Bao, Z. Yin, Q. Zhang, S. He, X. Hu, X. Miao, Synthesis of flower-like monoclinic BiVO₄/surface rough TiO₂ ceramic fiber with heterostructures and its photocatalytic property, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1791–1800.
- [126] H. Jung, S.Y. Chae, C. Shin, B.K. Min, O.S. Joo, Y.J. Hwang, Effect of the Si/TiO₂/BiVO₄ Heterojunction on the Onset Potential of Photocurrents for Solar Water Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 5788–5796.
- [127] N. Wetchakun, S. Chainet, S. Phanichphant, K. Wetchakun, Efficient photocatalytic degradation of methylene blue over BiVO₄/TiO₂ nanocomposites, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5999–6004.
- [128] K. Trzeciński, M. Szkoda, K. Siuzdak, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, Electrochemical and photoelectrochemical characterization of photoanodes based on titania nanotubes modified by a BiVO₄ thin film and gold nanoparticles, *Electrochim. Acta.* 222 (2016) 421–428.
- [129] K.S. Mun, S.D. Alvarez, W.Y. Choi, M.J. Sailor, A stable, label-free optical interferometric biosensor based on TiO₂ Nanotube Arrays, *ACS Nano*. 4 (2010) 2070–2076.
- [130] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1484–1488.
- [131] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination*. 261 (2010) 3–18.
- [132] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [133] H. Zhuang, C. Lin, Y. Lai, L. Sun, J. Li, Some Critical Structure Factors of Titanium Oxide Nanotube Array in Its Photocatalytic Activity Some Critical Structure Factors of Titanium Oxide Nanotube Array in Its Photocatalytic Activity, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4735–4740.
- [134] R.C. Froemke, M. Poo, Y. Dan, C. Biology, Letters to Nature, *Nature*. 225 (2005) 221–225.
- [135] B. Liu, E.S. Aydil, Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3985–3990.
- [136] Z. He, W. Que, P. Sun, J. Ren, Double-layer electrode based on TiO₂ nanotubes arrays for enhancing photovoltaic properties in dye-sensitized solar cells., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 12779–83.
- [137] X.T. Ma, Y. Shen, Q.S. Wu, T. Shen, M. Cao, F. Gu, L.J. Wang, Free-Standing TiO₂ Nanotube Arrays for

- Front-Side Illuminated CdS Quantum Dots Sensitized Solar Cells, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 23 (2013) 798–802.
- [138] K. Shankar, G.K. Mor, H.E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: Use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology*. 18 (2007) 6.
- [139] S. So, I. Hwang, P. Schmuki, Hierarchical DSSC structures based on “single walled” TiO₂ nanotube arrays reach a back-side illumination solar light conversion efficiency of 8%, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 849–854.
- [140] Z. Bao, H. Xie, J. Rao, L. Chen, Y. Wei, H. Li, X. Zhou, High performance of Pt/TiO₂-nanotubes/Ti mesh electrode and its application in flexible dye-sensitized solar cell, *Mater. Lett.* 124 (2014) 158–160.
- [141] W.Y. Rho, H.S. Kim, S.H. Lee, S. Jung, J.S. Suh, Y.B. Hahn, B.H. Jun, Front-illuminated dye-sensitized solar cells with Ag nanoparticle-functionalized freestanding TiO₂ nanotube arrays, *Chem. Phys. Lett.* 614 (2014) 78–81.
- [142] P. V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters†, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 18737–18753.
- [143] H. Lee, M. Wang, P. Chen, D.R. Gamelin, S.M. Zakeeruddin, M. Gra, Efficient CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process, *Nano. Lett.* 9 (2009) 4221–4227.
- [144] Z. Gyori, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Visible light activation photocatalytic performance of PbSe quantum dot sensitized TiO₂ Nanowires, *Appl. Catal. B Environ.* 179 (2015) 583–588.
- [145] S. Jiao, Q. Shen, I. Mora-Seró, J. Wang, Z. Pan, K. Zhao, Y. Kuga, X. Zhong, J. Bisquert, Band engineering in core/shell ZnTe/CdSe for photovoltage and efficiency enhancement in exciplex quantum dot sensitized solar cells, *ACS Nano*. 9 (2015) 908–915.
- [146] Y. Liu, P. Feng, Z. Wang, X. Jiao, F. Akhtar, Novel Fabrication and Enhanced Photocatalytic MB Degradation of Hierarchical Porous Monoliths of MoO₃ Nanoplates, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1845.
- [147] A. Chithambaraj, A.C. Bose, Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of metastable hexagonal MoO₃ nanocrystals of one dimensional structure, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (2011) 585–592.
- [148] T. He, J. Yao, Photochromism of molybdenum oxide, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 4 (2003) 125–143..
- [149] J. Li, X. Liu, Preparation and characterization of α-MoO₃ nanobelt and its application in supercapacitor, *Mater. Lett.* 112 (2013) 39–42.
- [150] C. V. Subba Reddy, Y.Y. Qi, W. Jin, Q.Y. Zhu, Z.R. Deng, W. Chen, S. Mho, An electrochemical investigation on (MoO₃+PVP+PVA) nanobelts for lithium batteries, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1239–1243.
- [151] G. Wang, T. Jiu, P. Li, J. Li, C. Sun, F. Lu, J. Fang, Preparation and characterization of MoO₃ hole-injection layer for organic solar cell fabrication and optimization, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (2014) 603–609.
- [152] R.S. Patil, M.D. Uplane, P.S. Patil, Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8050–8056.
- [153] M. Yang, L. Zhang, B. Jin, L. Huang, Y. Gan, Enhanced photoelectrochemical properties and water splitting activity of self-ordered MoO₃-TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016) 410–415.
- [154] S.A. Khalate, R.S. Kate, H.M. Pathan, R.J. Deokate, Structural and electrochemical properties of spray deposited molybdenum trioxide (α-MoO₃) thin films, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2017) 1–10.
- [155] Z. Lei, X. Yang, J. Dong, X. Yi, Novel metastable hexagonal MoO₃ nanobelts: Synthesis, photochromic, and electrochromic properties, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5681–5690.
- [156] I.A. de Castro, R.S. Datta, J.Z. Ou, A. Castellanos-Gomez, S. Sriram, T. Daeneke, K. Kalantar-zadeh, Molybdenum Oxides - From Fundamentals to Functionality, *Adv. Mater.* 1701619 (2017) 1–31.
