



Uniwersytet Gdański  
Uczelnie Fahrenheita

Wydział Chemii  
Katedra Technologii Środowiska

Rozprawa doktorska

**MODYFIKOWANE, CIENKIE WARSTWY TLENKÓW  
MIEDZI ORAZ TYTANU W PROCESACH  
FOTOELEKTROKATALITYCZNYCH**

**mgr Jakub Sowik**

Promotor:

prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska

Promotor pomocniczy:

dr inż. Anna Malankowska

*Badania finansowane w ramach projektu*

*Narodowego Centrum Nauki, PRELUDIUM BIS 1*

*pt. „Nowe materiały do foto-elektro-konwersji CO<sub>2</sub> do użytecznych węglowodorów”*

*nr UMO-2019/35/O/ST5/00507*

**Gdańsk 2024**

## PODZIĘKOWANIA

Serdecznie dziękuję **prof. dr hab. inż. Adrianie Zaleskiej-Medynskiej**, mojej **Promotor**, za stworzenie mi możliwości realizowania pracy doktorskiej w Katedrze Technologii Środowiska. Dziękuję za profesjonalizm, opiekę naukową, wskazówki oraz nieocenioną pomoc, której doświadczyłem przez te wszystkie lata.

Składam najszczerze podziękowania mojej **Promotor Pomocniczej dr inż. Annie Malankowskiej** za opiekę, cierpliwość oraz poświęcony mi czas. To ile dobra od Ciebie doświadczyłem jest nie do opisania w paru zdaniach, zawsze we mnie wierzyłaś i wspierałaś. Dziękuję, że podzieliłaś się ze mną swoim ogromnym doświadczeniem naukowym i udzielałaś wskazówek, których często nie znajdzie się w książkach/publikacjach. Jestem zaszczycony, że mogłem czerpać od Ciebie wiedzę już od momentu realizowania mojej pracy licencjackiej.

Dziękuję pozostałym **Pracownikom, Doktorantom oraz Stażystom Katedry Technologii Środowiska**, za stworzenie przyjaznej atmosfery pracy oraz pomoc. Szczególne podziękowania kieruję do **dr inż. Onura Çavdara** oraz **dr inż. Marii Nevárez Martínez**, zawsze wyciągaliście do mnie pomocną dłoń, a dyskusje prowadzone na wszelakie tematy znacznie poprawiły moje umiejętności oraz komfort rozmowy w języku angielskim.

Ogromne podziękowania kieruję do **prof. Sixto Malato**, dzięki któremu mogłem odbyć półroczny staż w Plataforma Solar de Almería. Możliwość bezpośrednich dyskusji, a co za tym idzie doświadczenie, które tam zdobyłem w znacznym stopniu rozwinęło mój sposób planowania badań. Staż w PSA i bycie członkiem grupy badawczej **prof. Malato** to dla mnie zaszczyt.

Jestem wdzięczny za chęć współpracy naukowej przy badaniach prowadzonych w ramach mojej pracy doktorskiej. Szczególne podziękowania składam **prof. dr hab. inż. Tomaszowi Klimczukowi** (Politechnika Gdańska), **dr Grzegorzowi Trykowskiemu** (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu), **dr Kostiantynowi Nikiforow** (Polska Akademia Nauk) oraz **dr inż. Michałowi Winiarskiemu** (Politechnika Gdańska).

Dziękuję za finansowe wsparcie w ramach projektu naukowego *Narodowego Centrum Nauki, PRELUDIUM BIS 1 (nr UMO-2019/35/O/ST5/00507)*. Dzięki niniejszym środkom, mogłem realizować badania przedstawione w niniejszej dysertacji.

Serdecznie dziękuję *mgr Piotrowi Leszczyńskiemu* za profesjonalne doradztwo oraz wykonywanie licznych, prototypowych szklanych fotoreaktorów. Często ich konstrukcja oraz zamysł stanowiły nie lada wyzwanie oraz konieczność przeprowadzania wielu prób.

Jestem wdzięczny *mojej Żonie Darii* za wspieranie mnie w każdej sytuacji, nieograniczoną pomoc oraz szczerść. Cierpliwość, którą do mnie wykazujesz jest czymś wykraczającym poza wszelkie granice, za co jestem ogromnie wdzięczny. Ponadto dziękuję *moim Rodzicom i Bratu* za wsparcie oraz umożliwienie mi kształcenia się. Pomoc, którą uzyskałem od Was Wszystkich jest czymś, czego niejedna osoba mogłaby mi pozazdrościć. Dziękuję.

## SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI .....	7
1. WPROWADZENIE.....	10
2. PRZEGLĄD LITERATURY PRZEDMIOTU.....	13
2.1. Fotokataliza heterogeniczna .....	13
2.2. Fotoelektrokataliza.....	17
2.2.1. Półprzewodniki .....	19
2.2.1.1. Otrzymywanie modyfikowanych fotokatalizatorów .....	21
2.2.1.2. Metody syntezy nanomateriałów .....	26
2.2.1.3. Tlenki metali w fotoelektrokatalizie .....	30
2.2.2. Układy fotoelektrokatalityczne.....	35
2.2.2.1. Rodzaje fotoelektrod i ich otrzymywanie.....	37
2.2.2.2. Typy fotoreaktorów .....	42
2.2.2.3. Elektrolity .....	47
2.3. Podsumowanie .....	48
3. CEL I ZAKRES PRACY.....	50
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	52
4.1. Spis odczynników chemicznych.....	52
4.2. Otrzymywanie fotoelektrod .....	54
4.2.1. Otrzymywanie fotokatalizatorów w postaci proszków ( $AB_xO_y$ oraz $AB_xS_y$ ).....	54
4.2.2. Otrzymywanie tlenków metali na matrycach ( $M_xO_y/M$ ).....	57
4.2.3. Osadzanie związków typu perowskitu i delafosytu na matrycach .....	59
4.3. Charakterystyka morfologii oraz właściwości fizykochemicznych .....	60
4.3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	60
4.3.2. Spektroskopia absorpcyjna (DRS).....	61

4.3.3.	Spektroskopia fotoluminescencyjna (PL).....	62
4.3.4.	Dyfraktometria rentgenowska (XRD) .....	62
4.3.5.	Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS) 62	
4.3.6.	Analiza powierzchni właściwej ciał stałych za pomocą izotermy Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) .....	63
4.3.7.	Termogravimetria z różnicową kalorymetrią skaningową (TG-DSC) .....	63
4.3.8.	Analiza elementarna .....	64
4.4.	Badanie aktywności foto- oraz fotoelektrokatalitycznej .....	64
4.4.1.	Fotoelektrokatalityczna konwersja CO <sub>2</sub> .....	64
4.4.2.	Fotoelektrokatalityczne generowanie H <sub>2</sub> .....	67
4.4.3.	Fotoelektrokatalityczna degradacja fenolu .....	67
4.4.4.	Inne analizy elektro- i fotoelektrochemiczne.....	67
4.5.	Identyfikacja i oznaczanie produktów prowadzonych procesów .....	68
5.	WYNIKI BADAN I DYSKUSJA .....	70
5.1.	Nanorurki TiO <sub>2</sub> /Ti modyfikowane za pomocą REFeO <sub>3</sub> (gdzie RE = Gd, Eu, Sm, La, Tm) oraz związkami Pt.....	70
5.1.1.	Dobór warunków otrzymywania oraz charakterystyka morfologii TiO <sub>2</sub> /Ti (TNT) oraz ReFeO <sub>3</sub> (RE = Gd, Eu, Sm, La, Tm).....	72
5.1.2.	Właściwości fizykochemiczne.....	83
5.1.3.	Aktywność PC oraz PEC .....	89
5.1.4.	Proponowane mechanizmy procesów PEC .....	95
5.1.5.	Podsumowanie i dyskusja.....	99
5.2.	Mikrodruty Cu <sub>x</sub> O/Cu .....	101
5.2.1.	Dobór warunków preparatyki oraz charakterystyka morfologii mikrodrutów Cu <sub>x</sub> O/Cu 101	
5.2.2.	Właściwości fizykochemiczne Cu <sub>x</sub> O/Cu MWs .....	106

5.2.3.	Analizy fotoelektrochemiczne .....	115
5.2.4.	Proponowane mechanizmy wytwarzania warstw $Cu_xO/Cu$ oraz procesów PEC 117	
5.2.5.	Podsumowanie i dyskusja .....	119
5.3.	Nanopłatki $Cu_xO/Cu$ modyfikowane za pomocą $CuFeO_2$ , $ZnIn_2S_4$ , $CuCrO_2$ , $SrTiO_3$ , $CuGaS_2$ .....	121
5.3.1.	Dobór warunków preparatyki oraz charakterystyka morfologii nanopłatków $Cu_xO/Cu$ oraz otrzymanych kompozytów .....	121
5.3.2.	Właściwości fizykochemiczne otrzymanych układów .....	128
5.3.3.	Aktywność PC oraz PEC .....	139
5.3.4.	Proponowany mechanizm procesu PEC konwersji $CO_2$ .....	151
5.3.5.	Podsumowanie i dyskusja .....	155
6.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	157
	SPIS RYSUNKÓW .....	160
	SPIS TABEL .....	164
	LITERATURA .....	166
	STRESZCZENIE .....	192
	ABSTRACT .....	193
	DOROBEK NAUKOWY .....	194

## WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

A – akceptor elektronu

BET – Brunauer-Emmett-Teller, najczęściej używane w kontekście analizy powierzchni właściwej ciał stałych

CA (*ang. cyclic voltammetry*) – voltamperometria cykliczna

CB (*ang. conduction band*) – pasmo przewodnictwa

CE (*ang. counter electrode*) – przeciwelektroda

CFO – CuFeO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>RR (*ang. CO<sub>2</sub> reduction reaction*) – reakcja redukcji ditlenku węgla

CPC (*ang. compound parabolic collector*) – złożony kolektor paraboliczny

D – donor elektronu

DRS (*ang. diffuse reflectance spectroscopy*) – spektroskopia rozproszonego odbicia, spektroskopia absorpcyjna

DT (*ang. direct transfer mechanism*) – mechanizm bezpośredniego transferu

e<sup>-</sup> - elektron (ładunek ujemny)

E<sub>g</sub> lub E<sub>bg</sub> – szerokość pasma wzbronionego

GWP (*ang. global warming potential*) - potencjał tworzenia efektu cieplarnianego

h<sup>+</sup> - dziura (ładunek dodatni)

IR (*ang. infrared*) – podczerwień (najczęściej używane w kontekście zakresu długości fal promieniowania)

IT (*ang. indirect transfer mechanism*) – mechanizm pośredniego transferu

IUPAC (*ang. International Union of Pure and Applied Chemistry*) – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej

MW(s) (*ang. microwire(s)*) – mikrodrut(-y)

NIR (*ang. near-infrared*) – bliska podczerwień

NT(s) (*ang. nanotube(s)*) – nanorurka(-ki)

PANI (*ang. polyaniline*) – polianilina

PC (*ang. photocatalysis*) – fotokataliza

PEC (*ang. photoelectrocatalysis, photoelectrochemical*) – fotoelektrokataliza, fotoelektrochemiczny

PEC CO<sub>2</sub>RR (*ang. photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction*) – fotoelektrochemiczna reakcja redukcji CO<sub>2</sub>

PL (*ang. photoluminescence*) – fotoluminescencja

PR – półprzewodnik „redukujący”

PFSA (*ang. perfluorosulfonic acid*) – kwas perfluorosulfonowy

PU – półprzewodnik „utleniający”

PVDF(*ang. polyvinylidene fluoride*) – poli(1,1-difluoroetylen)

RE (*ang. rare-earth*) – (metale) ziem rzadkich

RE (*ang. reference electrode*) – elektroda odniesienia

ROS (*ang. reactive oxygen species*) – reaktywne formy tlenu

SCE (*ang. saturated calomel electrode*) – elektroda kalomelowa

SEM (*ang. scanning electron microscope*) – skaningowy mikroskop elektronowy

SPR (*ang. surface plasmon resonance*) – powierzchniowy rezonans plazmonowy

TG-DSC (*ang. thermogravimetric analysis combined with differential scanning calorimetry*) – analiza termogravimetryczna z różnicową kalorymetrią skaningową

TNT(s) (*ang. titanium dioxide nanotube(s)*) – nanorurka(-ki) ditlenku tytanu

UV (*ang. ultraviolet*) – ultrafiolet (najczęściej używane w kontekście zakresu długości fal promieniowania)

VB (*ang. valence band*) – pasmo walencyjne

Vis (*ang. visible*) – widzialne (najczęściej używane w kontekście zakresu długości fal promieniowania)

VS (*ang. vapour-solid*) – metoda para-ciało stałe

VLS (*ang. vapour-liquid-solid*) – metoda para-ciecz-ciało stałe

WE (*ang. working electrode*) – elektroda pracująca



XPS (*ang. X-ray photoelectron spectroscopy*) – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego

XRD (*ang. X-ray diffraction*) – dyfrakcja rentgenowska

## 1. WPROWADZENIE

Pierwsze artykuły naukowe dotyczące efektu cieplarnianego ukazywały się już w latach dwudziestych XIX wieku, kiedy to francuski matematyk Joseph Fourier w 1822 roku opublikował wyniki swoich badań, pt. „*Théorie analytique de la chaleur*” („*Analityczna teoria ciepła*”). Niniejsza praca opisuje szeroko pojęte zjawiska cieplne, między innymi obieg/zawracanie ciepła w zamkniętych pomieszczeniach, dzięki którym możliwe jest kontrolowanie panującej temperatury. Jednakże w tej pracy opisano zjawiska zachodzące w mikroskali, np. szklarnie, suszarnie, warsztaty, szpitale, a nie odnoszące się do planet [1,2]. Stanowiła ona naukowe preludium do odkrycia występowania oraz coraz to bardziej szczegółowego opisu efektu cieplarnianego, jako zjawiska naturalnie występującego na każdej z planet. Kolejnym ważnym krokiem prowadzącym do zrozumienia istoty zjawiska, były prace Johna Tyndalla opisujące interakcje pomiędzy promieniowaniem, a gazami [3–6], których dopełnieniem była publikacja Svante Arrheniusa, w której została wysnuta hipoteza o powiązaniu spadku zawartości ditlenku węgla w atmosferze z wystąpieniem epoki lodowcowej [7]. Jednakże na wprowadzenie pojęcia „efekt cieplarniany” (*ang. greenhouse effect*) do świata nauki trzeba było poczekać do początku następnego stulecia. Mianowicie w 1901 r. szwedzki meteorolog Nils Ekholm próbujący wyjaśnić zmiany temperatury na Ziemi, wprost wykorzystał analogię globu wraz z otaczającą go atmosferą do szklarni [8]. W tym miejscu część wnikliwych czytelników może stwierdzić, że w pracy Ekholma nie padło pełne, dokładne sformułowanie stanowiące obecnie powszechnie używaną nazwę – „*greenhouse effect*”. Jednakże już w 1907 roku angielski naukowiec John Henry Poynting zaproponował dwie nazwy niniejszego zjawiska – „*blanketing effect*” lub „*greenhouse effect*”, z tym, że również zaznaczył, że on sam preferuje używanie tej drugiej [9].

W celu klarownego objaśnienia, czym dokładnie jest efekt cieplarniany posłużę się powszechnym wyobrażeniem szklarni, w której szklanymi ścianami oraz dachem jest atmosfera, natomiast głębią nasza planeta. Gazy, tj. CO<sub>2</sub>, para wodna, metan, freony, ozon, podtlenek azotu są wytwarzane naturalnie (procesy biologiczne, parowanie zbiorników wodnych, wyładowania atmosferyczne, uwalnianie z głębi Ziemi itd.) lub ich źródłem jest działalność człowieka (syntezy chemiczne, nawożenie pól uprawnych, spalanie paliw kopalnych itd.). Wszystkie z wymienionych, niezależnie od pochodzenia, gromadzą się w atmosferze oraz posiadają właściwość absorbowania w różnym stopniu

promieniowania podczerwonego. Owszem, ulegają one dalszym przekształceniom, utlenianiu lub rozpadowi, ale istotnymi czynnikami w tym przypadku są ich ilość, właściwości chemiczne oraz szybkość zachodzących procesów, co przyczyniło się do określania tzw. czasu życia każdego z nich [10–12]. Zatem promieniowanie słoneczne, które swoim spektrum obejmuje zakres IR (główny zakres, który odpowiada za odczucie ciepła) przechodząc przez atmosferę i docierając do powierzchni globu, traci część energii. Część tego promieniowania, jest następnie rozpraszane/odbijane, lecz jego obniżona energia nie pozwala na ponowną penetrację warstwy gazów w atmosferze, a zatem transmisja ciepła z Ziemi do przestrzeni kosmicznej jest mocno ograniczana. W ten oto sposób ciepło jest w pewien sposób „zatrzymywane” wewnątrz atmosfery. Efekt cieplarniany jest zjawiskiem występującym naturalnie, niezbędnym do życia na Ziemi, ale wyłącznie, gdy panuje stan równowagi. Obecnie jest ona silnie zaburzana w głównej mierze przez działalność ludzką, której następstwem jest emisja dużych ilości gazów cieplarnianych. Coraz większa ilość promieniowania IR jest zatrzymywana przy powierzchni Ziemi i obserwujemy wzrost średniej temperatury rocznej, co nazywamy globalnym ociepleniem [13–15]. Za główny czynnik antropogeniczny zaburzenia wspomnianej wcześniej równowagi uważa się emisję ogromnych ilości CO<sub>2</sub> do atmosfery. Jego pochodzenie można przypisać, ogólnie ujmując każdemu procesowi związanemu ze spalaniem – elektrownie oraz elektrociepłowni, procesy przemysłowe, transport, spalanie biomasy i inne. Pomimo, że wartość potencjału tworzenia efektu cieplarnianego (*ang. global warming potential, GWP*) w przypadku CO<sub>2</sub> jest najniższa spośród głównych gazów cieplarnianych antropologicznego pochodzenia, to ilość w jakiej jest emitowany, plasuje go na pierwszym miejscu gazów przyczyniających się do globalnego ocieplenia, na temat czego na przestrzeni lat powstało wiele prac naukowych [16–18].

Badania prowadzone w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej stanowią propozycję układów do produkcji alternatywnego, czystego paliwa jakim jest wodór oraz recyklingu CO<sub>2</sub>, np. do metanolu, który można ponownie wykorzystać również jako paliwo. Ponadto, zrealizowane prace obejmowały syntezę oraz dobór warunków preparatyki fotokatalizatorów w postaci cienkich filmów oraz proszków oraz metody ich łączenia, a otrzymane materiały zostały kompleksowo scharakteryzowane w zakresie właściwości fizyko-, elektro- oraz fotoelektrochemicznych. Warto zaznaczyć, że badania

dotyczące zaproponowanych układów fotoelektrokatalitycznych, nie były wcześniej opisane w publikacjach naukowych.

## 2. PRZEGLĄD LITERATURY PRZEDMIOTU

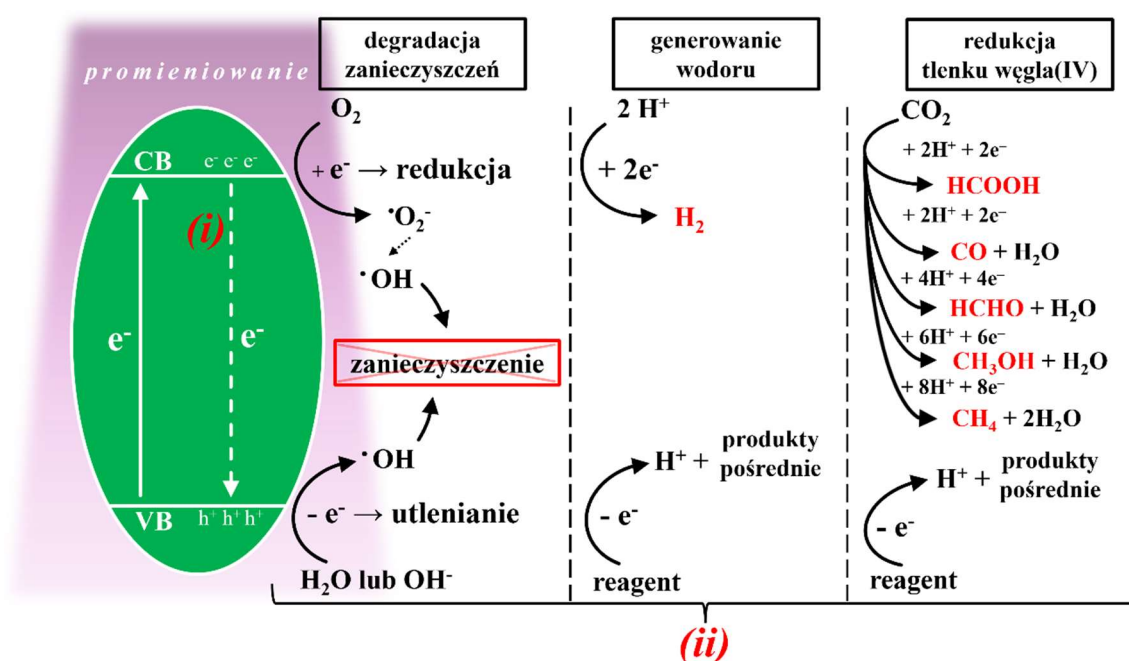
### 2.1. Fotokataliza heterogeniczna

Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), fotokatalizą nazywamy zjawisko zapoczątkowania lub zmiany szybkości reakcji chemicznej, pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV), widzialnego (Vis) lub podczerwonego (IR). Nieodłączną częścią procesu jest wykorzystanie fotokatalizatora – substancji, która absorbuje energię ww. promieniowania i uczestniczy w zachodzących przemianach chemicznych (o właściwościach fotokatalizatora więcej w podrozdziale 2.2.) [19,20]. Na Rysunku 1 zaprezentowano uproszczony mechanizm procesu fotokatalizy heterogenicznej z zaznaczonymi możliwymi przejściami wzbudzonego elektronu [21,22]:

- (i) rekombinacja ładunku – wzbudzony elektron ( $e^-$ ) powraca do swojego stanu podstawowego, neutralizując wygenerowany dodatni ładunek ( $h^+$ , dziura). Nadmiar jego energii jest emitowany na drodze promieniowania, najczęściej z zakresu Vis lub IR – w przypadku pierwszego z nich obserwowane jest świecenie, natomiast w drugim przypadku wydzielane jest ciepło. W zależności od zastosowania półprzewodnika niniejsze przejście jest korzystne lub wręcz przeciwnie. Mianowicie, jeśli docelowym procesem jest, np. obrazowanie i znakowanie biomedyczne lub produkcja tuszów luminescencyjnych jest to proces pożądanym. Jednakże, jeśli prowadzony proces ukierunkowany jest na, np. degradację zanieczyszczeń, produkcję wodoru, redukcję  $CO_2$  lub wytwarzanie amoniaku, rekombinacja wygenerowanego ładunku jest zjawiskiem konkurencyjnym, które może przyczynić się do znacznego obniżenia wydajności prowadzonego procesu [23,24];
  
- (ii) przeniesienie wygenerowanego ładunku z powierzchni fotokatalizatora na zaadsorbowany akceptor (A) lub donor (D) elektronu. Niniejsze zjawisko stanowi podstawę prowadzenia reakcji fotokatalitycznej, która może zachodzić na dwa sposoby:

- a) bezpośredni transfer ładunku (DT) – A lub D są bezpośrednio molekułami docelowymi, np. zanieczyszczenie bezpośrednio oddaje  $e^-$  do  $h^+$ , cząsteczka  $CO_2$  lub jony  $H^+$  przyjmują elektrony [22];
- b) pośredni transfer ładunku (IT) – A lub D (najczęściej  $H_2O$  lub składnik środowiska prowadzonego procesu) w wyniku przyjęcia lub oddania elektronu przekształcają się w reaktywne formy tlenu (ROS), tj. anionorodniki nadtlenkowe ( $\cdot O_2^-$ ), tlen singletowy ( $^1O_2$ ), rodniki wodorotlenowe ( $\cdot OH$ ), rodniki wodoronadtlenkowe ( $\cdot O_2H$ ) [21]. Następnie wygenerowane ROS biorą udział w dalszej reakcji utleniania, np. zanieczyszczeń [22,25].

Warto mieć świadomość, że oba rodzaje procesów ((i) oraz (ii)) zachodzą równolegle, są względem siebie konkurencyjnymi zjawiskami, z których zazwyczaj jedno jest zjawiskiem dominującym.



**Rysunek 1.** Uproszczony mechanizm procesów fotokatalitycznych – degradacji zanieczyszczeń, generowania wodoru oraz redukcji dwutlenku węgla. CB – pasmo przewodnictwa, VB – pasmo walencyjne,  $e^-$  - elektron,  $h^+$  - dziura [21,22]

Procesy fotokatalityczne (PC) są badane w szerokim spektrum zastosowań, głównie środowiskowych. Mianowicie, śledząc ukazujące się artykuły naukowe z dziedziny fotokatalizy, można zauważyć trzy główne kierunki prowadzonych badań. Pierwszy z nich to poszukiwanie coraz to nowych i bardziej aktywnych fotokatalizatorów, modyfikowanie ich składu i otrzymywanie kompozytów. Drugi kierunek obejmuje modyfikację budowy fotoreaktorów, aby w jak największym stopniu wykorzystać energię dostarczaną przez promieniowanie, docelowo słoneczne. Natomiast trzeci to poszukiwanie nowych zastosowań procesów PC oraz fotoelektrokatalitycznych (PEC) [26–29]. Ostatni ze wspomnianych stanowi odpowiedź na narastające, coraz to nowsze problemy ekologiczne z jakimi boryka się świat. Jako ówczesnie dominujące, środowiskowe zastosowania fotokatalizy można uznać degradację zanieczyszczeń oraz eliminację patogenów zarówno z wód [30–32] jak i z powietrza [33–35], oraz wytwarzanie wodoru [36,37] czy innych paliw poprzez redukcję CO<sub>2</sub> [38,39].

Pomimo tego, że fotokataliza może być zastosowana w wielu różnorodnych procesach, o których wspomniano we wcześniejszym akapicie, to posiada ona również wiele ograniczeń. Najistotniejsze z nich to między innymi (więcej w podrozdziale 2.2.) [40]:

- większość znanych fotokatalizatorów wymaga promieniowania z zakresu UV do wzbudzenia, co wiąże się z koniecznością stosowania sztucznych źródeł promieniowania (lamp/diod) lub otrzymywania kompozytów;
- położenie pasma walencyjnego (VB) oraz przewodzenia (CB) musi być odpowiednie do możliwości oraz selektywności zajścia procesu docelowego;
- rekombinacja wygenerowanych par  $e^-/h^+$ , co obniża wydajność procesu;
- powstające wygenerowane produkty ulegają reakcjom wtórnym;
- w perspektywie zastosowania w dużej skali, fotokatalizator (najczęściej proszek) wymaga separacji, np. poprzez filtrację, co generuje koszty oraz utrudnienia technologiczne;
- część fotokatalizatorów ulega przemianom chemicznym, wymaga regeneracji lub jest cytotoksyczna [40].

Podsumowując, fotokataliza jest procesem, który daje wiele możliwości zastosowań środowiskowych, co skutkuje dużym zainteresowaniem grup badawczych pracujących nad jej rozwojem. Badania nie tylko skupiają się nad chemicznym aspektem PC (np. uzyskiwanie wydajnych, nietoksycznych fotokatalizatorów zachowując przy tym opłacalność syntez oraz nie naruszając zasad zielonej chemii), lecz również nad konstruowaniem fotoreaktorów, które m.in. pozwolą na wykorzystanie energii słonecznej w jak największym stopniu, czy pozwolą rozwiązać problem sedimentacji fotokatalizatora w układzie.



## 2.2. Fotoelektrokataliza

Powszechnie stosowanym procesem w wielu gałęziach chemii jest sprzężanie ze sobą metod analitycznych lub eksperymentalnych. Umożliwia to wzajemne uzupełnienie luk, niedoskonałości, które posiada jedna, zaletami drugiej, co prowadzi do stworzenia komplementarnej metodyki analizy lub prowadzenia procesu.

Fotoelektrokataliza jest jednym z przykładów doskonale wpisujących się w zakres krótkiego wstępu do niniejszego podrozdziału. Mianowicie łączy ona w sobie cechy fotokatalizy, która jest wspomagana zaletami elektrokatalizy (stąd przedrostek „fotoelektro-”). W celu klarownego wyjaśnienia wspomnianej synergii wynikającej z połączenia ww. metod, przytoczone zostaną przykłady literaturowe głównie reakcji redukcji CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>RR), o której pierwsze doniesienia pojawiły się w 1978 r. w grupie Halmanna [41]. Pozwoli to również na objaśnienie mechanizmu niniejszego procesu, którego pomyślnie przeprowadzenie jest użytecznym celem niniejszej dysertacji.

Mechanizm fotoelektrokatalizy jest bardzo zbliżony do procesu zachodzącego wyłącznie z udziałem promieniowania. Zastosowanie dodatkowego, potencjału elektrycznego znacząco ogranicza proces rekombinacji wygenerowanego ładunku e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> [42,43]. Ponadto, fotony promieniowania zaabsorbowane poprzez zastosowany fotokatalizator pozwalają na stosowanie niższego napięcia elektrycznego w porównaniu do procesów elektrokatalitycznych, co przekłada się na niższe zapotrzebowanie na energię elektryczną [44]. Procesy PEC prowadzone są głównie w fotoreaktorze dwukomorowym, którego przestrzeń katodowa oraz anodowa rozdzielone są membraną. Obecność wspomnianej membrany jonowymiennej umożliwia separację produktów elektrodowych (ograniczenie zachodzenia reakcji wtórnych), z jednoczesnym zachowaniem swobodnego przepływu jonów (np. H<sup>+</sup>, które są konieczne w procesie redukcji CO<sub>2</sub> lub generowania H<sub>2</sub>). Wspomniane korzyści stosowania fotoreaktora dwukomorowego w procesie PEC mają korzystny wpływ na wydajność prowadzonych procesów [45]. Dzięki zastosowaniu fotoreaktora dwukomorowego w procesach PEC CO<sub>2</sub>RR możliwe jest wytwarzanie danego produktu z wysoką selektywnością oraz zwiększenie wydajności procesu w porównaniu do fotokatalizy. Powyższe stwierdzenie potwierdzają m.in. wyniki prac Kobayashi'ego i in. [46], który uzyskał wydajność

Faradaya równą 98% w produkcji CO, oraz H<sub>2</sub> i in. [47] – selektywność 99,3% w tożsamym procesie.

### 2.2.1. Półprzewodniki

Zarówno proces fotokatalizy jak i fotoelektrokatalizy wymagają obecności materiału półprzewodnikowego, nazywanego fotokatalizatorem, który wykazuje zdolność wzbudzenia po absorpcji kwantu promieniowania o odpowiedniej energii. Wspomniane zjawisko możliwe jest dzięki unikalnej budowie pasmowej, którą wykazują półprzewodniki. Mianowicie, posiadają one skwantowane poziomy energetyczne, które mogą przyjmować elektrony, wśród których można wyróżnić niżej energetyczne, obsadzone elektronami – pasmo walencyjne (VB) oraz wyżej energetyczne, nieobsadzone elektronami – pasmo przewodnictwa (CB). Wzbudzeniem półprzewodnika nazywa się wzbudzenie  $e^-$  z VB do CB, które w przypadku fotokatalizy następuje w wyniku zaabsorbowania energii promieniowania. Jednakże dostarczona energia musi być równa lub wyższa różnicy energetycznej obu pasm, która jest nazywana pasmem wzbronionym ( $E_g$ ). Jeżeli spełnione są powyższe kryteria i elektron uległ wzbudzeniu, w VB zostaje wytworzona dodatnio naładowana dziura ( $h^+$ ), natomiast w CB występuje dodatkowy  $e^-$  – ładunek ujemny. Wytworzone ładunki nazywane są parą elektron/dziura ( $e^-/h^+$ ). W ten sposób wygenerowana reaktywna para może brać udział m.in. w reakcjach redoks z molekułami znajdującymi się w środowisku reakcji. Powyższy akapit stanowi uproszczony opis teorii pasmowej półprzewodników [48–50].

Biorąc pod uwagę szerokość pasma wzbronionego, półprzewodniki dzielą się na wąsko- i szerokopasmowe. Dla pierwszego typu, energia promieniowania widzialnego jest wystarczająca do wzbudzenia elektronu z VB do CB. Zakres Vis zgodnie z pracą Austina i in. [51] zaczyna się od długości fali 400 nm, a zatem maksymalna szerokość pasma wzbronionego półprzewodnika wąskopasmowego to w przybliżeniu 3,10 eV. Natomiast terminem półprzewodnika szerokopasmowego określa się związki, do których wzbudzenia niezbędna jest absorpcja fotonów o promieniowania o krótszych długościach fali (większej energii) – promieniowania UV. Do grupy półprzewodników wąskopasmowych zaliczają się, m.in. CuO ( $E_g \approx 1,9-2,1$  eV), Cu<sub>2</sub>O ( $E_g \approx 2,1-2,6$  eV) [52],  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $E_g \approx 1,9-2,1$  eV) [53,54], CuFeO<sub>2</sub> ( $E_g \approx 2,03-2,62$  eV) [55–58], natomiast szerokopasmowe to, np. TiO<sub>2</sub> ( $E_g \approx 3,2$  eV) [59,60] czy ZnO ( $E_g \approx 3,4$  eV) [61,62].

Równie ważnym kryterium doboru fotokatalizatora przy projektowaniu badań PEC jest jego rodzaj. Mianowicie w kontekście fotokatalizy możemy podzielić je na półprzewodniki typu *p* (np. CuO, Cu<sub>2</sub>O) oraz typu *n* (np. TiO<sub>2</sub>, ZnO). Niniejsze kategorie wynikają z obecności dodatkowych poziomów energetycznych: donorowego (położonego niewiele poniżej poziomu przewodnictwa lub w samym paśmie przewodnictwa) – typ *n* lub akceptorowego (położonego niewiele nad poziomem walencyjnym, lub w samym paśmie walencyjnym) – typ *p*. Podsumowując, w półprzewodnikach typu *n* przepływ ładunku elektrycznego w głównej mierze spowodowany jest ruchem elektronów, natomiast w półprzewodnikach typu *p* jest on wywołany ruchem dziur. Niniejsza zależność jest przyczyną stosowania półprzewodników typu *n* jako fotoanod, natomiast typu *p* jako fotokatod [63–66].

### 2.2.1.1. Otrzymywanie modyfikowanych fotokatalizatorów

Wprowadzanie modyfikacji do półprzewodnika ma na celu (i) poszerzenie spektrum absorbowanego promieniowania, (ii) podwyższenie efektywności fotokatalitycznej, poprzez pułapkowanie wygenerowanych ładunków  $e^-/h^+$ , co zapobiega ich rekombinacji lub (iii) zwiększenie stabilności w trakcie prowadzonego procesu PC/PEC. Ponadto otrzymywanie materiałów hybrydowych zwiększa liczbę możliwych, nowych kombinacji układów fotokatalitycznych.

Całkowita energia promieniowania słonecznego, jakie dociera do powierzchni Ziemi zawiera około 7% promieniowania z zakresu ultrafioletowego (UV), 47% promieniowania z zakresu widzialnego (Vis) oraz 46% z zakresu podczerwieni (IR). Wynika to z obecności warstwy ozonowej, która w znacznym stopniu ogranicza penetrację atmosfery przez promieniowanie UV [67]. W przypadku fotokatalizy istotna jest energia padających fotonów, która jest proporcjonalna do częstotliwości, a zatem odwrotnie proporcjonalna do długości fali promieniowania, wynika to z równania Plancka (1) i jego przekształcenia (2).

$$E = h \times \nu \quad (1)$$

gdzie: E – energia pojedynczego fotonu,  
h – stała Plancka ( $\approx 6,63 \times 10^{-34}$  [J×s]),  
 $\nu$  – częstotliwość promieniowania [Hz].

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (2)$$

gdzie: c – prędkość światła w próżni ( $\approx 3 \times 10^8$  [m×s<sup>-1</sup>]),  
 $\lambda$  – długość fali promieniowania [m].

W związku z tym, wspomniane półprzewodniki szerokopasmowe są w stanie zaabsorbować w idealnym przypadku do 7% (jedynie zakres UV) całkowitej energii słonecznej docierającej do naszego globu. Tak więc wprowadzenie drugiego półprzewodnika lub innego modyfikatora (szerszy opis w dalszej części rozdziału), może wpłynąć na poszerzenie spektrum absorbowanego promieniowania, co umożliwia

przewodzenie procesu w zakresie promieniowania widzialnego lub zwiększa jego wydajność.

Zgodnie z tym, o czym wspomniano w podrozdziale 2.1. rekombinacja wygenerowanych nośników ładunku (tj.  $e^-$  i  $h^+$ ) jest reakcją niepożądaną i konkurencyjną w prowadzonym procesie PC i PEC. Dlatego drugim celem syntezy kompozytów jest wprowadzanie do układu indywiduów, które mają na celu wychwytywanie elektronów, co zwiększa szansę na przeniesienie ich na rozkładany związek (np. fenol) czy reagent eliminowany (*ang. sacrificial reagent*).

Dane literaturowe dotyczące materiałów wieloskładnikowych, stosowanych w procesach PC i PEC, wskazują 4 główne kierunki otrzymywania materiałów hybrydowych o podwyższonej aktywności w stosunku do półprzewodników jednoskładnikowych:

(i) Otrzymywanie układów półprzewodnik – półprzewodnik

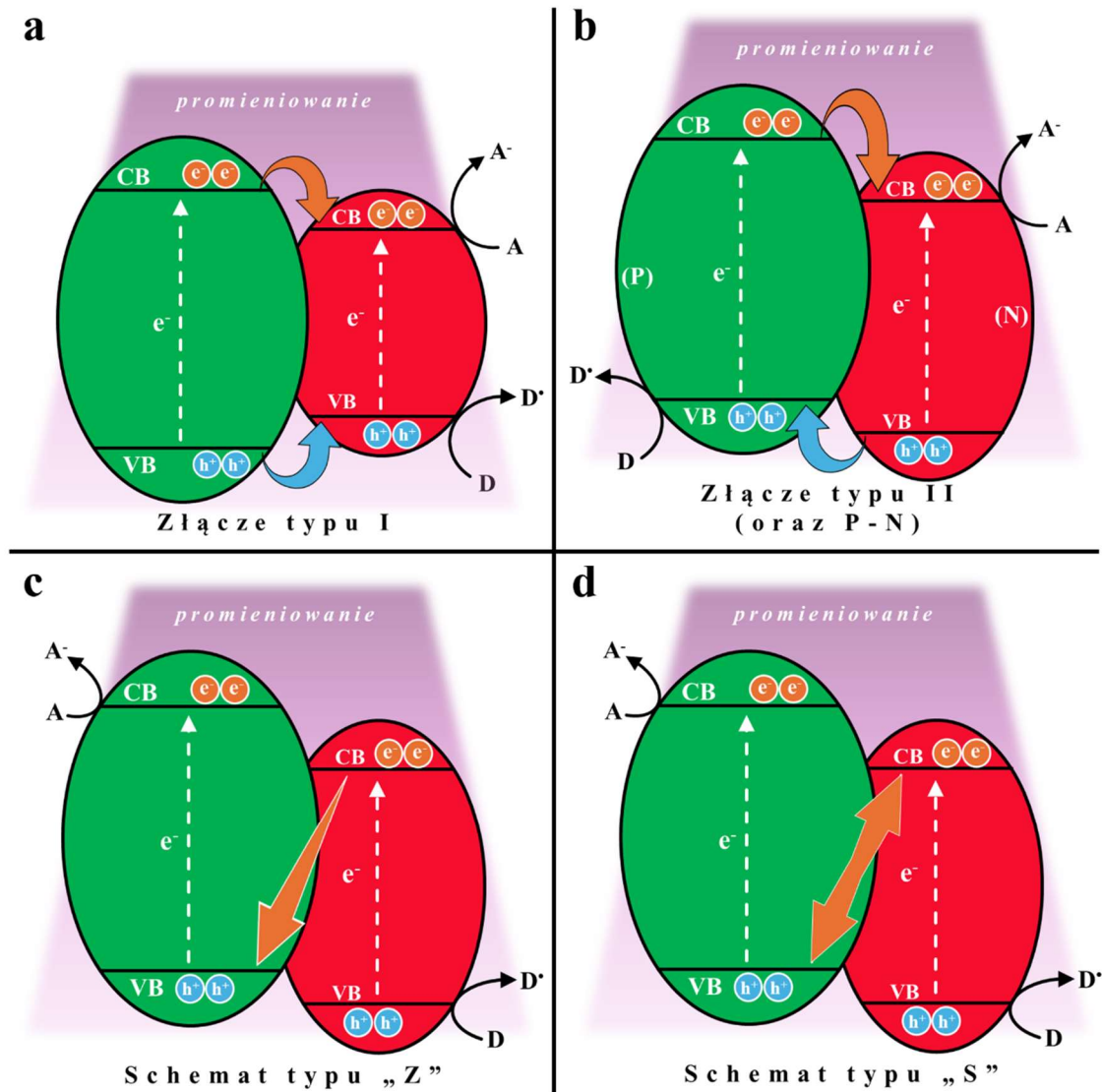
Niniejszy sposób, w zależności od położenia krawędzi pasm VB oraz CB, a także od szerokości przerwy energetycznej każdego z półprzewodników pozwala na transfer ładunków za pośrednictwem różnych dróg oraz z wytworzeniem różnych typów złączy. Przykładowe z nich zostały zaprezentowane na Rysunku 2 i obejmują [68,69]:

- a) Złącze typu I – występuje, gdy położenie CB i VB jednego z półprzewodników ulokowane jest w zakresie pasma wzbronionego drugiego. W tym przypadku generowane ładunki (zarówno  $e^-$  jak i  $h^+$ ) obydwu indywiduów akumulowane są w CB oraz VB tego o mniejszej szerokości pasma wzbronionego. Właśnie na powierzchni tego fotokatalizatora zachodzą reakcje redoks (Rysunek 2a) [70,71].
- b) Złącze typu II – pozwala na separację wygenerowanych ładunków pomiędzy dwoma półprzewodnikami. Występuje w przypadku, gdy położenie pasm przewodnictwa oraz walencyjnych obu półprzewodników „przeplatają się” wzajemnie (Rysunek 2b). Na jednym z indywiduów akumulowane są elektrony w CB, natomiast na drugim dziury w VB. Dodatkowym czynnikiem stymulującym separację  $e^-/h^+$ , może być połączenie półprzewodnika typu *p* oraz typu *n*. Powoduje to wytworzenie się wewnętrznego pola elektrycznego, które

stymuluje transfer dziur z fotokatalizatora typu  $p$  do fotokatalizatora typu  $n$ , natomiast elektronów z półprzewodnika typu  $n$  do typu  $p$  [72,73].