- [157] L. Mai, F. Yang, Y. Zhao, X. Xu, L. Xu, B. Hu, Y. Luo, H. Liu, Molybdenum oxide nanowires: Synthesis & properties, *Mater. Today*. 14 (2011) 346–353.
- [158] K. Kalantar-zadeh, J. Tang, M. Wang, K.L. Wang, A. Shailos, K. Galatsis, R. Kojima, V. Strong, A. Lech, W. Wlodarski, R.B. Kaner, Synthesis of nanometre-thick MoO₃ sheets, *Nanoscale*. 2 (2010) 429–433.
- [159] S.N. Lou, Y.H. Ng, C. Ng, J. Scott, R. Amal, Harvesting, storing and utilising solar energy using MoO₃:

- Modulating structural distortion through pH adjustment, *ChemSusChem*. 7 (2014) 1934–1941.
- [160] S.N. Lou, N. Yap, J. Scott, R. Amal, Y.H. Ng, Influence of MoO₃(110) Crystalline Plane on Its Self-Charging Photoelectrochemical Properties., *Sci. Rep.* 4 (2014) 7428.
- [161] C. Julien, G.A. Nazri, Transport properties of lithium-intercalated MoO₃, *Solid State Ionics*. 68 (1994) 117–123.
- [162] M. Wang, K.J. Koski, Reversible chemochromic MoO₃ nanoribbons through zerovalent metal intercalation, *ACS Nano*. 9 (2015) 3226–3233.
- [163] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, A. Kahn, Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5408–5427.
- [164] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, J.Z. Ou, S. Zhuiykov, R.B. Kaner, S. Sriram, M. Bhaskaran, K. Kalantar-Zadeh, Two-dimensional molybdenum trioxide and dichalcogenides, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3952–3970.
- [165] P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO₃, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13487–13495.
- [166] A. Chithambararaj, N. Rajeswari Yogamalar, A.C. Bose, Hydrothermally Synthesized h-MoO₃ and α-MoO₃ Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 1984–1995.
- [167] P.R. Huang, Y. He, C. Cao, Z.H. Lu, Impact of lattice distortion and electron doping on α-MoO₃ electronic structure, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–7.
- [168] M.M.Y.A. Alsaif, A.F. Chrimes, T. Daeneke, S. Balendhran, D.O. Bellisario, Y. Son, M.R. Field, W. Zhang, H. Nili, E.P. Nguyen, K. Latham, J. Van Embden, M.S. Strano, J.Z. Ou, K. Kalantar-Zadeh, High-Performance Field Effect Transistors Using Electronic Inks of 2D Molybdenum Oxide Nanoflakes, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 91–100.
- [169] Q. Huang, S. Hu, J. Zhuang, X. Wang, MoO_{3-x}-based hybrids with tunable localized surface plasmon resonances: Chemical oxidation driving transformation from ultrathin nanosheets to nanotubes, *Chem. - A Eur. J.* 18 (2012) 15283–15287.
- [170] X. Lu, R. Wang, L. Hao, F. Yang, W. Jiao, J. Zhang, P. Peng, W. Liu, Preparation of quantum dots from MoO₃ nanosheets by UV irradiation and insight into morphology changes, *J. Mater. Chem. C*. 4 (2016) 11449–11456.
- [171] L. Ye, L. Tian, T. Peng, L. Zan, Synthesis of highly symmetrical BiOI single-crystal nanosheets and their {001} facet-dependent photoactivity, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 12479–12484.
- [172] M. D'Arienzo, J. Carbajo, A. Bahamonde, M. Crippa, S. Polizzi, R. Scotti, L. Wahba, F. Morazzoni, Photogenerated defects in shape-controlled TiO₂ anatase nanocrystals: A probe to evaluate the role of crystal facets in photocatalytic processes, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 17652–17661.
- [173] S.K. Devetal, Electro-optical device having variable optical density, *Zgłoszenie patentowe* (1970) nr 3521941
- [174] J. Colton, Photochromism and Electrochromism in Amorphous Transition Metal Oxide Films, *Acc. Chem. Res.* 64 (1978) 170–176.
- [175] N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillon, M.S. Whittingham, Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2526.
- [176] C.S. Hsu, C.C. Chan, H.T. Huang, C.H. Peng, W.C. Hsu, Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 4839–4844.
- [177] D. Di Yao, J.Z. Ou, K. Latham, S. Zhuiykov, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, Electrodeposited β- and α-phase MoO₃ films and investigation of their gasochromic properties, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 1865–1870.
- [178] M. Ranjba, F. Delalat, H. Salamati, Molybdenum oxide nanosheets prepared by an anodizing-exfoliation process and observation of photochromic properties, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1752–1759.
- [179] M. Szkoda, K. Trzeciński, M. Klein, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, The influence of photointercalation and photochromism effects on the photocatalytic properties of electrochemically obtained maze-like MoO₃ microstructures, *Sep. Purif. Technol.* 197 (2018) 382–387.
- [180] S.A. Tomás, M.A. Arvizu, O. Zelaya-Angel, P. Rodríguez, Effect of ZnSe doping on the photochromic and thermochromic properties of MoO₃ thin films, *Thin Solid Films*. 518 (2009) 1332–1336.
- [181] Y. Liu, Y. Lv, Z. Tang, L. He, X. Liu, Highly stable and flexible ITO-free electrochromic films with bi-

- functional stacked MoO₃/Ag/MoO₃ structures, *Electrochim. Acta.* 189 (2016) 184–189.
- [182] G. Pistoia, *Lithium batteries; New Materials, Developments and Perspectives*, Industrial, Elsevier, 1994.
- [183] M.M.Y.A. Alsaif, M.R. Field, T. Daeneke, A.F. Chrimes, W. Zhang, B.J. Carey, K.J. Berean, S. Walia, J. Van Embden, B. Zhang, K. Latham, K. Kalantar-Zadeh, J.Z. Ou, Exfoliation solvent dependent plasmon resonances in two-dimensional sub-stoichiometric molybdenum oxide nanoflakes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 3482–3493.
- [184] D. Mariotti, H. Lindström, A.C. Bose, K. (Ken) Ostrikov, Monoclinic β -MoO₃ nanosheets produced by atmospheric microplasma: application to lithium-ion batteries, *Nanotechnology.* 19 (2008) 495302.
- [185] L.Q. Mai, B. Hu, W. Chen, Y.Y. Qi, C.S. Lao, R.S. Yang, Y. Dai, Z.L. Wang, Lithiated MoO₃ Nanobelts with Greatly Improved Performance for Lithium Batteries, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3712–3716.
- [186] Z. Hu, C. Zhou, M. Zheng, J. Lu, B. Varghese, H. Cheng, C.H. Sow, K-Enriched MoO₃ Nanobundles: A Layered Structure with High Electric Conductivity, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 3962–3967.
- [187] K. Yamamoto, R. Shimizu, S. Shiraki, T. Hitosugi, Transparent conducting properties of Re-doped β -MoO₃ films, *APL Mater.* 4 (2016) 096104.
- [188] V.S. Saji, C.W. Lee, Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry, *ChemSusChem.* 5 (2012) 1146–1161.
- [189] S. Santhosh, M. Mathankumar, S. Selva Chandrasekaran, A.K. Nanda Kumar, P. Murugan, B. Subramanian, Effect of Ablation Rate on the Microstructure and Electrochromic Properties of Pulsed-Laser-Deposited Molybdenum Oxide Thin Films, *Langmuir.* 33 (2017) 19–33.
- [190] W. Pan, R. Tian, H. Jin, Y. Guo, L. Zhang, X. Wu, L. Zhang, Z. Han, G. Liu, J. Li, G. Rao, H. Wang, W. Chu, Structure, optical, and catalytic properties of novel hexagonal metastable h-MoO₃ nano- and microrods synthesized with modified liquid-phase processes, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6202–6208.
- [191] G.R. Mutta, S.R. Popuri, J.I.B. Wilson, N.S. Bennett, Sol-gel spin coated well adhered MoO₃ thin films as an alternative counter electrode for dye sensitized solar cells, *Solid State Sci.* 61 (2016) 84–88.
- [192] S. Wang, Y. Zhang, X. Ma, W. Wang, X. Li, Z. Zhang, Y. Qian, Hydrothermal route to single crystalline α -MoO₃ nanobelts and hierarchical structures, *Solid State Commun.* 136 (2005) 283–287.
- [193] F. Delalat, M. Ranjbar, H. Salamaty, Blue colloidal nanoparticles of molybdenum oxide by simple anodizing method: decolorization by PdCl₂ and observation of in-liquid gasochromic coloration, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 144 (2016) 165–172.
- [194] M. Szkoda, K. Trzciński, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, Photocatalytic properties of maze-like MoO₃ microstructures prepared by anodization of Mo plate, *Electrochim. Acta.* 228 (2017) 139–145.
- [195] Z. Ouyang, S.N. Lou, D. Lau, J. Chen, S. Lim, P.C. Hsiao, D.W. Wang, R. Amal, Y.H. Ng, A. Lennon, Monolithic Integration of Anodic Molybdenum Oxide Pseudocapacitive Electrodes on Screen-Printed Silicon Solar Cells for Hybrid Energy Harvesting-Storage Systems, *Adv. Energy Mater.* (2017) 1602325.
- [196] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, Anodic oxide films on aluminum, *Chem. Rev.* 69 (1969) 365–405.
- [197] L. Silipigni, F. Barreca, E. Fazio, F. Neri, T. Spano, S. Piazza, C. Sunseri, R. Inguanta, U. Messina, V.F.S.D. Alcontres, C. Fisica, I. Chimica, G. Informatica, Template Electrochemical Growth and Properties of Mo Oxide Nanostructures, 118 (2014) 22299–22308.
- [198] Y. He, L. Zhang, X. Wang, Y. Wu, H. Lin, L. Zhao, W. Weng, H. Wan, M. Fan, Enhanced photodegradation activity of methyl orange over Z-scheme type MoO₃-g-C₃N₄ composite under visible light irradiation, *RSC Adv.* 4 (2014) 13610–13619.
- [199] A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, S. Velmathi, a C. Bose, Preparation of h-MoO₃ and α -MoO₃ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 14761–9.
- [200] O. Kamoun, A. Boukhachem, M. Amlouk, S. Ammar, Physical study of Eu doped MoO₃ thin films, *J. Alloys Compd.* 687 (2016) 595–603.
- [201] M. Yang, L. Zhang, B. Jin, L. Huang, Y. Gan, Enhanced photoelectrochemical properties and water splitting activity of self-ordered MoO₃-TiO₂ nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016) 410–415.
- [202] E. Tomaszewicz, M. Piątkowska, M. Pawlikowska, T. Groń, M. Oboz, B. Sawicki, P. Urbanowicz, New vacancied and Dy³⁺-doped molybdates–Their structure, thermal stability, electrical and magnetic properties, *Ceram. Int.* 42 (2016) 18357–18367.
- [203] I. Ghaffar, M.F. Warsi, M. Shahid, I. Shakir, Unprecedented photocatalytic activity of carbon

- coated/MoO₃ core-shell nanoheterostructures under visible light irradiation, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. 79 (2016) 1–7.
- [204] H. Li, K. Yu, Z. Tang, H. Fu, Z. Zhu, High photocatalytic performance of a type-II α -MoO₃@MoS₂ heterojunction: from theory to experiment, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 14074–14085.
- [205] H.H. El-Maghrabi, H.R. Ali, S.A. Younis, Construction of a new ternary α -MoO₃-WO₃/CdS solar nanophotocatalyst towards clean water and hydrogen production from artificial wastewater using optimal design methodology, *RSC Adv.* 7 (2017) 4409–4421.
- [206] H. Liu, T. Lv, C. Zhu, Z. Zhu, Direct bandgap narrowing of TiO₂/MoO₃ heterostructure composites for enhanced solar-driven photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 153 (2016) 1–8.
- [207] M.-J. Hwang, S.W. Han, T.-B. Nguyen, S.C. Hong, K.-S. Ryu, Preparation of Composites for Catalytic Degradation of Methylene Blue, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 5884–5891.
- [208] S.N. Lou, J. Scott, A. Iwase, R. Amal, Y.H. Ng, Photoelectrochemical water oxidation using a Bi₂MoO₆/MoO₃ heterojunction photoanode synthesised by hydrothermal treatment of an anodised MoO₃ thin film, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 6964–6971.
- [209] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*. 238 (1972).
- [210] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278.
- [211] W.Z. R. Mazurkiewicz, A. Rajca, E. Salwińska, J. Suwiński, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wyd. Nauko, Warszawa, 1995.
- [212] F.M. P. Kubelka, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift Für Tech. Phys.* 12 (1931) 593–601.