- c) Schemat typu „Z” – zachodzi, gdy wzbudzone elektrony jednego z półprzewodników rekombinują z dziurami drugiego z nich. W wyniku takiego mechanizmu ładunki dodatnie są efektywnie separowane na jednym półprzewodniku, a ujemne na drugim. Złącze „Z-schemat” w bardzo efektywny sposób podwyższa wydajność prowadzonego procesu fotokatalitycznego (Rysunek 2c) [74].
- d) Schemat typu „S” – zachodzi, gdy kompozyt zbudowany jest z półprzewodników, z których jeden wykazuje silne właściwości redukujące (PR) (efektywnie generujące elektrony podczas procesu fotokatalitycznego) natomiast drugi wykazujący właściwości utleniające (PU) (głównie dziury biorą udział w procesie fotokatalizy). Zestawienie wyżej wymienionych indywiduów powoduje powstanie wewnętrznego pola elektrycznego pomiędzy nimi, co powoduje, że część wygenerowanych ładunków ulega rekombinacji – elektrony PR z dziurami PU. Ponadto, fakt, że kontakt pomiędzy wspomnianymi półprzewodnikami powoduje zagięcie poziomu Fermiego PR w górę (ku ujemnym wartościom potencjału), natomiast PU w dół (ku dodatnim wartościom potencjału), powoduje, że wzbudzone elektrony w pasmie przewodnictwa PR oraz dziury w pasmie walencyjnym PU posiadają silniejsze właściwości redoks (Rysunek 2d) [75].

Dodatkową modyfikacją stosowaną w fotokatalizie jest łączenie półprzewodnika szeroko- z wąskopasmowym – taki rodzaj połączenia prowadzi w zależności od pozycji pasm półprzewodnika wąskopasmowego, do transferu (najczęściej  $e^-$ ) wygenerowanego ładunku, do pasma fotokatalizatora szerokopasmowego. Umożliwia to pośrednie wzbudzanie półprzewodnika szerokopasmowego, np. promieniowaniem widzialnym [76].



**Rysunek 2.** Schematy możliwych typów złącz powstających pomiędzy dwoma półprzewodnikami: a) złącze typu I, b) złącze typu II (lub zaznaczone w nawiasie typu P-N), c) schemat typu „Z”, d) schemat typu „S”. CB – pasmo przewodnictwa, VB – pasmo walencyjne,  $e^-$  - elektron,  $h^+$  - dziura, A – akceptor elektronu, D – donator elektronu [70-75]

(ii) Otrzymywanie układów półprzewodnik – metal szlachetny

Modyfikacja powierzchni półprzewodników za pomocą nanocząstek metali szlachetnych stanowi obszerny zbiór prac badawczych. Wszystko dzięki unikatowym właściwościom metali szlachetnych takich jak Au [77], Pt [78], Pd [79], Ru [80] czy Cu [81], które powodują podwyższenie absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego



oraz bliskiej podczerwieni (NIR). Powyższe zjawisko zostało nazwane powierzchniowym rezonansem plazmonowym (SPR). Ponadto niektóre z nich wykazują właściwości wychwytyjące wzbudzone elektrony, przez co obniżają one tendencję do rekombinacji wygenerowanego ładunku, oraz najczęściej są miejscem zajścia fotokatalitycznej redukcji (gdy półprzewodnik ulega wzbudzeniu) [82]. Warto również zaznaczyć, że osadzane nanocząstki metali mogą ulegać procesom utleniania lub innym przemianom z udziałem związków obecnych w środowisku reakcji, przekształcając się w np. tlenki, wodorotlenki lub siarczki.

*(iii)* Otrzymywanie układów półprzewodnik – metal/niemetal (domieszkowanie)

Niniejsza metoda polega na wprowadzeniu atomów lub jonów metali lub niemetalu (np. N, C, F, Ti) do struktury krystalicznej fotokatalizatora. Z perspektywy budowy pasmowej półprzewodnika, wprowadza to dodatkowy poziom energetyczny, wewnątrz pasma wzbronionego, który redukuje jego wartość. Dzięki temu fotokatalizator może zostać wzbudzony za pomocą promieniowania o niższej energii [83].

*(iv)* Otrzymywanie układów półprzewodnik – barwnik

Rolą barwnika w zaproponowanym układzie jest absorpcja kwantu promieniowania, dzięki czemu jego elektrony ulegają wzbudzeniu, a następnie przekazywane są do CB półprzewodnika, gdzie zachodzi dalszy proces fotokatalityczny. Zaletą tej metody jest szerokie spektrum wyboru barwników, które są zdolne nawet do absorbowania promieniowania z zakresu NIR. Przykładowymi barwnikami stosowanymi w tym celu są np. rodamina B, eozyna Y, erytrozyna czy fluoresceina [84].

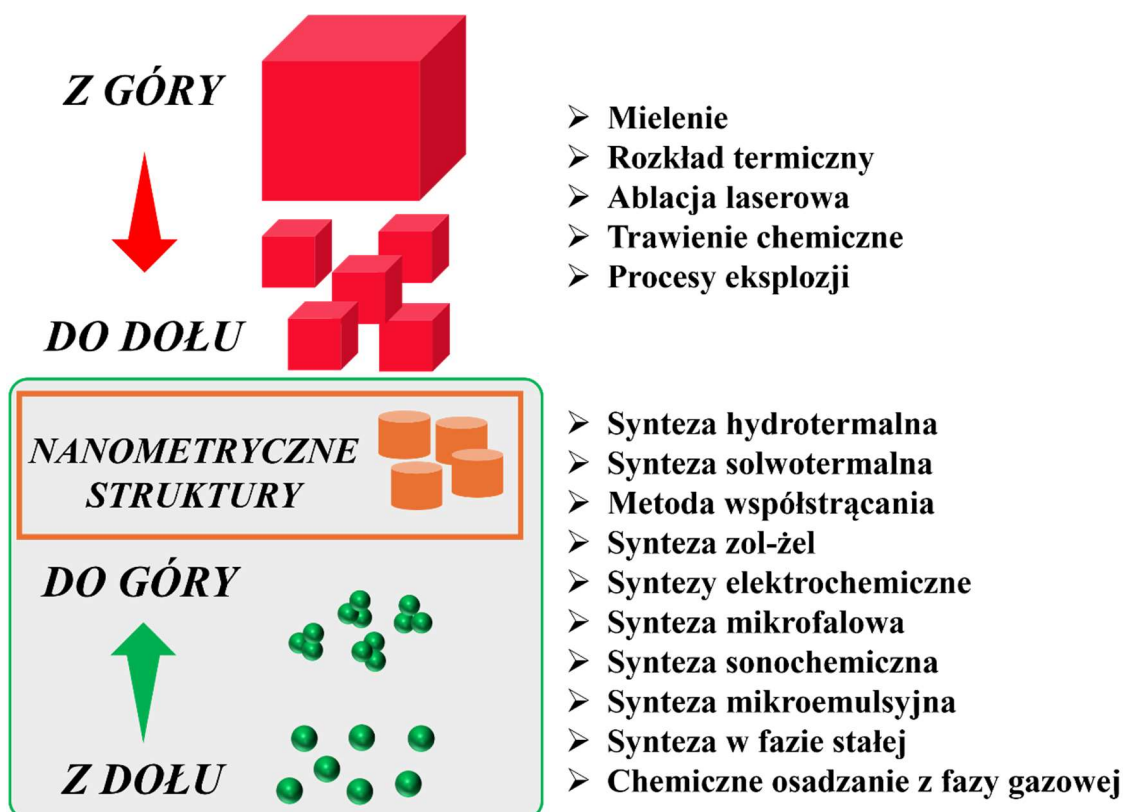
### 2.2.1.2. Metody syntezy nanomateriałów

W celu otrzymania wybranego półprzewodnika, możliwe jest stosowanie syntez w fazie ciekłej, stałej lub gazowej. W niniejszym podrozdziale zostaną opisane przykładowe z nich, które można spotkać w pracach naukowych o tematyce foto- oraz fotoelektrokatalizy.

Metody syntez nanomateriałów dzieli się na dwie kategorie – metody „z góry do dołu” (*ang. top-down*) oraz „z dołu do góry” (*ang. bottom-up*). Zgodnie z ich nazwami wskazują one na kierunek formowania struktur. Mianowicie pierwsza z nich, polega na rozdrabnianiu materiału litego do wielkości nanometrycznych, możemy do nich zaliczyć, np. mielenie, rozkład termiczny (parowanie termiczne) czy procesy eksplozji. Mimo, że stosowanie metod „z góry do dołu” pozwala na wyeliminowanie rozpuszczalników (wyjątek stanowi metoda ablacji laserowej), nie pozwalają one na kontrolowanie morfologii oraz osiągnięcie tak małych rozmiarów cząstek jak w przypadku drugiej grupy metod syntezy (Rysunek 3) [85]. Natomiast w metodach „z dołu do góry” wyjściowymi indywiduami są jony (wprowadzane w postaci soli) lub metaliczne matryce, które w trakcie prowadzenia syntezy ulegają reakcjom chemicznym prowadzącym do uzyskania docelowego produktu. Przykładowymi metodami „z dołu do góry” syntez nanomateriałów są:

(i) Metoda hydrotermalna oraz solwotermalna

Niniejsza metoda polega na przygotowaniu roztworu zawierającego prekursorzy danego fotokatalizatora (jeżeli rozpuszczalnikiem jest woda, będzie to reakcja hydrotermalna, jeżeli rozpuszczalnik organiczny – solwotermalna). Następnie mieszanina jest przenoszona do wkładu teflonowego, który jest umieszczany w stalowym autoklawie. Układ jest ogrzewany do temperatury wyższej niż temperatura wrzenia rozpuszczalnika, co powoduje wzrost ciśnienia w szczelnie zamkniętym reaktorze. Materiały uzyskane tą metodą, po zakończonym procesie są filtrowane, przemywane i suszone. Ich struktura krystaliczna jest dobrze ukształtowana, przez co możliwe jest wyeliminowanie poreakcyjnej kalcynacji próbki. Kolejną zaletą jest możliwość kontroli wielkości i jednolitość uzyskanych cząstek, ponadto metoda charakteryzuje się wysoką powtarzalnością otrzymywanych struktur. Przebieg procesu kontroluje się poprzez zmianę czasu, temperatury, ciśnienia lub ośrodka reakcji [85–88].



**Rysunek 3.** Idea syntez typu „z góry do dołu” oraz „z dołu do góry”, wraz z przykładowymi metodami syntez [85]

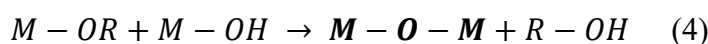
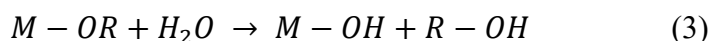
(ii) Metoda współstrącania

Mechanizm niniejszego procesu opiera się na reakcjach chemicznego strącania kationów (będących prekursorami docelowego półprzewodnika), związanych w nierozpuszczalne w stosowanym rozpuszczalniku związki chemiczne. Proces prowadzi do wytworzenia jednorodnych nanomateriałów o wąskim rozkładzie wielkości cząstek. Metoda nie wymaga ogrzewania lub stosowane temperatury nie są tak wysokie jak w poprzednim przypadku oraz możliwe jest wpływanie na morfologię otrzymywanych materiałów. Mianowicie, najważniejszym etapem w mechanizmie powstawania osadu jest proces nukleacji. Jeżeli ta zachodzi powoli, prowadzi do powstania mniejszej ilości miejsc nukleacji, czego następstwem jest powstanie mniejszej ilości nanocząstek o większych rozmiarach, natomiast gdy nukleacja zachodzi szybko powstaje więcej miejsc nukleacji, przez co powstaje duża ilość mniejszych nanocząstek. Wpływ na szybkość wspomnianego procesu ma, np. tempo dodawania czynnika strącającego, intensywność mieszania oraz ogrzewania/chłodzenia, stężenie jonów oraz pH roztworu

reakcyjnego. Osad otrzymany opisywaną metodą wymaga zastosowania kalcynacji w celu uzyskania dobrze wykryształizowanego proszku [85,89–91].

(iii) Metoda typu zol-żel

Pierwszym etapem syntezy typu zol-żel jest hydroliza prekursora metalu (zazwyczaj alkoholany, rzadziej sole kwasów organicznych lub nieorganicznych), w wyniku czego powstaje wodorotlenek (3), który ulega polikondensacji, tworząc wiązanie M – O – M (gdzie M – metal, O – atom tlenu) (4) (opisane równaniami (3) oraz (4)).



gdzie: M – atom metalu R – grupa alkilowa

Kolejnym krokiem jest suszenie powstałego żelu, który w zależności od zastosowanego sposobu suszenia może uformować kserożel (suszenie termiczne), aerożel (suszenie w nadkrytycznym CO<sub>2</sub>) lub kriożel (liofilizacja). W przypadku tej syntezy, obróbka wysokotemperaturowa również jest niezbędna, w celu usunięcia wody i pozostałości organicznych z próbki, a także w celu wytworzenia odpowiedniej fazy krystalicznej. Synteza metodą zol-żel prowadzi do otrzymywania jednorodnego i czystego nanomateriału oraz jest stosowana również w syntezie złożonych układów [85,89,90,92].

(iv) Synteza mikrofalowa

Wykorzystywanie mikrofal w celu ogrzewania roztworu reakcyjnego pozwala na skrócenie czasu prowadzenia procesu (w porównaniu do metod tradycyjnego ogrzewania). Ponadto mieszanina ogrzewana jest w sposób jednolity w całej swojej objętości – nie ma ryzyka przegrzania w miejscu bliższym źródle ciepła. Wynika to z natury promieniowania mikrofalowego, które oddziałując z cząsteczkami dipolowymi, wymusza ich orientację zgodną ze zmiennym polem elektromagnetycznym, powoduje to tarcie molekularne oraz generowanie ciepła. Natomiast drugim mechanizmem jest przemieszczanie się jonów zgodnie z kierunkiem pola elektromagnetycznego, co powoduje rozpraszanie energii w ośrodku. Te dwa, równoległe zachodzące zjawiska,

powodują szybki i jednolity wzrost temperatury w całej objętości roztworu, co przekłada się na skrócenie czasu prowadzonej syntezy oraz zmniejszenie nakładów energii w porównaniu do konwencjonalnego ogrzewania ośrodka reakcyjnego. Ponadto równomierne ogrzewanie ośrodka reakcyjnego powoduje zwiększenie wydajności prowadzonych syntez [86,89,93,94].

(v) Synteza sonochemiczna

Metoda polega na umieszczeniu mieszaniny reakcyjnej, którą stanowi roztwór zawierający prekursory danego produktu, w łaźni ultradźwiękowej lub zastosowaniu tytanowej sondy. W wyniku działania ultradźwięków w roztworze zachodzi zjawisko kawitacji, w trakcie którego powstają tzw. pęcherzyki kawitacyjne, wewnątrz których panuje próżnia. Wspomniane pęcherzyki rosną do momentu, w którym nie są w stanie przyjąć więcej energii, a następnie gwałtownie zapadają się (implodują). W wyniku opisywanego procesu uwalniana jest energia, która powoduje lokalnie ogrzanie ośrodka do nawet ok. 5000 K, podwyższenie ciśnienia do ok. 20 MPa oraz powstanie strumieni cieczy o prędkości do ok. 280 ms<sup>-1</sup>. Strukturę otrzymywanych materiałów kontroluje się poprzez dobór odpowiedniej częstotliwości oraz amplitudy drgań, a także czasu prowadzonego procesu [86,89].

(vi) Anodowe utlenianie, elektrochemiczne osadzanie (opisane w podrozdziale 2.2.2.1.)

### 2.2.1.3. Tlenki metali w fotoelektrokatalizie

Procesy foto- i fotoelektrokatalityczne czas swojego pierwszego rozkwitu przechodziły w drugiej połowie ubiegłego wieku. Za najbardziej znaczący eksperyment uważa się badania Fujishimy i Hondy (1972 r.), w ramach których otrzymano  $H_2$  oraz  $O_2$  w procesie fotoelektrokatalitycznym, wykorzystując  $TiO_2$  [95]. To właśnie tę pracę uznaje się za przełomowy moment w rozwoju tej dziedziny chemii. Początkowo procesy PC oraz PEC prowadzono wykorzystując tlenków metali (np.  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SrTiO_3$ ) [96], co wskazuje, że właściwości fotokatalityczne tej grupy związków chemicznych są doceniane od początku rozwoju tej dziedziny nauki. Do dziś wiedza odnośnie na temat tlenków metali jest stale pogłębiania. Prowadzone są badania na temat ich właściwości fizykochemicznych oraz wprowadzanych modyfikacji, dzięki czemu wiele tlenków metali jest wykorzystywanych w solarnych, wielkoskalowych instalacjach [97].

Właściwości tlenków metali są ściśle powiązane z ich morfologią (rozmiarem, kształtem oraz porowatością), odmianą polimorficzną oraz składem powierzchniowym. Materiały o rozmiarach nanometrycznych i/lub rozbudowanej powierzchni cząstek, posiadają wyższy stosunek powierzchni właściwej do objętości, co może przekładać się na wyższe właściwości absorpcyjne, wydajniejszą dyfuzję i aktywność w prowadzonych procesach fotokatalitycznych. Odmiana polimorficzna danego tlenku metalu ma wpływ na strukturę pasmową oraz dynamikę nośników ładunku. Wynika to między innymi z różnych odległości pomiędzy atomami metalu (M–M) oraz metal-tlen (M–O) dla tego samego związku chemicznego (pod względem składu pierwiastkowego) różniące się strukturą krystaliczną. Ponadto w zależności od formy krystalicznej formowane są płaszczyzny – wysokoenergetyczne (mniej stabilne) oraz niskoenergetyczne (bardziej stabilne), gdzie w procesach PC/PEC pożądane pierwsze z wymienionych [98,99].

Wprowadzenie do układu kolejnego fotokatalizatora (stworzenie kompozytu) pozwala na podwyższenie aktywności fotokatalitycznej lub poprawienie stabilności fotokatalizatora (zagadnienie zostało dokładniej opisane w podrozdziale 2.2.1.1.). Ponadto istnieje możliwość zaprojektowania docelowego składu mieszaniny w oparciu o wiedzę literaturową, tak, aby był on potencjalnie dopasowany do prowadzonego procesu fotokatalitycznego. Poniżej zostaną zwięźle opisane przykładowe półprzewodniki (tlenki metali oraz półprzewodniki typu perowskitu i delafosytu), które

wykazują obiecujące właściwości fotokatalityczne w aspekcie zastosowań środowiskowych [100,101].

(i) Tlenek tytanu(IV)

TiO<sub>2</sub> jest szeroko wykorzystywanym materiałem w PC oraz PEC, który, jak wspomniano wcześniej, był jednym z pierwszych półprzewodników badanych pod kątem fotokatalizy. Głównymi, naturalnymi formami krystalicznymi ditlenku tytanu wykorzystywanymi w procesach PC/PEC są brukit, anataz oraz rutyl. TiO<sub>2</sub> należy do grupy szerokopasmowych półprzewodników typu *n*, którego szerokość przerwy wzbronionej wynosi ok. 3,2 eV (dokładna wartość zależy od formy krystalicznej). Położenia krawędzi pasma walencyjnego i przewodnictwa wskazują na teoretyczną możliwość stosowania TiO<sub>2</sub> w procesach m.in. degradacji zanieczyszczeń, generowania wodoru czy redukcji CO<sub>2</sub> (Rysunek 4). TiO<sub>2</sub> jest związkiem chemicznym, który często jest poddawany modyfikacjom lub stanowi część kompozytu, dzieje się tak, ponieważ tlenek tytanu(IV) w czystej postaci wykazuje wysoką aktywność oraz stabilność w prowadzonych procesach PC oraz PEC. Jednakże TiO<sub>2</sub> jest półprzewodnikiem szerokopasmowym, a zatem ulega wzbudzeniu pod wpływem promieniowania z zakresu UV, natomiast promieniowanie widzialne nie posiada wystarczającej energii do zainicjowania procesu PC/PEC. Celem wprowadzanych modyfikacji jest obniżenie kosztów procesu, poprzez możliwość wzbudzenia TiO<sub>2</sub> przy udziale promieniowania z zakresu Vis [102–106]. Przykłady zastosowań tlenku tytanu(IV) w procesach PEC, zostały zaprezentowane w Tabeli 1.

(ii) Tlenki miedzi (Cu<sub>2</sub>O i CuO)

Tlenek miedzi(I) oraz tlenek miedzi(II) są przedstawicielami półprzewodników typu *p*. Wartość przerwy energetycznej dla jednoskośnego CuO wynosi ok. 1,9–2,1 eV, natomiast dla sześciennego Cu<sub>2</sub>O jest to ok. 2,1–2,6 eV, a co za tym idzie, oba mogą być wzbudzone promieniowaniem z zakresu widzialnego [52]. Ponadto usytuowanie położenia krawędzi pasm przewodnictwa tlenków miedzi, jest kompatybilne z reakcjami redukcji CO<sub>2</sub> do większości produktów jednowęglowych (Rysunek 4), co stanowi dużą zaletę Cu<sub>x</sub>O. Warto również mieć świadomość ograniczeń w stosowaniu tlenków miedzi, mianowicie problemem może być duży stopień rekombinacji wygenerowanych

ładunków elektron-dziura, położenie krawędzi pasma walencyjnego często nie jest odpowiednie do zajścia reakcji generowania  $H^+$  z  $H_2O$ , ponadto tlenki miedzi ulegają reakcjom utleniania/redukcji w czasie prowadzenia procesu. Ostatni z wymienionych problemów stanowi najpoważniejszy problem stosowania  $Cu_xO$ , wynika to z faktu, iż potencjał redoks  $Cu^+$  oraz  $Cu^{2+}$  mieści się w położeniu przerwy energetycznej, a zatem jony  $Cu^{2+}$  oraz  $Cu^+$  mogą być redukowane za pomocą wzbudzonych elektronów oraz  $Cu^+$  utleniane za pomocą wygenerowanych dziur. Pomimo wad, układy zawierające  $Cu_xO$  są z powodzeniem wykorzystywane w procesach PEC  $CO_2RR$  (Tabela 1), ponieważ poprzez zastosowany potencjał, rodzaj stosowanego elektrolitu, czy modyfikacje możliwe jest wytlumianie niekorzystnych procesów zachodzących na elektrodzie [65,107–113].

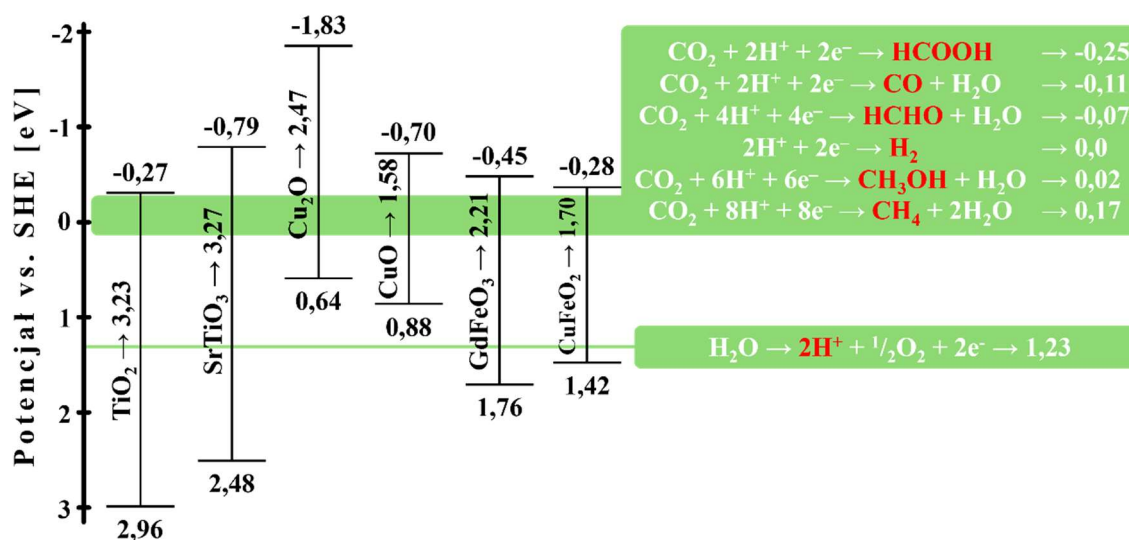
(iii) Tlenki typu perowskitu i delafosytu

Tlenki hybrydowe zbudowane są z atomów min. dwóch różnych metali oraz tlenu, przykładami takich struktur mogą być związki typu perowskitu o ogólnym wzorze  $ABO_3$  lub tlenki typu delafosytu  $ABO_2$ . Pierwsze z nich biorą swoją nazwę od  $CaTiO_3$ , który został odkryty i opisany jako pierwszy związek chemiczny tego typu. Swoją nazwę zawdzięcza rosyjskiemu mineralogowi L. Pierowskiemu. Pierwotnie jego budowę określano jako  $ABO_3$ , gdzie A stanowił atom metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych, natomiast B – pierwiastek z bloku *d* [114,115]. Jednakże z upływem czasu zaczęto otrzymywać materiały odbiegające od tych reguł, mianowicie zastępowano kation A innymi niż wspomniane pierwiastki (np. metalami ziem rzadkich – Gd-, Eu-,  $SmFeO_3$  [116–118]), natomiast atomy tlenu, halogenkami (np.  $CsPbBr_3$  [119]). Tlenki typu perowskitu ze względu na wspomnianą dużą wymiennność pierwiastków są szeroką grupą zrzeszającą dużo materiałów o często odmiennych właściwościach, co czyni je obiektem badań wielu grup badawczych. Zastosowanie struktur typu perowskitu w procesach z udziałem fotokatalizy i nie tylko jest bardzo obszerne, ponieważ można je spotkać w ogniwach słonecznych [120], diodach LED [121], fotodetektorach [122], laserach [123], jak i PEC  $CO_2RR$  [124], generowaniu wodoru [125] czy degradacji barwników/zanieczyszczeń [126].

Tlenki typu delafosytu, posiadają budowę zbliżoną do związków chemicznych typu perowskitu, lecz zawierają o jeden atom tlenu mniej w swojej strukturze –  $ABO_2$



(której pierwowzorem był  $\text{CuFeO}_2$ ). Mineral ten został nazwany delafosytem na cześć francuskiego mineraloga i krystalografa Gabriela Delafossa. Wspomniana grupa materiałów odznacza się wysoką stabilnością termiczną, przez co często są otrzymywane na drodze wysokotemperaturowych przemian, w których jako prekursorzy używa się tlenki metali. W pozycji A najczęściej występują kationy jednododatnie, tj.  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^+$ ,  $\text{Pt}^+$ , natomiast w pozycji B trójdotatnie, np.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$  [127]. Materiały typu  $\text{ABO}_2$  znajdują zastosowanie jako półprzewodniki w fotoelektrochemicznych procesach, takich jak generowanie wodoru [128] czy redukcja  $\text{CO}_2$  [129]. W poniższej Tabeli 1 zamieszczono przykładowe układy PC/PEC, w których zastosowane zostały tlenki hybrydowe. Ponadto na Rysunku 4 zaprezentowano budowę pasmową  $\text{TiO}_2$  [130],  $\text{CuO}$  oraz  $\text{Cu}_2\text{O}$  [131],  $\text{GdFeO}_3$  [132],  $\text{SrTiO}_3$  [133] oraz  $\text{CuFeO}_2$  [134] wraz z zaznaczonymi potencjałami produkcji jednowęglowych paliw z  $\text{CO}_2$  oraz generowania  $\text{H}_2$  [135].



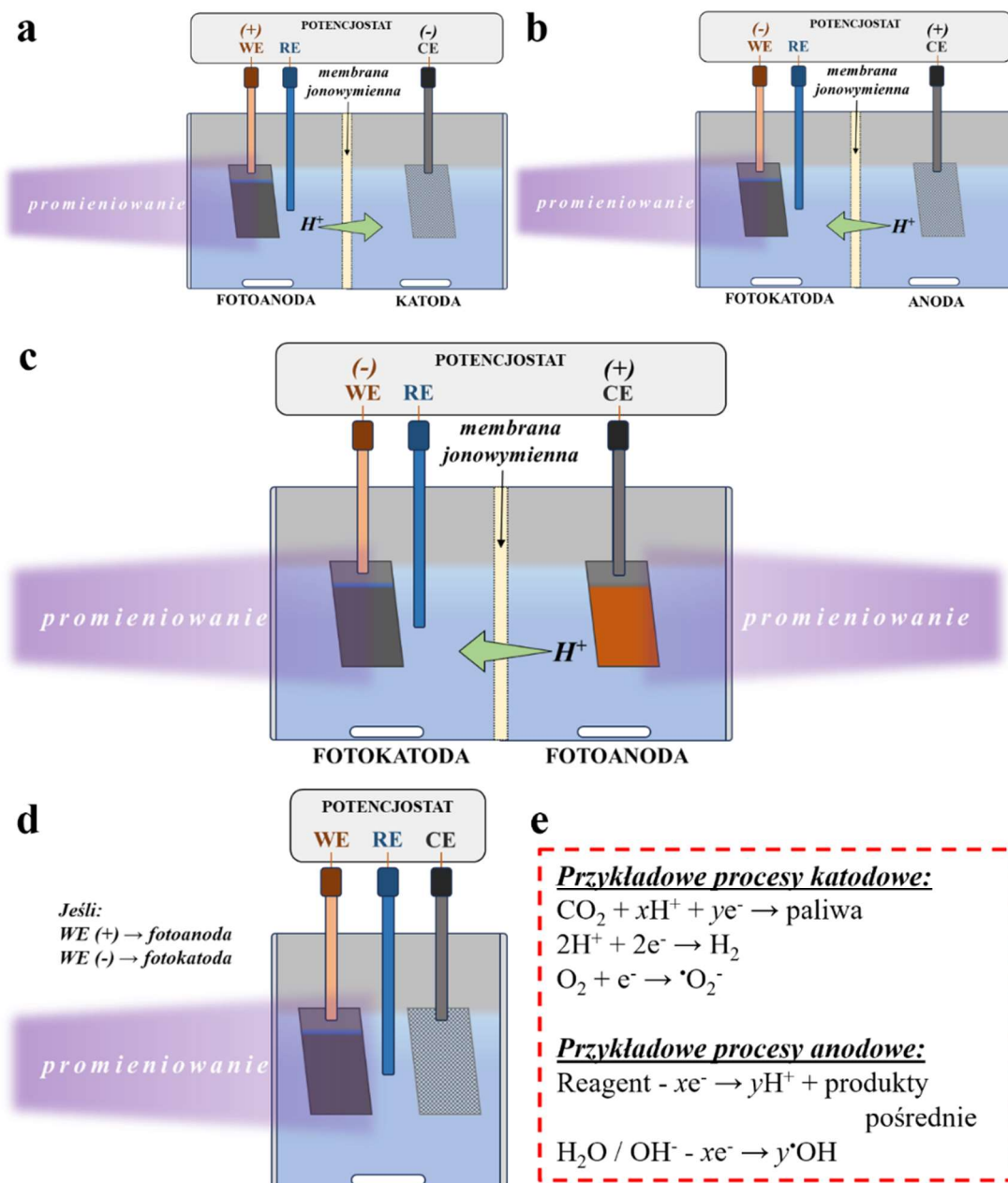
**Rysunek 4.** Budowa pasmowa  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{CuFeO}_2$  oraz potencjały redukcji  $\text{CO}_2$  do paliw jednowęglowych oraz potencjał generowania  $\text{H}_2$  [130-135]

**Tabela 1.** Przykładowe układy PC/PEC stosowane w procesach CO<sub>2</sub>RR, produkcji H<sub>2</sub> oraz degradacji zanieczyszczeń

Układ PC/PEC	Typ fotoreaktora	Zastosowanie	Warunki prowadzenia procesu	Wydajność	Lit.
Fotokatoda – Cu/CuO/Cu <sub>2</sub> O/Cu folia Anoda – węglowy pręt	Jednokomorowy	CO <sub>2</sub> RR	0,1 M KHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) -0,4 V vs. SCE; 1 h 450 W lampa Xe z filtrem (>400 nm)	HCOOH – 0,602 μmol h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> CH <sub>3</sub> OH – 0,110 μmol h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> CO – 0,244 μmol h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	[136]
Fotoanoda - Cu <sub>2</sub> O/Cu folia Katoda - siatka Pt	Jednokomorowy	CO <sub>2</sub> RR	0,1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) +0,2 V vs. Ag/AgCl; 2 h 125 W wysokociśnieniowa lampa Pb UV-Vis	CH <sub>3</sub> OH ~ 175 ppm HCHO – 10 ppm	[137]
Fotokatoda – CuFeO <sub>2</sub> /CuO/FTO Anoda – siatka Pt	Jednokomorowy	CO <sub>2</sub> RR	0,1 M KHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) Brak zewnętrznego potencjału; 24 h 150 W lampa Xe z filtrem AM 1.5G Symulacja światła słonecznego (100 mW cm <sup>-2</sup> )	HCOOH – 5 μmol h <sup>-1</sup>	[134]
Fotoanoda – Pt/TiO <sub>2</sub> /Ti folia Katoda – Pt/rGO/Ni gąbka	Dwukomorowy	CO <sub>2</sub> RR	1 M NaCl + 1 M KHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) +2,0 V – brak elektrody odniesienia; 8 h; 300 W lampa Xe, UV-Vis	HCOOH + CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> COOH + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH – 1485 nmol h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	[138]
Fotokatoda – CuO/Cu <sub>2</sub> O/Cu folia Katoda – folia Pt	Dwukomorowy, przepływowy	CO <sub>2</sub> RR	0,1 M NaHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) -0,3 V vs. Ag/AgCl; 5 h AM 1.5, symulator światła słonecznego	CH <sub>3</sub> OH + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH – 0,22 mL m <sup>-2</sup>	[139]
Fotoanoda – TiO <sub>2</sub> /Cu <sub>2</sub> O/FTO Katoda – folia Pt	Brak informacji	CO <sub>2</sub> RR	0,5 M KHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) +0,4 V vs. RHE 300 W lampa Xe z filtrem AM 1.5 Symulacja światła słonecznego (100 mW cm <sup>-2</sup> )	CH <sub>3</sub> OH – >90% FE	[140]
Fotoanoda – Pt/TiO <sub>2</sub> /FTO Katoda – folia Pt	Jednokomorowy	Produkcja H <sub>2</sub> oraz degradacja oranżu metylowego (MO)	0,1 mM (MO) + 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 M metanol +0,5 V vs. Ag/AgCl; 4 h 400 W lampa Xe UV (330 nm < λ < 388 nm)	H <sub>2</sub> – 11,40 mmol h <sup>-1</sup> MO – 99,6% degradacji po 28 min	[141]
LaFeO <sub>3</sub>	Jednokomorowy	Degradacja zanieczyszczeń	0,01 mM RhB lub 0,01 mM 4-CP 1 gL <sup>-1</sup> fotokatalizatora 150 W lampa Xe z filtrem (>420 nm)	RhB – >95% degradacji po 6 h 4-CP – 55% degradacji po 5 h	[142]

## 2.2.2. Układy fotoelektrokatalityczne

Do prowadzenia procesów PEC w warunkach laboratoryjnych używa się jednego z 4 typów fotoreaktorów. Na Rysunku 5 przedstawiono ich konstrukcję wraz z zachodzącymi, przykładowymi reakcjami elektrodowymi.



**Rysunek 5.** Fotoreaktory trójelektrodowe wykorzystywane w procesach PEC: a) dwukomorowy z fotoanodą, b) dwukomorowy z fotokatodą, c) dwukomorowy z fotoanodą oraz fotokatodą, d) jednokomorowy z fotokatodą lub fotoanodą, e) przykładowe procesy zachodzące na elektrodach. WE – elektroda pracująca, RE – elektroda odniesienia, CE – przeciwelektroda [143,144]

W układach PEC elektroda, która zawiera w swoim składzie fotokatalizator oraz jest poddawana naświetlaniu nazywana jest fotoelektrodą. Natomiast w zależności od przyłożonego potencjału dzielimy je na fotokatodę (ujemny potencjał) oraz fotoanodę (dodatni potencjał). Prowadzenie procesu PEC, dzięki zastosowaniu elektrod umieszczonych w osobnych przestrzeniach reakcyjnych, daje możliwość rozdzielenia procesów utleniania od redukcji. Wspomniana konstrukcja fotoreaktora spotykana jest np. w procesach generowania wodoru czy CO<sub>2</sub>RR, gdzie komory reakcyjne odseparowane od siebie membraną protonowymienną (Rysunek 5a-c). Takie rozwiązanie pozwala na ograniczenie zachodzenia reakcji wtórnych, natomiast dzięki membranie, jony H<sup>+</sup> wytworzone na anodzie (niezbędne do generowania wodoru, czy redukcji CO<sub>2</sub>), mogą być przenoszone pod wpływem pola elektrycznego do strefy katodowej, gdzie ulegają kolejnym przemianom [143]. Szczególnym układem PEC jest fotoreaktor z dwoma fotoelektrodami (Rysunek 5c), który przy zastosowaniu odpowiedniej konstrukcji fotoreaktora, może tworzyć układ, do którego nie jest konieczne przykładanie napięcia elektrycznego. Rozwiązaniem stosowanym, zazwyczaj w procesie rozkładu zanieczyszczeń, jest umieszczenie wszystkich elektrod w jednej przestrzeni reakcyjnej (Rysunek 5d). Wynika to z tego, że stężenie zanieczyszczeń zazwyczaj jest względnie wysokie i przeniesienie ROS wygenerowanych na katodzie jak i anodzie łatwo jest przenoszone na eliminowane indywidua [144]. Przykładowe reakcje zachodzące na elektrodach zostały zamieszczone na Rysunku 5e oraz Rysunku 1. Warto również wspomnieć, że na (foto)katodzie zachodzą reakcje redukcji, natomiast na (foto)anodzie procesy utleniania reagentów obecnych w środowisku.

Uniwersalnymi elektrodami odniesienia, szeroko stosowanymi w PEC są e. chlorosrebrowa (Ag/AgCl) lub e. kalomelowa (SCE) [145]. Natomiast materiał użyty jako przeciw elektroda (nie zawierający fotokatalizatora) powinien być obojętny oraz nie ulegać przemianom redoks w trakcie prowadzenia procesu (np. platyna) [146].

### 2.2.2.1. Rodzaje fotoelektrod i ich otrzymywanie

Jednym z wymogów prowadzenia procesów fotoelektrokatalitycznych jest osadzenie lub wytworzenie fotokatalizatora na nośniku stałym, co stanowi zarówno zaletę jak i wadę. Jest to koniecznym warunkiem do przepływu prądu przez konstruowany układ. Głównym pozytywnym skutkiem w porównaniu do procesów fotokatalitycznych wykorzystujących zawieszinę fotokatalizatora (pod kątem aplikacyjnym) jest pominięcie etapu separacji fotokatalizatora [147]. Natomiast kluczowym etapem jest wytworzenie na danej matrycy równomiernego, cienkiego filmu, o wysokiej adhezji do powierzchni oraz zachowującego swoją pierwotną aktywność fotokatalityczną.

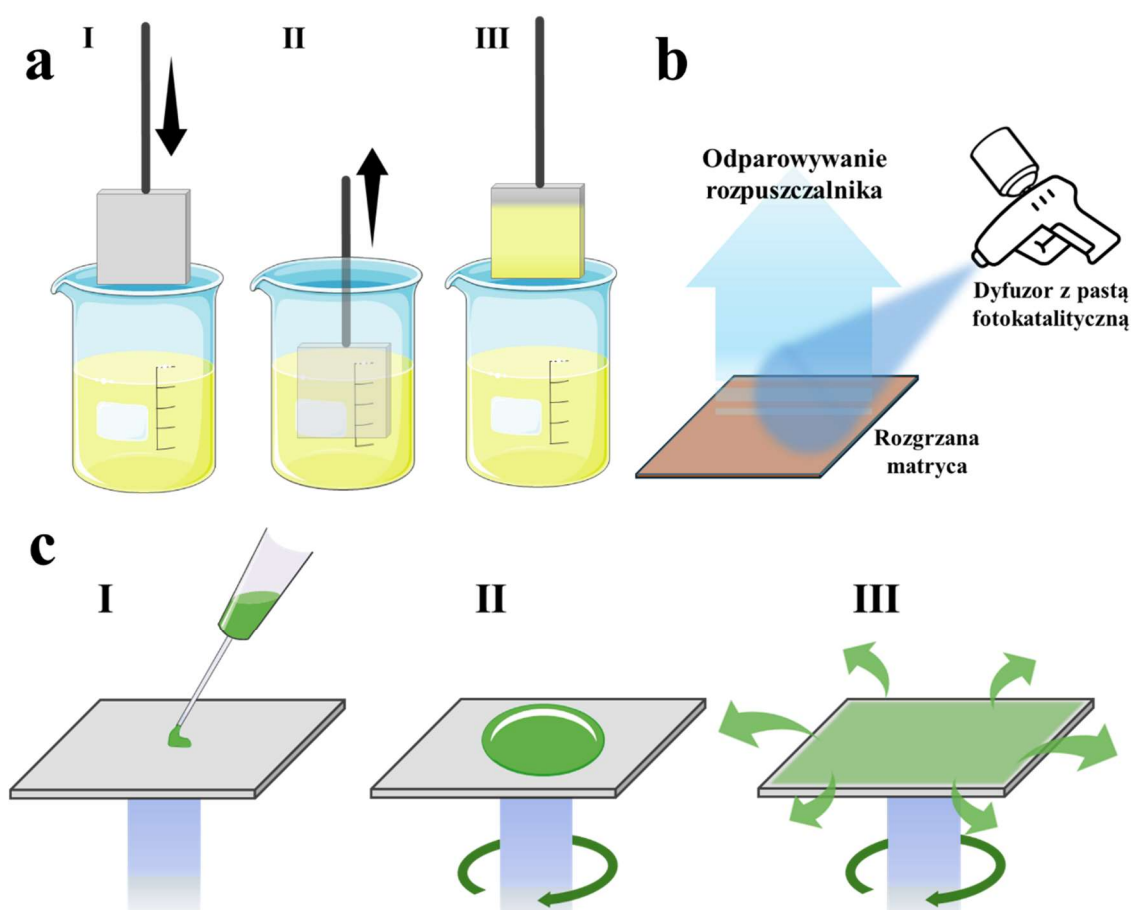
Ważnym aspektem doboru sposobu otrzymania fotoelektrody jest materiał, z jakiego jest ona wykonana. Do celów elektrochemicznych stosuje się tzw. szkła przewodzące, metalowe matryce oraz membrany. Pierwsze ze wspomnianych elektrod wytwarza się przez pokrycie szkła warstwą przezroczystego filmu przewodzącego. Zazwyczaj wykorzystuje się  $\text{In}:\text{SnO}_2$  (ITO) lub  $\text{F}:\text{SnO}_2$  (FTO). Mimo, że ITO posiada nieco wyższą przepuszczalność promieniowania niż FTO, nie jest ono odporne na działanie wysokiej temperatury, która jest często konieczna przy dalszym osadzaniu fotokatalizatorów. Z tego powodu FTO jest częściej stosowaną matrycą w procesach PC/PEC [148]. Drugim typem materiału elektrodowego jest stosowanie metali, których tlenki wykazują wysoką aktywność fotokatalityczną. Powyższe stwierdzenie bierze się z tego, że wybierając taką matrycę, możliwe jest w prosty sposób wytworzenie tlenku tego metalu metodą anodowego utleniania (więcej informacji o procesie anodowego utleniania w dalszej części niniejszego rozdziału). W tym przypadku wytwarzanymi układami są, np.  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  [149],  $\text{WO}_3/\text{W}$  [150],  $\text{ZnO}/\text{Zn}$  [151],  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  [152], które mogą stanowić bazę do wprowadzania dalszych modyfikacji. Ostatnim z wymienionych typów są przewodzące prąd elektryczny membrany, które w ostatnich latach zyskały na popularności, ponieważ łączą one w sobie właściwości mikrofiltracyjne oraz elektrochemiczne. Szeroko wykorzystywana jest membrana wykonana polifluorku winylidenu (PVDF) modyfikowana polianiliną (PANI) lub węglem-sadzą (CB), na której osadza się fotokatalizator, np.  $\text{TiO}_2/\text{PANI}/\text{PVDF}$  [153] lub  $\text{TiO}_2/\text{CB}/\text{PVDF}$  [154].

Osadzanie wybranego fotokatalizatora na stałej matrycy zazwyczaj odbywa się poprzez wykorzystanie wcześniej otrzymanego proszku fotokatalizatora lub poprzez wytworzenie fotokatalizatora bezpośrednio na matrycy (z prekursorów). Pośród wspomnianych metod laboratoryjnego otrzymywania fotoelektrod można wyróżnić, np.:

- osadzanie zanurzeniowe (*ang. dip coating*) (Rysunek 6a) – jest to jedna z mniej skomplikowanych metod, polegająca na zanurzeniu matrycy w roztworze zawierającym prekursory fotokatalizatora, a następnie wygrzaniu matrycy w celu wytworzenia struktury krystalicznej finalnego produktu oraz usunięcia zanieczyszczeń z syntezy. W celu uzyskania powtarzalnej metodyki otrzymywania cienkich, równomiernych filmów, warunki prowadzenia procesu powinny być ściśle kontrolowane – prędkość oraz kąt zanurzania oraz wynurzania, lepkość, temperatura oraz skład roztworu. Proces można przeprowadzać wielokrotnie w celu kontrolowania grubości osadzonej warstwy fotokatalitycznej [155–157].
- powlekanie natryskowe (*ang. spray coating*) (Rysunek 6b) – niniejsza metoda wymaga zastosowania dyszy podłączonej do źródła ciśnienia (sprężarka, butla lub przyłącze do gazu). Polega ona na doborze składu pasty – nie może być zbyt lepka (uniknięcie zalepiania dyszy), zastosowany rozpuszczalnik powinien być lotny (np. alkohole), a fotokatalizator powinien być dobrze zdyspergowany. Niniejsza metoda pozwala na szybkie uzyskanie jednolitych, cienkich filmów, relatywnie niskim kosztem. Często matrycę przed nanoszeniem próbki ogrzewa się, aby w momencie kontaktu pasty z nośnikiem, rozpuszczalnik uległ szybkiemu odparowaniu, co zwiększa jednolitość osadzanego filmu [158,159].
- powlekanie obrotowe (*ang. spin coating*) (Rysunek 6c) – polega na nanoszeniu roztworu zawierającego prekursory lub gotowy fotokatalizator na powierzchnię poziomo ułożonej matrycy, a następnie zastosowaniu ruchu obrotowego. Siła odśrodkowa powoduje równomierne rozprowadzenie pasty po powierzchni nośnika. Tak pokrytą matrycę poddaje się działaniu temperatury, w celu odparowania rozpuszczalnika, w którym zdyspergowany był gotowy proszek. Natomiast, jeśli stosowano roztwór zawierający prekursory fotokatalizatora, podwyższenie temperatury inicjuje również syntezę docelowego produktu. Kluczowymi czynnikami podczas stosowania tej metody są: (i) prędkość

obrotowa, (ii) lepkość roztworu oraz (iii) temperatura podłoża. Wadą powlekania obrotowego jest konieczność zbierania usuniętej zawiesiny oraz ponowne jej wykorzystywanie, ponieważ tylko 2-5% roztworu/zawiesiny pozostaje na matrycy, a 95-98% jest usuwana [160–162]

W metodzie powlekania natryskowego oraz obrotowego (zwłaszcza, gdy wykorzystuje się wcześniej przygotowany proszek fotokatalizatora) ważne jest uzyskanie dobrej adhezji cząstek półprzewodnika do powierzchni matrycy. Zatem często składy past wzbogaca się w substancje polimerowe, które zapewniają lepszą adhezję. Do otrzymywania elektrod często wykorzystuje się roztwór kopolimeru tetrafluoroetenu i perfluorowanych eterów oligowinylnowych zakończonych grupami funkcyjnymi pochodzącymi od reszt kwasu sulfonowego, znanego pod handlową nazwą „Nafion” [163,164].

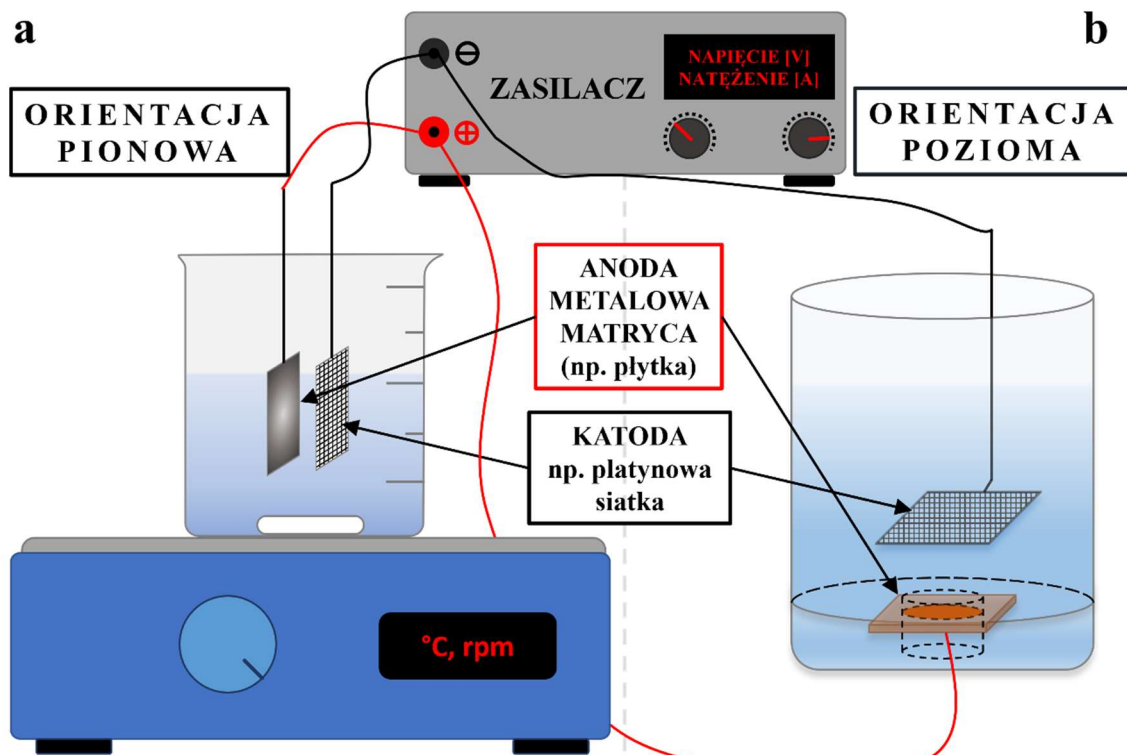


**Rysunek 6.** Metody osadzania fotokatalizatora na matrycy: a) powlekanie natryskowe, b) osadzanie zanurzeniowe, c) powlekanie obrotowe [155,158,160]

- anodowe utlenianie – w tej metodzie wymagane jest stosowanie metalowej matrycy, która ulega procesowi utleniania pod działaniem prądu elektrycznego. Zazwyczaj stosuje się układ dwu- lub trójelektrodowy, gdzie anodą jest wybrany metal lub stop metali, a katodą np. siatka lub drut platynowy. Powierzchnia metalu ulega utlenianiu, najczęściej formując tlenki lub wodorotlenki natomiast na katodzie wydzielany jest wodór. Metoda wymaga doboru warunków prowadzenia syntezy – warunki prądowe, czas prowadzenia procesu, temperatura, odległość pomiędzy elektrodami, typ i skład elektrolitu. Jest to metoda pozwalająca na otrzymywanie powtarzalnych, jednolitych, cienkich filmów o wysokiej adhezji do powierzchni. W zależności od wykorzystywanego metalu, uformowanych tlenków oraz typu elektrolitu, często po procesie anodyzacji, próbkę poddaje się obróbce cieplnej, w celu uzyskania dobrze ukształtowanej formy krystalicznej oraz pozbycia się pozostałości organicznych zastosowanego roztworu [165,166]. Układy dwuelektrodowe wykorzystywane podczas prac badawczych prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej zostały przedstawione na Rysunku 7.

Opisane powyżej przykłady stanowią jedynie część stosowanych w literaturze metod osadzania czy wytwarzania warstw fotokatalitycznych. Kryterium wyboru metod osadzania fotokatalizatorów w badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej była: *(i)* skuteczność w wytwarzaniu jednolitych i stabilnych mechanicznie filmów, *(ii)* otrzymywanie czystych warstw tlenków danego metalu, *(iii)* względna prostota prowadzenia procesu oraz *(iv)* brak konieczności posiadania skomplikowanych oraz drogich sprzętów.





Rysunek 7. Układy dwuelektrodowe do wytwarzania fotokatalizatora na powierzchni metalowej matrycy metodą anodowego utleniania w orientacji pionowej oraz poziomej

### 2.2.2.2. Typy fotoreaktorów

W przypadku procesów PEC, geometria fotoreaktora powinna umożliwiać dobrą penetrację promieniowania do powierzchni fotoelektrokatalizatora, np. poprzez zastosowanie okna wykonanego ze szkła kwarcowego lub dzięki zastosowaniu lamp zanurzeniowych. Ponadto, w odniesieniu do fotoreaktorów dwukomorowych, powinno się zadbać o swobodną migrację protonów pomiędzy przestrzenią anodową i katodową. Warunki prowadzenia procesu generowania wodoru oraz CO<sub>2</sub>RR mają podobne wymagania konstrukcyjne, tj. wymóg gazoszczelności fotoreaktora lub efektywnego, ilościowego odprowadzenia produktów i ich analizy. Natomiast w przypadku reakcji rozkładu zanieczyszczeń (zwłaszcza nielotnych), fotoreaktor nie musi spełniać warunku gazoszczelności, dzięki czemu jego konstrukcja zazwyczaj jest uproszczona w odniesieniu do poprzednich przypadków. W dalszej części rozdziału zostaną zaprezentowane rozwiązania zaproponowane przez grupy badawcze do prowadzenia procesów PEC [167,168].

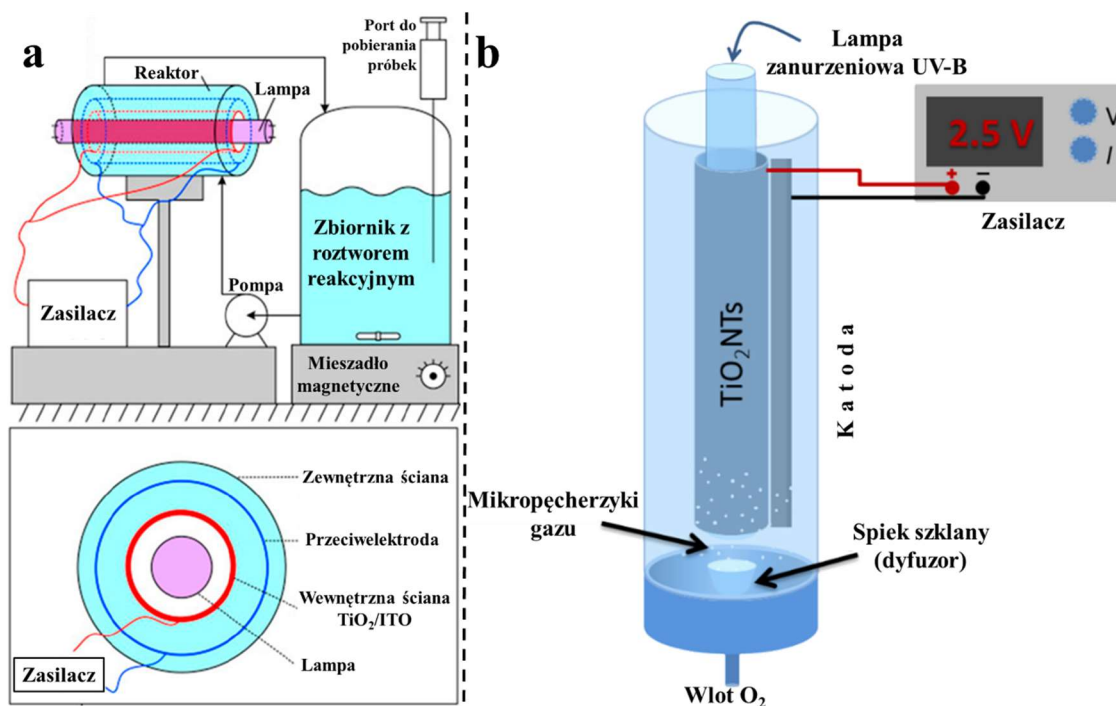
#### (i) Fotoreaktory w procesach fotoelektrokonwersji CO<sub>2</sub> oraz w fotoelektrokatalitycznym generowaniu H<sub>2</sub>

- Fotoreaktor jednokomorowy – jest zbudowany z jednej komory/naczynia reakcyjnego, w którym są umieszczone elektrody (anoda, katoda oraz elektroda odniesienia) (został przedstawiony schematycznie na Rysunku 5d). Komora reakcyjna jest wykonana w całości lub częściowo z materiału transparentnego dla promieniowania z zakresu UV-Vis. Fotoreaktor jednokomorowy nie jest stosowany w procesie generowania H<sub>2</sub> lub CO<sub>2</sub>RR, ponieważ produkty elektrodowe nie są od siebie separowane, przez co tlen generowany na anodzie może wywoływać reakcje utleniania wygenerowanego wodoru czy produktów węglowych, a zatem obniżać wydajność procesu [109,169]. Układ jednokomorowy jest szeroko stosowany w prowadzeniu analiz elektrochemicznych (np. woltamperometria, spektroskopia impedancyjna) oraz fotoelektrochemicznych (np. analiza generowania fotoprądu) [170,171].

- Fotoreaktor dwukomorowy (typu-H) – w niniejszym fotoreaktorze, przestrzeń reakcyjna jest podzielona na dwie osobne komory – katodową oraz anodową. Pomiędzy nimi umieszczana jest przegroda – membrana jonowymienna (Rysunek 5a-c). W procesie CO<sub>2</sub>RR najczęściej stosowana jest membrana protonowymienna, pozwalająca na transfer jonów H<sup>+</sup> do katody z jednoczesną separacją generowanego tlenu. W efekcie, produkty są odseparowane od czynnika, który może wywoływać reakcję wsteczną (tak jak było w przypadku reaktora jednokomorowego). Wysoka efektywność, prostota konstrukcji, możliwość stosowania modyfikacji (np. układ z dwoma fotoelektrodami) i niska cena, spowodowała, że jest to układ najczęściej stosowany w procesie PEC konwersji CO<sub>2</sub> w skali laboratoryjnej [172–174]. Jednakże wadą stosowania podstawowej konstrukcji fotoreaktora typu-H jest ograniczenie transferu protonów oraz CO<sub>2</sub> do powierzchni fotokatody, ponadto zastosowanie membrany stanowi dodatkową barierę dla transferu H<sup>+</sup> pomiędzy komorą anodową a katodową [175]. Poniżej zostały opisane przykłady modyfikacji podstawowej konstrukcji fotoreaktorów typu-H zaproponowane przez inne grupy badawcze.
  - Zastosowanie obrotowej elektrody – Zhang i in. dzięki zastosowaniu obrotowej katody uzyskali 2,7 razy wyższą wydajność produkcji CH<sub>4</sub> z CO<sub>2</sub> w stosunku, do układu z zastosowaniem nieruchomej elektrody. Autorzy wzrost efektywności powiązali z ułatwieniem dyfuzji CO<sub>2</sub> i/lub H<sup>+</sup> do powierzchni elektrody oraz przekroczeniem granicy faz, dzięki energicznemu ruchowi katody [176].
  - Zastosowanie fotoreaktora przepływowego – w tym przypadku wykorzystywane jest „obmywanie” katody strumieniem elektrolitu wysyczonego dwutlenkiem węgla, który krąży w zamkniętym obiegu. Zaproponowany zabieg podobnie, jak poprzedni ułatwia dyfuzję CO<sub>2</sub> i/lub H<sup>+</sup> do powierzchni elektrody oraz odbieranie produktów procesu [177,178].

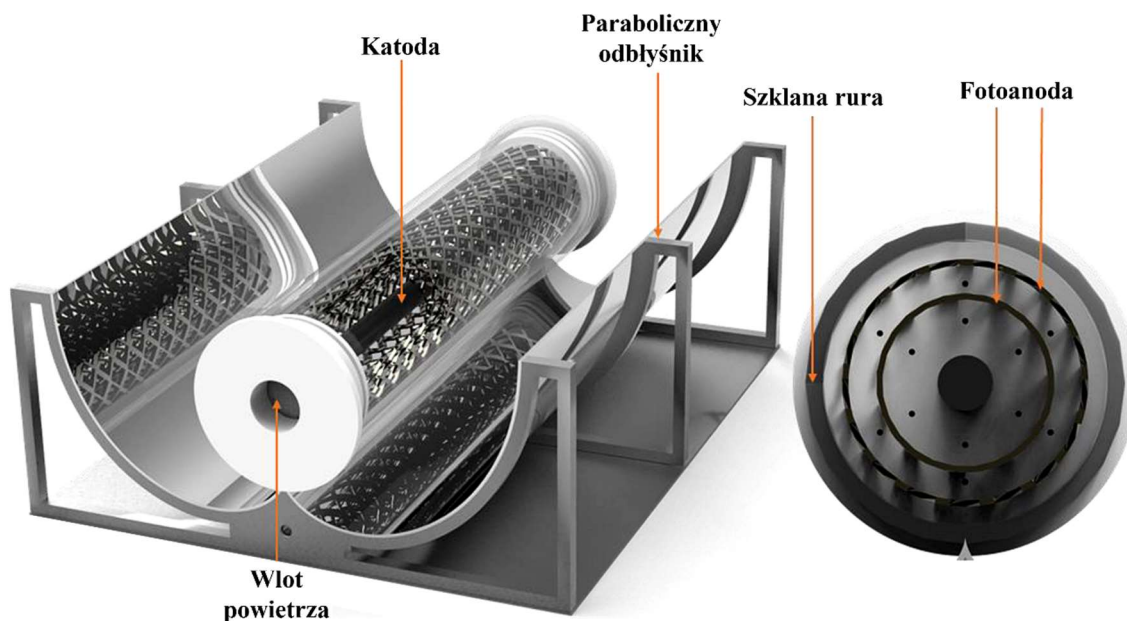
**(ii) Fotoreaktory w fotoelektrokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń**

- Fotoreaktor jednokomorowy – ten rodzaj fotoreaktora został już wstępnie opisany w podrozdziale 2.2.3.1. W procesie degradacji zanieczyszczeń jest to jeden z najczęściej wybieranych układów do testowania otrzymanych fotoelektrokatalizatorów. Wynika to z odmiennego mechanizmu procesu, w którym zarówno ROS generowane na katodzie i anodzie, uczestniczą w rozkładzie zanieczyszczeń (Rysunek 1) [170,179]. Warto zaznaczyć, że prowadzenie procesu PEC degradacji zanieczyszczeń często nie wymaga gąszczelności fotoreaktora, co znacznie upraszcza układ pod względem konstrukcyjnym. Ponadto, wprowadzenie przepływu powietrza/tlenu przez układ zwiększa efektywność procesu, ponieważ dostarcza substratu do produkcji ROS. Wszystkie wymieniane dalej przykłady bazują na konstrukcji analogicznej do jednokomorowego fotoreaktora z wprowadzanymi udoskonaleniami.
- Pierścieniowy, cylindryczny fotoreaktor – budowa niniejszego fotoreaktora polega na centralnie umieszczonym, cylindrycznym źródle promieniowania, np. lampa zanurzeniowa, którą otacza fotoelektroda w postaci walca. Kluczowym aspektem jest dostosowanie kształtu fotoelektrody do źródła promieniowania (np. podłużnej lampy zanurzeniowej). Dlatego jako fotoelektrody stosuje się np. blachy tytanowe w kształcie walca, pokryte nanorurkami  $\text{TiO}_2$ . Pablos i in. zaproponowali wykorzystanie opisywanego układu w orientacji poziomej (Rysunek 8a) z ciągłym przepływem roztworu [179], natomiast Kim i in. zaproponowali pionowo usytuowany fotoreaktor z wprowadzaniem gazu od dołu. Pęcherzyki tlenu przemieszczając się ku górze fotoreaktora kontaktowały się z fotoelektrodą, co usprawniło transfer masy na granicy faz ciecz-gaz oraz na powierzchni fotoelektrody (Rysunek 8b) [180].



**Rysunek 8.** Schemat stosowanego pierścieniowego, cylindrycznego fotoreaktora z zastosowaniem: a) ciągłego przepływu przez grupę badawczą Pablos [179], b) wprowadzania gazu od dołu przez Kima i in. [180]

- Cylindryczny fotoreaktor sprzężony z kolektorem parabolicznym (CPC) – zastosowanie niniejszego fotoreaktora umożliwia na korzystanie z energii promieniowania słonecznego podczas prowadzenia procesu PC/PEC. Konstrukcja CPC (Rysunek 9) pozwala na kierowanie promieni dokładnie na cylindryczny, szklany fotoreaktor umieszczony wzdłuż, wewnątrz, bez konieczności zmiany usytuowania odbłyśników względem przemieszczającego się w słońca. Dzięki zastosowaniu charakterystycznego kształtu odbłyśnika przypominającego w przekroju literę W, promieniowanie słoneczne jest odbijane w taki sposób, że cała powierzchnia fotoreaktora jest równomiernie poddawana działaniu promieniowania. Ponadto opisywany układ można stosować w warunkach ciągłego przepływu medium reakcyjnego (wymaga dodatkowego naczynia reakcyjnego wyposażonego w pompę) oraz możliwe jest połączenie ze sobą wielu szklanych, cylindrycznych fotoreaktorów w sposób szeregowy lub równoległy [181,182].



**Rysunek 9.** Cylindryczny fotoreaktor sprzężony z kolektorem parabolicznym (CPC) [182]

- Fotoreaktory membranowe – wśród tego typu fotoreaktorów można odnaleźć wiele ich modyfikacji, jednakże kluczowym elementem jest wykorzystanie sfunkcjonalizowanej, przewodzącej prąd membrany z osadzonym fotokatalizatorem, jako fotoelektrody. Niniejsza metoda wprowadza dodatkowy element – filtrację do tradycyjnego układu PEC. W zaproponowanych układach, aby membrany spełniały swoją funkcję należy wymusić przepływ oczyszczanej cieczy przez ich pory, a zatem konieczne jest stosowanie odpowiedniej konstrukcji oraz pomp (podwyższonego ciśnienia) [183–185].

### 2.2.2.3. Elektrolity

Jednym z kluczowych elementów prowadzenia procesów fotoelektrokatalitycznych jest dobór odpowiedniego medium reakcyjnego do prowadzenia danego procesu. Jednym z głównych celów prac badawczych jest prowadzenie procesów, np. generowania wodoru czy redukcji CO<sub>2</sub> w roztworze składającym się jedynie z wody (w przypadku CO<sub>2</sub>RR wysyczonej tlenkiem węgla(IV)). Zazwyczaj procesy fotokatalityczne prowadzone bez udziału reagenta eliminowanego charakteryzują się niższą efektywnością (lub całkowitym brakiem produktu) niż tożsamy proces z udziałem wspomnianego reagenta eliminowanego [36]. Zabiegiem pozwalającym na prowadzenie procesu generowania wodoru jest zastosowanie dodatku substancji dostarczających do układu elektronów (np. S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, metanol, glicerol), będących akceptorami elektronów (np. Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) lub całkowita rezygnacja z ośrodka wodnego na rzecz cieczy jonowych lub rozpuszczalników organicznych [186].

Głównie wykorzystywanymi elektrolitami w procesie PEC CO<sub>2</sub>RR są roztwory wodne. Pomimo, że w roztworach organicznych lub cieczach jonowych, rozpuszczalność CO<sub>2</sub> jest dużo wyższa niż w wodzie [187,188] są rzadziej stosowane niż roztwory wodne. Powodów jest kilka – są droższe, często ich lepkość jest wysoka, co utrudnia transfer masy na granicy faz ciało stałe-ciecz-gaz, często są toksyczne (w postaci pierwotnej lub powstające półprodukty) i przewodność elektryczna jest niewystarczająca do wydajnego prowadzenia procesu PEC [113]. Elektrolitami wodnymi stosowanymi w fotoelektrochemicznej konwersji CO<sub>2</sub> są wysyczone ditlenkiem węgla roztwory: NaHCO<sub>3</sub> [189], KHCO<sub>3</sub> [190], K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [191], NaCl [192], KCl [193], Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [185], bufor fosforanowy [194] lub zawierają dodatki organiczne [195]. Woda jako główny składnik mieszaniny stanowi źródło H<sup>+</sup> niezbędne to wytwarzania paliw (Rysunek 1), natomiast dodatek soli zwiększa przewodnictwo elektryczne, rozpuszczalność CO<sub>2</sub> oraz wpływa na pH środowiska prowadzonego procesu [167,196].

### 2.3. Podsumowanie

Nieustannie pogłębiający się problem globalnego ocieplenia wywołanego zaburzeniem równowagi, pomiędzy emisją a rozkładem gazów cieplarnianych na granicy atmosfery jest wynikiem ludzkiego działania. Dytlenek węgla jest czynnikiem, który w największym stopniu ma wpływ na wspomniane zjawisko, a jego źródłem w dużej mierze jest spalanie paliw kopalnych i emisja CO<sub>2</sub> do atmosfery – brak prowadzenia procesu recyklingu. Zatem pomysłem, który może pomóc w odzyskaniu równowagi jest produkcja zielonych paliw, jakim jest wodór oraz zbieranie i przekształcanie tlenku węgla(IV) w związki chemiczne, które mogą zostać ponownie wykorzystane jako paliwa.

Metodą alternatywnego przetwarzania CO<sub>2</sub> lub generowania wodoru jest fotoelektrokataliza, która jest prężnie rozwijającą się dyscypliną chemiczną. Zapewnia ona niemal nieskończone możliwości ze względu na różnorodność stosowanych półprzewodników, układów PEC, fotoreaktorów oraz elektrolitów. Szeroki wachlarz sposobów syntez półprzewodników oraz wytwarzania elektrod niesie są sobą możliwość udoskonalania istniejących już układów lub kreowania całkiem nowych niosących za sobą inne korzyści.

Przełgądając dostępną literaturę można zaobserwować dwa główne kierunki w tworzeniu fotoelektrod. Najczęściej stosowanymi matrycami jest szkło przewodzące FTO lub metalowe (również stopy metali) folie, druty, rzadziej siatki. Niewiele badań prowadzonych jest z wykorzystaniem porowatych matryc, co może wynikać z problemów z wytworzeniem filmu fotokatalitycznego. Interesującymi matrycami metalowymi pod względem rozbudowania powierzchni są spienione metale, które wyglądem przypominają sztywne gąbki (o różnej porowatości) lub filce. Stosowanie takich matryc może stanowić analogiczną sytuację do syntez fotokatalizatorów o dużej powierzchni właściwej czy wysokiej porowatości, w obydwu sytuacjach kluczowym elementem jest chęć zwiększenia dostępnej powierzchni do prowadzenia procesu fotokatalitycznego, co może przełożyć się na wzrost efektywności prowadzonego procesu. Chęć weryfikacji postawionych tez oraz wskazanie pewnego kierunku w modyfikacji układów fotoelektrokatalitycznych obrano za jeden z celów badań prowadzonych w niniejszej pracy.



Zarówno tlenki miedzi jak i ditlenek tytanu posiadają właściwości korzystne do prowadzenia procesów PEC CO<sub>2</sub>RR oraz PEC generowania wodoru, co jest potwierdzone licznymi artykułami naukowymi. Natomiast w trakcie przeglądu literatury naukowej zaobserwowano, że tlenki typu perowskitu czy delafosytu nie są wystarczająco dobrze zbadane pod kątem wykorzystania ich w procesach PEC. Głównie badania prowadzone są w zakresie właściwości optycznych oraz elektrycznych, rzadziej fizykochemicznych (materiałowych). Grupą związków chemicznych typu perowskitu badaną w fotokatalizie są indywidualia zawierające metale ciężkie, np. Pb czy Cd wraz z halogenkami, które są toksyczne oraz często niestabilne w trakcie prowadzonego procesu PC/PEC. Natomiast wspomniane grupy związków zawierające tlen – ABO<sub>2</sub>, ABO<sub>3</sub> (lub inne tlenki hybrydowe) nie są już tak dobrze zbadane, zwłaszcza w procesie PEC CO<sub>2</sub>RR.

Zatem wykorzystanie jako fotoelektrod, półprzewodników wykazujących pożądane właściwości fotokatalityczne (TiO<sub>2</sub> lub CuO, Cu<sub>2</sub>O), połączonych z tlenkami hybrydowymi (typu perowskitu oraz delafosytu), których właściwości PEC nie są do końca poznane, lecz ich budowa pasmowa i właściwości optyczno-elektryczne są obiecujące pod kątem prowadzenia planowanych procesów. Ponadto, wspomniane układy zawdzięczają swoją unikalność, dzięki wytworzeniu ich na porowatych matrycach – gąbka Cu lub filc Ti. Warto również zauważyć, że przeprowadzone badania stanowią wkład w prężnie rozwijającą się tematykę, jaką jest fotoelektrokatalityczna konwersja ditlenku węgla do tzw. użytecznych węglowodorów.

### 3. CEL I ZAKRES PRACY

Głównym celem pracy doktorskiej było opracowanie nowej grupy materiałów kompozytowych oraz metody ich otrzymywania w postaci cienkich filmów do zastosowania w procesach fotoelektrochemicznych.

Cele szczegółowe obejmowały:

- (i) opracowanie metody otrzymywania cienkich warstw  $\text{Cu}_x\text{O}$  oraz  $\text{TiO}_2$  na powierzchni folii oraz porowatej matrycy zbudowanej odpowiednio z miedzi i tytanu;
- (ii) zbadanie wpływu typu osadzonego związku hybrydowego na właściwości fotoelektrod zbudowanych z półprzewodnika typu perowskitu lub delafosytu osadzonego na cienkich filmach  $\text{TiO}_2$  lub  $\text{Cu}_x\text{O}$  wytworzonych na matrycy odpowiednio tytanowej lub miedzianej, stosowanych w procesie PEC konwersji  $\text{CO}_2$  i/lub generowania  $\text{H}_2$  i/lub rozkładu zanieczyszczeń;
- (iii) wyjaśnienie mechanizmu reakcji zachodzącej w obecności wybranych z otrzymanych materiałów.

W realizowanych badaniach kierowano się kilkoma założeniami, mianowicie:

- Opracowanie metody otrzymywania cienkich warstw  $\text{Cu}_x\text{O}$  oraz  $\text{TiO}_2$ , wykazujących wysoką adhezję do matrycy zostanie osiągnięte dzięki doborowi warunków anodowego utleniania matrycy odpowiedniego metalu. Ponadto, zastosowanie anodyzacji zapewni wytworzenie jednolitej warstwy również w przypadku porowatej matrycy – gąbki lub filcu.
- Zastosowanie porowatej matrycy (gąbki lub filcu) spowoduje wzrost aktywności fotoelektrokatalitycznej układu, w porównaniu do tożsamego kompozytu otrzymanego na folii.
- Osadzenie na układach  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  oraz  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  dodatkowych półprzewodników w postaci związków chemicznych typu perowskitu lub delafosytu zwiększy aktywność PEC układów.
- Zastosowanie porowatej matrycy oraz  $\text{AB}_x\text{O}_y$  (lub  $\text{AB}_x\text{S}_y$ ) pozwoli na przeprowadzenie procesu fotoelektrokatalitycznej konwersji  $\text{CO}_2$  pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ( $>420$  nm).

Badania w ramach realizacji pracy doktorskiej obejmowały:

- Opracowanie oraz dobór warunków prowadzenia procesu anodowego utleniania powierzchni folii Cu oraz Ti, gąbki Cu oraz filcu Ti, celem otrzymania równomiernych cienkich warstw  $Cu_xO$  lub  $TiO_2$ , o wysokiej adhezji do matrycy.
- Opracowanie metody syntezy następujących związków w postaci proszków:  $GdFeO_3$ ,  $EuFeO_3$ ,  $SmFeO_3$ ,  $LaFeO_3$ ,  $TmFeO_3$ ,  $CuFeO_2$ ,  $ZnIn_2S_4$ ,  $CuCrO_2$ ,  $SrTiO_3$ ,  $CuGaS_2$ .
- Opracowanie składu pasty fotokatalitycznej oraz metody pozwalającej na osadzenie zsyntezowanych proszków na matrycach miedzianych oraz tytanowych.
- Skonstruowanie fotoreaktora pozwalającego na przetestowanie otrzymanych układów w procesach PC i/lub PEC.
- Wykonanie charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych układów. Wykonano analizę widm UV-Vis (DRS) oraz fotoluminescencji (PL), analizę mikroskopową (SEM) oraz analizę składu powierzchniowego wraz z mapowaniem (SEM-EDX, XPS). Zbadano strukturę krystaliczną próbek (XRD) oraz wyznaczono powierzchnię właściwą BET. Ponadto zbadano stabilność termiczną (TG-DSC) oraz wykonano analizę elementarną.
- Otrzymane próbki przetestowano w procesach fotoelektrokatalitycznej konwersji  $CO_2$  i/lub generowania wodoru i/lub degradacji fenolu.
- Dla najaktywniejszej próbki w procesie PEC  $CO_2RR$  wykonano eksperyment ze znakowanym izotopowo  $^{13}CO_2$  w celu potwierdzenia źródła węgla otrzymanych produktów węglowych. Ponadto analizę produktów procesu poszerzono o spektroskopię  $^{13}C$  NMR.
- Zaproponowano mechanizmy prowadzonych procesów PEC na przykładzie najaktywniejszej próbki z serii tytanowej oraz miedziowej. Bazując na analizie Mott-Schottky oraz wykresach Tauca.

## 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 4.1. Spis odczynników chemicznych

- Folia tytanowa (grubość 0,127 mm), techn., WOLFTEN, Polska
- Film tytanowy (grubość 0,4 mm), 99,5%, Xiamen Zopin Group, Chiny
- Folia miedziana (grubość 0,254 mm), 99,9%, Alfa Aesar, Chiny
- Folia miedziana (grubość 0,127 mm), 99,9%, Alfa Aesar, Chiny
- Gąbka miedziana (grubość 1 mm, porowatość 110 ppi), 99%, Xiamen Zopin Group, Chiny
- Tlenki metali ziem rzadkich ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ , gdzie RE = La, Sm, Gd, Eu, Tm), 99%, Angene Chemical, Wielka Brytania
- Azotan(V) żelaza(III) – woda (1/9),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , 99,95%, Merck Life Science, Polska
- Tioacetamid, 99%, Merck Life Science, Polska
- Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, CTAB, 95%, Merck Life Science, Polska
- Chlorek żelaza(II),  $\text{FeCl}_2$ , 98%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Poli(alkohol winylowy), PVA, 98%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Butan-1-olan tytanu(IV), 97%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Azotan(V) indu(III) – woda (1/1),  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 1-dodekanotiol, DT, 98%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 1-oktadeken, ODE, 90%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Tlenek deuteru,  $\text{D}_2\text{O}$ , 99,9%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Deuterowany chloroform,  $\text{CdCl}_3$ , 99,8%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Cyjanometan (acetonitryl),  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 99,8%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Kwas trifluoroetanowy, TFA, 99%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Znakowany izotopowo ditlenek węgla,  $^{13}\text{CO}_2$ , 99%, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- Membrana Nafion™117, Merck Life Science sp. z o.o., Polska
- 5% roztwór alkoholowy kwasów perfluorosulfonowych D5, PFSA (D5, 5%), Fuel Cell Store, Stany Zjednoczone
- Chlorek amonu,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Wodorowęglan potasu,  $\text{KHCO}_3$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Wodorowęglan sodu,  $\text{NaHCO}_3$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Węglan sodu,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Siarczan(VI) sodu,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Fenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Węgiel aktywowany, proszek, cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Fluorek sodu,  $\text{NaF}$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Azotan(V) miedzi(II) – woda (1/3),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Azotan(V) chromu(III) – woda (1/9),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Węglan strontu,  $\text{SrCO}_3$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Chlorek potasu,  $\text{KCl}$ , cz.d.a., chemPUR, Niemcy
- Siarczan(VI) cynku – woda (1/7),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , chemPUR, Niemcy
- Diamid kwasu węglowego (mocznik),  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , cz.d.a., EuroChem, Szwajcaria
- Metylobenzen, toluen, cz.d.a., EuroChem, Szwajcaria
- 2-[4-(2,4,4-trimetylopentan-2-yl)fenoksy]etanol, (Triton® X-100), cz.d.a., Thermo Fisher Scientific, Stany Zjednoczone
- Tetrachloroplatynian(II) potasu,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , 99,9%, Thermo Fisher Scientific, Stany Zjednoczone
- Chlorek miedzi(I),  $\text{CuCl}$ , 99,99%, Acros Organics, Belgia

- Chlorek galu,  $\text{GaCl}_3$ , 99,99%, Acros Organics, Belgia
- Kwas azotowy(V), 65%  $\text{HNO}_3$ , cz.d.a., POCH Basic, Polska
- Kwas siarkowy(VI), 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , cz.d.a., POCH Basic, Polska
- Etanol, 99,8%, POCH Basic, Polska
- Dioksydan 30% (nadtlenek wodoru), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cz.d.a., POCH Basic, Polska
- Wodorotlenek potasu,  $\text{KOH}$ , cz.d.a., P.P.H. Stanlab
- Wodorotlenek sodu,  $\text{NaOH}$ , cz.d.a., P.P.H. Stanlab
- Kwas 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy, kwas cytrynowy, cz.d.a., P.P.H. Stanlab
- Etano-1,2-diol, glikol etylenowy, cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Poli(tlenek etylenu) MW:  $400 \text{ g mol}^{-1}$ , glikol polietylenowy (PEG-400), cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Propano-1,2,3-triol, glicerol, cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Propanon, aceton, cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Propan-2-ol, izopropanol, cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Metanol, cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Polska
- Gazy –  $\text{N}_2$ , He, Ar,  $\text{CH}_4$ , CO,  $\text{CO}_2$ , Air Liquide, Francja
- Woda demineralizowana

## 4.2. Otrzymywanie fotoelektrod

### 4.2.1. Otrzymywanie fotokatalizatorów w postaci proszków ( $AB_xO_y$ oraz $AB_xS_y$ )

#### (i) Otrzymywanie tlenków hybrydowych typu $REFeO_3$

Preparatykę tlenków hybrydowych zawierających w swojej strukturze metale ziem rzadkich (RE) prowadzono metodą samozapłonu z wykorzystaniem mikrofal. Każdy ze związków typu  $REFeO_3$  (gdzie RE = Gd, Eu, Sm, La lub Tm) otrzymywano w ten sam sposób, jedynie zmieniając rodzaj prekursora – w tym przypadku odpowiedniego tlenku RE. Metodyka polegała na dodawaniu do 20 mL stężonego  $HNO_3$  kolejno: 1,5 mmol  $RE_2O_3$ , 3 mmol  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 15 mmol mocznika, 0,6 g węgla aktywowanego (proszku) oraz 40 mL roztworu PVA o stężeniu  $0,225 \text{ mg mL}^{-1}$  (roztwór ten był przygotowywany wcześniej poprzez dodanie PVA do wody demineralizowanej, a następnie ogrzewanie (ok.  $50^\circ\text{C}$ ) i mieszanie aż do całkowitego rozpuszczenia). Po dodaniu wszystkich reagentów całość intensywnie mieszano jeszcze przez 30 min. Uzyskaną jednolitą mieszaninę umieszczano w zlewce (500 mL) oraz przykrywano gąbką ceramiczną, a następnie ogrzewano w piecu mikrofalowym stosując moc 750 W. Początkowo, przez ok. 8 min obserwowano intensywne parowanie wody i zagęszczanie się roztworu. Po tym czasie mieszanina ulegała gwałtownemu zapłonowi, któremu towarzyszyło uwalnianie się dużej ilości iskier. Ogrzewanie kontynuowano do momentu zaniku wszelkich żarzących się punktów. Całkowity czas trwania procesu to ok. 12 min. Po ostudzeniu, próbkę przemywano dużą ilością wody, aż do zaniku brunatnego zabarwienia przesączu. W tym celu wykorzystano metodę sączenia próżniowego. Otrzymany proszek suszono w  $60^\circ\text{C}$  przez 16 h, a następnie kalcynowano w  $800^\circ\text{C}$  przez 5 h. Opisany proces syntezy bazował na metodyce stosowanej przez Ding i in. [197], do której wprowadzono modyfikacje.