- [213] A.B. Murphy, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91 (2007) 1326–1337.
- [214] A. Oleś, *Metody Doświadczalne Fizyki Ciała Stałego*, Warszawa, 1998.
- [215] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982.
- [216] P.W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 2003.
- [217] M. Zhou, J. Zhang, B. Cheng, H. Yu, Enhancement of Visible-Light Photocatalytic Activity of Mesoporous Au-TiO₂ Nanocomposites by Surface Plasmon Resonance, *Int. J. Photoenergy*. 2012 (2012) 1–10.
- [218] W. Wei, G. Oltean, C.-W. Tai, K. Edström, F. Björefors, L. Nyholm, High energy and power density TiO₂ nanotube electrodes for 3D Li-ion microbatteries, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 8160.
- [219] P. Pu, H. Cachet, E. Ngaboyamahina, E.M.M. Sutter, Relation between morphology and conductivity in TiO₂ nanotube arrays: An electrochemical impedance spectrometric investigation, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 817–828.
- [220] P. Acevedo-Peña, L. Lartundo-Rojas, I. González, Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO₂ nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 2939–2947.
- [221] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, A.T. Valota, D.J. LeClere, P. Skeldon, G.E. Thompson, Influence of Water Content on the Growth of Anodic TiO₂ Nanotubes in Fluoride-Containing Ethylene Glycol Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C18..
- [222] S. Yoriya, C.A. Grimes, Self-Assembled TiO₂ nanotube arrays by anodization of titanium in diethylene glycol: Approach to extended pore widening, *Langmuir*. 26 (2010) 417–420. doi:10.1021/la9020146.
- [223] R. Zhu, C.Y. Jiang, B. Liu, S. Ramakrishna, Highly efficient nanoporous TiO₂-polythiophene hybrid solar cells based on interfacial modification using a metal-free organic dye, *Adv. Mater.* 21 (2009) 994–1000.
- [224] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chinese Sci. Bull.* 56 (2011) 1639–1657.
- [225] J. Guo, W. Fu, H. Yang, Q. Yu, W. Zhao, X. Zhou, Y. Sui, J. Ding, Y. Li, S. Cheng, M. Li, A NiO/TiO₂ junction electrode constructed using self-organized TiO₂ nanotube arrays for highly efficient photoelectrocatalytic visible light activations, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 245202..
- [226] Y. Mizukoshi, N. Ohtsu, N. Masahashi, Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 1018–1023.
- [227] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat, Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008)

4007–4015.

- [228] M. Szkoda, K. Trzcíński, A. Lisowska-Oleksiak, K. Siuzdak, Electrochemical and photoelectrochemical properties of the interface between titania nanotubes covered by conducting polymer in aqueous by conducting polymer in aqueous electrolytes – The effect of various geometry and electrolytes concentration, *Appl. Surf. Sci.* 448 (2018) 309-319.
- [229] M. Szkoda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, Non-metal doped TiO₂ nanotube arrays for high efficiency photocatalytic decomposition of organic species in water, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. 84 (2016) 141–145.
- [230] K. Siuzdak, M. Szkoda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, Novel nitrogen precursors for electrochemically driven doping of titania nanotubes exhibiting enhanced photoactivity, *New J. Chem.* 39 (2015) 2741–2751.
- [231] K. Siuzdak, M. Szkoda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of iodine-doped titania nanotube arrays, *RSC Adv.* 5 (2015) 50379–50391.
- [232] M. Szkoda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, Optimization of electrochemical doping approach resulting in highly photoactive iodine-doped titania nanotubes, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 563–569.
- [233] M. Szkoda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, Facile preparation of extremely photoactive boron-doped TiO₂ nanotubes arrays, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 212–215.
- [234] M. Szkoda, A. Lisowska-Oleksiak, K. Siuzdak, Optimization of boron-doping process of titania nanotubes via electrochemical method toward enhanced photoactivity, *J. Solid State Electrochem.* (2016) 1765–1774.
- [235] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 269–271..
- [236] L. Deng, Y. Chen, M. Yao, S. Wang, B. Zhu, W. Huang, S. Zhang, Synthesis, characterization of B-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 53 (2010) 535–541.
- [237] B. Choudhury, M. Dey, A. Choudhury, Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles, *Int. Nano Lett.* 3 (2013) 25.
- [238] A. Glaser, S. Surnev, F.P. Netzer, N. Fateh, G.A. Fontalvo, C. Mitterer, Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings, *Surf. Sci.* 601 (2007) 1153–1159.
- [239] A. Nambu, J. Graciani, J.A. Rodriguez, Q. Wu, E. Fujita, J.F. Sanz, N doping of TiO₂ (110) Photoemission and density-functional studies, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 094706.
- [240] J.A. Rengifo-Herrera, K. Pierzchała, A. Sienkiewicz, L. Forró, J. Kiwi, J.E. Moser, C. Pulgarin, L.K.R.Æ.A.B.M.Æ.I.C. Plumb, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activities of Nanoparticulate N, S-Codoped TiO₂ Having Different Surface-to-Volume Ratios, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 2717–2723.
- [241] M. Xing, J. Zhang, F. Chen, New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 563–569.
- [242] H.A. Patel, F. Karadas, A. Canlier, J. Park, E. Deniz, Y. Jung, M. Atilhan, C.T. Yavuz, High capacity carbon dioxide adsorption by inexpensive covalent organic polymers, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8431-8437.
- [243] Q. Wang, D. Yang, D. Chen, Y. Wang, Z. Jiang, Synthesis of anatase titania-carbon nanotubes nanocomposites with enhanced photocatalytic activity through a nanocoating-hydrothermal process, *J. Nanoparticle Res.* 9 (2007) 1087–1096.
- [244] X. Hu, T. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, W. Xu, J. Yan, J. Zhang, L. Zhang, Y. Wu, Fabrication of carbon-modified TiO₂ nanotube arrays and their photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4579–4581.
- [245] T.T. Isimjan, A. El Ruby, S. Rohani, A.K. Ray, The fabrication of highly ordered and visible-light-responsive Fe-C-N-codoped TiO₂ nanotubes, *Nanotechnology.* 21 (2010).
- [246] S. Dash, A.K. Tyagi, Enhanced Field Emission Properties of Electrochemically Synthesized Self-Aligned Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotube Array Thin Films, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 16740–16746.