#### (ii) Preparatyka $CuFeO_2$

$CuFeO_2$  otrzymano z wykorzystaniem metody hydrotermalnej, bazując na pracy Xiong i in. [198] W tym celu w 70 mL wody demineralizowanej rozpuszczono 15 mmol  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  oraz 15 mmol  $FeCl_2$ , a następnie dodano 0,2 mol  $NaOH$ , w celu

uzyskania silnie alkalicznego odczynu. Cały proces prowadzono w temperaturze pokojowej, energicznie mieszając na mieszadle magnetycznym. Po uzyskaniu przejrzystego roztworu, całość przeniesiono do teflonowego reaktora (100 mL), który zamknięto w autoklawie oraz ogrzewano w 140°C przez 24 h. Po zakończeniu procesu i niewspomaganyim ochłodzeniu reaktora, otrzymano czarny osad, który odwirowywano oraz przemywano za pomocą naprzemiennie 0,1 M kwasu azotowego(V) oraz wody, do momentu uzyskania obojętnego odczynu roztworu nad osadem. Ostatnie przemycie zostało wykonane używając etanolu. Następnie próbka była suszona (60°C przez 16 h) i kalcynowana w 400°C przez 1 h.

(iii) Preparatyka  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$

$\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  otrzymano metodą hydrotermalną – początkowo w 140 mL demineralizowanej wody rozpuszczono 4,25 mmol CTAB (konieczne było ogrzanie roztworu do 60°C i mieszanie do momentu rozpuszczenia białego proszku), a następnie dodawano 6,1 mmol  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 12,8 mmol  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oraz 41,26 mmol tioacetamidu, przed dodaniem każdego kolejnego odczynnika mieszano roztwór do momentu uzyskania transparentności. Następnie całość umieszczano we wkładzie teflonowym (200 mL) oraz stalowym autoklawie i ogrzewano w 160°C przez 12 h. Po ochłodzeniu układu do temperatury pokojowej, żółty osad przemywano pięciokrotnie wodą oraz pięciokrotnie etanolem naprzemiennie, każdorazowo odwirowując (6000 rpm, 5 min). Finalnie powstały osad suszono w 45°C przez 16h [78].

(iv) Preparatyka  $\text{SrTiO}_3$

Syntezę  $\text{SrTiO}_3$  wykonano dwuetapową metodą zaproponowaną przez grupę badawczą Kato [199]. Pierwszym krokiem był proces analogiczny do metody zol-żel. Do prowadzenia syntezy wykorzystywano mieszadło mechaniczne, ponieważ wysoka lepkość powstałej zawiesiny uniemożliwiała korzystanie z mieszadeł magnetycznych. Początkowo w zlewce umieszczono 50 mL metanolu, do którego dodano 16,7 mmol butanolanu tytanu(IV), po uzyskaniu jednolitego roztworu dodano 133,3 mmol kwasu cytrynowego (CA), 16,7 mmol  $\text{SrCO}_3$  oraz 0,4 mol glikolu etylenowego. Całość dokładnie, energicznie mieszano do uzyskania homogenicznego roztworu. Następnie, cały czas mieszając, zawartość ogrzewano na płycie grzewczej w 80°C. Po upływie

ok. 10 min lepkość roztworu spadła, a transparentność wzrosła, natomiast po kolejnych 10 min zaobserwowano powstawanie mętnego, lepkiego żelu, co świadczyło o postępującym procesie kondensacji. Ogrzewanie zaprzestano w momencie, gdy w zlewce pozostała jednorodna, lepka zawiesina. Następnie zawartość zlewki przeniesiono do ceramicznego tygla z pokrywką i ogrzewano w programie temperaturowym – 450°C przez 2 h, a przez kolejne 2 h w 550°C. Po ostudzeniu przystępowano do drugiego etapu procesu, którym była synteza w stanie stałym z wykorzystaniem topnika. Mianowicie, do otrzymanego proszku dodawano KCl w ilości 20% całkowitej masy otrzymanego proszku. Całość dokładnie ucierano w moździerzu, następnie po umieszczeniu w tyglu ogrzewano w 1100°C przez 5 h. Powstały proszek przemywano wielokrotnie wodą w celu usunięcia pozostałości topnika.

(v) Preparatyka  $\text{CuCrO}_2$

Syntezę  $\text{CuCrO}_2$  wykonano metodą hydrotermalną w silnie alkalicznym środowisku, na podstawie artykułu Zhao i in. [200] W zlewce usytuowanej na mieszadle magnetycznym umieszczono 70 mL wody i dodawano kolejno 15 mmol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oraz 15 mmol  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Następnie, roztwór zalkalizowano za pomocą 0,125 mol NaOH. Mieszano do momentu uzyskania klarownego roztworu. Całość przeniesiono do teflonowego reaktora (100 mL), który umieszczono w stalowym autoklawie. Układ ogrzewano w 230°C przez 60 h. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskano ciemnozielony osad, który przemywano za pomocą 0,1 M kwasu azotowego(V) i wody (naprzemiennie), aż do momentu uzyskania obojętnego odczynu cieczy nad osadem (po odwirowaniu). Finalnie osad przepłukano etanolem, a następnie suszono w 60°C przez 16 h.

(vi) Preparatyka  $\text{CuGaS}_2$

$\text{CuGaS}_2$  otrzymano na drodze syntezy ze ściśle kontrolowaną atmosferą oraz podwyższoną temperaturą. W tym celu wykorzystano linię próżniową (Schlenka). Początkowo w trój szyjnej kolbie okrągłodennej (50 mL) umieszczono 0,0494 g  $\text{CuCl}$ , 0,088 g  $\text{GaCl}_3$ , 1 mL 1-dodekanotolu oraz 10 mL 1-oktadekenu. Po zmieszaniu wszystkich reagentów kolbę podłączono do linii Schlenka. Synteza polegała na naprzemiennym stosowaniu niskiego ciśnienia lub atmosfery azotu. Początkowo



zaczęto od mieszania zawartości kolby w warunkach próżni przez 30 min, kolejne 30 min w atmosferze N<sub>2</sub>, po czym ponownie obniżono ciśnienie i włączono ogrzewanie do 90°C. Po upływie 30 min wprowadzono N<sub>2</sub>, zwiększono temperaturę do 270°C i takie warunki utrzymywano przez 40 min. Po upływie tego czasu kolbę chłodzono na powietrzu do temperatury pokojowej, po czym otrzymany brązowy osad separowano oraz przemywano naprzemiennie trzykrotnie toluenem oraz trzykrotnie etanolem. Po przeprowadzonym oczyszczaniu próbkę suszono w 45°C przez 16 h [201].

#### 4.2.2. Otrzymywanie tlenków metali na matrycach (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/M)

##### (i) Otrzymywanie nanorurek TiO<sub>2</sub>/Ti (TNT)

Nanorurki TiO<sub>2</sub> były otrzymywane metodą anodowego utleniania powierzchni matryc tytanowych (folii oraz filcu), rozwijając wcześniejszą metodykę grupy badawczej prof. Zaleskiej-Medynskiej. Przed rozpoczęciem procesu, płytki oczyszczano z zanieczyszczeń organicznych, które mogłyby negatywnie wpływać na adhezję wytwarzanych warstw, wykorzystując w tym celu łaźnię ultradźwiękową. Mianowicie matryce umieszczano w osobnych zlewkach wypełnianych kolejno acetonem, izopropanolem, metanolem oraz wodą, każdorazowo poddając je działaniu ultradźwięków na czas 10 min. Rozpuszczalniki z wyłączeniem wody używano wielokrotnie. Na koniec oczyszczone matryce suszono strumieniem azotu. Tak przygotowane folie/filce Ti poddawano procesowi anodyzacji, którą prowadzono w układzie dwuelektrodowym, gdzie anodą była oczyszczona matryca Ti (20 × 30 mm, z czego anodyzowany obszar to 20 × 20 mm) natomiast katodą siatka Pt (20 × 30 mm), reakcję prowadzono w orientacji pionowej. Odstęp między elektrodami był ściśle kontrolowany i wynosił równo 20 mm. Opisywany zestaw reakcyjny został zaprezentowany na Rysunku 7a. Katodę przed każdym procesem, oczyszczano poprzez zanurzenie w stężonym kwasie azotowym(V), przepłukaniu dużą ilością wody oraz suszeniu w strumieniu N<sub>2</sub>. Jako elektrolit stosowano trzyskładnikową mieszaninę: 0,1–0,2 M NH<sub>4</sub>F w roztworze woda:glikol etylenowy (1:49, v/v) (początkowo rozpuszczano NH<sub>4</sub>F w wodzie, a następnie przenoszono roztwór do glikolu etylenowego). W związku z obecnością anionów fluorkowych (F<sup>-</sup>) w elektrolicie, wykorzystywano wyłącznie polimerowe naczynia podczas przygotowywania oraz odmierzenia roztworu oraz w trakcie prowadzenia procesu anodyzacji. Do prowadzenia preparatyki każdorazowo

wykorzystywano 150 mL świeżego elektrolitu, który był mieszany (150 rpm) w trakcie trwania anodyzacji. Reakcję prowadzono przez 1 h badając wpływ stosowanego napięcia (w zakresie 30–60 V) na morfologię otrzymywanych warstw. Po zakończonym procesie anodyzacji, matryce przepłukiwano silnym strumieniem wody, suszono na powietrzu oraz umieszczano w łaźni ultradźwiękowej 0–7 min (w wodzie). Następnie próbki suszono przez 16 h w 60°C oraz kalcynowano – 450°C, 1 h w celu pozbycia się zanieczyszczeń organicznych oraz ukształtowania się struktury krystalicznej nanorurek TiO<sub>2</sub>.

(ii) Otrzymywanie mikrodrutów Cu<sub>x</sub>O/Cu

Początkowo, pocięte płytki Cu (25 × 25 mm) były oczyszczane w ten sam sposób, jak wyżej opisane matryce tytanowe. Mikrodruty (MWs) tlenków miedzi otrzymywano metodą anodowego utleniania w układzie dwuelektrodowym, gdzie anodą była płytka Cu (a obszarem poddawany procesowi anodyzacji był okrąg fi 20 mm), katodą siatka Pt 25 × 25 mm, a odstęp pomiędzy elektrodami wynosił 20 mm (Rysunek 7b). Elektroda platynowa przed każdym procesem była czyszczona w stężonym HNO<sub>3</sub> (jak w poprzednim przypadku). Skład elektrolitu, w tym przypadku to – 0,2, 0,35 lub 0,5% wag. NaF, 0,75% wag. KOH oraz 3% wag wody demineralizowanej, wszystkie wymienione odczynniki były zdyspergowane w glikolu etylenowym. W celu dokładnego wymieszania się substancji ze sobą, elektrolit mieszano z wykorzystaniem wytrząsarki orbitalnej przez 16 h. Podobnie jak w poprzednim przypadku wykorzystywano naczynia polimerowe oraz substancje stałe najpierw rozpuszczono w wodzie, a następnie dodawano do glikolu etylenowego. Do prowadzenia procesu używano 100 mL elektrolitu, który wymieniano na świeży do każdego procesu. Anodyzację prowadzono przez 10 min w warunkach stałego napięcia, stosując 10, 20, 30 lub 40 V. Po zakończonym procesie płytkę zanurzano w naczyniu z wodą, w celu usunięcia pozostałości elektrolitu. Następnie próbki suszono w 60°C przez 2 h, oraz kalcynowano w 400 lub 500°C przez 60, 120, 180 lub 360 min. Dobór warunków anodowego utleniania folii miedzianych prowadzono, bazując na procedurze Wang i in. [202].

(iii) Otrzymywanie nanopłatków Cu<sub>x</sub>O/Cu

Nanopłatki  $\text{Cu}_x\text{O}$  na folii lub gąbce miedzianej otrzymano metodą anodowego utleniania w układzie dwuelektrodowym o orientacji pionowej (Rysunek 7a). Anodą była matryca Cu o wymiarach  $20 \times 30$  mm (anodyzacji został poddany fragment o wymiarach  $20 \times 20$  mm), natomiast katodą była siatka Pt o wymiarach  $20 \times 30$  mm, odległość między elektrodami wynosiła 20 mm. Matrycę miedzianą przed rozpoczęciem procesu oczyszczano z wykorzystaniem ultradźwięków. W tym celu próbki umieszczano w osobnych zlewkach wypełnionych mieszaniną aceton:metanol:izopropanol (1:1:1, v/v/v) oraz poddawano działaniu ultradźwięków przez 10 min. Po tym czasie matrycę płukano dużą ilością wody demineralizowanej (poprzez wielokrotne zanurzenie) oraz osuszano strumieniem  $\text{N}_2$ . Następnie jedną ze stron płytki zabezpieczano taśmą klejącą, aby prowadzić proces anodyzacji jedynie na stronie eksponowanej do elektrody platynowej. W tym przypadku, jako elektrolit stosowano wodny roztwór KOH o stężeniu 3 M. Proces prowadzono w warunkach stałego natężenia prądu oraz w ściśle kontrolowanej, przez cały czas prowadzenia syntezy temperaturze  $40^\circ\text{C}$ . Czas procesu został zbadany dla zakresu 5–30 min oraz natężenia prądu 0,04 A. Po zakończonej anodyzacji próbki dokładnie płukano w wodzie (poprzez wielokrotne zanurzenie kolejno w dwóch osobnych zlewkach), a finalnie w etanolu. Następnie próbki suszono przez 16h w  $45^\circ\text{C}$ . Zaproponowana metodyka stanowi modyfikację i rozszerzenie badań He i in.[203]

#### **4.2.3. Osadzanie związków typu perowskitu i delafosytu na matrycach**

(i) Otrzymywanie kompozytów typu  $\text{REFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$

Tlenki hybrydowe  $\text{REFeO}_3$  osadzano na strukturach typu TNT/Ti z wykorzystaniem metody powlekania obrotowego. W tym celu sporządzono pastę zawierającą  $\text{REFeO}_3$ , która zapewniłaby odpowiednią adhezję proszku do matrycy. Zdecydowano się na zastosowanie składu tożsamego do już wcześniej stosowanego przez grupę badawczą prof. Adriany Zaleskiej-Medynskiej. Przygotowanie wspomnianej pasty polegało na dokładnym zmieszaniu ze sobą 100 mg  $\text{REFeO}_3$ , 500  $\mu\text{L}$  etanolu, 500  $\mu\text{L}$  wody demineralizowanej, 50  $\mu\text{L}$  Tritonu X-100 oraz 110  $\mu\text{L}$  PEG-400. Sporządzoną

zawiesinę intensywnie mieszano na wytrząsarce orbitalnej, a przed samym użyciem umieszczano w łaźni ultradźwiękowej na 1 min.

Następnie folię lub filc TNT/Ti przytwierdzano do powleacza obrotowego i wprawiano w obroty (ok. 5100 rpm). Pastę наносzono kroplami, wykorzystując pipetę automatyczną, każdorazowo czekając aż nadmiar pasty z poprzedniej kropli zostanie usunięty za pomocą siły odśrodkowej. Objętości pasty jakie stosowano to 25, 50 oraz 75  $\mu\text{L}$ . Po zakończeniu osadzania, próbki suszono 2 h w  $60^\circ\text{C}$ , a następnie kalcynowano w  $450^\circ\text{C}$  przez 1 h.

(ii) Otrzymywanie kompozytów typu  $\text{AB}_x\text{O}_y/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$

Proszki  $\text{AB}_x\text{O}_y$  (oraz  $\text{AB}_x\text{S}_y$ ) osadzano na strukturach nanopłatków  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  z wykorzystaniem metody powlekania natryskowego. W tym celu dobrano skład zawiesiny: 15 mg  $\text{AB}_x\text{O}_y$  (lub  $\text{AB}_x\text{S}_y$ ) oraz 1 mL mieszaniny zawierającej objętościowo 0, 10, 25, 50 75 lub 100% roztworu 5% PFSA dopełnionej do 1 mL etanolem. Matryca miedziana umieszczana była na płycie grzewczej rozgrzanej do  $100^\circ\text{C}$  na 3 min przed natryskiem oraz wygrzewana przez kolejne 3 min po zakończeniu osadzania. Jako gaz nośny zastosowano azot pod ciśnieniem 0,9 bar podłączony do aerografu.

(iii) Fotoosadzanie związków platyny w warunkach in-situ

Procedura tego procesu pokrywała się z metodyką prowadzenia procesu PC generowana wodoru, która jest opisana w podrozdziale 4.4.2. Jedyne różnice polegały na dodaniu do roztworu początkowego 77  $\mu\text{L}$  roztworu wodnego  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  o stężeniu 12,5 mM.

### **4.3. Charakterystyka morfologii oraz właściwości fizykochemicznych**

#### **4.3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)**

- (i) Analiza morfologii powierzchni syntezowanych próbek została wykonana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z emisją polową

JSM-7610F (JEOL, Japonia). Niniejsza analiza została wykonana w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

- (ii) Analiza topografii oraz analiza jakościowa wybranych próbek (z serii opartej na kompozytach  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ) została wykonana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta FEG 250D (FEI, Stany Zjednoczone) wyposażonego w spektrometr dyspersji energii EDAX Apollo-X SDD (Gatan, Stany Zjednoczone) (SEM-EDS). Natomiast otrzymane widma analizowano wykorzystując oprogramowanie EDAX TEAM (Gatan, Stany Zjednoczone) oraz metodę kwantyfikacji eZAF. Niniejsza analiza została wykonana we współpracy z dr inż. Michałem Winiarskim z Instytutu Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej.
- (iii) Analiza próbek z serii  $\text{AB}_x\text{O}_y/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  pod kątem sprawdzenia morfologii oraz składu powierzchniowego została wykonana za pomocą SEM EVO 15 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Niemcy z 2022 r.) wyposażonego w detektory elektronów wtórnych oraz elektronów elastycznie odbitych. Ponadto mikroskop był sprzężony w spektrometr rentgenowski SmartEDX (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Niemcy z 2022 r.) (SEM-EDX). Analizy zostały wykonane we współpracy i dzięki uprzejmości dr Grzegorza Trykowskiego z Katedry Materiałów, Adsorpcji i Katalizy, Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

#### **4.3.2. Spektroskopia absorpcyjna (DRS)**

Widma absorpcyjne otrzymanych próbek zostały wykonane za pomocą spektrofotometru UV-2600 (Shimadzu, Japonia) wyposażonego w przystawkę do analizy próbek stałych. Widma zarejestrowano dla zakresu promieniowania UV-Vis. Jako próbkę referencyjną w przypadku analiz próbek proszkowych stosowano  $\text{BaSO}_4$ , natomiast w przypadku próbek osadzonych na matrycy, jak tło rejestrowano oczyszczoną matrycę miedzianą lub tytanową. Badania wykonano w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

### **4.3.3. Spektroskopia fotoluminescencyjna (PL)**

Widma fotoluminescencyjne zarejestrowano za pomocą spektrofotofluorymetru UV LS-50B (PerkinElmer, Stany Zjednoczone) wyposażonego w przystawkę umożliwiającą analizowanie próbek stałych. Wykorzystywano różną długość promieniowania wzbudzającego, dokładna wartość została podana przy każdym z rysunków przedstawiających widma. Analizy wykonano w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

### **4.3.4. Dyfraktometria rentgenowska (XRD)**

Dyfraktometrię rentgenowską wykonano w celu określenia składu otrzymanych próbek głównie pod kątem jakościowym oraz ich struktury krystalicznej. Analizy zostały wykonane z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego D2 PHASER XE-T (Bruker, Stany Zjednoczone). Do analizy zebranych wyników metodą LeBaila wykorzystano oprogramowanie Topas (Bruker, Stany Zjednoczone). Niniejsze badania zostały wykonane we współpracy z prof. dr hab. inż. Tomaszem Klimczukiem z Instytutu Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej, Politechniki Gdańskiej.

### **4.3.5. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS)**

- (i) Analizę składu powierzchniowego próbek z serii mikrodrutów  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  wykonano wykorzystując metodę spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim. Umożliwiła ona określenie jakościowe oraz ilościowe indywiduów występujących na powierzchni otrzymanych próbek. Widma zarejestrowano za pomocą spektrofotometru PHI 5000 VersaProbe Scanning ESCA MicroProbe (ULVAC-PHI, Japonia), natomiast zebrane wyniki analizowano używając oprogramowania CasaXPS (Casa Software Ltd., Wielka Brytania). Do wykonania badań wykorzystano promieniowanie monochromatyczne  $\text{Al-K}\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ), o parametrach 25 W oraz 15 kV. Wyniki każdorazowo zostały zbierane z powierzchni  $500 \mu\text{m}^2$ . Analizy zostały wykonane we współpracy

z dr Kostiantynem Nikiforowem z Laboratorium Analizy Powierzchni, Instytutu Chemii Fizycznej, Polskiej Akademii Nauk.

- (ii) Tożsame analizy dla serii próbek otrzymanych w serii opartej na nanopłatkach  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  zostały wykonane wykorzystując aparat PHI VersaProbe II Scanning XPS Microprobe (ULVAC-PHI, Japonia) oraz oprogramowanie do analizy wyników PHI MultiPak (ULVAC-PHI, Japonia). Źródłem promieniowania X było monochromatyczne  $\text{Al-K}\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) o parametrach 4 mA oraz 15 kV. Wyniki każdego procesu były zbierane z powierzchni  $400 \times 400 \mu\text{m}$ . Opisywane analizy zostały wykonane przez dr inż. Mateusza Marca z Zakładu Nanoinżynierii Powierzchni i Biomateriałów, Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.

#### **4.3.6. Analiza powierzchni właściwej ciał stałych za pomocą izotermy Brunauera-Emmetta-Tellera (BET)**

Wyznaczenie powierzchni właściwej wybranych próbek zostało wykonane z wykorzystaniem izotermy sorpcji  $\text{N}_2$  Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Przygotowanie próbek polegało na odgazowaniu ich w warunkach próżni w  $200^\circ\text{C}$  przez 5 h. Natomiast powierzchnię wyznaczono pod kątem adsorpcji  $\text{N}_2$  w temperaturze ciekłego azotu (ok. 77 K), jako gaz pomocniczy używano helu. Do pomiaru użyto analizatora sorpcji 3P Micro 100 (3P Instruments, Niemcy), dostępnego w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

#### **4.3.7. Termogravimetria z różnicową kalorymetrią skaningową (TG-DSC)**

Analiza zmiany masy wraz ze wzrostem temperatury oraz określenie ciepła przemian zachodzących w analizowanej próbce zostały zarejestrowane z wykorzystaniem termogravimetrii z różnicową kalorymetrią skaningową (TG-DSC). W tym celu posłużono się termowagą Jupiter STA 449 F3 (NETZSCH, Niemcy), która umożliwia prowadzenie pomiaru w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego (w tym przypadku

N<sub>2</sub>). Pomiary zostały wykonane przez mgr Gabrielę Nowak-Wiczek z Sekcji Pomiarów Fizyko-Chemicznych, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Gdańskiego.

#### **4.3.8. Analiza elementarna**

Analizę ilości węgla w otrzymanych próbkach z serii AB<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Cu<sub>x</sub>O/Cu wykonano z wykorzystaniem analizy elementarnej używając analizatora Vario El Cube CHNS (Elementar, Niemcy) wyposażonego w detektor przewodności cieplnej (TCD). Pomiary zostały wykonane przez dr Danutę Augustin-Nowacką z Sekcji Pomiarów Fizyko-Chemicznych, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Gdańskiego.

### **4.4. Badanie aktywności foto- oraz fotoelektrokatalitycznej**

#### **4.4.1. Fotoelektrokatalityczna konwersja CO<sub>2</sub>**

Fotoelektrokatalityczny proces redukcji CO<sub>2</sub> prowadzono w gazoszczelnym fotoreaktorze dwukomorowym rozdzielonym membraną Nafion™117 (Rysunek 10) w układzie trójelektrodowym z zastosowaniem fotokatody (seria próbek AB<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(lub AB<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)/Cu<sub>x</sub>O/Cu) lub fotoanody (seria próbek REFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti). Proces prowadzono w elektrolicie wodnym 0,1 M KHCO<sub>3</sub> wysyconym ditlenkiem węgla. Mianowicie, roztwór najpierw przepłukiwano przez 1 h za pomocą N<sub>2</sub>, następnie CO<sub>2</sub> przez 1 h (temperatura pokojowa, ciśnienie atmosferyczne) oraz po umieszczeniu w fotoreaktorze i szczelnym zamknięciu przez kolejne 5 min (każda z komór). WE (analizowana próbka) oraz RE (Ag/AgCl/3,5 M KCl) umieszczane były w naświetlanej komorze, natomiast CE (siatka Pt 20 × 30 mm) w drugiej, nienaświetlanej komorze. Źródłem promieniowania była lampa Xe E7536 (Hamamatsu Photonics K.K., Japonia) o mocy 150 W, wyposażona w filtr wodny pochłaniający część promieniowania IR. Intensywność promieniowania zmierzona została za pomocą miernika składającego się z konsoli PM100D oraz detektora S425C (Thorlabs, Stany Zjednoczone) i wynosiła w miejscu naświetlanej próbki ok. 120,0 mW cm<sup>-2</sup> dla pełnego spektrum promieniowania oraz ok. 91,0 mW cm<sup>-2</sup> w przypadku zastosowania filtra szklanego odcinającego promieniowanie o długości fali poniżej 420 nm. Natomiast warunki prądowe sterowane były za pomocą potencjostatu-galwanostatu PGSTAT204 (Metrohm, Szwajcaria).



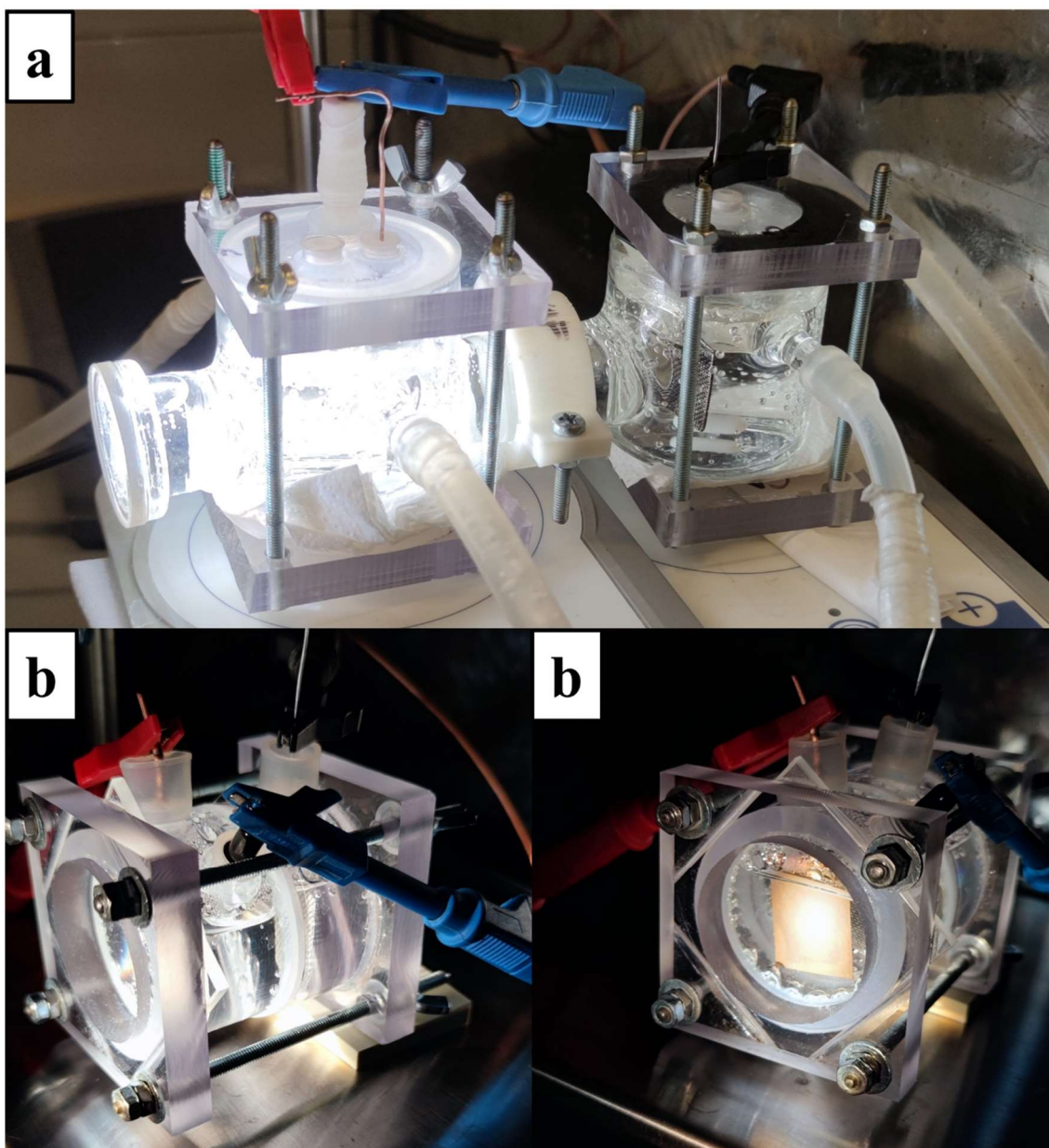
Po procesie trwającym 2 h (dla serii próbek bazujących TNT/Ti) lub 24 h (w przypadku próbek bazujących na  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ ) pobierano próbki do analizy.

(i) Fotoreaktor serii próbek  $\text{REFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$

Stosowano dwukomorowy szklany fotoreaktor z płaszczem chłodzącym z oknem ze szkła kwarcowego. Do komory naświetlanej wprowadzano 40 mL elektrolitu, natomiast do drugiej komory 35 mL (wynikało to z uwarunkowań konstrukcyjnych). Analizowane próbki zostały zastosowane jako fotoanody, co wynika z charakteru  $\text{TiO}_2$ , który dominował w układzie i jest półprzewodnikiem typu *n*. Proces prowadzono przez 2 h, analizując produkty w fazie gazowej oraz ciekłej. Zdjęcie fotoreaktora zostało przedstawione na Rysunku 10a.

(ii) Fotoreaktor serii próbek  $\text{AB}_x\text{O}_y(\text{lub } \text{AB}_x\text{S}_y)/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$

Wykorzystywano fotoreaktor dwukomorowy wykonany z poliwęglanu bez płaszcza chłodzącego, wynika to z braku konieczności zastosowania takiego rozwiązania, ponieważ planowano prowadzenie procesu w promieniowaniu z zakresu widzialnego ( $>420$  nm), które nie wpływało na temperaturę elektrolitu. W tym przypadku, prewencyjnie zastosowano wiatrak skierowany na fotoreaktor. Obie komory fotoreaktora wypełnione były  $2 \times 20$  mL elektrolitu. Próbki zostały stosowane jako fotokatody (ponieważ tlenki miedzi są półprzewodnikami typu *p*). Proces PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$  prowadzono 24 h, po czym analizowano produkty w fazie gazowej oraz ciekłej. Wszystkie próbki tej serii były testowane w jednakowym układzie (zarówno procesy foto-, elektro- oraz fotoelektrochemiczne). Układ zastosowany do prowadzenia procesu został przedstawiony na Rysunku 10b.



**Rysunek 10.** Zdjęcia fotoreaktorów dwukomorowych wykorzystywanych do procesów PEC a) układ wykorzystywany do PEC CO<sub>2</sub>RR oraz PEC generowania H<sub>2</sub> dla serii próbek REFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti, b) układ wykorzystywany do PEC CO<sub>2</sub>RR dla serii próbek AB<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(lub AB<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)/Cu<sub>x</sub>O/Cu

#### **4.4.2. Fotoelektrokatalityczne generowanie H<sub>2</sub>**

##### *(i)* Proces fotoelektrokatalityczny

Proces prowadzono wyłącznie dla serii próbek REFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti, w identycznym układzie, jak opisany został w poprzednim podrozdziale 4.4.1.*(i)*. Jediną różnicą był stosowany elektrolit, w tym przypadku był to 0,075 M wodny roztwór glicerolu, który przed procesem był płukany za pomocą N<sub>2</sub> przez 45 min. W tym przypadku próbki pobierano jedynie z fazy gazowej.

##### *(ii)* Proces fotokatalityczny

Niniejszy proces przeprowadzono w celu zbadania wpływu zastosowania przyłożonego potencjału na wydajność procesu generowania H<sub>2</sub>. Wykorzystano procedurę analogiczną do procesu PEC, z tym, że zastosowano fotoreaktor jednokomorowy, do którego wykorzystywano 35 mL roztworu glicerolu. W układzie badano aktywność próbek proszkowych, a także osadzonych na matrycach.

#### **4.4.3. Fotoelektrokatalityczna degradacja fenolu**

Serię próbek REFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti przetestowano w procesie PEC degradacji fenolu w fazie wodnej. W tym przypadku zastosowano szklany fotoreaktor jednokomorowy z płaszczem chłodzącym (taki jak w przypadku PEC generowania wodoru). Modyfikacją było płukanie roztworu fenolu o stężeniu 20 mg L<sup>-1</sup> za pomocą powietrza (przepływ 5 L min<sup>-1</sup>) przez cały czas prowadzenia procesu. Fotoreaktor przed rozpoczęciem procesu naświetlania zabezpieczano dodatkowo filtrem szklanym, odcinającym promieniowanie o długości fali poniżej 350 nm, co zapobiegało występowaniu procesu fotolizy fenolu. Ponadto fotoreaktor umieszczano w ciemni na 30 min przed rozpoczęciem naświetlania, w celu ustalenia równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej pomiędzy fenolem, a elementami układu (elektrodami, ścianami fotoreaktora). Proces prowadzono przez 1 h, pobierając po 1 mL próbki co 20 min.

#### **4.4.4. Inne analizy elektro- i fotoelektrochemiczne**

Prowadząc analizy EC oraz PEC wykorzystywano teflonową celę fotoelektrochemiczną z oknem ze szkła kwarcowego, która mieściła 4,5 mL elektrolitu,

a analizowane próbki musiały posiadać rozmiar nie większy niż  $5 \times 20$  mm (z czego naświetlano powierzchnię  $5 \times 10$  mm,  $0,5$  cm<sup>2</sup>). Jako WE stosowano drut platynowy, natomiast RE Ag/AgCl/3,5 M KCl. Wykorzystywano serię różnych elektrolitów oraz warunków prowadzenia procesów w zależności od serii próbek oraz wykonywanej analizy, dlatego zawsze pod rysunkami przedstawiającymi wyniki danych badań będą zamieszczone informacje o zastosowanych parametrach. W ramach niniejszych analiz wykonano pomiar generowanego fotoprądu, woltamperometrię liniową, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną czy analizę Mott-Schottky.

#### **4.5. Identyfikacja i oznaczanie produktów prowadzonych procesów**

W zależności od prowadzonego procesu katalitycznego oraz spodziewanych produktów, wykorzystywano różne metody analizy jakościowej oraz ilościowej. Mianowicie w procesach PEC konwersji CO<sub>2</sub> fazę ciekłą analizowano za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. W tym celu stosowano zestaw GC-2010 Plus + GCMS-QP2010 SE (Shimadzu, Japonia) z dodatkowym automatycznym dozownikiem AOC-6000 tej samej firmy. W tym przypadku wykorzystywano analizę typu „headspace”, w której ciekła próbka (1 mL) jest ogrzewana w gazoszczelnej szklanej wiali (10 mL), a następnie analizowana jest faza gazowa (200 µL). Zastosowanie kolumny SH-Stabilwax (30 m, 0,25 mmID, 0,50 µm df), termostatowanej w 27°C, przy przepływie helu pod ciśnieniem 50,5 kPa, pozwoliło na zidentyfikowanie metanolu oraz określeniu jego ilości analizując  $m/z = 31,0$  (po wcześniejszym przygotowaniu krzywej kalibracyjnej).

Ponadto faza ciekła była również analizowana pod kątem produkcji HCOOH, w tym celu wykorzystano chromatograf jonowy AG 940 Professional IC Vario (Metrohm, Szwajcaria) z detektorem przewodności i kolumną Metrosep A Supp-10 (100 × 4,0 mm) termostatowaną w 40°C. Fazą ruchomą była mieszanina 5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oraz 5 mM NaHCO<sub>3</sub>, przepływ 0,8 mL min<sup>-1</sup>, a objętość analizowanej próbki to 30 µL. Niestety w żadnej z analizowanych próbek kwas mrówkowy nie został zidentyfikowany. Niniejsza analiza została wykonana we współpracy z dr Joanną Dołżonek z Katedry Analizy Środowiska, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Gdańskiego.

Faza gazowa została analizowana pod kątem wykrycia CH<sub>4</sub> oraz CO, w tym celu wykorzystano chromatograf gazowy GC-2010 Plus z detektorem uniwersalnym z wyładowaniem barierowym w plazmie helowej BID-2010 Plus (Shimadzu, Japonia). Rozdziału dokonano stosując kolumnę SH-Msieve 5A (30 m, 0,32 mmID, 0,30 μm df) termostatowanej w 35°C. Ciśnienie gazu nośnego (He) było utrzymywane na poziomie 69,9 kPa, a objętość analizowanej próbki wynosiła 200 μL.

W przypadku eksperymentu z wykorzystaniem <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> wykonano analizę fazy ciekłej za pomocą metody węglowej spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego (<sup>13</sup>C NMR). W tym celu wykorzystano spektrometr AVANCE III 700 MHz (Bruker, Stany Zjednoczone). Próbki do pomiaru dyspergowano w D<sub>2</sub>O lub CDCl<sub>3</sub>. Analizę wykonano w celu wyłącznie jakościowego potwierdzenia obecności produktów zawierających w budowie węgiel <sup>13</sup>C. Analiza została wykonana przez dr Krzysztofa Brzozowskiego z Sekcji Pomiarów Fizyko-Chemicznych, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Gdańskiego.

Faza gazowa w procesie generowania wodoru była analizowana metodą chromatografii gazowej wykorzystując urządzenie Trace 1300 (Thermo Fisher Scientific, Stany Zjednoczone) detektorem przewodności cieplnej (TCD) i kolumną RTX®-5 (30 m, 0,25 mmID, 0,5 μm df, Restek, Stany Zjednoczone) termostatowaną w 40°C i przepływem azotu pod ciśnieniem 100,0 kPa. Analizowana objętość próbki gazowej to 200 μL. Niniejsza metodyka pozwalała na analizę jakościową oraz ilościową wygenerowanego wodoru.

Zawartość fenolu w próbce, oznaczano wykorzystując wysokosprawny chromatograf ciekłowy Nexera XR (Shimadzu, Japonia) z detektorem diodowym (DAD). Rozdziału dokonywano z wykorzystaniem kolumny Kinetex C18 (150 × 3 mm), jako fazę mobilną użyto mieszaninę acetonitrylu oraz 0.0005% wodnego roztworu TFA (1:9, v/v) w przepływie 0,55 mL min<sup>-1</sup>. Objętość analizowanej próbki wynosiła 20 μL.

## 5. WYNIKI BADAN I DYSKUSJA

Opis zebranych wyników oraz ich dyskusję podzielono na trzy główne rozdziały. Kryterium podziału stanowił typ otrzymanych materiałów do zastosowań fotoelektrochemicznych, w związku z tym opisy dotyczą kolejno grupy próbek bazujących na matrycach tytanowych, a następnie dwóch serii próbek otrzymanych z wykorzystaniem matryc miedzianych.

### 5.1. Nanorurki $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ modyfikowane za pomocą $\text{REFeO}_3$ (gdzie RE = Gd, Eu, Sm, La, Tm) oraz związkami Pt

Zgodnie z najlepszą wiedzą w momencie rozpoczynania realizacji projektu, w literaturze naukowej nie znaleziono artykułów opisujących układy typu Pt/ $\text{REFeO}_3/\text{TiO}_2$  NTs/Ti (z wykorzystaniem filcu tytanowego jako matrycy) do zastosowania w procesach PEC. Ponadto właściwości  $\text{TiO}_2$  są dobrze znane w branży fotokatalitycznej, jednakże bada się głównie ditlenek tytanu w postaci proszku lub osadzonego/wytworzonego na szkle FTO lub folii tytanowej. Natomiast właściwości nanorurek  $\text{TiO}_2$  wytworzonych na porowatej strukturze, takiej jak filc nie były na tamten moment opisane.

W ramach prowadzonych prac nad niniejszą serią próbek zbadano wpływ typu zastosowanego metalu ziem rzadkich (Gd, Eu, Sm, La, Tm) w perowskitach typu  $\text{REFeO}_3$  osadzonych na TNT na właściwości fotoelektrokatalityczne otrzymanych materiałów w reakcjach (i) wydzielania  $\text{H}_2$ , (ii) redukcji  $\text{CO}_2$  oraz (iii) degradacji fenolu. Prowadzone badania mogą wskazywać na potencjał hybrydowych fotokatalizatorów i materiałów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych perowskitami do celów środowiskowych.

W Tabeli 2 przedstawiono wszystkie otrzymane próbki bazujące na matrycach tytanowych wraz z nazewnictwem wykorzystywanym w dalszej części opisów, składem, zastosowaną matrycą oraz ilością użytej pasty w trakcie powlekania obrotowego oraz wydajnościami prowadzonych procesów PC oraz PEC.

**Tabela 2.** Skład otrzymanych próbek, typy matryc Ti, objętość użytej pasty REFeO<sub>3</sub> oraz aktywność próbek w procesach PC oraz PEC

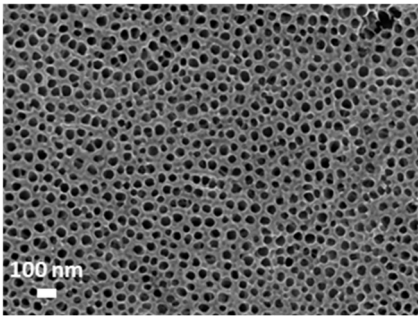
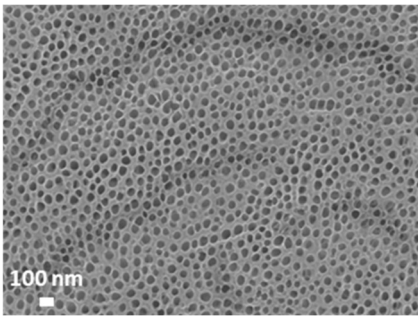
Nazwa próbki	Skład	Matryca	Ilość użytej pasty z REFeO <sub>3</sub> podczas powlekania obrotowego [μL]	Ilość wygenerowanego H <sub>2</sub> w procesie PC po 2 h (Pt osadzona in-situ) [μmol]	Ilość wygenerowanego H <sub>2</sub> w procesie PEC po 2 h (Pt osadzona in-situ) [μmol]	Wydajność PEC rozkładu fenolu po 1 h (C/Co•100) [%]	Ilość wygenerowanego H <sub>2</sub> w procesie PEC konwersji CO <sub>2</sub> po 2 h (Pt osadzona in-situ) [μmol]
GdFeO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>		0	0	-	-	-
EuFeO <sub>3</sub>	EuFeO <sub>3</sub>		0	0	-	-	-
SmFeO <sub>3</sub>	SmFeO <sub>3</sub>	-	0	0	-	-	-
LaFeO <sub>3</sub>	LaFeO <sub>3</sub>		0	0	-	-	-
TmFeO <sub>3</sub>	TmFeO <sub>3</sub>		0	0	-	-	-
TNT P	TiO <sub>2</sub> /Ti		-	17,81	36,75	89,0	83,67
GdTNT P	GdFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti		50	24,21	50,64	86,3	164,12
EuTNT P	EuFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti	Ti płytka	50	22,37	44,20	85,8	158,10
SmTNT P	SmFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti	(P)	50	27,83	35,01	86,2	138,98
LaTNT P	LaFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti		50	18,91	34,40	86,5	82,51
TmTNT P	TmFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti		50	23,86	32,34	83,7	85,78
TNT FF	TiO <sub>2</sub> /Ti		-	38,31	48,62	-	98,87
GdTNT FF	GdFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti		50	55,37	61,35	-	194,93
GdTNT FF (25 μL)	GdFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti		25	-	-	-	153,28
GdTNT FF (75 μL)	GdFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti	Ti filc	75	-	-	-	176,30
EuTNT FF	EuFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti	(FF)	50	52,81	57,89	-	192,56
SmTNT FF	SmFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti		50	39,81	49,83	-	180,55
LaTNT FF	LaFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti		50	35,79	39,83	-	94,87
TmTNT FF	TmFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti		50	29,39	25,14	67,4	85,55

### 5.1.1. Dobór warunków otrzymywania oraz charakterystyka morfologii TiO<sub>2</sub>/Ti (TNT) oraz ReFeO<sub>3</sub> (RE = Gd, Eu, Sm, La, Tm)

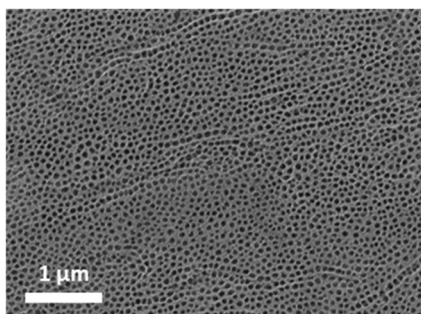
(i) Otrzymywanie TiO<sub>2</sub>/Ti

Dobór warunków prowadzenia procesu anodowego utleniania powierzchni folii tytanowych został wykonany dla zakresu stężenia jonów F<sup>-</sup> w elektrolicie (0,1 lub 0,2 M), zastosowanego napięcia (30, 40, 50 lub 60 V), stosowania mieszania lub jego braku oraz czasu ultradźwiękowego oczyszczania matrycy po zakończonym procesie (0, 1, 3, 5 lub 7 min). Tabela 3 zaprezentowana poniżej, przedstawia obrazy SEM, warunki anodowego utleniania oraz obserwacje dla każdego z zastosowanych warunków prowadzenia procesu.

**Tabela 3.** Dobór warunków preparatyki TNT na folii tytanowej, zastosowane warunki wraz z obrazami SEM oraz obserwacjami

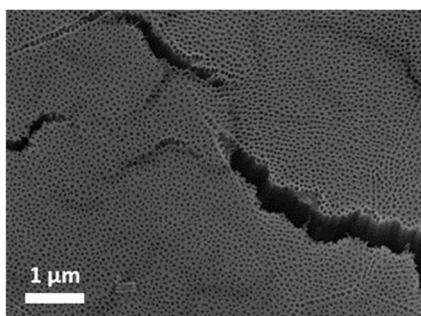
Obraz SEM	Warunki syntezy	Obserwacje
	Stężenie NH <sub>4</sub> F – 0,1 M Potencjał - <b>30 V</b> Czas - 1 h Mieszanie - brak Czyszczenie ultradźwiękowe – brak Kalcynacja - 450°C, 1 h	Gąbczasta struktura na powierzchni. Brak zaobserwowanych nanorurek.
	Stężenie NH <sub>4</sub> F – 0,1 M Potencjał - <b>40 V</b> Czas - 1 h Mieszanie - brak Czyszczenie ultradźwiękowe – brak Kalcynacja - 450°C, 1 h	Gąbczasta struktura na powierzchni. Brak zaobserwowanych nanorurek.





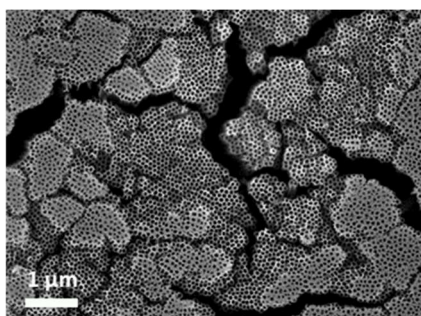
Stężenie  $\text{NH}_4\text{F}$  – 0,1 M  
Potencjał - 40 V  
Czas - 1 h  
Mieszanie - **tak**  
Czyszczenie  
ultradźwiękowe – **1 min**  
Kalcynacja - 450°C, 1 h

Nie zaobserwowano znaczących zmian względem poprzednich próbek, w których nie zastosowano czyszczenia ultradźwiękowego.



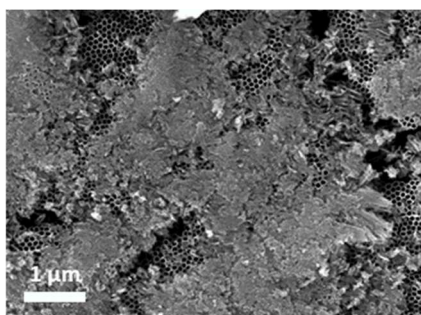
Stężenie  $\text{NH}_4\text{F}$  – 0,1 M  
Potencjał - 40 V  
Czas - 1 h  
Mieszanie - **tak**  
Czyszczenie  
ultradźwiękowe – **3 min**  
Kalcynacja - 450°C, 1 h

Obecność małej ilości, losowo rozmieszczonych miejsc, w których występują nanorurki.



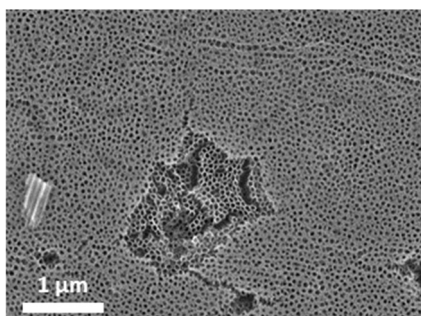
Stężenie  $\text{NH}_4\text{F}$  – 0,1 M  
Potencjał - 40 V  
Czas - 1 h  
Mieszanie - **tak**  
**Czyszczenie**  
**ultradźwiękowe – 5 min**  
Kalcynacja - 450°C, 1 h

Większa ilość oraz powierzchnia miejsc występowania NTs. Jednakże nadal obecna duża ilość gąbczastej struktury na powierzchni.



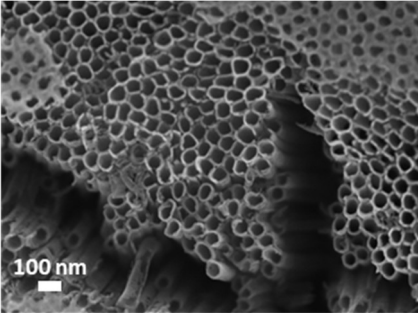
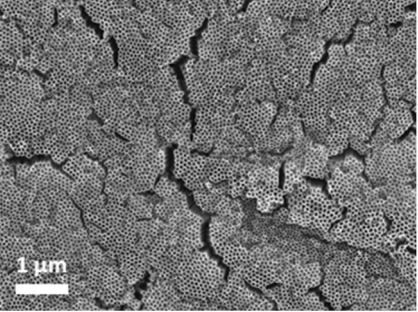
Stężenie  $\text{NH}_4\text{F}$  – 0,1 M  
Potencjał - 40 V  
Czas - 1 h  
Mieszanie - **tak**  
Czyszczenie  
ultradźwiękowe – **7 min**  
Kalcynacja - 450°C, 1 h

Wytworzona cienka warstwa ulega odpada od powierzchni płytki. Bardzo duża ilość połamanych NTs.



Stężenie  $\text{NH}_4\text{F}$  – 0,1 M  
Potencjał - 30 V  
Czas - 1 h  
Mieszanie - **tak**  
Czyszczenie  
ultradźwiękowe – **5 min**  
Kalcynacja - 450°C, 1 h

Obecność małej ilości, losowo rozmieszczonych miejsc, w których występują nanorurki.

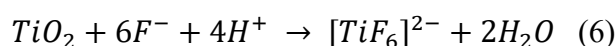
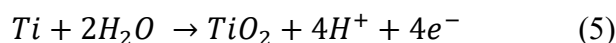
	<p>Stężenie <math>\text{NH}_4\text{F}</math> – 0,1 M  Potencjał - <b>50 V</b>  Czas - 1 h  Mieszanie - <b>tak</b>  Czyszczenie  ultradźwiękowe - <b>5 min</b>  Kalcynacja - 450°C, 1 h</p>	<p>Powierzchnia pokryta głównie gąbczastą strukturą, mała ilość miejsc występowania NTs. Wytworzone NTs, posiadają wspólne ściany. Podczas prowadzenia procesu elektrolit zauważalnie się ogrzał.</p>
<p>b.d.</p>	<p>Stężenie <math>\text{NH}_4\text{F}</math> – 0,1 M  Potencjał - <b>60 V</b>  Czas - &lt;1 h  Mieszanie - <b>tak</b>  Czyszczenie  ultradźwiękowe – b.d.  Kalcynacja – b.d.</p>	<p>Temperatura elektrolitu w trakcie prowadzenia anodyzacji gwałtownie wzrasta. Proces przerwano przy <math>T \sim 75^\circ\text{C}</math> ze względów bezpieczeństwa.</p>
	<p><b><u>Stężenie <math>\text{NH}_4\text{F}</math> – 0,2 M</u></b>  <b><u>Potencjał - 30 V</u></b>  <b><u>Czas - 1 h</u></b>  <b><u>Mieszanie - tak</u></b>  <b><u>Czyszczenie</u></b>  <b><u>ultradźwiękowe – 5 min</u></b>  <b><u>Kalcynacja - 450°C, 1 h</u></b></p>	<p>Całkowity brak obecności gąbczastej struktury. Otrzymane NTs są dobrze uformowane i jednolite, pokrywają całą anodyzowaną powierzchnię.</p>
<p>b.d.</p>	<p>Stężenie <math>\text{NH}_4\text{F}</math> – <b>0,2 M</b>  Potencjał - <b>40 V</b>  Czas - &lt;1 h  Mieszanie - tak  Czyszczenie  ultradźwiękowe – b.d.  Kalcynacja – b.d.</p>	<p>Temperatura elektrolitu w trakcie prowadzenia anodyzacji gwałtownie wzrasta. Proces przerwano przy <math>T \sim 75^\circ\text{C}</math> ze względów bezpieczeństwa.</p>

Największym wyzwaniem podczas poszukiwania warunków do otrzymywania cienkich warstw nanorurek  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  było usunięcie gąbczastej struktury, która początkowo pokrywała całą anodyzowaną powierzchnię. Kluczowymi czynnikami były:

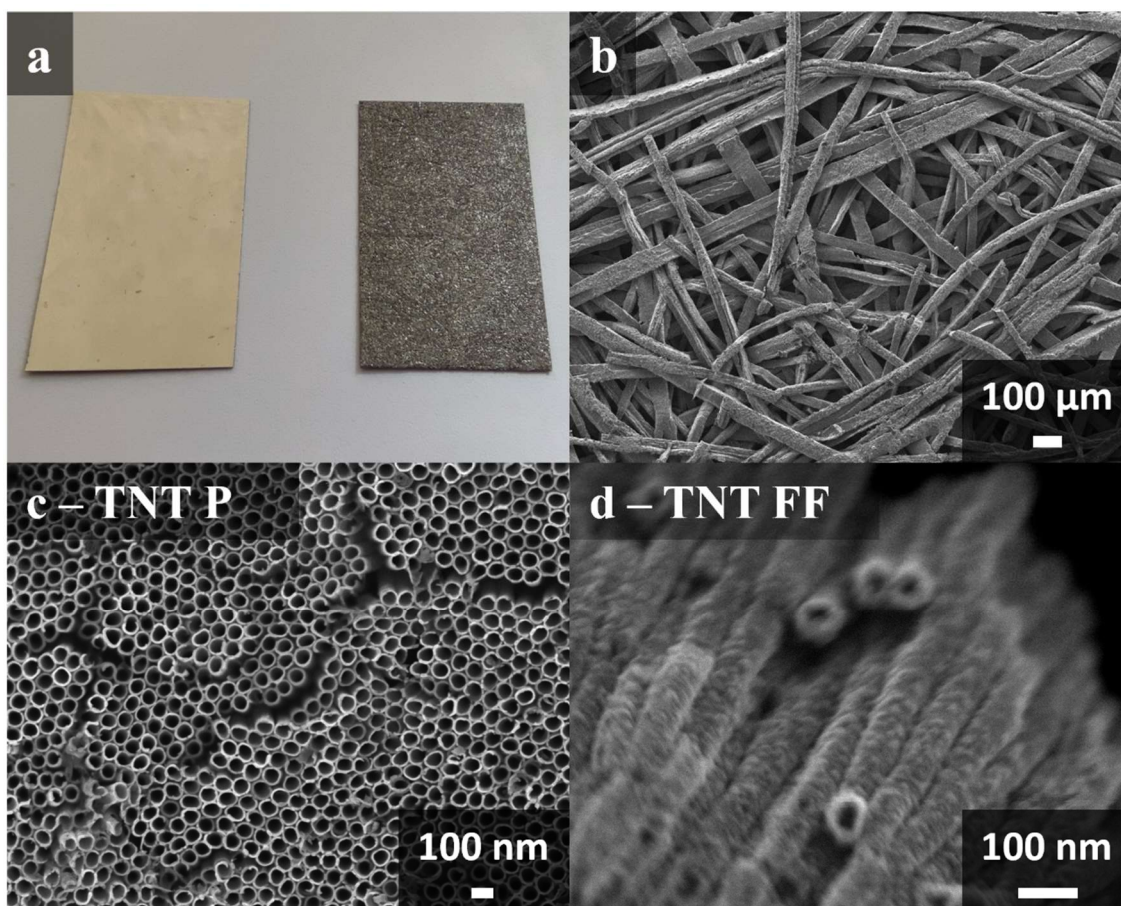
- (i) czas oczyszczania z wykorzystaniem ultradźwięków po zakończonym procesie anodowego utleniania. Wydłużanie czasu oczyszczania sprzyjało usuwaniu gąbczastej warstwy, lecz również nasilało delaminację warstwy nanorurek. Podsumowując, stosowanie czasu oczyszczania z wykorzystaniem ultradźwięków równego **5 min**, powodowało całkowite usunięcie gąbczastej struktury z powierzchni przy jednoczesnym nienaruszeniu warstwy  $\text{TiO}_2$  NTs;

- (ii) stężenie jonów  $F^-$ , w przypadku zastosowania 0,1 M  $NH_4F$  uformowane nanorurki posiadały uwspólnione ściany a na ich powierzchni wciąż pozostawały resztki gąbczastej struktury. Natomiast, gdy stężenie podwyższono do **0,2 M  $NH_4F$**  pomyślnie wytworzono jednolite, dobrze uformowane struktury NTs. Pozwoliło to na całkowite pozbycie się gąbczastej struktury z powierzchni otrzymywanych próbek;
- (iii) wartość przykładanego napięcia, którego wzrost zwiększał ilość widocznych NTs, lecz również powodował ogrzewanie się roztworu reakcyjnego oraz wytworzone NTs nie były w pełni odseparowane od siebie (Tabela 3). Dobrane napięcie anodyzacji, celem otrzymania TNT w 0,2 M  $NH_4F$  to **30 V**.

Wspomniana gąbczasta struktura to tlenkowa warstwa inicjacyjna, która powstaje w pierwszych momentach prowadzenia anodowego utleniania. Wspomniany proces zachodzi dwuetapowo, pierwszym z nich jest utlenianie powierzchni matrycy tytanowej do  $TiO_2$  (5), a drugim przekształcenie  $TiO_2$  do rozpuszczalnego  $[TiF_6]^{2-}$  (6). Drugi etap powoduje powstawanie początkowo nieregularnej, porowatej warstwy, która została zaobserwowana na obrazach SEM, jako gąbczasta struktura (Tabela 3) [204]. Wspomniane procesy powtarzają się przez cały czas prowadzenia anodyzacji i w ten sposób formowane są nanorurki [204–207].



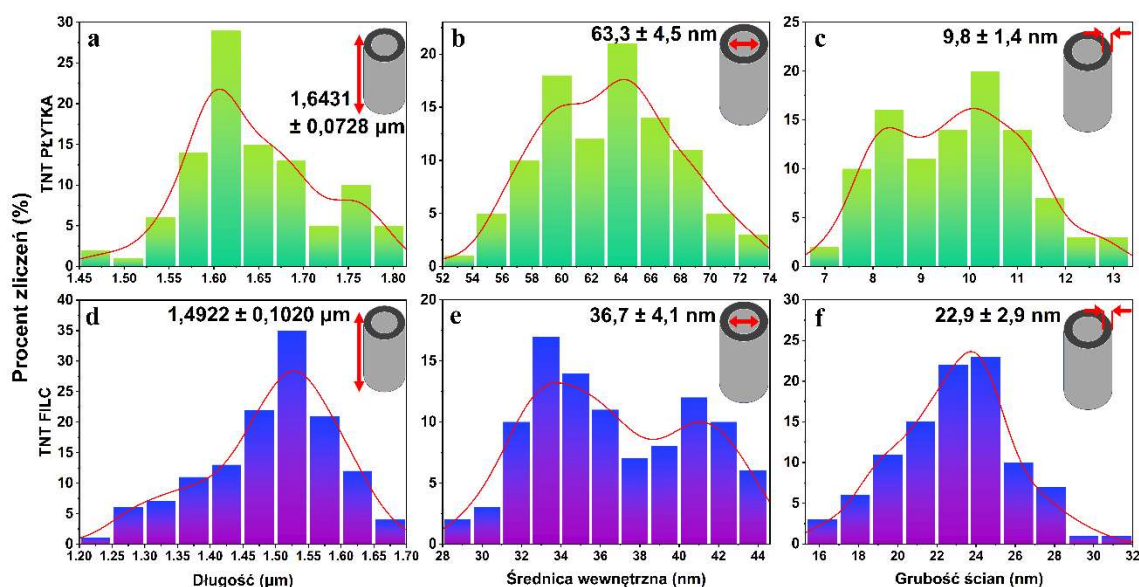
Na podstawie obserwacji z przeprowadzonego doboru warunków do otrzymania nanorurek  $TiO_2/Ti$ , jako warunki anodowego utleniania, prowadzące do otrzymywania jednolitych, cienkich filmów TNT wyznaczono – **0,2 M  $NH_4F$ , 30 V, czas anodyzacji 1 h, z zastosowaniem mieszania magnetycznego, natomiast po procesie próbka była oczyszczana ultradźwiękowo przez 5 min oraz kalcynowana w 450°C przez 1 h** (w dalszej części pracy oznaczeniem „TNT” określano próbki otrzymane w ten sposób). Na Rysunku 11a przedstawiono zdjęcie matryc Ti wykorzystanych w eksperymentach – po lewej stronie płytka (P), po prawej filc (FF), natomiast na Rysunku 11b-c przedstawiono obrazy SEM wykonane dla b) czysty filc, c) TNT P, d) TNT FF.



**Rysunek 11.** a) Zdjęcie wykonane matrycom tytanowym (po lewej stronie płytka (P), po prawej filc(FF)). Obrazy SEM otrzymane dla b) czystego filcu Ti, c) TNT P, d) TNT FF

Dla próbek TNT P oraz TNT FF wykonano analizę rozkładu wymiarów nanorurek, w ramach którego zmierzono ich średnicę, długość oraz grubość ściany. Zebrane wyniki zostały zaprezentowane na Rysunku 12 w postaci histogramów oraz średnie wymiary zostały dodatkowo przedstawione w Tabeli 4. Analizy dokonano na podstawie 200 zliczeń dla każdego parametru, dla każdej z próbek z różnych obszarów anodyzowanej powierzchni (100+100 dla dwóch niezależnych od siebie syntez). Na zaprezentowanych histogramach zakresy różnic pomiędzy skrajnymi wartościami danego wymiaru są względnie niewielkie, co świadczy o wysokiej jednorodności struktur. Obecność na histogramach dwóch maksimum może wynikać, z tego, że pomiary wykonane zostały dla dwóch powtórzeń syntez, co może tworzyć nieznaczne rozbieżności pomiędzy ukształtowanymi strukturami nanorurek (Rysunek 12). Natomiast analizując uśrednione wymiary, w przypadku próbki TNT P długość, średnica

wewnętrzna oraz grubość ścianki NTs wynoszą odpowiednio  $1,6431 \pm 0,0728 \mu\text{m}$ ,  $63,3 \pm 4,5$  oraz  $9,8 \pm 1,4 \text{ nm}$ , natomiast w przypadku TNT FF tożsame parametry wynoszą kolejno  $1,4922 \pm 0,1020 \mu\text{m}$  oraz  $36,7 \pm 4,1$  i  $22,9 \pm 2,9 \text{ nm}$  (Tabela 4). O ile średnie długości nie różnią się znacząco pomiędzy matrycami o tyle możemy zaobserwować w przybliżeniu dwukrotnie większą średnią średnicę otworu oraz grubość ścian w przypadku próbek otrzymanych na filcu. Zaobserwowane różnice morfologiczne przypisuje się bardziej rozległej i nieregularnej powierzchni filcu (Rysunek 12a-b), co może skutkować mniejszą dostępnością reagentów elektrolitu, co powoduje mniej sprawną wymianę mas oraz różnicami w przepływie prądu. Ponadto czynnikiem, który może mieć również wpływ na wspomniane różnice może być nieco odmienny skład jakościowy zastosowanych matryc (szczegółowo opisane w podrozdziale 5.1.2.(i)).



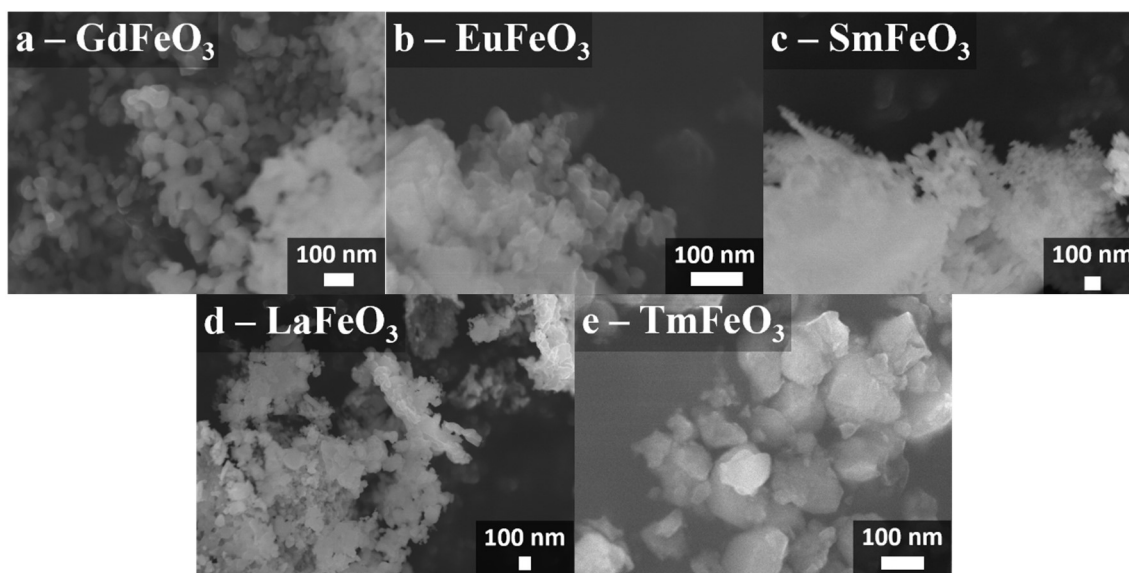
**Rysunek 12.** Rozkład wymiarów otrzymanych nanorurek dla próbki: TNT P: a) długość, b) średnica wewnętrzna, c) grubość ścian; oraz TNT FF d) długość, e) średnica wewnętrzna, f) grubość ścian

**Tabela 4.** Średnie rozmiary otrzymanych nanorurek TNT P oraz TNT FF – długość, średnica wewnętrzna oraz grubość ścian

Próbka	Średnia długość [ $\mu\text{m}$ ]	Średnia średnica wewnętrzna [nm]	Średnia grubość ścian [nm]
TNT P	$1,6431 \pm 0,0728$	$63,3 \pm 4,5$	$9,8 \pm 1,4$
TNT FF	$1,4922 \pm 0,1020$	$36,7 \pm 4,1$	$22,9 \pm 2,9$

(ii) Synteza  $\text{REFeO}_3$ , gdzie RE = a) Gd, b) Eu, c) Sm, d) La, e) Tm

Obrazy SEM przedstawione na Rysunku 13 przedstawiają morfologię otrzymanych tlenków typu  $\text{REFeO}_3$ , gdzie RE = a) Gd, b) Eu, c) Sm, d) La, e) Tm. Morfologia oraz rozmiary otrzymanych próbek są zbliżone do siebie. Otrzymane nanostruktury nie posiadają zdefiniowanych kształtów i występują w formie klastrow, co uniemożliwiło wykonanie rzetelnego rozkładu wielkości cząstek. Jedynie próbka  $\text{TmFeO}_3$ , była odmienna od pozostałych, ponieważ otrzymane cząstki posiadały większe rozmiary.

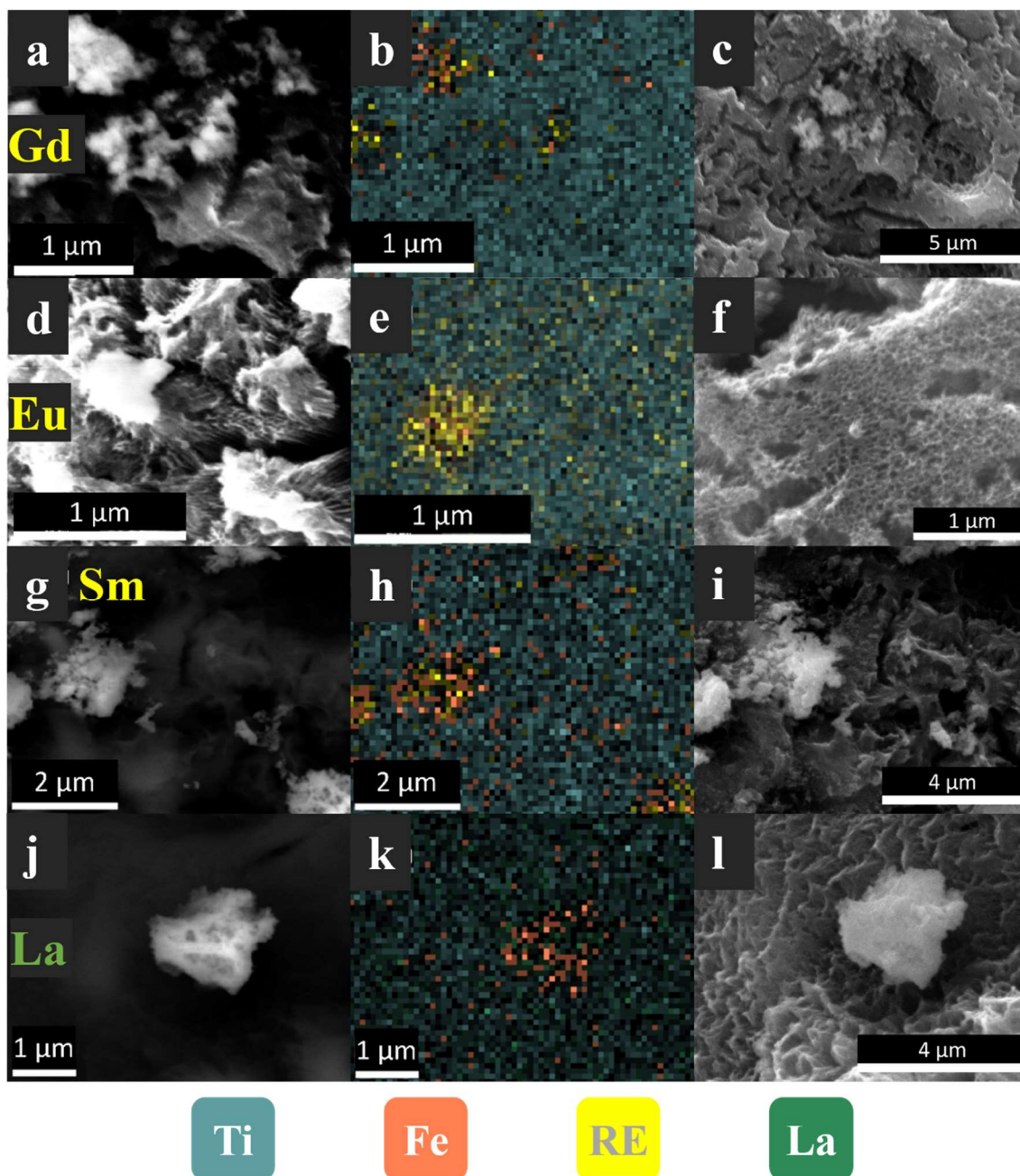


**Rysunek 13.** Obrazy SEM próbek  $\text{REFeO}_3$ , gdzie RE = a) Gd, b) Eu, c) Sm, d) La, e) Tm

(iii) Kompozyty REFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti

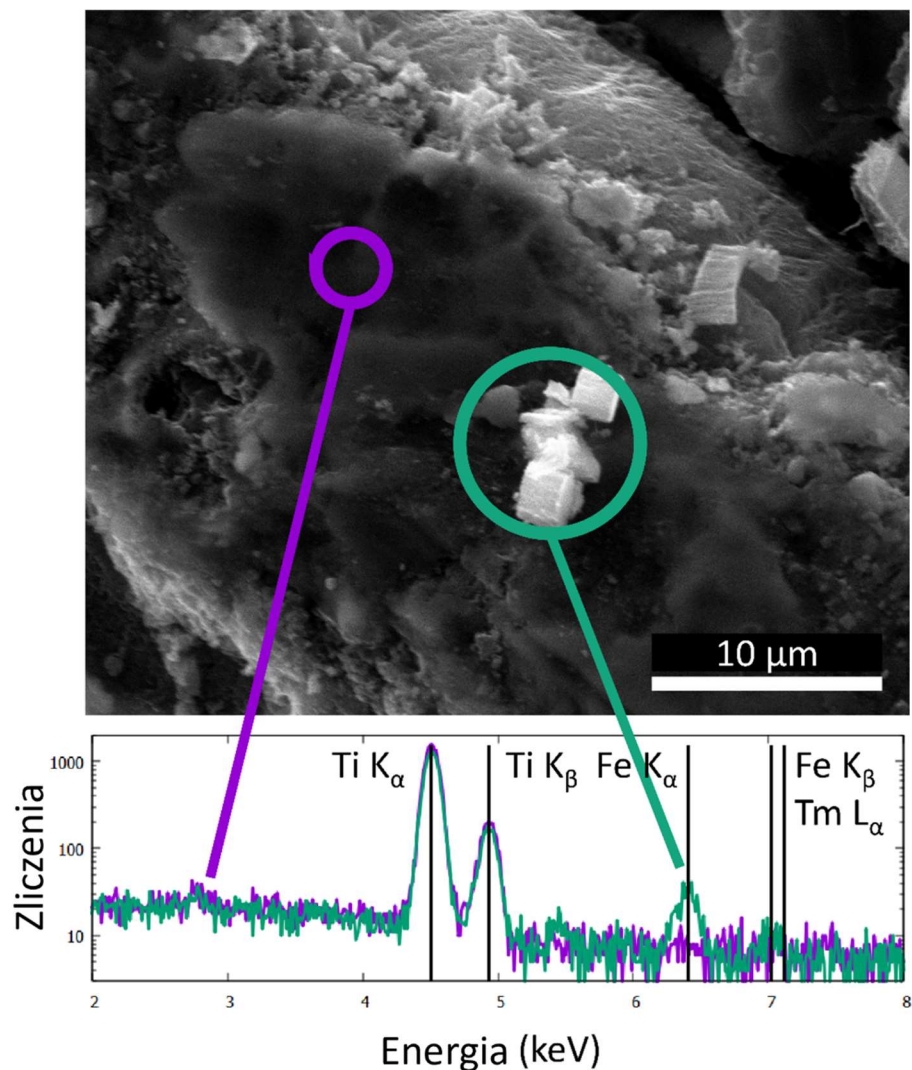
Dla kompozytów składających się z REFeO<sub>3</sub> osadzonego na TNT FF wykonano analizę SEM-EDS, której celem było potwierdzenie pomyslności osadzenia oraz ocena równomierności dystrybucji REFeO<sub>3</sub> na powierzchni TNT FF. Wnioskując na podstawie obrazów zamieszczonych na Rysunku 14 osadzane REFeO<sub>3</sub> występują w formie agregatów o średnicy ok. 1 μm na powierzchni TNT FF. W trakcie analizy wspomnianych próbek zaobserwowano sygnały pochodzące od Ti, Fe oraz RE. Warto zaznaczyć, że ze względu na nieregularność oraz wysoką porowatość podłoża, a ponadto niewielką ilość (względem matrycy) osadzanych REFeO<sub>3</sub>, analiza ilościowa mogłaby być obciążona dużym błędem, z tego powodu zrezygnowano z jej wykonywania.

Jednoczesne mapowanie pierwiastków La lub Tm występujących w tej samej próbce z Fe (kompozyty zawierające LaFeO<sub>3</sub> oraz TmFeO<sub>3</sub>) było niemożliwe ze względu na nakładanie się sygnałów pochodzących od wymienionych RE z sygnałami Fe. Jednakże na podstawie porównania szczegółowych widm agregatów oraz podłoża TNT możliwe jest zaobserwowanie sygnałów emisyjnych Fe i La/Tm (Rysunek 14k i 15). Opisywana sytuacja została zaznaczona na widmach EDS zamieszczonych w dolnym panelu na Rysunku 15, ze wskazaniem na nakładanie się sygnałów pochodzących od Fe oraz Tm, analogiczna sytuacja miała miejsce w przypadku próbki LaTNT FF.



**Rysunek 14.** Obrazy SEM (a, c, d, f, j, l) oraz odpowiadające im mapy rozkładu pierwiastków EDS (b, e, h, k) dla próbek zawierających kolejno Gd-, Eu-, Sm- oraz LaFeO<sub>3</sub>/TNT FF





**Rysunek 15.** Obraz SEM próbki TmTNT FF z dwoma widmami EDS dla podłoża TNT (fioletowy kolor) oraz agregatu  $\text{TmFeO}_3$  (zielony kolor)

Ilość osadzonego perowskitu na powierzchni TNT oszacowano na podstawie różnicy masy matrycy przed i po kalcynacji z i bez osadzonego perowskitu. Dzięki temu, że rozmiar stosowanych matrycy był ściśle kontrolowany i wynosił zawsze  $20 \times 30$  mm postanowiono wykonać obliczenia masy osadzonego  $\text{REFeO}_3$ . W obliczeniach kierowano się zmianą masy po każdym z etapów syntezy oraz porównywaniem jej do TNT i na tej podstawie określono masę  $\text{REFeO}_3$  w danej próbce, otrzymane wyniki zestawiono w Tabeli 5.