- [247] Q. Li, J.K. Shang, Self-Organized Nitrogen and Fluorine Co-doped Titanium Oxide Nanotube Arrays with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 8923–8929
- [248] T. Horikawa, M. Katoh, T. Tomida, Preparation and characterization of nitrogen-doped mesoporous titania

- with high specific surface area, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 397–404.
- [249] W. Li, R. Liang, A. Hu, Z. Huang, Y.N. Zhou, Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO₂ photocatalysts, *RSC Adv.* 4 (2014) 36959–36966.
- [250] L. Ren, Y. Zeng, D. Jiang, Preparation, characterization and photocatalytic activities of Ag-deposited porous TiO₂ sheets, *Catal. Commun.* 10 (2009) 645–649.
- [251] L. Li, Y. Yang, X. Liu, R. Fan, Y. Shi, S. Li, L. Zhang, X. Fan, P. Tang, R. Xu, W. Zhang, Y. Wang, L. Ma, A direct synthesis of B-doped TiO₂ and its photocatalytic performance on degradation of RhB, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 36–40.
- [252] K. Siuzdak, M. Szkoda, A. Lisowska-Oleksiak, K. Grochowska, J. Karczewski, J. Ryl, Thin layer of ordered boron-doped TiO₂ nanotubes fabricated in a novel type of electrolyte and characterized by remarkably improved photoactivity, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 942–950.
- [253] C. Xu, Y. Song, L. Lu, C. Cheng, D. Liu, X. Fang, X. Chen, X. Zhu, D. Li, Electrochemically hydrogenated TiO₂ nanotubes with improved photoelectrochemical water splitting performance, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 1–7.
- [254] Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, D. Wan, F. Xu, F. Huang, J. Lin, X. Xie, M. Jiang, H-doped black titania with very high solar absorption and excellent photocatalysis enhanced by localized surface plasmon resonance, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5444–5450. 6.
- [255] X. Yang, L. Chi, C. Chen, X. Cui, Q. Wang, The nearly 100% filling of PEDOT in TiO₂ nanotube array by a simple electropolymerization method, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 66 (2015) 120–124.
- [256] A.P. Nowak, M. Wilamowska, A. Lisowska-Oleksiak, Spectroelectrochemical characteristics of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ iron hexacyanoferrate film-modified electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 263–270..
- [257] X. Zhou, B. Jin, S. Zhang, H. Wang, H. Yu, F. Peng, Electrochemistry Communications Preparation of boron and phosphor co-doped TiO₂ nanotube arrays and their photoelectrochemical property, *Electrochem. Commun.* 19 (2012) 127–130.
- [258] W. Hui, X. Chen, X. Jing, L. Linfeng, F. Zhiyong, C. Xiaoyuan, S. Ye, L. Dongdong, Enhanced supercapacitance in anodic TiO₂ nanotube films by hydrogen plasma treatment, *Nanotechnology.* 24 (2013) 455401.
- [259] G.M. Wang, H.Y. Wang, Y.C. Ling, Y.C. Tang, X.Y. Yang, R.C. Fitzmorris, C.C. Wang, J.Z. Zhang, Y. Li, Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting, *Nano Lett.* 11 (2011) 3026-3033.
- [260] J. Yang, H. Bai, Q. Jiang, J. Lian, Visible-light photocatalysis in nitrogen – carbon-doped TiO₂ films obtained by heating TiO₂ gel – film in an ionized N₂ gas, *Thin Solid Films,* 516 (2008) 1736–1742.
- [261] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 153–161.
- [262] Y.J. Xing, M.F. Qian, D.Z. Guo, G.M. Zhang, Increased work function in PEDOT:PSS film under ultraviolet irradiation, *Chinese Phys. B.* 23 (2014) 1–6.
- [263] P. Ferloni, M. Mastragostino, L. Meneghello, Impedance analysis of electronically conducting polymers, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 27–33.
- [264] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, Impedance spectroscopy studies on hybrid materials consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and iron, cobalt and nickel hexacyanoferrate, *Solid State Ionics.* 179 (2008) 72–78.
- [265] A.A. Karyakin, Prussian blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications, *Electroanalysis.* 13 (2001) 813–819.
- [266] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao, H. Wang, Y. Liu, B. Guan, The fabrication and characterization of novel carbon doped TiO₂ nanotubes, nanowires and nanorods with high visible light photocatalytic activity, *Nanotechnology.* 20 (2009) 235701..
- [267] K. Trzcinski, M. Szkoda, K. Siuzdak, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, Enhanced photoelectrochemical performance of inorganic–organic hybrid consisting of BiVO₄ and PEDOT:PSS, *Appl. Surf. Sci.* 388 (2016) 753-761.
- [268] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, M. Wilamowska, M. Sikora, W. Szczerba, C. Kapusta, Ex situ XANES, XPS and Raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified by iron

- hexacyanoferrate, *Synth. Met.* 160 (2010) 1234–1240.
- [269] S. Garreau, G. Louarn, J.P. Buisson, G. Froyer, S. Lefrant, In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT), *Macromolecules.* 32 (1999) 6807–6812.
- [270] W.W. Chiu, J. Travaš-Sejdić, R.P. Cooney, G.A. Bowmaker, Studies of dopant effects in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 1354–1361.
- [271] X. Cheng, H. Liu, Q. Chen, J. Li, P. Wang, Construction of N, S codoped TiO₂ NCs decorated TiO₂ nanotube array photoelectrode and its enhanced visible light photocatalytic mechanism, *Electrochim. Acta.* 103 (2013) 134–142.
- [272] Y. Wang, W. Jia, T. Strout, Y. Ding, Y. Lei, Preparation, characterization and sensitive gas sensing of conductive core-sheath TiO₂-PEDOT nanocables, *Sensors.* 9 (2009) 6752–6763. doi:10.3390/s90906752.
- [273] J. Desilvestro, S. Pons, E. Vrachnou, M. Grätzel, Electrochemical And Ftir Spectroscopic Characterization Of Ferrocyanide-Modified TiO₂ Electrodes Designed For Efficient Photosensitization, *J. Electroanal. Chem.* 246 (1988) 411–422.
- [274] Z.-D. Gao, Y. Qu, T. Li, N.K. Shrestha, Y.-Y. Song, Development of amperometric glucose biosensor based on Prussian Blue functionalized TiO₂ nanotube arrays., *Sci. Rep.* 4 (2014) 6891.
- [275] Z. Da Gao, Y.Y. Han, Y.C. Li, M. Yang, Y.Y. Song, Photocatalytic synthesis and synergistic effect of Prussian blue-decorated Au nanoparticles/TiO₂ nanotube arrays for H₂O₂ amperometric sensing, *Electrochim. Acta.* 125 (2014) 530–535.
- [276] J. Li, J.D. Qiu, J.J. Xu, H.Y. Chen, X.H. Xia, The synergistic effect of prussian-blue-grafted carbon nanotube/poly(4-vinylpyridine) composites for amperometric sensing, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1574–1580.
- [277] J.B. Ayers, Synthesis and Properties of Two Series Heavy Metal Hexacyanoferrate, *J. inorg. nucl.Chem* 33 (1971) 721-723.
- [278] A. Lisowska-Oleksiak, M. Wilamowska, V. Jasulaitiene, Organic-inorganic composites consisted of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Prussian Blue analogues, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3626–3632.
- [279] D.R. Rosseinsky, H. Lim, X. Zhang, H. Jiang, J. Wei Chai, Charge-transfer band shifts in iron(III) hexacyanoferrate(II) by electro-intercalated cations via ground state-energy/lattice-energy link, *Chem. Commun.* (2002) 2988–2989.
- [280] P.R. Somani, S. Radhakrishnan, Electrochromic materials and devices: Present and future, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 117–133.
- [281] L. Beverina, G.A. Pagani, M. Sassi, Multichromophoric electrochromic polymers: colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach, *Chem. Commun.* 50 (2014) 5413.
- [282] M. Łapkowski, A. Proń, Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - 'in situ' conductivity and spectroscopic investigations, *Synth. Met.* 110 (2000) 79–83.
- [283] W.W. Chiu, J. Travaš-Sejdić, R.P. Cooney, G.A. Bowmaker, Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Synth. Met.* 155 (2005) 80–88.
- [284] S. Garreau, G. Louarn, J. Buisson, In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDT), *Macromolecules.* 32 (1999) 6807.
- [285] H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber, L. Kavan, Charge transfer reductive doping of single crystal TiO₂ anatase, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 73–83.
- [286] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, Metal hexacyanoferrate network synthesized inside polymer matrix for electrochemical capacitors, *J. Power Sources.* 173 (2007) 829–836.
- [287] H.N. Ghosh, J.B. Asbury, Y. Weng, T. Lian, Interfacial Electron Transfer between Fe(II)(CN)₆⁴⁻ and TiO₂ Nanoparticles: Direct Electron Injection and Nonexponential Recombination, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 10208–10215.
- [288] C. Lv, G. Chen, J. Sun, Y. Zhou, Construction of α–β Phase Junction on Bi₄V₂O₁₁ via Electrospinning Retardation Effect and Its Promoted Photocatalytic Performance, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 4782–4789.
- [289] A.H. Byung-wook Park, Lei Yang, Erik M. J. Johansson, Nick Vlachopoulos, Amani Chams, Christian Perruchot, Mohamed Jouini, Gerrit Boschloo, Neutral, Polaron and Bipolaron States in PEDOT Prepared by Photo- electrochemical Polymerization and the Effect on Charge Generation Mechanism in the Solid State Dye Sensitized Solar Cell, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 22484-22491
- [290] R.J. Candal, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, Effects of pH and applied potential on photocurrent and oxidation rate of saline solutions of formic acid in a photoelectrocatalytic reactor, *Environ. Sci. Technol.*

- 34 (2000) 3443–3451.
- [291] D. Zhang, K. Wang, D. Sun, X. Xia, H. Chen, Potentiodynamic deposition of Prussian blue from a solution containing single component of ferricyanide and its mechanism investigation, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 561–566.
- [292] P.J. Kulesza, S. Zamponi, M.A. Malik, K. Miecznikowski, M. Berrettoni, R. Marassi, Spectroelectrochemical identity of Prussian blue films in various electrolytes: comparison of time-derivative voltabsorptometric responses with conventional cyclic voltammetry, *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 88–93.
- [293] M. Szkoda, K. Trzciniński, J. Rysz, M. Gazda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, Electrodes consisting of PEDOT modified by Prussian Blue analogues deposited onto titania nanotubes – Their highly improved capacitance, *Solid State Ionics.* 302 (2017) 2–6.
- [294] K. Siuzdak, M. Szkoda, J. Karczewski, J. Ryl, A. Lisowska-Oleksiak, Synthesis and photoelectrochemical behaviour of hydrogenated titania nanotubes modified with conducting polymer infiltrated by redox active network, *Electrochim. Acta.* 222 (2016) 1281-1292.
- [295] K. Siuzdak, M. Szkoda, J. Karczewski, J. Ryl, A. Lisowska-Oleksiak, Titania nanotubes infiltrated with the conducting polymer PEDOT modified by Prussian blue – a novel type of organic–inorganic heterojunction characterised with enhanced photoactivity, *RSC Adv.* 6 (2016) 76246–76250.
- [296] M. Szkoda, J. Rysz, J. Ryl, A. Lisowska-Oleksiak, K. Siuzdak, Fabrication and photoactivity of organic-inorganic systems based on titania nanotubes and PEDOT containing redox centres formed by different Prussian Blue analogues, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 498-504.
- [297] M. Szkoda, G. Nowaczyk, A. Lisowska-oleksiak, K. Siuzdak, The influence of polarization of titania nanotubes modified by a hybrid system made of a conducting polymer PEDOT and Prussian Blue redox network on the Raman spectroscopy response and photoelectrochemical properties, *Electrochim. Acta.* 279 (2018) 34-43.
- [298] W. Wang, S. Guo, M. Ozkan, C. Ozkan, Three Dimensional Graphene-MWNTs Foam Architectures for Electrochemical Capacitors, *Meet. Abstr.* (2012) 2014.
- [299] F. Tuinstra, L.J. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.
- [300] A.P. Nowak, B. Wicikowska, A. Lisowska-Oleksiak, New ceramic materials derived from pyrolyzed poly(1,2-dimethylsilazane) and starch as a potential anode for Li-ion batteries, *Solid State Ionics.* 263 (2014) 131–139.
- [301] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. P??schl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon.* 43 (2005) 1731–1742.
- [302] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, B. Wicikowska, Aquatic biomass containing porous silica as an anode for lithium ion batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 40439–40443.
- [303] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials, *Carbon.* 33 (1995) 1561–1565.
- [304] S.K. Sze, N. Siddique, J.J. Sloan, R. Escribano, Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 561–568.
- [305] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107.