**Tabela 5.** Ilość REFeO<sub>3</sub> osadzonego na płytach oraz filcach, na podstawie różnicy mas pomiędzy materiałami przed osadzeniem pasty (TNT) oraz po osadzeniu i kalcynacji

Próbka		Ilość użytej pasty zawierającej REFeO <sub>3</sub> w procesie powlekania obrotowego [ $\mu$ L]	Ilość osadzonego REFeO <sub>3</sub> [mg]
Ti płytka	GdTNT	50	0,70
	EuTNT	50	0,73
	SmTNT	50	0,63
	LaTNT	50	0,83
	TmTNT	50	0,23
Ti filc	GdTNT	50	0,97
	EuTNT	50	1,03
	SmTNT	50	0,83
	LaTNT	50	1,13
	TmTNT	50	0,43
	GdTNT	25	0,57
	GdTNT	75	1,10

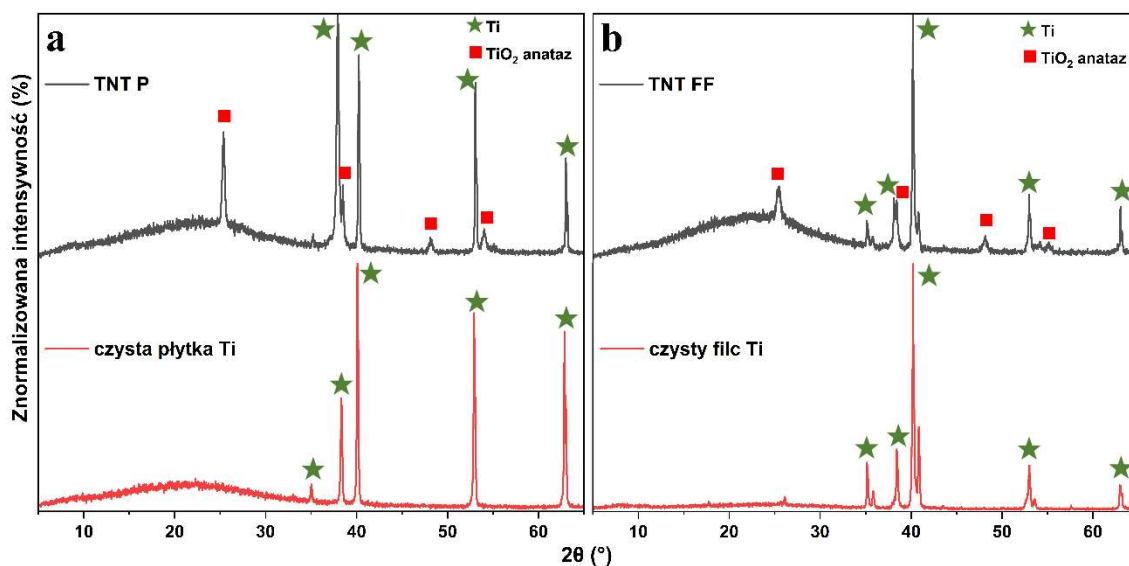
Z otrzymanych wyników wynika, że w przypadku próbek Gd-, Eu-, Sm- oraz LaFeO<sub>3</sub> masa osadzonego perowskitu jest zbliżona, ponieważ w przypadku próbek na płytce wynosi ona odpowiednio 0,70, 0,73, 0,63 oraz 0,83 mg natomiast w przypadku filcu 0,97, 1,03, 0,83 oraz 1,13 mg. Wynika z tego, że wspomniane próbki posiadają podobny stopień adhezji do zastosowanej powierzchni. Natomiast osadzanie TmFeO<sub>3</sub> w identycznych warunkach przebiegało z mniejszą efektywnością, ponieważ ilość osadzonego tlenku hybrydowego w przypadku płytek to 0,23 mg a na filcu 0,43 mg, co jest wartością znacznie niższą niż w pozostałych przypadkach. Może to wynikać ze wspomnianej wcześniej odmienności morfologii cząstek TmFeO<sub>3</sub> od pozostałych spośród syntezowanej serii. Porównano również ilość osadzonego proszku (GdFeO<sub>3</sub>) na matrycy TNT FF w zależności od objętości użytej pasty – 25, 50 lub 75  $\mu$ L, co doprowadziło do osadzania się odpowiednio 0,57, 0,97 i 1,10 mg perowskitu. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że ilość osadzonego proszku może być bezpośrednio kontrolowana objętością stosowanej pasty fotokatalitycznej. Nierównomierny wzrost ilości osadzonego proszku po zastosowaniu 75  $\mu$ L pasty fotokatalitycznej, może być spowodowany nadmiarem pasty na powierzchni płytki, przy czym każda kolejna kropla dodanej pasty spływała podczas wirowania. Natomiast porównując wyniki uzyskane przy zastosowaniu płyt i filców włóknistych, zaobserwowano spodziewany wzrost

osadzonego proszku przy zastosowaniu bardziej porowatej matrycy, co może wynikać z większej nieregularności jego powierzchni.

### 5.1.2. Właściwości fizykochemiczne

#### (i) Analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)

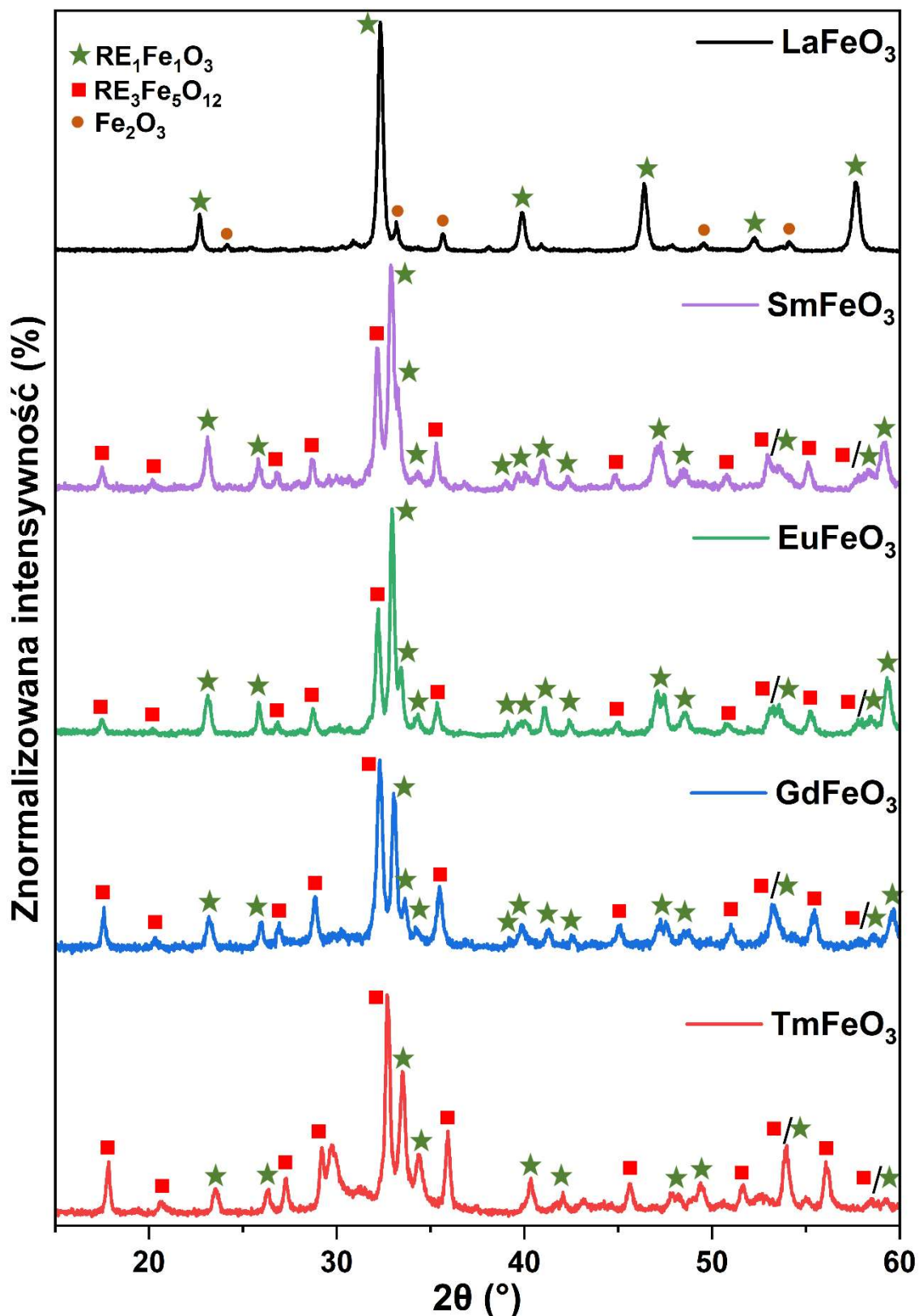
Na Rysunku 16 przedstawiono dyfraktogramy matrycy z tytanu (w postaci folii lub filcu) oraz matrycy zawierającej NTs na powierzchni. Po przeprowadzeniu procesu anodowego utleniania powierzchni folii Ti zauważalne są wyraźne sygnały pochodzące od ditlenku tytanu w formie anatazu (Rysunek 16a). Podobne wyniki otrzymano również w serii bazującej na filcu Ti, z tym, że początkowo filc zawierał śladowe ilości zanieczyszczeń w stopie (co jest widoczne, jako refleksy o niskiej intensywności), które można przypisać do fazy  $Ti_3AlO_{0.31}$ . Wykryty związek powstał najprawdopodobniej w trakcie produkcji matrycy. Co ważne, nie przyczynia się on do powstawania innych związków chemicznych niż  $TiO_2$  w trakcie anodyzacji, ponieważ nie zaobserwowano żadnych dodatkowych refleksów, poza tlenkiem tytanu(IV) o strukturze anatazu, w próbce TNT FF (Rysunek 16b).



**Rysunek 16.** Dyfraktogramy rentgenowskie porównujące TNT oraz czystą matrycę tytanową a) płytka, b) filc

Wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej otrzymanych proszków przedstawiono na Rysunku 17. Zebrane wyniki świadczą o obecności, w przypadku Gd-, Eu-, Sm- oraz TmFeO<sub>3</sub> dwóch faz krystalicznych tlenków, mianowicie rombowej RE<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>O<sub>3</sub> (Pbnm s.g. #62) oraz RE<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ia-3d, s.g. #230) o strukturze dwunastościanu rombowego. Jedyną próbką pozbawioną całkowicie tlenku typu RE<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, był LaFeO<sub>3</sub>, ponieważ wspomniane struktury nie tworzą się w przypadku najlżejszych lantanowców (La i Ce). W przypadku tej próbki zaobserwowano dodatkowo sygnały o niskiej intensywności, pochodzące od Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analizując otrzymane dyfraktogramy zauważalne jest przesunięcie pozycji refleksów ku większym wartościom kąta 2 $\Theta$  wraz ze zmniejszającym się promieniem atomowym obecnego lantanowca. Wspomniana zależność powoduje obniżanie się objętości komórki elementarnej w szeregu La-, Sm-, Eu-, Gd-, TmFeO<sub>3</sub>, co obserwowane jest pod postacią przesunięcia sygnałów.

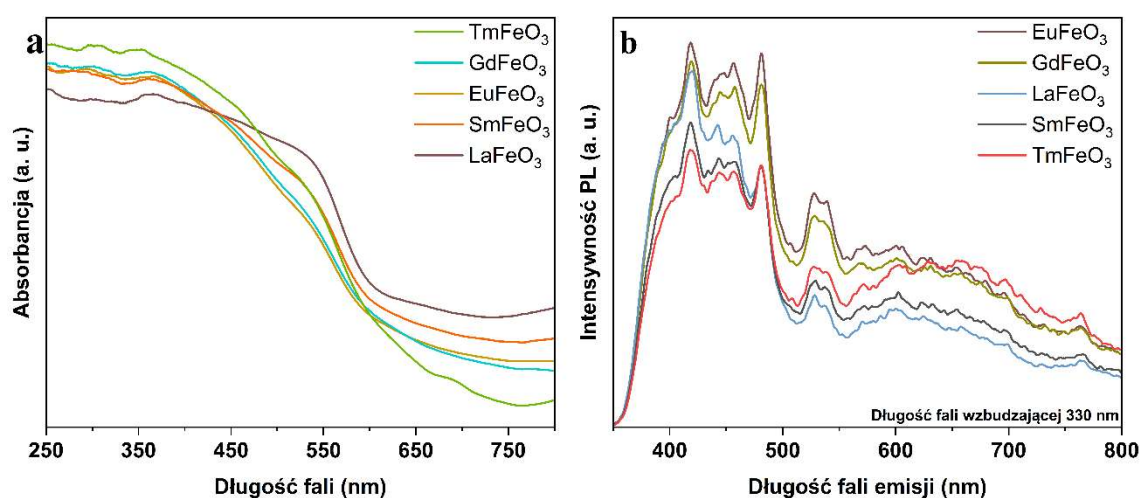
Ponadto, podjęto próbę wykonania analiz struktury krystalicznej kompozytów, proszków osadzonych na matrycach TNT, jednakże analiza ta nie pozwoliła na potwierdzenie obecności REFeO<sub>3</sub>, co wynika najprawdopodobniej ze zbyt małej ilości obecnego proszku w stosunku do TiO<sub>2</sub> oraz Ti, co może maskować sygnały pochodzące od REFeO<sub>3</sub>.



Rysunek 17. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymanych REFeO<sub>3</sub>. Refleksy struktur RE<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>O<sub>3</sub> oznaczono zielonymi gwiazdami, RE<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> czerwonymi kwadratami, a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> brązowymi kropkami

(ii) Analiza widm UV-Vis (DRS) oraz fotoluminescencji (PL)

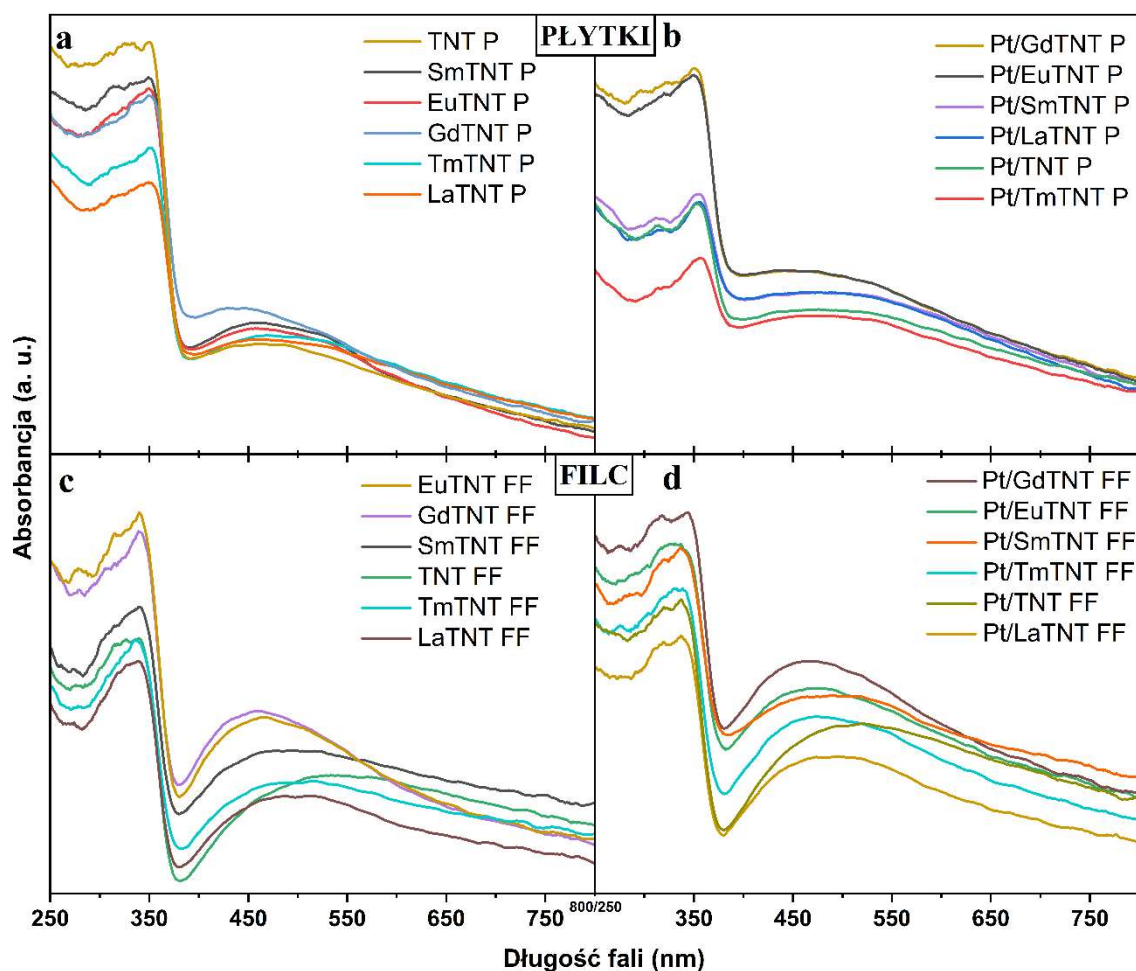
Dla otrzymanych próbek zarejestrowano widma absorpcji promieniowania z zakresu UV-Vis oraz widma emisji pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem 330 nm. Na Rysunku 18 zaprezentowane zostały wyniki analizy DRS oraz PL dla otrzymanych proszków REFeO<sub>3</sub>. Widma zarejestrowane dla każdej z próbek początkowo wykazują wysoką absorbancję w zakresie 250–450 nm, która następnie zaczyna łagodnie maleć. Różnice pomiędzy poszczególnymi perowskitami są nieznaczne, lecz można zaobserwować, że promieniowanie z zakresu UV jest pochłaniane w najwyższym stopniu przez TmFeO<sub>3</sub> a w najmniejszym przez LaFeO<sub>3</sub>, jednakże w zakresie promieniowania widzialnego sytuacja jest zupełnie odwrotna. Natomiast różnice pomiędzy Gd-, Eu- oraz SmFeO<sub>3</sub> są nieznaczne, a ich wartość absorbancji jest pośrednia zarówno w UV jak i w Vis w stosunku do Tm- oraz LaFeO<sub>3</sub> (Rysunek 18a). Analizując widma PL dla tożsamy próbek zaobserwowano malejącą intensywność pasm fotoluminescencji w szeregu EuFeO<sub>3</sub> > GdFeO<sub>3</sub> > LaFeO<sub>3</sub> > SmFeO<sub>3</sub> > TmFeO<sub>3</sub>. Najintensywniejszy sygnał zarejestrowano w zakresie długości fali emisji 400-475 nm (Rysunek 18b).



**Rysunek 18.** Widma a) DRS oraz b) PL dla próbek proszkowych REFeO<sub>3</sub>

Na podstawie analizy widm z zakresu UV-Vis dla kompozytów zbudowanych z RETNT oraz Pt/RETNT osadzonych odpowiednio na folii tytanowej oraz na piance tytanowej (Rysunek 19), można stwierdzić, że modyfikacja związkami platyny powoduje wzrost absorbancji w zakresie promieniowania widzialnego. Ponadto wprowadzenie

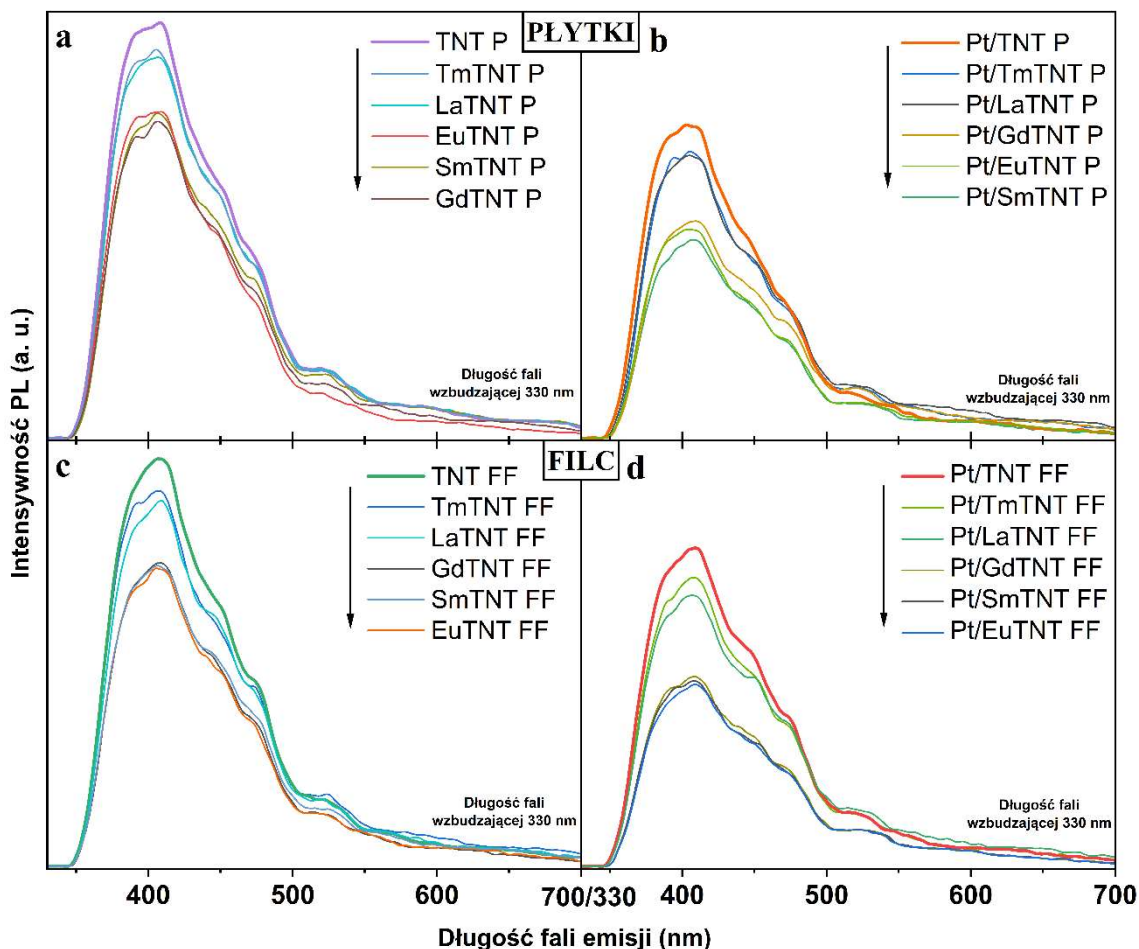
REFeO<sub>3</sub> do TNT PP spowodowało obniżenie wartości absorpcji w zakresie UV natomiast w zakresie Vis nieznacznie podwyższyło oraz zaobserwowano wzrost intensywności oraz przesunięcie hipsochromowe, pasma obecnego w okolicach 450-500 nm. Pośród próbek modyfikowanych za pomocą związków platynowych (zarówno płytek jak i filcu Ti), najwyższą absorpcję w całym zbadanym zakresie wykazywały próbki zawierające Gd oraz Eu.



**Rysunek 19.** Widma DRS Uv-Vis dla kompozytów a) RETNT P, b) Pt/RETNT P, c) RETNT FF, d) Pt/RETNT FF

Dla tożsamyh kompozytów również została wykonana charakterystyka intensywności fotoluminescencji (Rysunek 20), z której jednoznacznie wynika, że wprowadzenie REFeO<sub>3</sub> oraz związków Pt do układu powoduje obniżenie intensywności PL w porównaniu do próbek niemodyfikowanych. Pośród każdej z serii próbek (na obu matrycach) najniższą intensywność PL, wykazywały próbki zawierające

Gd, Eu oraz Sm. Zarejestrowane widma posiadały jeden, główny sygnał o najwyższej intensywności przypadający dla długości fali emisji 410 nm.



**Rysunek 20.** Widma PL dla kompozytów a)RETNT P, b) Pt/RETNT P, c) RETNT FF, d) Pt/RETNT FF

Wykonywanie charakterystyki DRS UV-Vis oraz PL w kontekście badań opierających się na fotokatalizie może stanowić ważny czynnik przy próbie wyjaśniania mechanizmu zachodzącego procesu PC/PEC. Ponadto im wyższa wartość absorbancji tym większa część promieniowania z danego zakresu może być absorbowana przez próbkę, co może przekładać się na większą ilość wzbudzanych elektronów. Natomiast profil widma sugeruje, w jakim zakresie długości fali promieniowania próbka może ulec wzbudzeniu. W kwestii analizy PL informacja zwrotna, która płynie z zarejestrowanych widm jest następująca, im wyższa intensywność fotoluminescencji tym więcej wzbudzonych elektronów rekombinuje z wydzieleniem nadmiaru energii pod postacią



promieniowania (czyli czas życia wzbudzonego elektronu jest krótszy), co jest zjawiskiem niekorzystnym w kontekście procesów PC oraz PEC. Warto zaznaczyć, że wspomniane analizy mogą pomóc w zrozumieniu wyników, jednak nie zawsze znajdują one odzwierciedlenie w efektywności prowadzonych procesów katalitycznych, ponieważ są to procesy zależne również od wielu innych czynników.

### 5.1.3. Aktywność PC oraz PEC

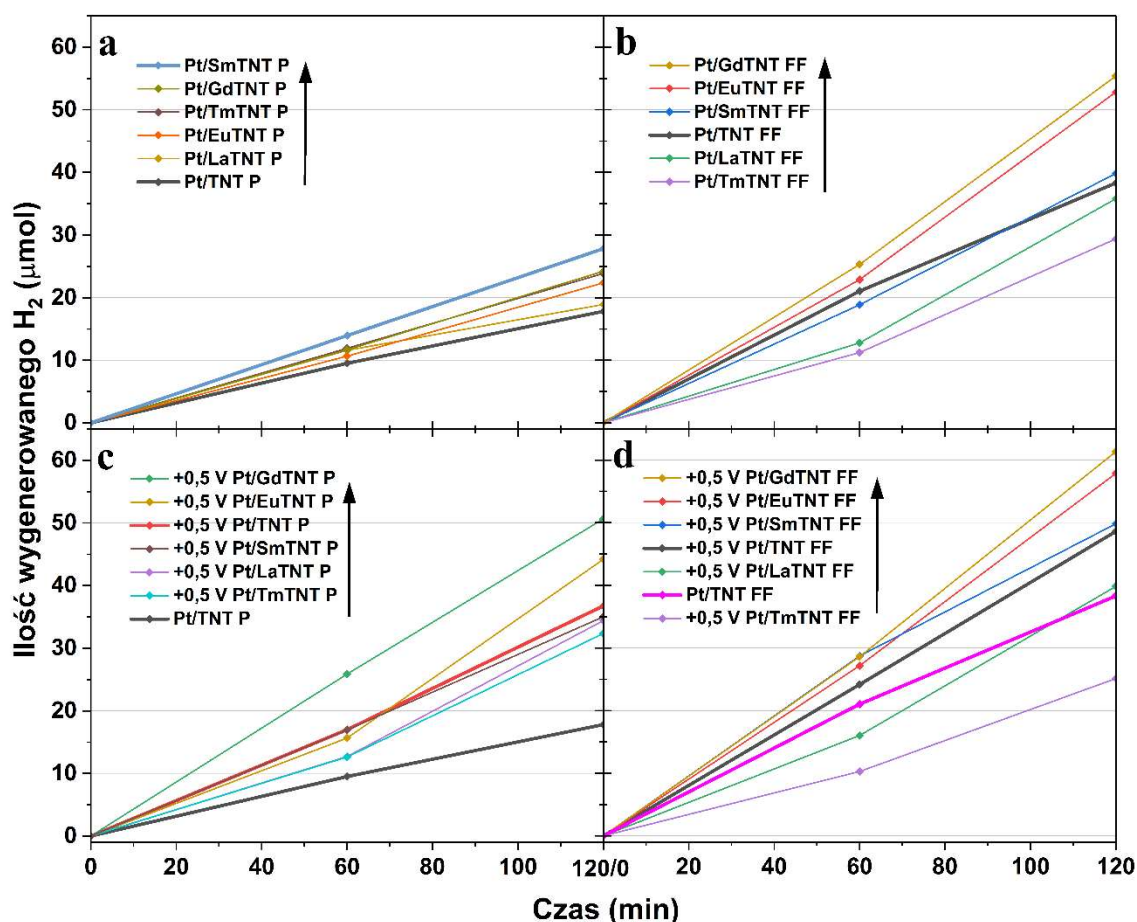
#### (i) Proces generowania wodoru

Aktywność PC i/lub PEC otrzymanych próbek zbadano w procesie generowania wodoru, degradacji fenolu oraz podjęto próbę konwersji CO<sub>2</sub>. Efektywność procesu PC produkcji H<sub>2</sub> z wodnego roztworu 0,075 M glicerolu z równoczesnym fotoosadzaniem indywiduów platyny (in-situ) przedstawiono w Tabeli 2 oraz na Rysunku 21a-b. W odniesieniu do próbki Pt/TNT P, osadzenie każdego z tlenków hybrydowych poprawiło efektywność produkcji H<sub>2</sub> (Tabela 2, Rysunek 21a). Najwyższą aktywność wykazała próbka zawierająca SmFeO<sub>3</sub> – po czasie 2 h pod wpływem promieniowania UV-Vis (120 mW cm<sup>-2</sup>) otrzymano 27,83 μmol H<sub>2</sub>, podczas gdy w przypadku Pt/TNT P było to 17,81 μmol H<sub>2</sub>. Natomiast porównanie efektywności generowania H<sub>2</sub> dla analogicznych próbek osadzonych na filcu Ti wykazała (Tabela 2, Rysunek 21b), że zastosowanie porowatej matrycy wpływa korzystnie na prowadzony proces. Aktywność wszystkich kompozytów wzrosła, porównując do serii bazującej na płytkach Ti. W tym przypadku największa ilość H<sub>2</sub> została wyprodukowana w przypadku próbek zawierających Gd- oraz EuFeO<sub>3</sub>, było to odpowiednio 55,37 oraz 52,81 μmol H<sub>2</sub>.

W kolejnym etapie zbadano wpływ wartości przykładanego napięcia (w zakresie od -0,2 do +0,7 V) na efektywność procesu generowania wodoru w procesie PEC. W tym celu przeprowadzono procesy PEC generowania H<sub>2</sub> dla próbki Pt/TNT P dla wartości potencjału: -0,2, 0,0, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 oraz 0,7 V. Otrzymane wyniki zebrano w Tabeli 6 i na tej podstawie wytypowano potencjał równy 0,5 V, jako najkorzystniejszy do prowadzenia procesów PEC, ponieważ wygenerowano najwyższą ilość H<sub>2</sub> w analizowanej serii – 36,75 μmol.

**Tabela 6.** Wpływ wartości przyłożonego potencjału na proces PEC generowania H<sub>2</sub>. Warunki procesu: 0,075 M glicerol, 2 h, UV-Vis (120 mW cm<sup>-2</sup>), badana próbka Pt/TNT P

Zastosowany potencjał [V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl]	Ilość wygenerowanego H <sub>2</sub> [μmol]
-0,2	25,75
0,0	17,81
+0,3	32,95
+0,4	32,56
+0,5	36,75
+0,6	26,90
+0,7	29,95



**Rysunek 21.** Efektywność generowania wodoru w procesie PC a) Pt/RETNT P i b) Pt/RETNT FF oraz procesie PEC a) Pt/RETNT P i b) Pt/RETNT FF. Warunki prowadzonego procesu: 0,075 M glicerol, 2 h, UV-Vis (120 mW cm<sup>-2</sup>) (dla procesów PEC: +0,5 V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl)

Zastosowanie wartości potencjału +0,5 V, w przypadku kompozytów wpłynęło na poprawę efektywności prowadzonego procesu (Tabela 2, Rysunek 21c-d). W przypadku obydwu matryc najaktywniejszymi próbkami były te, modyfikowane za pomocą GeFeO<sub>3</sub>, w przypadku płytki otrzymano 50,64 μmol H<sub>2</sub>, natomiast dla filmu 61,35 μmol H<sub>2</sub>.

Ponadto, w celu uzupełnienia badań wykonano serię eksperymentów referencyjnych, które miały na celu wskazanie realnego wpływu stosowanych modyfikacji/kompozytów na proces generowania wodoru. Tożsame procesy PC zostały przeprowadzone dla proszków, bez obecności TNT (Pt/REFeO<sub>3</sub>) i żadna z próbek nie wykazywała aktywności fotokatalitycznej. Dodatkowo, w przypadku procesu fotolitycznego (tj. naświetlania roztworu 0,075 M glicerolu bez obecności fotokatalizatorów) potwierdzono generowanie wodoru w ilości 0,99 μmol H<sub>2</sub>. Przeprowadzono również proces fotokatalityczny w obecności układu Pt/Ti FF, podczas którego wygenerowano 0,37 μmol H<sub>2</sub> oraz proces PEC Pt/Ti FF (+0,5 V), po przeprowadzeniu, którego wykryto 1,9 μmol H<sub>2</sub>.

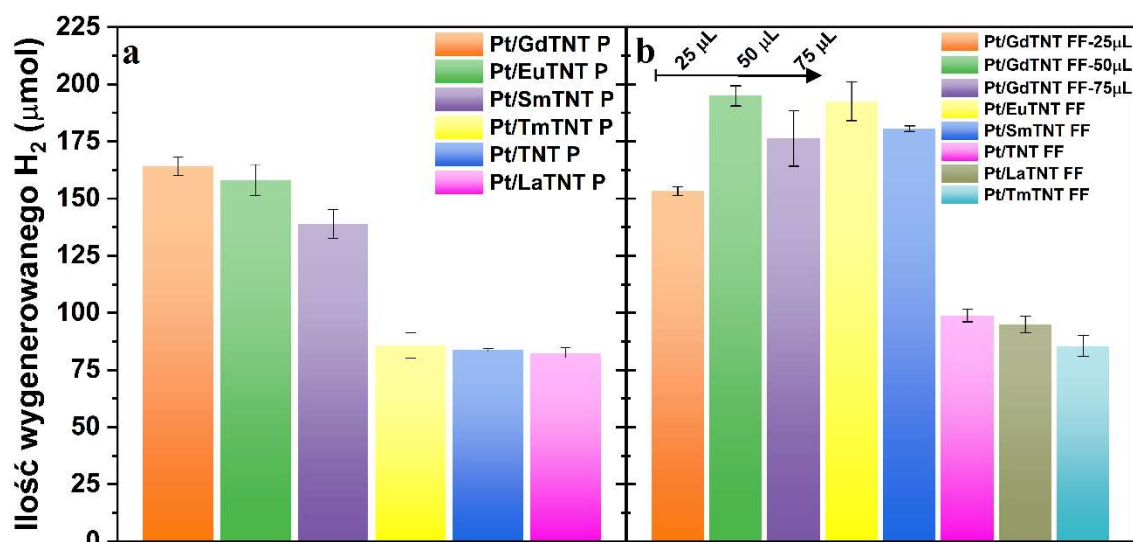
Dla najaktywniejszej próbki – Pt/GdTNT FF wykonano proces PEC w obecności promieniowania wyłącznie z zakresu widzialnego (>420 nm), lecz nie wykryto wodoru. Dodatkowo przeprowadzono analogiczne procesy PEC, stosując roztwór 0,075 M metanolu (34,93 μmol H<sub>2</sub>) oraz 0,075 M etanolu (15,84 μmol H<sub>2</sub>). Jednakże największa ilość wodoru była generowana w przypadku zastosowania roztworu glicerolu, co może być powiązane z najwyższą ilością α-H i grup hydroksylowych oraz największą różnicą pomiędzy krawędzią pasma walencyjnego TiO<sub>2</sub> oraz potencjałem utleniania glicerolu (spośród badanych alkoholi). W niniejszych badaniach stosowano stężenia alkoholi 0,075 M, a zatem metanol stanowił 0,30% obj., etanol 0,44% obj. natomiast glicerol 0,55% obj. używanego roztworu reakcyjnego. Z czego wynika, że wartość przenikalności danego alkoholu nie wpływała znacząco na prowadzony proces fotochemiczny [208,209].

(ii) Proces fotoelektrokonwersji CO<sub>2</sub>

Kolejny etap prac obejmował przetestowanie otrzymanych kompozytów w procesie PEC CO<sub>2</sub>RR w fazie ciekłej, w nietoksycznym i względnie tanim środowisku.

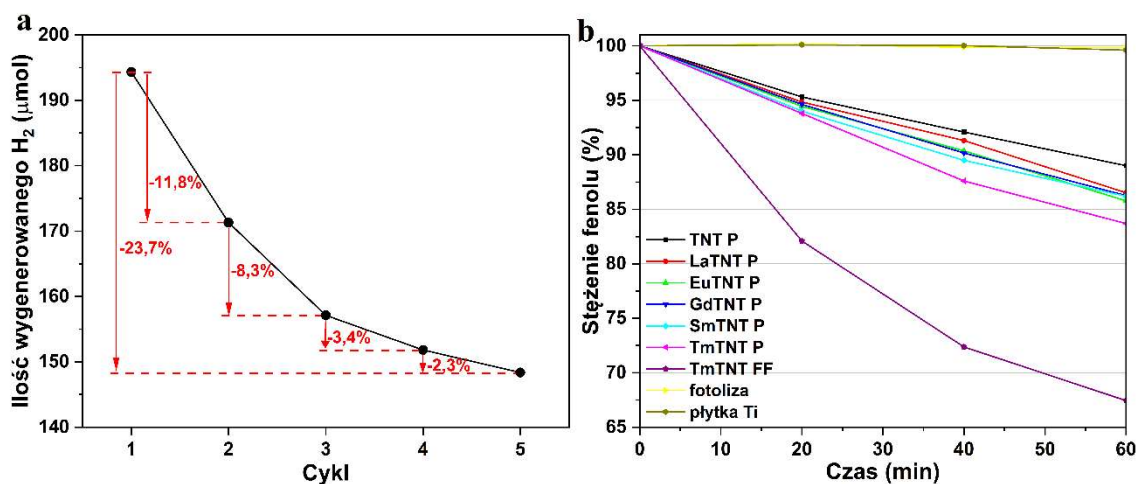
Na podstawie przeglądu literatury stwierdzono, że w takich procesach można zastosować wodne roztwory soli  $\text{KHCO}_3$  lub  $\text{NaHCO}_3$  [210–212] i na tej podstawie, do dalszych badań wytypowano wodny roztwór  $\text{KHCO}_3$  o stężeniu 0,1 M.

Niestety warunki eksperymentalne i kompozyty zastosowane w niniejszej pracy doktorskiej, doprowadziły do powstania wodoru jako jedynego zidentyfikowanego produktu. Warto jednak wspomnieć, że ilość  $\text{H}_2$  powstałego po 2 h procesu jest znacznie większa niż w serii doświadczeń prowadzonych w 0,075 M roztworze glicerolu. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rysunku 22 oraz Tabeli 2. Wyniki dla kompozytów osadzonych na folii Ti przedstawiono na Rysunku 22a, natomiast wyniki dla filcu na Rysunku 22b. Przeprowadzone eksperymenty dowiodły, że większą aktywnością w tym procesie charakteryzują się kompozyty zawierające w swoim składzie Gd-, Eu- i  $\text{SmFeO}_3$ . Najwyższą aktywność wykazywał materiał typu Pt/GdTNT i wydajność generowania wodoru wynosiła odpowiednio 164,12 oraz 194,93  $\mu\text{mol H}_2$  w przypadku kompozytu osadzonego na płytce oraz filcu tytanowym. W związku z tym postanowiono zbadać wpływ ilości pasty użytej podczas powlekania obrotowego na efektywność prowadzonego procesu PEC (Tabela 5). W tym celu zwiększono ilość osadzanej pasty o 50% i o tę samą ilość zmniejszono (zastosowano 25  $\mu\text{L}$  oraz 50  $\mu\text{L}$  pasty). Uzyskane wyniki wykazały, że spośród wybranych ilości nadal najbardziej aktywna była próbka Pt/GdTNT FF – 50 $\mu\text{L}$  (Rysunek 22b).



**Rysunek 22.** Efektywność generowania wodoru w procesie PEC a) Pt/RETNT P i b) Pt/RETNT FF. Warunki prowadzonego procesu: 0,1 M KHCO<sub>3</sub>, 2 h, UV-Vis (120 mW cm<sup>-2</sup>), +0,5 V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl)

Ponadto zbadano stabilność najaktywniejszej próbki – Pt/GdTNT FF w powyższym procesie. W tym celu przeprowadzono pięciokrotnie proces opisywany w poprzednim akapicie, po każdym procesie próbkę płukano w wodzie demineralizowanej i suszono w temperaturze 45°C. Do każdego kolejnego cyklu stosowano świeżą porcję elektrolitu (bez prekursora Pt). Na Rysunku 23a przedstawiono uzyskane wyniki wraz z obliczeniami procentowych zmian ilości wyprodukowanego wodoru. Wykres pokazuje wyraźną tendencję spadkową ilości produkowanego wodoru oraz zaobserwowano plateau. Może to świadczyć o przemianach chemicznych zachodzących w trakcie procesu na powierzchni próbki, np. rozkładowi GdFeO<sub>3</sub> do pojedynczych tlenków (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) lub wypłukiwaniu osadzonego perowskitu oraz związków platyny. Choć całkowita aktywność spadła o 23,7% w porównaniu do pierwszego cyklu, jest ona znacznie wyższa od aktywności próbki zawierającej jedynie wytworzony TiO<sub>2</sub> (Pt/TNT FF), co świadczy o utrzymującym się nadal efekcie synergii pomiędzy proszkiem, a TiO<sub>2</sub> NTs.