- [306] A. Murakami, T. Yamaguchi, S. ichi Hirano, K. Kikuta, Synthesis of porous titania thin films using carbonatation reaction and its hydrophilic property, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 3888–3892.
- [307] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci. Rep.* 6 (2016) 32355.
- [308] X. Lu, G. Wang, T. Zhai, M. Yu, J. Gan, Y. Tong, Y. Li, Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors, *Nano Lett.* 12 (2012) 1690–1696.
- [309] C.W. Tsai, H.M. Chen, R.S. Liu, K. Asakura, L. Zhang, J. Zhang, M.Y. Lo, Y.M. Peng, Carbon incorporated FeN/C electrocatalyst for oxygen reduction enhancement in direct methanol fuel cells: X-ray absorption approach to local structures, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 8734–8738.
- [310] H. Liu, M. Jia, N. Sun, B. Cao, R. Chen, Q. Zhu, F. Wu, N. Qiao, B. Xu, Nitrogen-Rich Mesoporous Carbon as Anode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 27124–27130.

- [311] K. Sivashanmugan, P.-C. Liu, K.-W. Tsai, Y.-N. Chou, C.-H. Lin, Y. Chang, T.-C. Wen, Anti-fouling nanoplasmonic SERS substrate for trapping and releasing cationic fluorescent tag from human blood solution, *Nanoscale*. 9 (2017) 2865–2874.
- [312] R.S.C. Smart, W.M. Skinner, A.R. Gerson, XPS of sulphide mineral surfaces: Metal-deficient, polysulphides, defects and elemental sulphur, *Surf. Interface Anal.* 28 (1999) 101–105.
- [313] W. Temesghen, P.M.A. Sherwood, Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations, *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 601–608.
- [314] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2441–2449.
- [315] F.Y. Oliva, L.B. Avalle, O.R. Cámara, Electrochemical behaviour of human serum albumin-TiO₂ nanocrystalline electrodes studied as a function of pH: Part 1. Voltammetric response, *J. Electroanal. Chem.* 534 (2002) 19–29.
- [316] L.L. Zhang, R. Zhou, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 38 (2009) 2520–2531.
- [317] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals.* (2009) 845–854.
- [318] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937–950.
- [319] J. Yu, Z. Wu, C. Gong, W. Xiao, L. Sun, C. Lin, Fe³⁺-Doped TiO₂ Nanotube Arrays on Ti-Fe Alloys for Enhanced Photoelectrocatalytic Activity, *Nanomaterials*. 6 (2016) 107.
- [320] S.-D. Mo, L.B. Lin, D.L. Lin, Electron states of iron group impurities in doped rutile (TiO₂), *J. Phys. Chem. Solids*. 55 (1994) 1309–1313.
- [321] Z. Hua, Z. Dai, X. Bai, W. Pan, X. Zhang, W. Ma, X. Huang, L. Gu, Zero-valent nanophase iron and nitrogen co-modified titania nanotube arrays: Synthesis, characterization, and enhanced visible-light photocatalytic performance, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26 (2014) 410–418.
- [322] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study, *Catal. Commun.* 9 (2008) 82–84.
- [323] M. Gheju, Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems, *Water, Air, & Soil Pollution*. 222 (2011) 103–148.
- [324] J. Liu, C. Ou, W. Han, F. Faheem, J. Shen, H. Bi, X. Sun, J. Li, L. Wang, Selective removal of nitroaromatic compounds from wastewater in an integrated zero valent iron (ZVI) reduction and ZVI/H₂ O₂ oxidation process, *RSC Adv.* 5 (2015) 57444–57452.
- [325] M. Szkoda, K. Trzeciński, A.P. Nowak, E. Coy, L. Wicikowski, M. Łapiński, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, Titania nanotubes modified by a pyrolyzed metal-organic framework with zero valent iron centers as a photoanode with enhanced photoelectrochemical, photocatalytical activity and high capacitance, *Electrochim. Acta.* 278 (2018) 13–24.
- [326] J.K. Cooper, S. Gul, F.M. Toma, L. Chen, S. Liu, J. Guo, J.W. Ager, J. Yano, I.D. Sharp, On the Indirect Bandgap and Optical Properties of Monoclinic Bismuth Vanadate, *J Phys Chem C*. 119 (2015) 2969–2974.
- [327] K. Trzeciński, Materiały elektrodowe zawierające wanadan bizmutu lub jego pochodne jako fotoanody aktywne w świetle widzialnym, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Rozprawa Doktorska (2016).
- [328] Y.K. Lai, L. Sun, C. Chen, C.G. Nie, J. Zuo, C.J. Lin, Optical and electrical characterization of TiO₂ nanotube arrays on titanium substrate, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1101–1106.
- [329] R.L. Frost, D.A. Henry, M.L. Weier, W. Martens, Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO₄: Clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to (VO₄)³⁻ bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 722–732.
- [330] R. Bacewicz, P. Kurek, Raman scattering in BIMEVOX (ME = Mg, Ni, Cu, Zn) single crystals, *Solid State Ionics*. 127 (2000) 151–156.
- [331] M.G. Manera, J. Spadavecchia, D. Buso, C. de Julián Fernández, G. Mattei, A. Martucci, P. Mulvaney, J. Pérez-Juste, R. Rella, L. Vasanelli, P. Mazzoldi, Optical gas sensing of TiO₂ and TiO₂/Au nanocomposite thin films, *Sensors Actuators, B Chem.* 132 (2008) 107–115.
- [332] W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, Determination of Size and Concentration of Gold

- Nanoparticles from UV-Vis Spectra, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4215–4221.
- [333] Z. Khan, S. Bhattu, S. Haram, D. Khushalani, SWCNT/BiVO₄ composites as anode materials for supercapacitor application, *RSC Adv.* 4 (2014) 17378–17381.
- [334] B. Sarma, A.L. Jurovitzki, Y.R. Smith, S.K. Mohanty, M. Misra, Redox-Induced Enhancement in Interfacial Capacitance of the Titania Nanotube/Bismuth Oxide Composite Electrode, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1688–1697.
- [335] P. Chatchai, S. Kishioka, Y. Murakami, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/WO₃/BiVO₄ electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 592–596.
- [336] K. Trzeciński, M. Szkoda, M. Sawczak, J. Karczewski, A. Lisowska-Oleksiak, Visible light activity of pulsed layer deposited BiVO₄/MnO₂ films decorated with gold nanoparticles: The evidence for hydroxyl radicals formation, *Appl. Surf. Sci.* 385 (2016) 199–208.