**Rysunek 23.** a) Wyniki analizy stabilności próbki Pt/GdTNT FF w procesie będącym próbą PEC CO<sub>2</sub>RR, b) efektywność rozkładu fenolu w procesie PEC dla próbek RETNT P oraz TmTNT FF, warunki prowadzonego procesu: 20 mg L<sup>-1</sup> fenol, 1 h, UV-Vis (120 mW cm<sup>-2</sup>), +0,5 V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl

### (iii) Rozkład fenolu

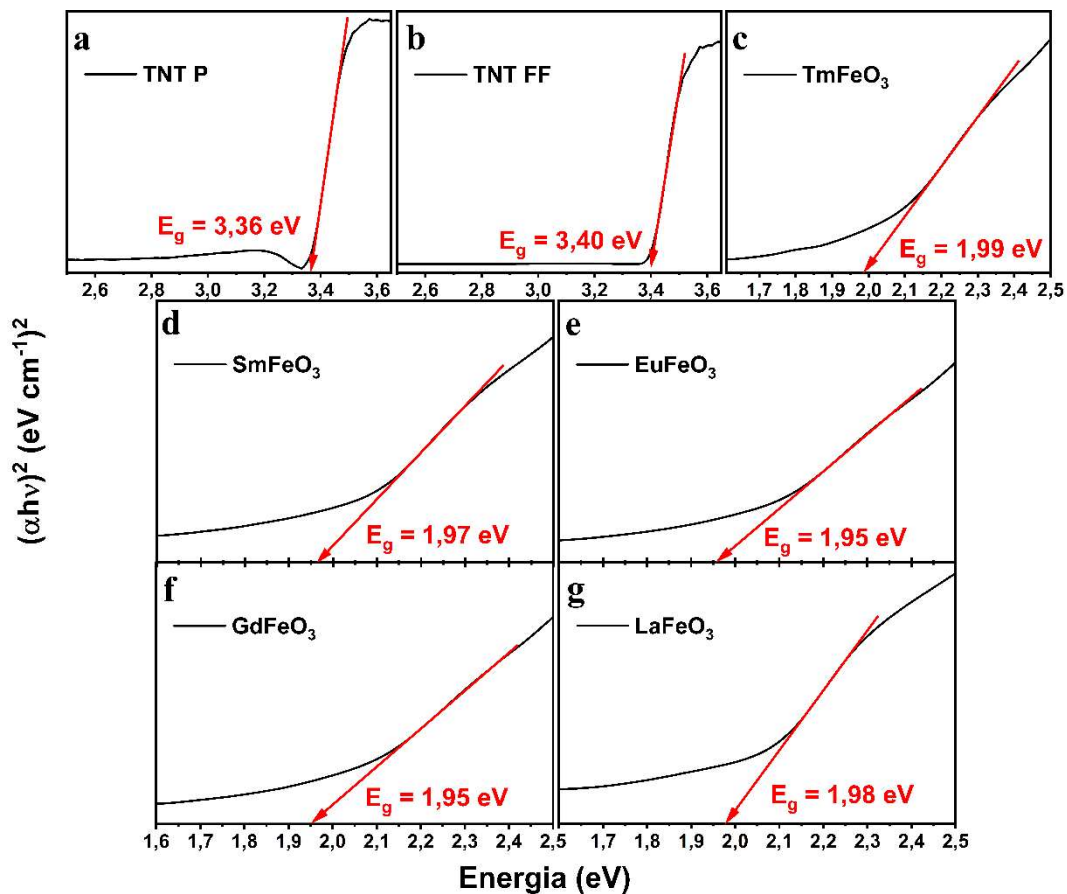
Otrzymane materiały zostały przetestowane również w fotoelektrokatalicznym procesie rozkładu fenolu (jako modelowego zanieczyszczenia organicznego) w fazie wodnej. Przeprowadzone procesy referencyjne – fotoliza roztworu fenolu bez obecności fotokatalizatora oraz proces PEC z wykorzystaniem płytki Ti, nie wykazały doprowadzić do rozkładu fenolu. Niniejsze eksperymenty świadczą o braku wpływu innych procesów niż docelowa fotoelektrokataliza na otrzymane wyniki. W niniejszym procesie przetestowano RETNT P bez obecności platyny. Ponieważ w przypadku rozkładu zanieczyszczeń dodatek indywidualów Pt nie ma znaczącego wpływu na efektywność procesu, a zwiększa koszt prowadzonego procesu [213].

Uzyskane wyniki zostały przedstawione na Rysunku 23b oraz w Tabeli 2.,. Mianowicie, wszystkie wprowadzone kompozyty zwiększyły aktywność próbki wyjściowej (TNT P), natomiast w największym stopniu obecność TmFeO<sub>3</sub>, co skutkowało obniżeniem zawartości fenolu w środowisku do 83,7% względem początkowego stężenia. Niniejszą próbkę przetestowano ponownie, z tym, że osadzoną na filcu (TmTNT FF). W tym przypadku stężenie fenolu spadło do 67,4%.

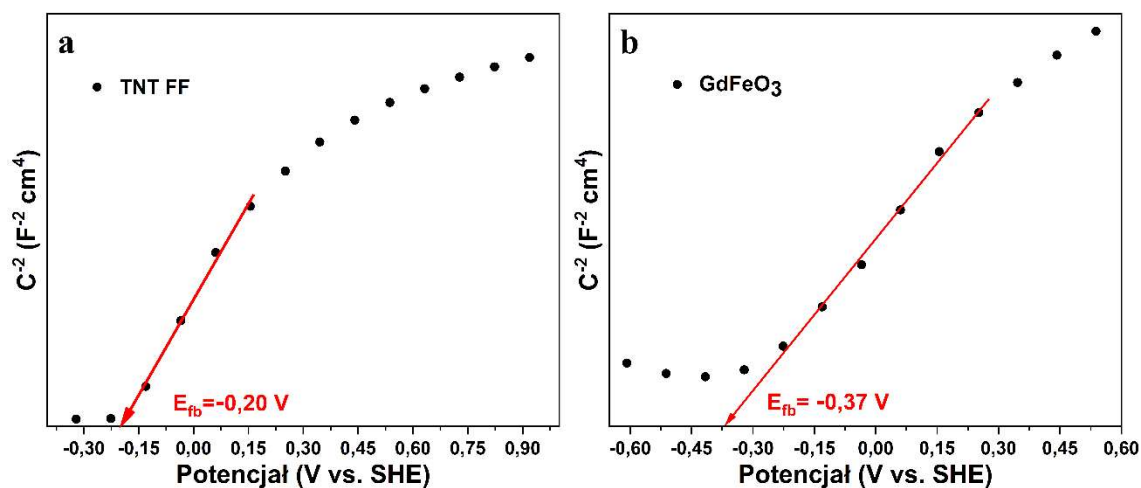
#### 5.1.4. Proponowane mechanizmy procesów PEC

W celu lepszego zrozumienia mechanizmu zachodzących procesów PEC, wyznaczono wartości pasma wzbronionego oraz położenia pasma przewodnictwa (na podstawie, których obliczono położenie VB) dla pojedynczych półprzewodników z wykorzystaniem analizy metodą Tauca oraz Mott-Schottky. Wyniki analizy metodą Tauca wraz z wyznaczonymi wartościami  $E_g$  zostały przedstawione na Rysunku 24 i wskazują one, że rodzaj zastosowanej matrycy Ti nie ma znaczącego wpływu na wartość  $E_g$  otrzymanych próbek TNT, ponieważ  $E_g$  TNT P wyniosła 3,36 eV natomiast TNT FF 3,40 eV. Rodzaj metalu ziem rzadkich występującego w perowskicie ( $\text{REFeO}_3$ ) również nie wpływał znacząco na wartość  $E_g$ , ich wartości wynosiły od 1.95 do 1.99 eV (Rysunek 24c-g). Dlatego do przeprowadzenia analizy Mott-Schottky oraz do rozważań odnośnie mechanizmu prowadzonych procesów wytypowano próbki TNT FF oraz  $\text{GdFeO}_3$ , będące składowymi materiału najwyższą efektywność w procesie PEC generowania wodoru.

Na podstawie analizy Mott-Schottky wyznaczono wartość potencjału pasma płaskiego (*ang. flat band*) (Rysunek 25), której wartość, w przypadku półprzewodników typu *n* jest bliska położeniu CB półprzewodnika [214–217]. Na tej podstawie oszacowano położenie krawędzi CB dla TNT FF jako -0,20 V (Rysunek 25a) oraz dla  $\text{GdFeO}_3$  jako -0,37 V (Rysunek 25b).



**Rysunek 24.** Analiza metodą Tauc z wyznaczoną wartością przerwy energetycznej dla a) TNT P; b) TNT FF; c) TmFeO<sub>3</sub>; d) SmFeO<sub>3</sub>; e) EuFeO<sub>3</sub>; f) GdFeO<sub>3</sub>; g) LaFeO<sub>3</sub>

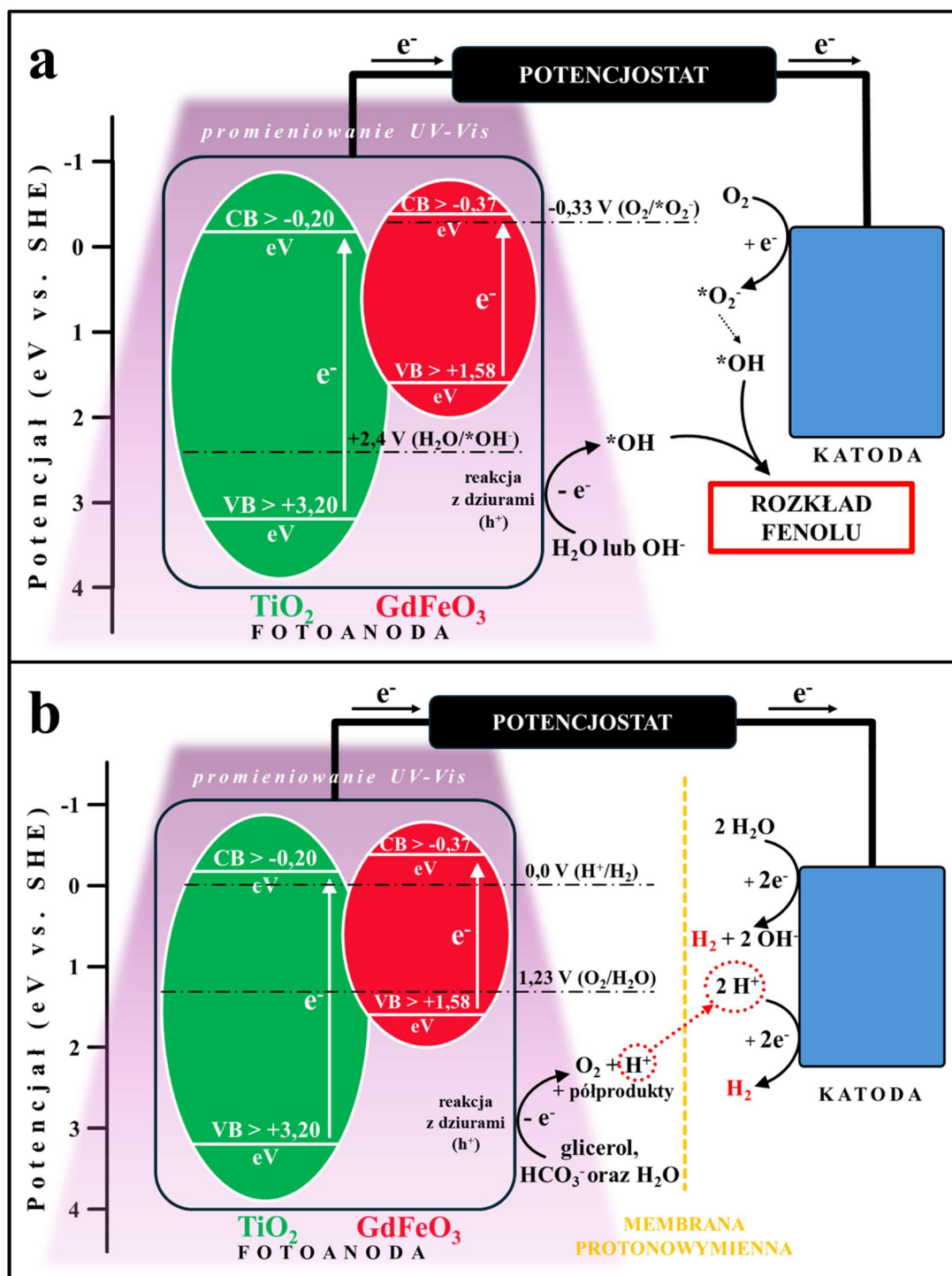


**Rysunek 25.** Analiza Mott-Schottky dla a) TNT FF oraz b) GdFeO<sub>3</sub> (FTO)



Zestawiając ze sobą wyniki analiz metodą Tauca oraz Mott-Schottky zaproponowano struktury pasmowe komponentów otrzymywanych materiałów oraz mechanizmy prowadzonych procesów PEC w obecności kompozytów Pt/GdTNT FF, co zostało przedstawione na Rysunku 26. Prawdopodobny mechanizm rozkładu fenolu został zaprezentowany na Rysunku 26a, gdzie zarówno  $\text{TiO}_2$  jak i  $\text{GdFeO}_3$  są wzbudzone za pomocą promieniowania UV-Vis z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, a następnie w polu elektrycznym są przenoszone na katodę (siatkę Pt). Deficyt  $e^-$  w VB  $\text{TiO}_2$  powoduje powstanie dodatnio naładowanych dziur, które mogą reagować z cząsteczkami wody lub jonami  $\text{OH}^-$ . W wyniku tego procesu powstają reaktywne formy tlenu, takie jak rodniki wodorotlenowe ( $\text{OH}^\bullet$ ). Na katodzie również mogą być wytwarzane  $\text{OH}^\bullet$ , lecz na drodze reakcji tlenu z elektronami, co powoduje generowanie anionorodników ponadtlenkowych ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ), które mogą być również przekształcone do  $\text{OH}^\bullet$ . Następnie wszystkie wspomniane ROS mogą reagować z cząsteczkami fenolu obecnego w środowisku i powodować jego rozkład. W niniejszym przypadku obecność  $\text{GdFeO}_3$  w zaproponowanym kompozycie, skutkuje obecnością dodatkowych poziomów energetycznych (wynikających z budowy pasmowej półprzewodnika), które usprawniają zajście procesu wzbudzenia  $\text{TiO}_2$  oraz generują one dodatkowe elektrony, które ulegają reakcjom na katodzie [218–220].

W przypadku procesu wytwarzania wodoru (Rysunek 26b) dziury ( $h^+$ ) powstałe na fotoanodzie reagują z glicerolem i wodą obecną w otoczeniu tworząc jony  $\text{H}^+$ , które dzięki zastosowaniu membrany protonowymiennej swobodnie przemieszczają się do komory katodowej. Następnie są one zredukowane na katodzie do cząsteczek wodoru. Na Rysunku 26b zapisano również reakcję wytwarzania wodoru bezpośrednio z cząsteczek wody, jednak nie przeprowadzono dodatkowych badań, które dowodziłyby zajścia niniejszego procesu. W opisywanym układzie rolą indywidualów Pt jest podwyższenie absorpcji promieniowania dzięki zjawisku powierzchniowego rezonansu plazmonowego oraz ograniczenie rekombinacji wygenerowanego ładunku poprzez pułapkowanie elektronów.



Rysunek 26. Proponowane mechanizmy procesów PEC a) rozkładu fenolu, b) generowania wodoru w obecności próbki GdTiNT FF

Z zaproponowanej budowy pasmowej stosowanych półprzewodników wynika, że położenie krawędzi CB jest odpowiednie do wygenerowania elektronów o odpowiednim potencjale redukcji CO<sub>2</sub> do produktów jednowęglowych (Tabela 7). Zatem brak aktywności w procesie fotoelektrokonwersji CO<sub>2</sub> do użytecznych węglowodorów może wynikać z: (i) konieczności udziału mniejszej liczby indywidualów chemicznych w reakcji redukcji jonów H<sup>+</sup> do H<sub>2</sub> w porównaniu z procesem redukcji CO<sub>2</sub> do produktów jednowęglowych (Tabela 7), (ii) nieodpowiedniego doboru medium reakcyjnego względem zastosowanego układu fotoelektrokatalitycznego.

**Tabela 7.** Wartości potencjałów redukcji CO<sub>2</sub> do jednowęglowych produktów [135]

Reakcja	Potencjał [V vs. SHE]
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → <b>HCOOH</b>	-0,250
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → <b>CO</b> + H <sub>2</sub> O	-0,106
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → <b>HCHO</b> + H <sub>2</sub> O	-0,070
CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → <b>CH<sub>3</sub>OH</b> + H <sub>2</sub> O	0,016
CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → <b>CH<sub>4</sub></b> + 2H <sub>2</sub> O	0,169
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → <b>H<sub>2</sub></b>	0,0

### 5.1.5. Podsumowanie i dyskusja

W ramach przeprowadzonych badań z powodzeniem otrzymano kompozyty typu REFeO<sub>3</sub>/TNT/Ti, które następnie wykorzystano do celów fotoelektrokatalitycznych. Na podstawie analizy morfologii SEM oraz obserwacji poczynionych w trakcie procesu anodowego utleniania powierzchni matryc tytanowych, dobrano warunki preparatyki cienkich, jednorodnych warstw nanorurek TiO<sub>2</sub> osadzonych na folii oraz filcu Ti. Stosując metodę powlekania obrotowego na otrzymanych TNT osadzono wcześniej zsyntezowane perowskity zawierające metale ziem rzadkich, REFeO<sub>3</sub> (gdzie RE = Gd, Eu, Sm, La, Tm). Właściwości otrzymanych kompozytów oraz ich składowych zostały zbadane pod kątem morfologii, składu jakościowego, jak i fizykochemicznym. Otrzymane układy zostały zbadane w procesie PC oraz PEC generowania wodoru pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz PEC rozkładu fenolu. Ponadto podjęto próbę przeprowadzenia procesu fotoelektrokatalitycznej konwersji CO<sub>2</sub> do węglowych produktów. Niestety ostatni z procesów doprowadził jedynie do powstania H<sub>2</sub>, nie zaobserwowano żadnego z założonych produktów jednowęglowych. Najbardziej aktywnym kompozytem w procesie PEC generowania H<sub>2</sub> był Pt/GdTNT FF, ponieważ

po 2 h wytworzyło się 61,35  $\mu\text{mol H}_2$ . Niniejsza próbka ponownie okazała się najbardziej aktywna w próbie PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$ , ponieważ wygenerowano 194,93  $\mu\text{mol H}_2$ . Wyjaśnieniem wyższej aktywności próbek modyfikowanych za pomocą  $\text{REFeO}_3$  w porównaniu do TNT, mogą być unikalne właściwości metali ziem rzadkich, które posiadają niezapełnione elektronami orbitale 4f (bliższe jądra) natomiast zapełnione podpowłoki 5s i 5p (położone dalej od centrum atomu), co tworzy unikalny efekt ekranowania, stabilizujący strukturę oraz wzbudzone elektrony. Natomiast w przypadku próbek zwłaszcza zawierających Gd, Eu oraz Sm, ponadto występował tlenek  $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , który mógł wprowadzać do układu dodatkowe poziomy energetyczne korzystne do wytwarzania wodoru [221,222]. Ponadto próbki zawierające Gd, w porównaniu do reszty próbek z serii, wykazały najwyższą wartość absorbancji promieniowania UV-Vis oraz jedną z najniższych intensywności fotoluminescencji. Obie wymienione właściwości są korzystne pod kątem aktywności fotokatalitycznej, co zostało zaobserwowane za pośrednictwem ilości wygenerowanego wodoru. Osadzenie 50  $\mu\text{L}$  pasty fotokatalitycznej zawierającej  $\text{GdFeO}_3$  na porowatej matrycy (filcu) (Pt/GdTNT FF) pozwoliło na zwiększenie ponad 3,1-krotnie, 1,7-krotnie i 2,3-krotnie produkcji wodoru odpowiednio w procesach PC, PEC oraz próbie fotoelektrokonwersji  $\text{CO}_2$ , względem próbki Pt/TNT P. Ponadto badania nad strukturą pasmową otrzymanych fotokatalizatorów – analizy metodą Tauca oraz Mott-Schottky, pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu zachodzących procesów PEC oraz wytłumaczenia prawdopodobnej przyczyny nieotrzymania produktów węglowych podczas prób fotoelektrokonwersji  $\text{CO}_2$ .

## 5.2. Mikrodruty $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$

Według obecnego stanu wiedzy tlenki miedzi posiadają dobre właściwości fotokatalityczne, zwłaszcza w procesach redukcji  $\text{CO}_2$ . Jednakże podobnie, jak w przypadku poprzedniej serii badań, w momencie rozpoczynania badań nie znane było zastosowanie układów wieloskładnikowych zawierających  $\text{Cu}_x\text{O}$  otrzymanych na matrycach o rozbudowanej powierzchni. W dotychczasowych badaniach wytwarzano modyfikowany  $\text{Cu}_x\text{O}$  w postaci proszku, osadzony na folii Cu lub powierzchni szkła FTO/ITO. Zatem celem tej serii badań było opracowanie metody otrzymywania cienkich warstw tlenków miedzi osadzonych na powierzchni miedzi o strukturze gąbki. Ponadto preparatykę cienkich filmów ukierunkowano pod kątem otrzymania rozbudowanej morfologii (mikrodrutów (MWs)), co mogłoby mieć przełożenie na podwyższenie aktywności PC oraz PEC próbek, poprzez zwiększenie powierzchni właściwej fotokatalizatora [152].

### 5.2.1. Dobór warunków preparatyki oraz charakterystyka morfologii mikrodrutów $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$

Opracowanie metody otrzymywania mikrodrutów  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ , obejmowało zbadanie wpływu warunków prowadzenia anodowego utleniania płytek Cu (takich jak skład elektrolitu, wartość przykładanego napięcia oraz wpływ czasu i temperatury kalcynacji warstw stosowanej po zakończonym procesie anodyzacji) na morfologię i właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów. W Tabeli 8 umieszczono nazwy próbek wraz z zastosowanymi parametrami wspomnianej metodyki. Pierwszym kryterium syntez było przeprowadzenie anodyzacji w obecności 0,2, 0,35 oraz 0,5% wag. NaF, dla każdego stężenia stosując napięcie 10, 20, 30 oraz 40 V (przy stałych warunkach kalcynacji – 60 min,  $400^\circ\text{C}$ ). Następnie, po wytypowaniu próbek wykazujących morfologię dobrze ukształtowanych MWs (na podstawie obrazów SEM) zbadano wpływ czasu oraz temperatury kalcynacji (60–360 min, 400–500 min) na morfologię oraz właściwości fizykochemiczne otrzymywanych materiałów.

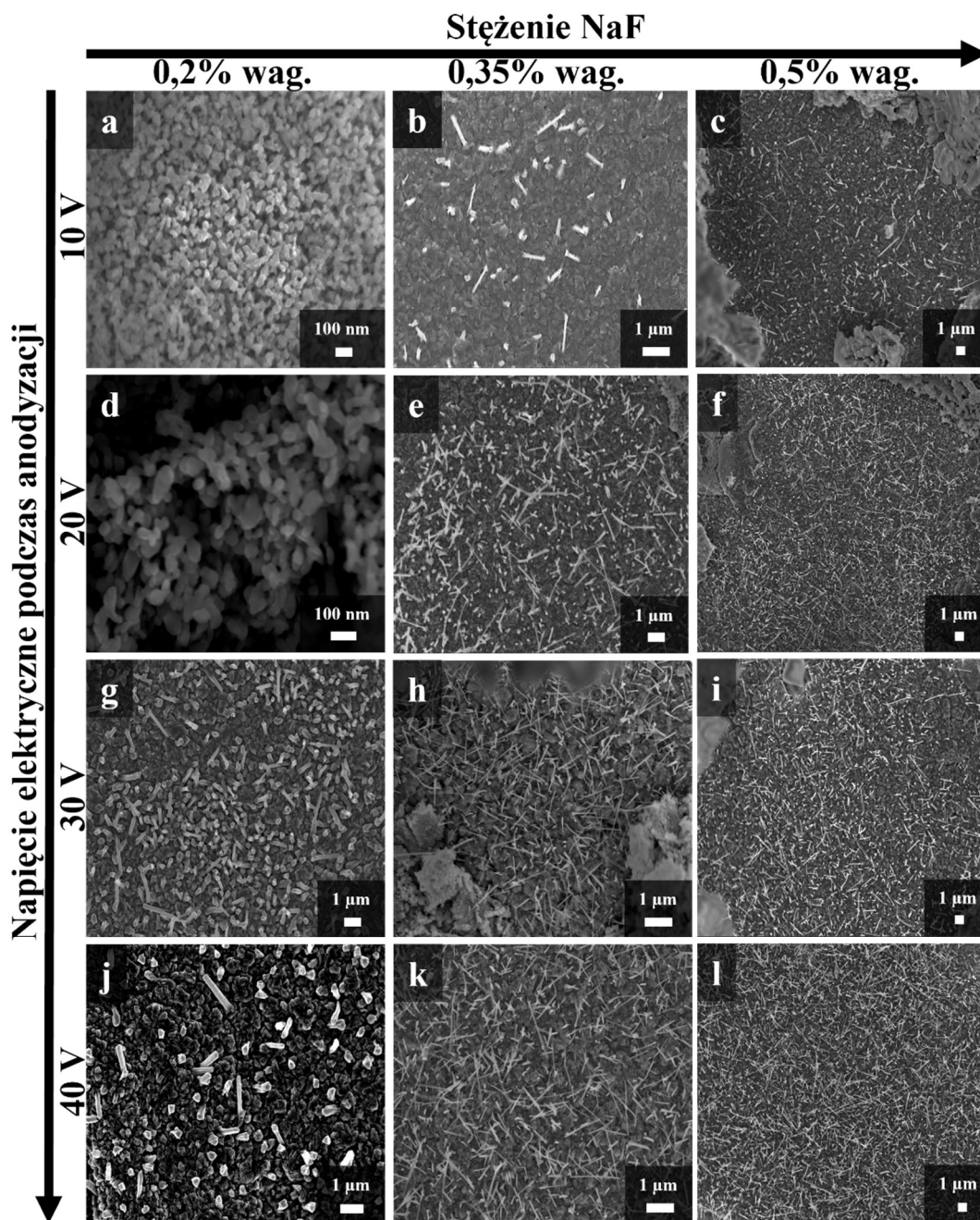
**Tabela 8.** Dobór warunków otrzymywania mikrodrutów  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ , zastosowane stężenie NaF, wartość przyłożonego napięcia oraz warunki poreakcyjnej kalcynacji

Nazwa próbki	Stężenie NaF [% wag.]	Napięcie [V]	Czas kalcynacji [min]	Temperatura kalcynacji [°C]		
<b>0,2% 10V 400°C 60min</b>	0,2	10	60	400		
<b>0,2% 20V 400°C 60min</b>		20				
<b>0,2% 30V 400°C 60min</b>		30				
<b>0,2% 40V 400°C 60min</b>		40				
<b>0,35% 10V 400°C 60min</b>	0,35	10				
<b>0,35% 20V 400°C 60min</b>		20				
<b>0,35% 30V 400°C 60min</b>		30				
<b>0,35% 40V 400°C 60min</b>		40				
<b>0,5% 10V 400°C 60min</b>	0,5	10				
<b>0,5% 20V 400°C 60min</b>		20				
<b>0,5% 30V 400°C 60min</b>		30				
<b>0,5% 40V 400°C 60min</b>		40				
<b>0,35% 30V 500°C 60min</b>	0,35	30			60	500
<b>0,35% 30V 400°C 120min</b>					120	
<b>0,35% 30V 400°C 180min</b>					180	400
<b>0,35% 30V 400°C 360min</b>					360	
<b>0,5% 40V 500°C 60min</b>	0,5	40	60	500		
<b>0,5% 40V 400°C 120min</b>			120			
<b>0,5% 40V 400°C 180min</b>			180	400		
<b>0,5% 40V 400°C 360min</b>			360			

Pierwszy etap doboru warunków prowadzonych syntez został przedstawiony na Rysunku 27. Z przedstawionych obrazów SEM, wynika, że dla stężenia NaF w elektrolicie równego:

- 0,2% wag. – stosując napięcie 10 oraz 20 V nie zaobserwowano powstawania struktur mikrodrutów na powierzchni próbki (Rysunek 27a, d). Natomiast stosując napięcie 30 oraz 40 V widoczne są zarodki oraz pojedyncze nie w pełni uformowane MWs (Rysunek 27g, j). Wraz ze wzrostem przyłożonego napięcia obserwowano wzrost ilości wspomnianych form.
- 0,35% wag. – w niniejszych warunkach ilość widocznych MWs rosła wraz ze wzrostem stosowanego napięcia (Rysunek 27b,e, h, k). Jednak w tym przypadku pojedyncze, niecałkowicie uformowane MWs są widoczne już przy napięciu początkowym 10 V. Po przyłożeniu napięcia 20 V widoczne są w pełni uformowane struktury, lecz występują one jedynie w nieregularnych skupiskach. Natomiast w przypadku 30 oraz 40 V MWs pokrywają jednolicie cały anodyzowany obszar.

- 0,5% wag. – w tym przypadku obserwacje były identyczne jak dla stężenia 0,35% wag. Wzrost wartości stosowanego napięcia wpływał korzystnie na formowanie się MWs (Rysunek 27c, f, i, l). Jednakże najgęstsze, w pełni uformowane struktury pokrywające jednolicie całą anodyzowaną powierzchnię zaobserwowano po zastosowaniu 40 V (Rysunek 27l).



**Rysunek 27.** Dobór warunków preparatyki  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  MWs TNT, obrazy SEM zmian morfologii otrzymywanych warstw pod wpływem zmiany stężenia NaF oraz napięcia anodyzacji

Ponadto na podstawie załączonych obrazów SEM (Rysunek 27) można zaobserwować kolejną korelację pomiędzy formowaniem MWs, a stężeniem NaF w elektrolicie. Porównując między sobą próbki otrzymywane stosując identyczną wartość napięcia. Przykładem może być zestawienie ze sobą próbek syntezowanych przy 20 V, w przypadku 0,2% wag. NaF nie zaobserwowano ani zarodków ani MWs, 0,35% wag. NaF występują liczne zarodki oraz wiele struktur drutów, natomiast w 0,5% wag. NaF obecnych jest bardzo duża ilość w pełni uformowanych MWs. Analogiczne obserwacje tyczyły się również reszty otrzymanych próbek.

Dla wszystkich wspomnianych struktur określono średnią długość oraz średnicę uformowanych mikrodrutów, na podstawie 100 zliczeń dla każdej, analizowanej próbki. Wyniki zebrano i przedstawiono w Tabeli 9. Analizując otrzymane wartości zaobserwowano dwie korelacje, mianowicie (i) wraz ze wzrostem stosowanego napięcia elektrycznego długość struktur wzrasta, a średnica maleje, (ii) wraz ze wzrostem zawartości jonów F<sup>-</sup> w elektrolicie długość oraz średnica MWs wzrasta.

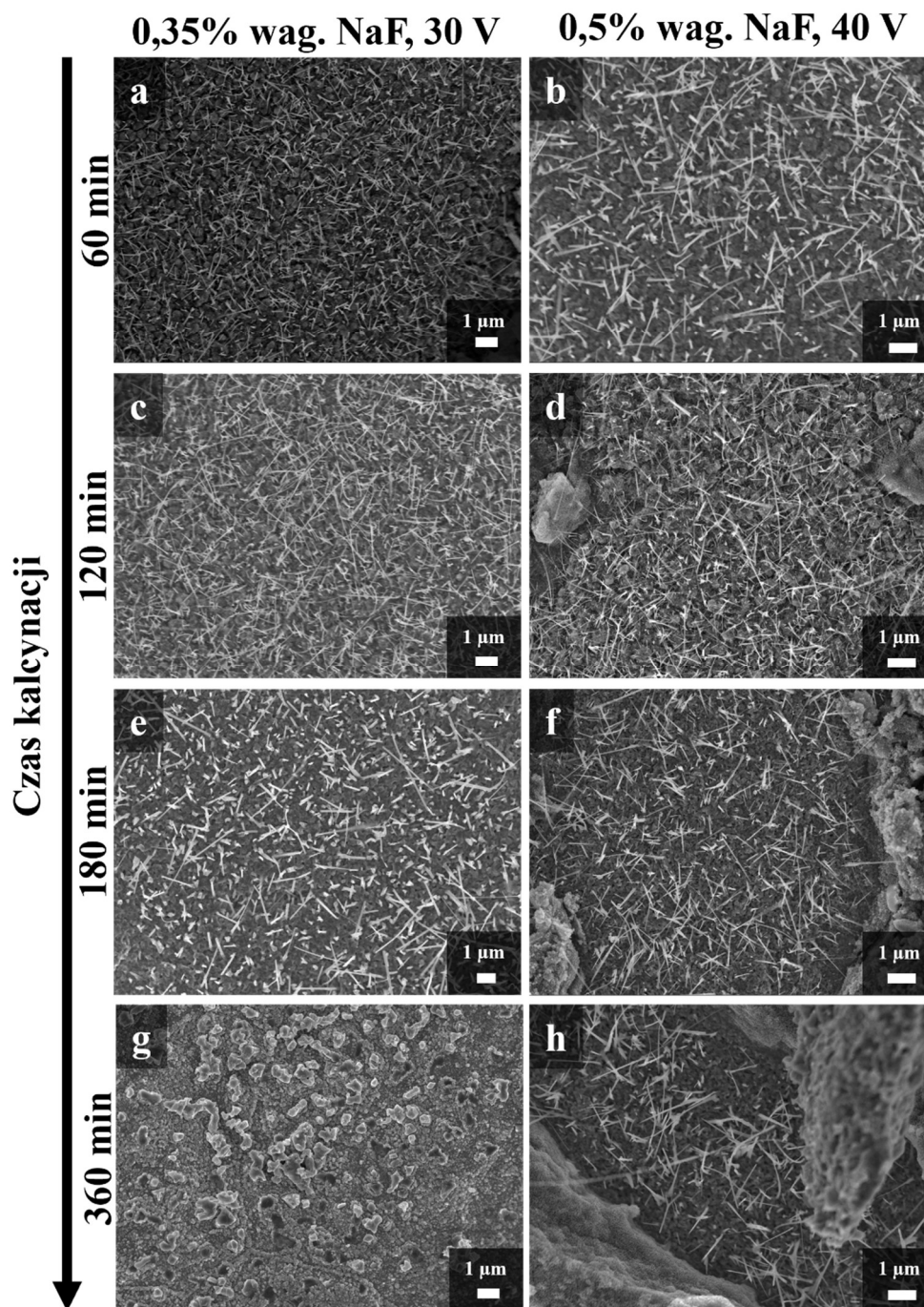
**Tabela 9.** Średnie wymiary – długość oraz średnica otrzymanych MWs

Nazwa próbki	Średnia długość [ $\mu\text{m}$ ]	Średnia średnica [ $\text{nm}$ ]
0,2%_10V_400°C_60min	-	-
0,2%_20V_400°C_60min	-	-
0,2%_30V_400°C_60min	0,06	15
0,2%_40V_400°C_60min	0,96	203
0,35%_10V_400°C_60min	0,83	154
0,35%_20V_400°C_60min	1,66	67
0,35%_30V_400°C_60min	2,68	51
0,35%_40V_400°C_60min	1,89	59
0,5%_10V_400°C_60min	2,18	148
0,5%_20V_400°C_60min	2,85	82
0,5%_30V_400°C_60min	2,89	118
0,5%_40V_400°C_60min	3,57	80

Na podstawie wyżej przedstawionych analiz, do dalszych badań nad warunkami prowadzonej preparatyki, wybrano próbki charakteryzujące się największą liczbą regularnie występujących, w pełni uformowanych mikrodrutów. Ponadto zdecydowano się na wybór MWs o względnie długich o niskiej grubości. Oceniono, że próbki 0,35%\_30V\_400°C\_60min oraz 0,5%\_40V\_400°C\_60min spełniają powyższe



wymagania. Dla wspomnianych próbek zbadano wpływ temperatury oraz czasu kalcynacji na morfologię oraz właściwości fizykochemiczne otrzymywanych warstw  $\text{Cu}_x\text{O}$ . Zaobserwowano, że zastosowanie temperatury  $500^\circ\text{C}$  (60 min) spowodowało całkowitą delaminację, natomiast obrazy SEM dla próbek kalcynowanych w  $400^\circ\text{C}$  przez 60, 120, 180 oraz 360 min zostały przedstawione na Rysunku 28.



**Rysunek 28.** Wpływ czasu kalcynacji na morfologię otrzymywanych warstw  $\text{Cu}_x\text{O}$ , obrazy SEM próbek 0,35%\_30V\_400°C\_xmin oraz 0,5%\_40V\_400°C\_xmin (gdzie  $x = 60, 120, 180, 360$ )

Czas kalcynacji wywierał taki sam wpływ na obie serie próbek, mianowicie początkowo wydłużenie czasu do 120 min spowodowało zwiększenie gęstości występowania struktur MWs. Natomiast dalsze wydłużanie czasu powodowało odpadanie warstw od powierzchni matrycy, podobnie jak w przypadku kalcynacji w 500°C. Zatem wraz ze wzrostem temperatury oraz czasu kalcynacji siła adhezji warstw do podłoża drastycznie malała. Dla wytworzonych warstw ponownie wyznaczono średnią długość oraz średnicę MWs, a wyniki przedstawiono w Tabeli 10.

**Tabela 10.** Średnie wymiary – długość oraz średnica otrzymanych MWs

Nazwa próbki	Średnia długość [ $\mu\text{m}$ ]	Średnia średnica [nm]
<b>0,35%_30V_400°C_60min</b>	2,68	51
<b>0,35%_30V_400°C_120min</b>	3,07	87
<b>0,35%_30V_400°C_180min</b>	3,07	123
<b>0,35%_30V_400°C_360min</b>	-	-
<b>0,5%_40V_400°C_60min</b>	3,57	80
<b>0,5%_40V_400°C_120min</b>	2,70	52
<b>0,5%_40V_400°C_180min</b>	1,96	70
<b>0,5%_40V_400°C_360min</b>	0,81	84

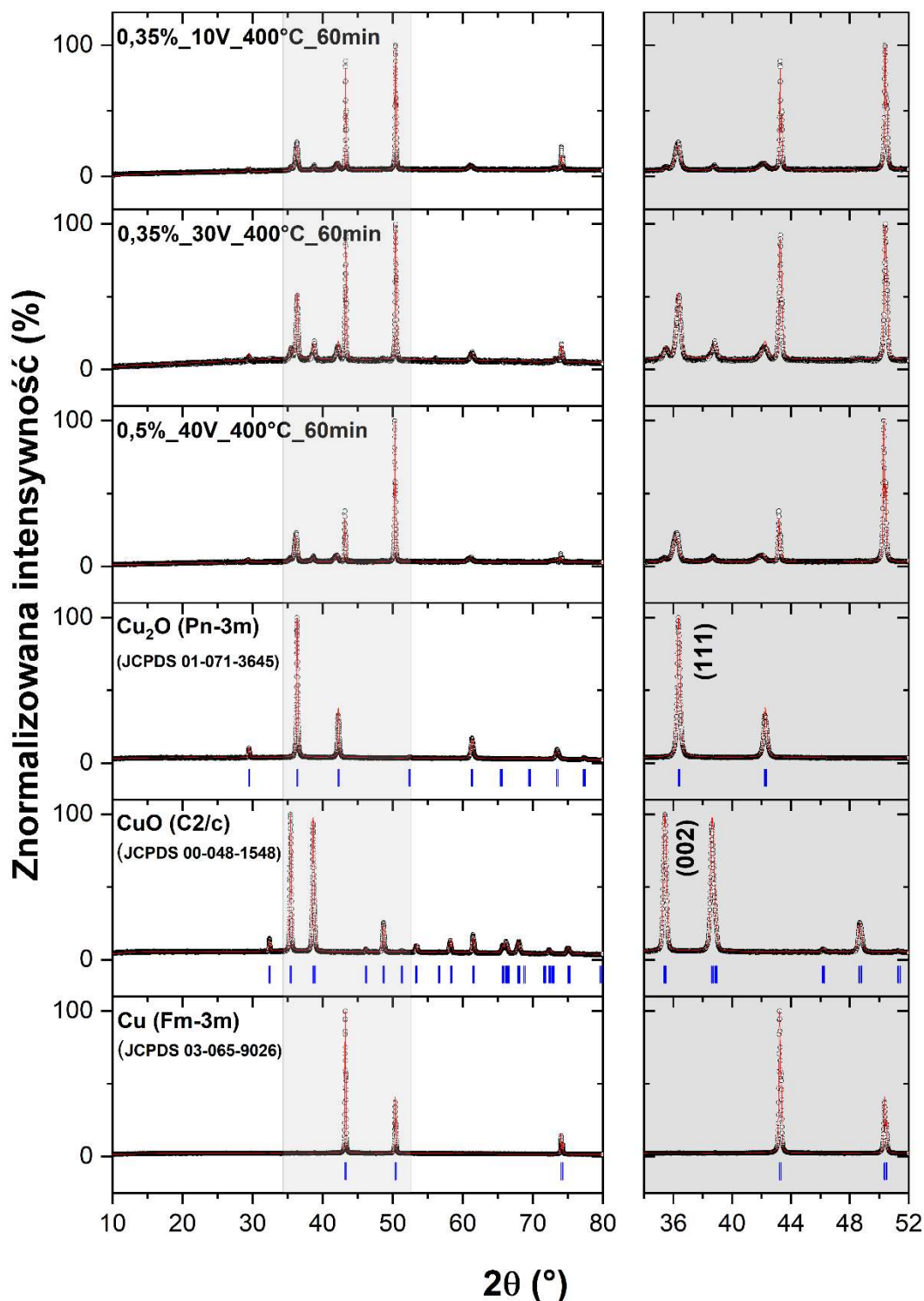
Na wstępie analizy wymiarów uformowanych struktur należy zaznaczyć, że w przypadku próbek kalcynowanych przez 180 oraz 360 min wybierano fragmenty próbki, na których warstwy wciąż przylegały do płytki. Na podstawie zebranych wyników zaobserwowano, że w przypadku próbki 0,35%\_30V\_400°C\_xmin, wraz ze wzrostem czasu kalcynacji średnica drutów rosła (z 51 do 123 nm), natomiast w przypadku długości nie można jednoznacznie stwierdzić wpływu. W próbce 0,5%\_40V\_400°C\_xmin zaobserwowano spadek długości struktur z wydłużającym się czasem kalcynacji z 3,57 do 0,81  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.2. Właściwości fizykochemiczne $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ MWs

#### (i) Analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)

Na Rysunku 30 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla 0,35%\_10V\_400°C\_60min, 0,35%\_30V\_400°C\_60min, 0,5%\_40V\_400°C\_60min, czystej płytki Cu oraz  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO. Z analiz XRD wynika, że anodyzowana próbka,

oprócz miedzi pochodzącej z podłoża, zawiera w swoim składzie zarówno tlenek miedzi(I) jak i miedzi(II).