- [337] F.F. Abdi, T.J. Savenije, M.M. May, B. Dam, R. van de Krol, The Origin of Slow Carrier Transport in BiVO₄ Thin Film Photoanodes: A Time-Resolved Microwave Conductivity Study, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2752–2757.
- [338] J.H. Kim, J.S. Lee, BiVO₄-Based Heterostructured Photocatalysts for Solar Water Splitting: A Review, *Energy Environ. Focus.* 3 (2014) 339–353.
- [339] X. Zhu, F. Zhang, M. Wang, X. Gao, Y. Luo, J. Xue, Y. Zhang, J. Ding, S. Sun, J. Bao, C. Gao, A shuriken-shaped m-BiVO₄{001}-TiO₂ heterojunction: Synthesis, structure and enhanced visible light photocatalytic activity, *Appl. Catal. A Gen.* 521 (2015) 42–49.
- [340] J. Resasco, H. Zhang, N. Kornienko, N. Becknell, H. Lee, J. Guo, A.L. Briseno, P. Yang, TiO₂/BiVO₄ Nanowire Heterostructure Photoanodes Based on Type II Band Alignment, *ACS Cent. Sci.* 2 (2016) 80–88.
- [341] A.M. Abd-Elnaiem, A. Gaber, Parametric study on the anodization of pure aluminum thin film used in fabricating nano-pores template, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 9741–9751.
- [342] H. Bian, Y. Tian, C. Lee, M.F. Yuen, W. Zhang, Y.Y. Li, Mesoporous SnO₂ Nanostructures of Ultrahigh Surface Areas by Novel Anodization, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 28862–28871.
- [343] B.F. Hoskins, A. Linden, T.A. Odonnell, Controlled Hydrolysis of the Hexafluorides of Molybdenum, Tungsten, and Rhenium-Structure of Oxonium (Mu-Fluoro)Bis(Tetrafluorooxotungstate(VI)), *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2223–2228.
- [344] Y. Chen, C. Lu, L. Xu, Y. Ma, W. Hou, J.-J. Zhu, Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties, *CrystEngComm.* 12 (2010) 3740.
- [345] S. Alizadeh, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, MoO₃ fibers and belts: Molten salt synthesis, characterization and optical properties, *Ceram. Int.* 41 (2015) 10839–10843.
- [346] K. Ajito, L.A. Nagahara, D. a. Tryk, K. Hashimoto, a. Fujishima, Study of the Photochromic Properties of Amorphous MoO₃ Films Using Raman Microscopy, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16383–16388.
- [347] X. Chen, W. Lei, D. Liu, J. Hao, Q. Cui, G. Zou, Synthesis and characterization of hexagonal and truncated hexagonal shaped MoO₃ nanoplates, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 21582–21585.
- [348] J. Yu, G. Dai, Q. Xiang, M. Jaroniec, Fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activity of carbon self-doped TiO₂ sheets with exposed {001} facets, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1049–1057.
- [349] W. Li, D. Li, Y. Lin, P. Wang, W. Chen, X. Fu, Y. Shao, Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO₂, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 3552–3560.
- [350] T. Saison, N. Chemin, C. Chanéac, O. Durupthy, L. Mariey, F. Maugé, V. Brezová, J.-P. Jolivet, New Insights Into BiVO₄ Properties as Visible Light Photocatalyst, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 12967–12977.
- [351] K. Trzeciński, M. Szkoda, M. Sawczak, J. Karczewski, A. Lisowska-Oleksiak, Visible light activity of pulsed layer deposited BiVO₄/MnO₂ films decorated with gold nanoparticles: the evidence for hydroxyl radicals formation, *Appl. Surf. Sci.* 385 (2016) 199–208.
- [352] P.C. Morais, S.W. da Silva, M. a Godoy Soler, N. Buske, Raman spectroscopy in magnetic fluids., *Biomol. Eng.* 17 (2001) 41–49.
- [353] B. Kolesov, Raman investigation of H₂O molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite, *Am. Mineral.* 91 (2006) 1355–1362.
- [354] M. Szkoda, K. Trzeciński, M. Klein, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, The influence of photointercalation and photochromism effects on the photocatalytic properties of electrochemically

- obtained maze-like MoO₃ microstructures, *Sep. Purif. Technol.* 197 (2018) 382–387.
- [355] L. Cattin, M. Morsli, F. Dahou, S.Y. Abe, A. Khelil, J.C. Bernède, Investigation of low resistance transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayer and application as anode in organic solar cells, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 4560–4563.
- [356] L. Cattin, Y. Lare, M. Makha, M. Fleury, F. Chandezon, T. Abachi, M. Morsli, K. Napo, M. Addou, J.C. Bernède, Effect of the Ag deposition rate on the properties of conductive transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 117 (2013) 103–109.
- [357] Y. Liang, T. Tsubota, L.P.A. Mooij, R. Van De Krol, Highly improved quantum efficiencies for thin film BiVO₄ photoanodes, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 17594–17598.
- [358] S. Berger, A. Ghicov, Y.C. Nah, P. Schmuki, Transparent TiO₂ nanotube electrodes via thin layer anodization: Fabrication and use in electrochromic devices, *Langmuir*. 25 (2009) 4841–4844.
- [359] N. Dinh, N.T. Oanh, P. Long, M. Bernard, A. Hugot-Le Goff, Electrochromic properties of TiO₂ anatase thin films prepared by a dipping sol–gel method, *Thin Solid Films*. 423 (2003) 70–76.
- [360] E. Comini, L. Yubao, Y. Brando, G. Sberveglieri, Gas sensing properties of MoO₃ nanorods to CO and CH₃OH, *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 368–371.
- [361] H. He, Y. Zhou, G. Ke, X. Zhong, M. Yang, L. Bian, K. Lv, F. Dong, Improved Surface Charge Transfer in MoO₃/BiVO₄ Heterojunction Film for Photoelectrochemical Water Oxidation, *Electrochim. Acta*. 257 (2017) 181–191.
- [362] J.W. Rabalais, R.J. Colton, A.M. Guzman, Trapped electrons in substoichiometric MoO₃ observed by X-ray electron spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 131–133.
- [363] K. Siuzdak, Synteza i właściwości domieszkowanego niemetalami ditlenku tytanu jako materiału elektrodowego aktywnego w świetle widzialnym, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Rozprawa Doktorska (2012).