**Rysunek 29.** Dyfraktogramy XRD dla próbek 0,35%\_10V\_400°C\_60min, 0,35%\_30V\_400°C\_60min, 0,5%\_40V\_400°C\_60min, czystej płytki Cu oraz Cu<sub>2</sub>O, CuO. Czarne punkty – dane eksperymentalne, czerwona linia – dopasowanie, niebieskie pionowe kreski – pozycje oczekiwanych refleksów Bragga dla Cu, CuO oraz Cu<sub>2</sub>O

Następnie, na podstawie zebranych wyników oraz pól powierzchni pod najintensywniejszymi sygnałami (111) Cu<sub>2</sub>O (36,3°) oraz (002) CuO (35,4°) postanowiono oszacować stosunek ilościowy Cu<sub>2</sub>O:CuO. W tym celu zmieszano Cu<sub>2</sub>O i CuO w stosunku molowym 1:4, 2:3, 3:2, 4:1, a następnie wykonano analizy XRD sporządzonych mieszanin. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono funkcję zależności stosunku pól powierzchni najintensywniejszych refleksów Cu<sub>2</sub>O:CuO od % molowego Cu<sub>2</sub>O, która przyjęła postać (7).

$$f(x) = 20,99913x^{2,249} \quad (7)$$

gdzie: x – procentowa molowa zawartość Cu<sub>2</sub>O w mieszaninie Cu<sub>2</sub>O-CuO

Na podstawie ww. wzoru, podstawiając wartość stosunku sygnałów Cu<sub>2</sub>O/CuO (jako y) w otrzymanych próbkach dokonano obliczeń szacowanej zawartości procentowej tlenku miedzi(I) względem tlenku miedzi(II), co przedstawiono w Tabeli 11.

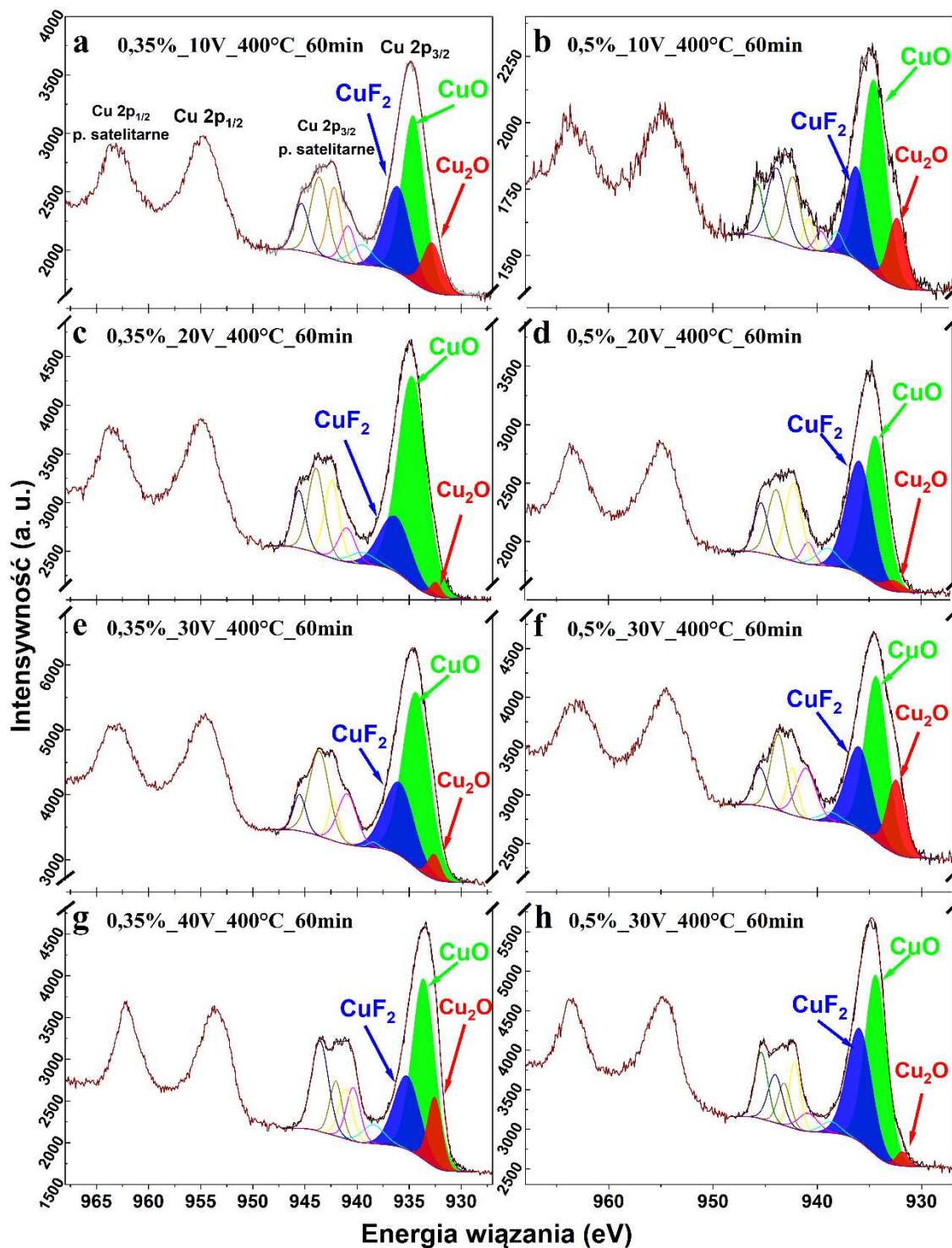
**Tabela 11.** Stosunek powierzchni najintensywniejszych sygnałów Cu<sub>2</sub>O:CuO oraz szacowany procent molowy Cu<sub>2</sub>O w syntezowanych próbkach

Nazwa próbki	Stosunek powierzchni najintensywniejszych sygnałów Cu <sub>2</sub> O:CuO	Szacowany procent molowy Cu <sub>2</sub> O [%]
Kalcynowana płytka Cu	1,14	29
0,2%_10V_400°C_60min	5,76	57
0,2%_20V_400°C_60min	6,88	61
0,2%_30V_400°C_60min	4,79	53
0,2%_40V_400°C_60min	6,63	60
0,35%_10V_400°C_60min	6,65	60
0,35%_20V_400°C_60min	5,25	55
0,35%_30V_400°C_60min	3,30	45
0,35%_40V_400°C_60min	5,98	58
0,5%_10V_400°C_60min	5,57	56
0,5%_20V_400°C_60min	8,62	67
0,5%_30V_400°C_60min	5,46	56
0,5%_40V_400°C_60min	5,64	56
0,35%_30V_400°C_120min	4,05	49
0,35%_30V_400°C_180min	3,48	46
0,35%_30V_400°C_360min	4,25	50
0,5%_40V_400°C_120min	4,11	49
0,5%_40V_400°C_180min	3,16	44
0,5%_40V_400°C_360min	4,79	53

W przypadku folii miedzianej po procesie kalcynacji w temperaturze 400° C przez 60 min, szacowana zawartość Cu<sub>2</sub>O jest najniższa (~29%), co świadczy o największej zawartości CuO w odniesieniu do Cu<sub>2</sub>O. Porównując zawartość tlenków próbki nieanodowanej i serii anodowanej, stwierdzono, że proces utleniania anodowego sprzyja tworzeniu się tlenku miedzi(I). Ponadto zauważono, że wydłużenie czasu kalcynacji prowadzi do zmniejszenia stosunku Cu<sub>2</sub>O:CuO, a co za tym idzie, zwiększa udział tlenku miedzi(II) w powstałej warstwie tlenkowej, co jest spowodowane skuteczniejszym przenikaniem tlenu do warstw położonych bliżej powierzchni płytki. Próbka 0,5%\_20V\_400°C\_60min ma najwyższą zawartość molową Cu<sub>2</sub>O w stosunku do CuO ~67%, natomiast próbka 0,5%\_40V\_400°C\_180min ma najwyższą zawartość molową CuO w stosunku do Cu<sub>2</sub>O ~44% (spośród szeregu próbek anodowanych i kalcynowanych. Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy zmienianymi warunkami procesu anodyzacji a stosunkiem ilościowym tlenków miedzi.

(ii) Analiza rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS)

Na podstawie wyników analizy rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wykryto obecność na powierzchni otrzymanych próbek następujących pierwiastków chemicznych: Cu, O, C, S, Na, F. Podczas analiz skupiono się zwłaszcza na regionie występowania sygnałów pochodzących od Cu 2p, co przedstawiono na zbiorczym Rysunku 30, przedstawiającym wysokorozdzielcze widma XPS serii próbek 0,35%\_xV\_400°C\_60min oraz 0,5%\_xV\_400°C\_60min (gdzie x = 10, 20, 30 lub 40). Ze względu na sprzężenie spin-orbita widma Cu 2p występują jako dublet (pik Cu 2p<sub>3/2</sub> oraz Cu 2p<sub>1/2</sub> oddzielone o ok. 19,9 eV). Istnieje również zestaw pików satelitarnych w okolicach 940-947 i 959-966 eV BE. Pik Cu 2p<sub>3/2</sub> został pomyślnie rozłożony na 3 piki o wartościach energii wiązania ok. 932,5, 934,4 oraz 936,0 eV. Biorąc pod uwagę dane dostępne w literaturze [223–225] i bazach danych [226], piki te przypisano odpowiednio Cu<sub>2</sub>O, CuO i CuF<sub>2</sub>. Warto również wspomnieć, że wykryta ilość Na<sup>+</sup> w próbkach, która wzrasta wraz ze stężeniem NaF stosowanym podczas anodowania oraz obecność sygnałów w zakresie 1071,85-1072,92 eV, sugerują obecność nie do końca wypłukanych pozostałości tego związku.



**Rysunek 30.** Wysokorozdzielcze widma XPS regionu Cu 2p dla serii próbek a), c), e), g) 0,35%\_xV\_400°C\_60min oraz b), d), f), h) 0,5%\_xV\_400°C\_60min (gdzie x = 10, 20, 30 lub 40)

Na podstawie wysokorozdzielczych widm XPS (Rysunek 30) otrzymano dane ilościowego składu poszczególnych związków chemicznych na powierzchni próbki, ich wartości zostały przedstawione w Tabeli 12. Otrzymane wyniki wskazują, że wraz ze wzrostem napięcia wzrasta ilość CuO i CuF<sub>2</sub> (mechanizm zaproponowano w podrozdziale 5.2.4.). Ponadto warto zauważyć, że podczas analizy XPS analizowana jest tylko powierzchnia próbki (ok. 3-5 nm głębokości), co tłumaczy odmiennosc wyników od tych otrzymanych na podstawie analiz XRD (pomiar do głębokości kilku mikrometrów). Niższa zawartość CuO dla serii anodowanej przy 0,5 V może być przyczyną występowania mniejszej ilości MW w porównaniu do serii 0,35 V, co znajduje odzwierciedlenie w analizie obrazów SEM. Ponadto ciekawą obserwacją jest obecność CuF<sub>2</sub>, który jest całkowicie niewidoczny na dyfraktogramach, co może wskazywać, że występuje w formie amorficznej, która jest niewidoczna podczas analizy XRD. Ponadto, ilość CuF<sub>2</sub> oraz CuO dominują w warstwie powierzchniowej otrzymywanego materiału, co może wskazywać, że oba te związki chemiczne budują struktury mikrodrutów.

**Tabela 12.** Analiza składu otrzymanych kompozytów na podstawie analizy XPS – wpływ stężenia NaF (0,35-0,5% wag.) oraz potencjału w trakcie anodyzacji (10-40 V)

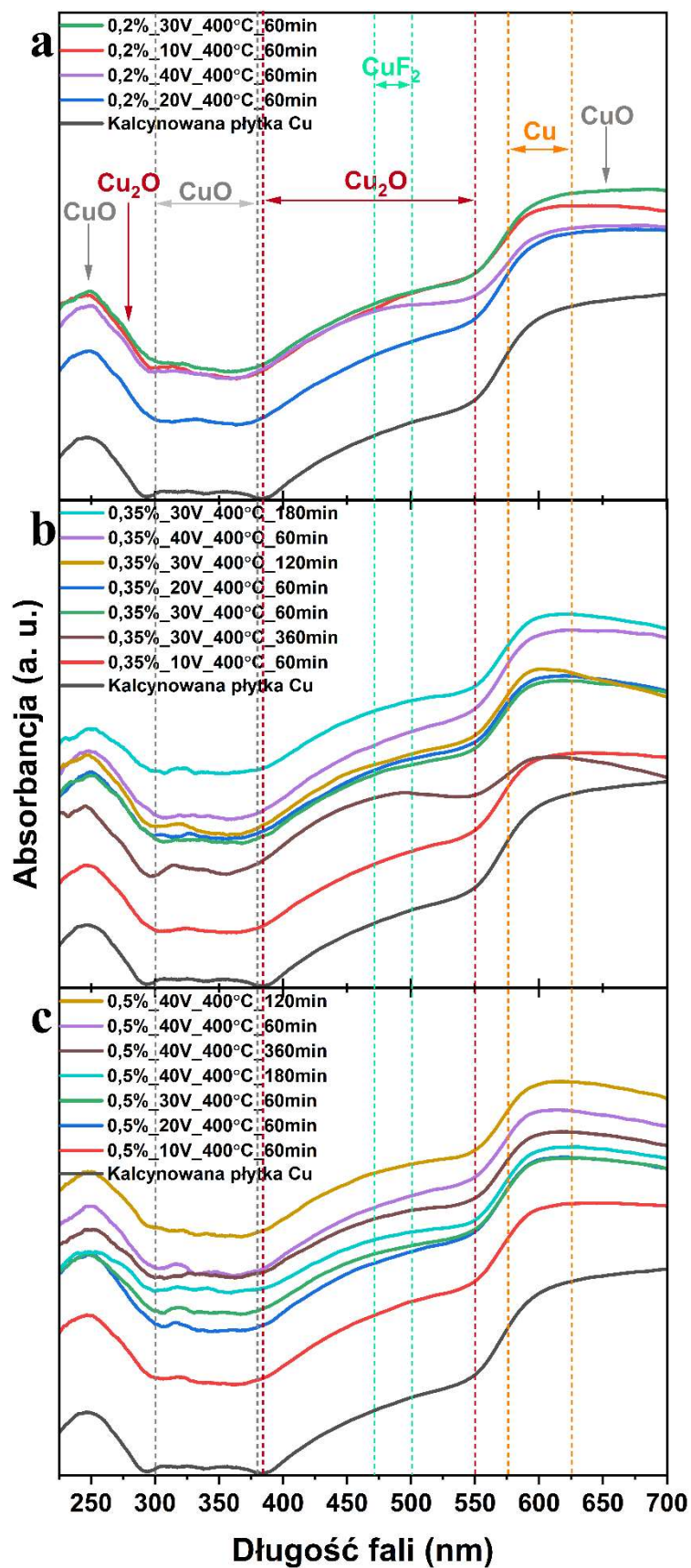
Nazwa próbki	Parametr	Cu <sub>2</sub> O	CuO	CuF <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	Inne
<b>0,35%_10V_400°C_60min</b>	E. wiązania [eV]	932,8	934,59	936,11	1071,85	-
	Zawartość [% at.]	<b>1,75</b>	<b>6,75</b>	<b>4,04</b>	21,49	65,97
<b>0,35%_20V_400°C_60min</b>	E. wiązania [eV]	932,46	934,71	936,34	1071,87	-
	Zawartość [% at.]	<b>0,38</b>	<b>14,67</b>	<b>4,35</b>	11,26	69,34
<b>0,35%_30V_400°C_60min</b>	E. wiązania [eV]	932,6	934,32	935,96	1071,95	-
	Zawartość [% at.]	<b>1,12</b>	<b>16,64</b>	<b>7,69</b>	7,80	66,75
<b>0,35%_40V_400°C_60min</b>	E. wiązania [eV]	932,54	933,61	935,22	1072,34	-
	Zawartość [% at.]	<b>4,17</b>	<b>17,07</b>	<b>8,08</b>	2,82	67,86
<b>0,5%_10V_400°C_60min</b>	E. wiązania [eV]	932,35	934,56	936,27	1072,78	-
	Zawartość [% at.]	<b>1,09</b>	<b>4,14</b>	<b>1,76</b>	39,08	53,93
<b>0,5%_20V_400°C_60min</b>	E. wiązania [eV]	932,67	934,38	935,94	1072,92	-
	Zawartość [% at.]	<b>0,36</b>	<b>5,84</b>	<b>5,21</b>	25,59	62,98
<b>0,5%_30V_400°C_60min</b>	E. wiązania [eV]	932,44	934,33	936,00	1072,26	-
	Zawartość [% at.]	<b>2,76</b>	<b>7,85</b>	<b>4,45</b>	24,79	60,15
<b>0,5%_40V_400°C_60min</b>	E. wiązania [eV]	931,85	934,37	935,96	1072,35	-
	Zawartość [% at.]	<b>0,43</b>	<b>9,92</b>	<b>7,15</b>	16,85	65,66

Porównując wyniki analiz XRD i XPS, możemy zauważyć odmienne, szacowane ilości obu tlenków miedzi w tej samej próbce, jednak jest to spodziewane, ponieważ w trakcie analizy XRD próbka badana jest na głębokość do kilku mikrometrów, a zatem w pełni dociera do  $\text{Cu}_2\text{O}$  obecnego na płytce.

(iii) Analiza widm UV-Vis (DRS)

Zarejestrowane widma DRS, w zakresie długości fali 200-700 nm, dla wszystkich opisanych serii próbek zostały przedstawione na Rysunku 31. Na początku należy zaznaczyć, że ciemnoszara/czarna barwa kompozytów wpłynęła na wysoką wartość absorbancji w zakresie widzialnym, co spowodowało znaczne zamaskowanie sygnałów pochodzących od poszczególnych komponentów, przez co analiza widm była utrudniona. Ponadto w tym przypadku, analizowane struktury składają się z wielu komponentów, co może powodować występowanie przejść międzysystemowych, które powodują przesunięcia sygnałów. Zaznaczone na Rysunku 31, regiony występowania sygnałów od poszczególnych związków miedzi, które zostały zidentyfikowane na podstawie analiz XRD oraz XPS, są jedynie poglądowe. Wspomniane regiony zostały zaznaczone w oparciu o dane literaturowe [227–238].

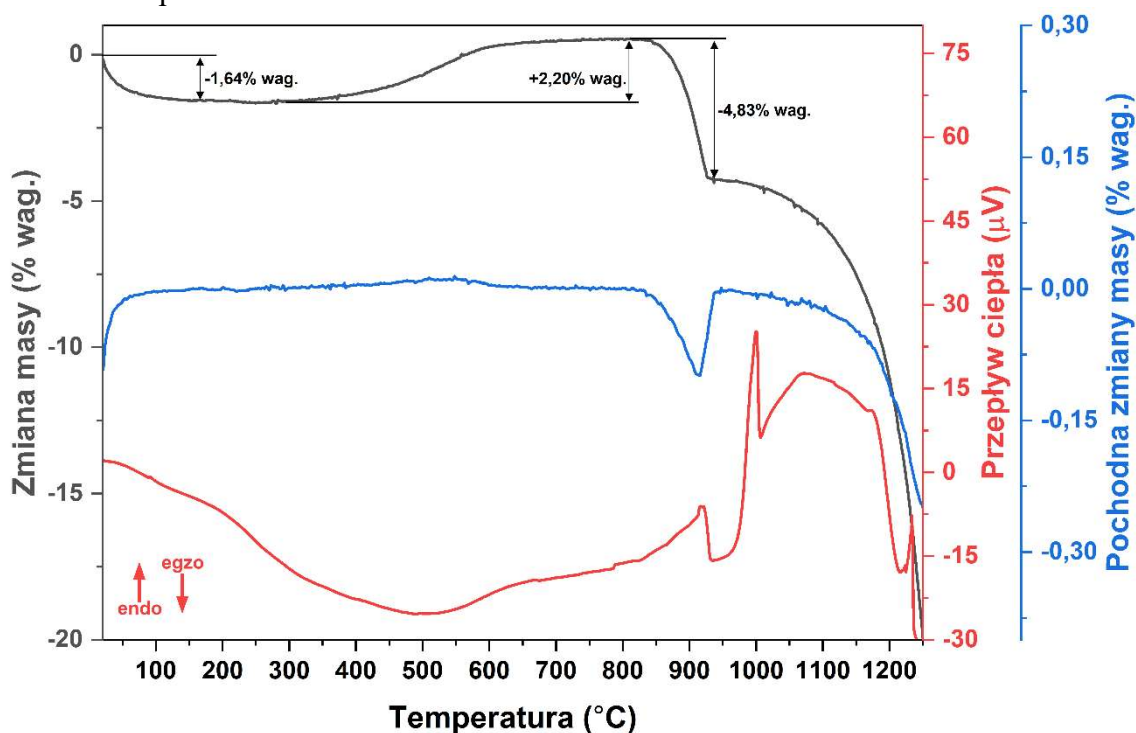




Rysunek 31. Widma DRS dla serii próbek a) 0,2%\_xV\_400°C\_60min, b) 0,35%\_xV\_400°C\_60min, c) 0,5%\_xV\_400°C\_60min

(iv) Analiza termogravimetryczna

Na Rysunku 32 przedstawiono wyniki analizy TG-DSC próbki, w przypadku której obserwowano najwyższą gęstość fotoprądu (więcej informacji w podrozdziale 5.2.3.) – 0,35%\_10V\_400°C\_60min. Termogram pokazuje, że masa próbki nie zmienia się znacząco do momentu osiągnięcia temperatury 850°C. Początkową niewielką utratę masy można przypisać odparowaniu wody z próbki i resztkowych zanieczyszczeń organicznych z syntezy. Następnie zaobserwowano niewielki wzrost masy próbki, będący przyczyną utleniania miedzi obecnej w próbce do tlenków, spowodowanym obecnością niewielkiej ilości tlenu w komorze pomiarowej [239]. Następnie spadek masy zlokalizowany w temperaturze ok. 915°C, któremu towarzyszy sygnał endotermiczny w widmie DSC, najprawdopodobniej pochodzi z reakcji redukcji CuO do Cu<sub>2</sub>O [240]. Prawdopodobnie wraz z procesem redukcji następuje również topnienie się obecnego w próbce CuF<sub>2</sub>, którego temperatura topnienia wynosi ok. 836°C. Podobnie szeroki, endotermiczny sygnał w widmie DSC w zakresie 950-1260°C przypisano szeregowi procesów topnienia składników próbki, tj. NaF (~995°C) pokrywa się tutaj z silnym sygnałem DSC, Cu (~1085°C), Cu<sub>2</sub>O (~1235°C). Z kolei spadek masy próbki w wymienionym zakresie prawdopodobnie wynika z dalszego rozkładu składników próbki.



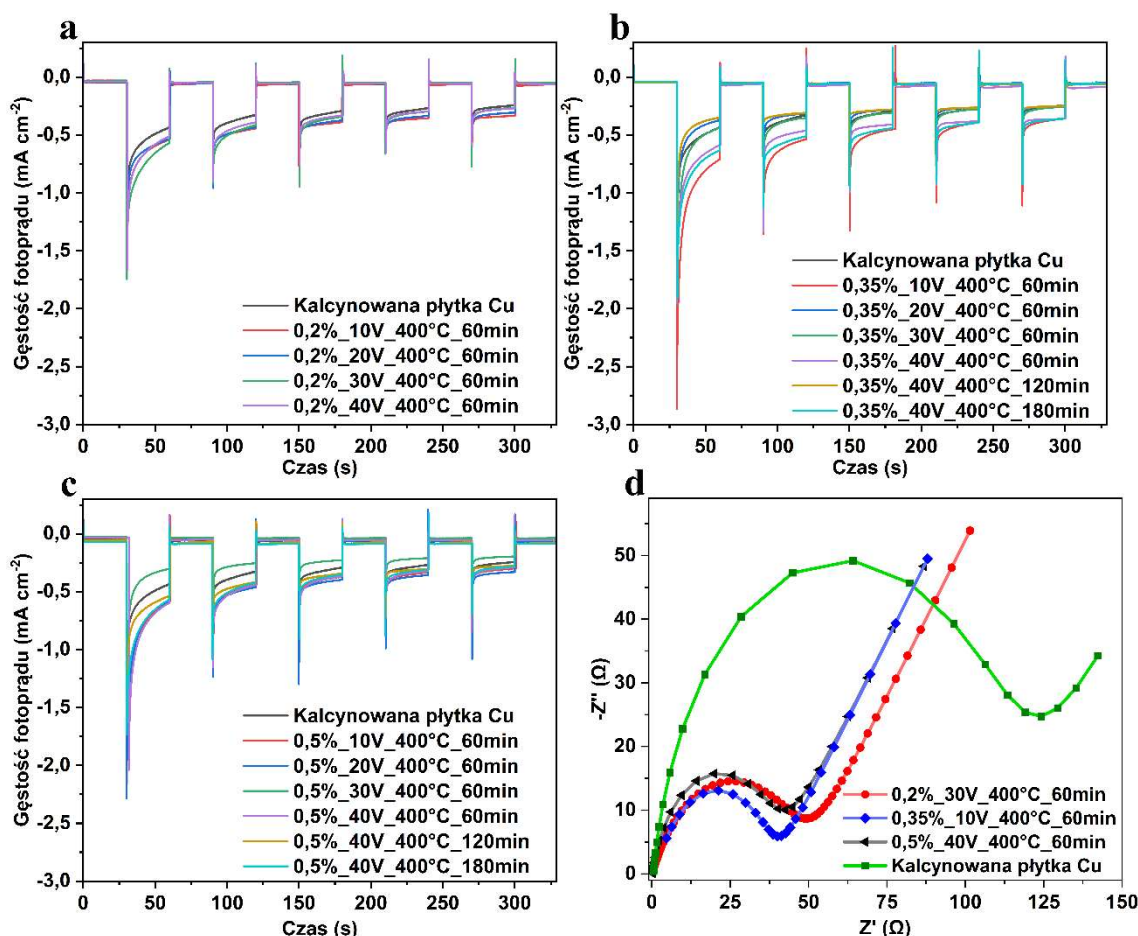
Rysunek 32. Wykres TG-DSC próbki 0,35%\_10V\_400°C\_60min

### 5.2.3. Analizy fotoelektrochemiczne

Rysunek 33 przedstawia wykresy gęstości generowanego fotoprądu od czasu (cyklu naświetlania) dla zsyntetyzowanej serii próbek. Na wszystkich wykresach zaobserwowano osłabienie odpowiedzi prądowej osiągającej stałą wartość wraz z upływem czasu i z każdym kolejnym cyklem naświetlania. Niemal w każdym przypadku anodyzacja spowodowała wzrost wartości generowanego fotoprądu w porównaniu do próbki referencyjnej – płytki Cu poddanej jedynie procesowi kalcynacji. Wyniki zebrane dla serii próbek anodyzowanych w elektrolicie zawierającym 0,2% wag. NaF nie różnią się znacząco między sobą, a wartość generowanego przez nie fotoprądu jest nieznacznie większa niż próbka referencyjna (Rysunek 33a). Natomiast wyniki uzyskane dla serii próbek, otrzymanej z wykorzystaniem elektrolitu zawierającego 0,35% wag. NaF, wykazują większe zróżnicowanie niż w poprzednim przypadku (Rysunek 33b). Mianowicie, w pierwszym cyklu procesu gęstość fotoprądu serii mieściła się w zakresie od  $-0,71$  do  $-0,35 \text{ mA cm}^{-2}$  dla kolejno 0,35%\_10V\_400°C\_60min oraz 0,35%\_30V\_400°C\_120min. Jednakże, w ostatnim cyklu analizy zanotowano spadek gęstości prądowej do  $-0,36$  i  $-0,24 \text{ mA cm}^{-2}$ , odpowiednio dla próbki 0,35%\_10V\_400°C\_60min oraz kalcynowanej płytki Cu. Spośród serii próbek syntezowanych w 0,5% wag. NaF (Rysunek 33c) najwyższą odpowiedzią fotoprądową w pierwszym cyklu pomiarowym charakteryzowała się próbka 0,5%\_40V\_400°C\_60min ( $-0,60 \text{ mA cm}^{-2}$ ), natomiast najniższą gęstość fotoprądu obserwowano dla próbki 0,5%\_30V\_400°C\_60min ( $-0,30 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Wyniki zebrane podczas ostatniego cyklu naświetlania, wahały się od  $-0,33$  do  $-0,20 \text{ mA cm}^{-2}$ , odpowiednio dla próbek 0,5%\_20V\_400°C\_60min i 0,5%\_30V\_400°C\_60min.

Widoczna zmiana natężenia prądu po włączeniu promieniowania UV-Vis dowodzi aktywności fotokatalitycznej wytworzonych warstw tlenkowych, gdyż w wyniku absorpcji fotonów elektrony ulegają wzbudzeniu, co widoczne jest pod postacią charakterystycznych, gwałtownych spadków w momencie rozpoczęcia naświetlania, co jest widoczne na wykresach (Rysunek 33a-c). Spadek wartości natężenia pod wpływem promieniowania jest charakterystyczny dla półprzewodników typu *p* [241]. Natomiast osłabienie gęstości generowanego fotoprądu z każdym kolejnym cyklem włączania-wyłączania promieniowania wskazuje na reakcje redukcji zachodzące w obrębie wytworzonych warstw  $\text{Cu}_x\text{O}$  do metalicznej miedzi. Wspomniane przemiany

mogą być bezpośrednią przyczyną zmniejszenia aktywności fotochemicznej próbek, ponieważ fotokatalizator ulega przekształceniu do substancji niewykazującej właściwości fotokatalitycznych.



**Rysunek 33.** Wykresy analizy gęstości generowanego fotoprądu dla serii próbek a) 0,2%\_xV\_400°C\_60min, b) 0,35 %\_xV\_400°C\_60min, c) 0,5%\_xV\_400°C\_60min (gdzie x = 10, 20, 30 lub 40, z = 60, 120 lub 180). Warunki prowadzonego procesu: 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 330 s, ciemność/UV-Vis (30/30 s, 120 mW cm<sup>-2</sup>), -0,5 V vs. Ag/AgCl/0.1 M KCl), d) elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna wykonana dla wybranych próbek. Warunki prowadzonego procesu: 3 M KOH, 100 kHz-0.1 Hz, amplituda 5 mV

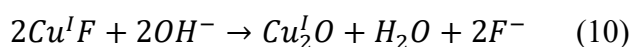
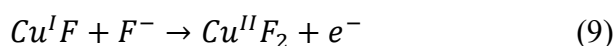
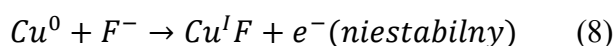
Spektroskopia impedancji elektrochemicznej (EIS) jest metodą badawczą, dostarczającą informacji na temat transferu ładunku wewnątrz i na powierzchni elektrody oraz w elektrolicie. Na potrzeby fotokatalizy analizuje się wartość  $Z'$  dla minima obserwowanego na zarejestrowanych wykresach EIS. Mianowicie, mniejsza wartość  $Z'$  minima, wynika z faktu, że tak zwana rezystancja transferu ładunku jest mniejsza,

co sugeruje, że rezystancja transferu wygenerowanego ładunku z elektrody do akceptora w elektrolicie jest niższa, a zatem separacja ładunku elektron-dziura jest bardziej wydajna [242]. Rysunek 33d przedstawia wyniki EIS w formie diagramów Nyquista dla próbek, których gęstość generowanego fotoprądu była najwyższa dla każdej serii. Z otrzymanych wyników wynika, że próbki po procesie anodowania wykazują znacznie niższą wartość rezystancji transferu ładunku niż próbka referencyjna. Spośród analizowanych, najniższą rezystancję przeniesienia ładunku wykazują próbki 0,35%\_10V\_400°C\_60min i 0,5%\_40V\_400°C\_60min, a nieznacznie wyższą 0,2%\_30V\_400°C\_60min. Zebrane wyniki odzwierciedlają dane zebrane na podstawie analiz gęstości fotoprądu.

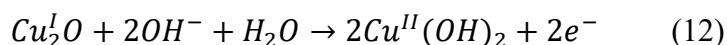
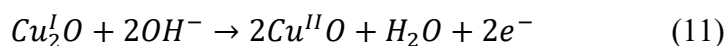
#### 5.2.4. Proponowane mechanizmy wytwarzania warstw $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ oraz procesów PEC

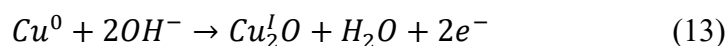
(i) Proponowany mechanizm wytwarzania  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  MWs

Płytki miedziane w ramach opisywanej serii zostały anodowane w alkalicznym środowisku na bazie glikolu etylenowego, dodatkowo zawierającym jony  $\text{F}^-$  i wodę. Pomimo stosunkowo wysokiego napięcia stosowanego podczas procesu anodowania, proces utleniania metalicznej miedzi nie odbywa się jednoetapowo, ponieważ obecność jonów fluorkowych w elektrolicie sprzyja tworzeniu się związków chemicznych składających się z  $\text{Cu}(\text{I})$ , zgodnie z równaniami (8), (9) i (10) [243,244].



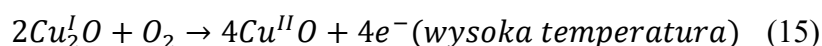
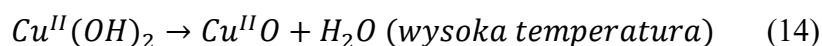
Powstały  $\text{Cu}_2\text{O}$  ulega następnie przemianie do tlenku i wodorotlenku miedzi(II), ponieważ zastosowany elektrolit – ze względu na dodatek  $\text{KOH}$  – ma odczyn zasadowy, dzięki czemu możliwa jest reakcja tlenku miedzi(I) z jonami hydroksylowymi ( $\text{OH}^-$ ) - zaproponowane reakcje chemiczne zapisano równaniami (11), (12), (13) [243,245].





Proponowane reakcje chemiczne zachodzą w równowadze chemicznej, na której stan wpływają takie czynniki, jak wspomniane wcześniej jony fluorkowe i hydroksylowe, obecność wody czy napięcie anodowania. Jednakże, na podstawie obserwacji (powstawania zielononiebieskiej warstwy po procesie anodyzacji, sugerującej obecność  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  oraz  $\text{CuF}_2$ ), zaproponowano powstanie struktur z przewagą miedzi(II). Niemniej jednak należy pamiętać o potencjalnej obecności związków miedzi(I).

W kolejnym etapie próbki poddano kalcynacji, w wyniku czego  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  uległ przekształceniu do  $\text{CuO}$ , a część  $\text{Cu}_2\text{O}$  mogła ulec dalszemu utlenieniu. Wynikiem opisywanych procesów, jest powstanie mikrodrutów  $\text{CuO}$  i oraz warstwa  $\text{Cu}_2\text{O}$  przy powierzchni płytki, na co ma wpływ dostęp do tlenu oraz czas kalcynacji. Popularnym mechanizmem przypisywanym wzrostowi struktur takich jak pręty czy druty, jest mechanizm para-ciało stałe (VS) lub para-ciecz-ciało stałe (VLS), jednak w przypadku niniejszej serii badań, jest on wątpliwy, ponieważ zastosowana temperatura ( $400^\circ\text{C}$ ) jest zbyt niska, aby to zjawisko mogło wystąpić. Proponowanym wyjaśnieniem wzrostu MWs w tym przypadku jest proces szybkiej, krótkodystansowej dyfuzji jonów  $\text{Cu}$  z prekursorów miedzi wytworzonych w trakcie anodyzacji, tutaj głównie z  $\text{Cu}_2\text{O}$  i pośrednio z  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (równania (14) i (15)). Wzrost mikrodrutów jest spowodowany dyfuzją jonów  $\text{Cu}$  na granicy ziaren [246]. Zaproponowany mechanizm jest bardziej prawdopodobny, co potwierdza także praca Zhonga i in. [247]. Zatem wraz ze wzrostem stężenia  $\text{F}^-$  w roztworze wzrasta liczba wytwarzanych „zarodków”, a także wielkość i masa ich skupisk. Wymienione zjawiska, sprawiają, że końcowe struktury są dłuższe i mają większe średnice dla wyższego stężenia  $\text{NaF}$  w roztworze [248].



(ii) Proponowany mechanizm aktywności PEC

Mechanizm aktywności fotoelektrokatalitycznej próbek zbudowanych z  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  został zaproponowany w dalszej części niniejszej pracy w Rozdziale 5.3. Układów z niniejszej serii nie zastosowano z pozytywnym skutkiem w żadnym konkretnym procesie PEC, a zatem pominięto objaśnianie mechanizmu, aby uniknąć powielenia informacji. Ponadto w podrozdziale 5.2.3. krótko opisano procesy zachodzące na elektrodzie w trakcie analizy generowanego fotoprądu, co stanowi wyjaśnienie istoty omawianego zjawiska.

### 5.2.5. Podsumowanie i dyskusja

W ramach niniejszej serii badań pomyślnie wytworzono cienkie filmy  $\text{Cu}_x\text{O}$  na powierzchni płytek miedzianych. W tym celu wykorzystano metodę anodowego utleniania, której warunki dobrano pod kątem wytworzenia struktur mikrodrutów. Parametrami, które podlegały modyfikacji były: zawartość jonów fluorkowych w elektrolicie, napięcie zastosowane podczas anodyzacji oraz czas i temperatura kalcynacji. Morfologia otrzymanych struktur została scharakteryzowana za pomocą metod SEM, na podstawie czego wyznaczono średnie wymiary MWs, ponadto wykonano analizy XRD, XPS, DRS, TG-DSC oraz zbadano gęstość generowanego fotoprądu oraz została wykonana analiza elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Ponadto na podstawie wyników otrzymanych z analiz fizykochemicznych sformułowano ogólne wnioski wiążące konkretny parametr procesu anodowego utleniania z właściwościami otrzymywanych, cienkich warstw. Dokładna analiza zebranych danych i obserwacji pozwoliła na zaproponowanie mechanizmu powstawania warstw  $\text{Cu}_x\text{O}$ , struktur MWs oraz pozostałych półproduktów.

Po wykonaniu analizy generowania fotoprądu zauważono potencjał otrzymanych próbek w celu wykorzystania ich w docelowych procesach PEC, np. generowaniu wodoru czy konwersji  $\text{CO}_2$ . Lecz zauważono również, że warstwa  $\text{Cu}_x\text{O}$  próbki po zakończonym procesie w dużym stopniu odpadła od matrycy. Seria testów, polegająca na zanurzaniu gotowych próbek w wodzie, wykazała, że otrzymane warstwy są niestabilne w roztworach wodnych. Zaobserwowano, że po około 10 min od zanurzenia w wodzie, próbki  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ , warstwa tlenków jest usuwana i ulega sedimentacji na dnie naczynia. Opisany proces delaminacji wytworzonych warstw

uniemożliwił przejście do dalszego etapu badań, jakim było osadzenie  $AB_xO_y$  na powierzchni  $Cu_xO/Cu$  oraz zastosowanie w procesach fotoelektrochemicznych. W celu poprawienia stabilności mechanicznej otrzymywanych warstw  $Cu_xO$ , zdecydowano się na zastosowanie innej procedury anodyzacji oraz zmianę orientacji stosowanego reaktora (z poziomej na pionową) (więcej informacji w podrozdziale 5.3.).

Pomimo, że otrzymane warstwy charakteryzowały się właściwościami fotoelektrochemicznymi, które potencjalnie mogłyby korzystnie wpływać na wydajność procesów PC oraz PEC (co zostało udowodnione analizą gęstości generowanego fotoprądu oraz elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną), ich stabilność mechaniczna nie była wystarczająca do aplikacji w fazie ciekłej. Otrzymane próbki wykazują potencjał do aplikacji w procesach przebiegających w fazie gazowej, a wykonane prace mogą stanowić badania wstępne, które wymagają rozwinięcia metodyki syntezy pod kątem zwiększenia adhezji warstw do powierzchni folii Cu.



### **5.3. Nanopłatki $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ modyfikowane za pomocą $\text{CuFeO}_2$ , $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , $\text{CuCrO}_2$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{CuGaS}_2$**

Po wyciągnięciu wniosków z wyników otrzymanych dla poprzedniej serii opartej na matrycach miedziowych postanowiono zmienić warunki prowadzenia anodowego utleniania powierzchni. W przypadku niniejszej serii badań za kluczowy czynnik doboru metodyki syntezy obrano stabilność mechaniczną otrzymanych warstw. W ramach niniejszych badań zaplanowano otrzymanie stabilnych warstw  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  na folii Cu, które następnie zostaną poddane modyfikacji powierzchniowej z wykorzystaniem półprzewodników, posiadających potencjalnie korzystne cechy do prowadzenia procesów PC oraz PEC –  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ . Następnie na podstawie przeprowadzonych procesów katalitycznych zostanie wytypowany najaktywniejszy kompozyt, który zostanie odtworzony na matrycy jaką jest gąbka Cu i ponownie zostanie przeprowadzony test PEC. Ponadto dla otrzymanych układów zostanie wykonana analiza właściwości fizykochemicznych.

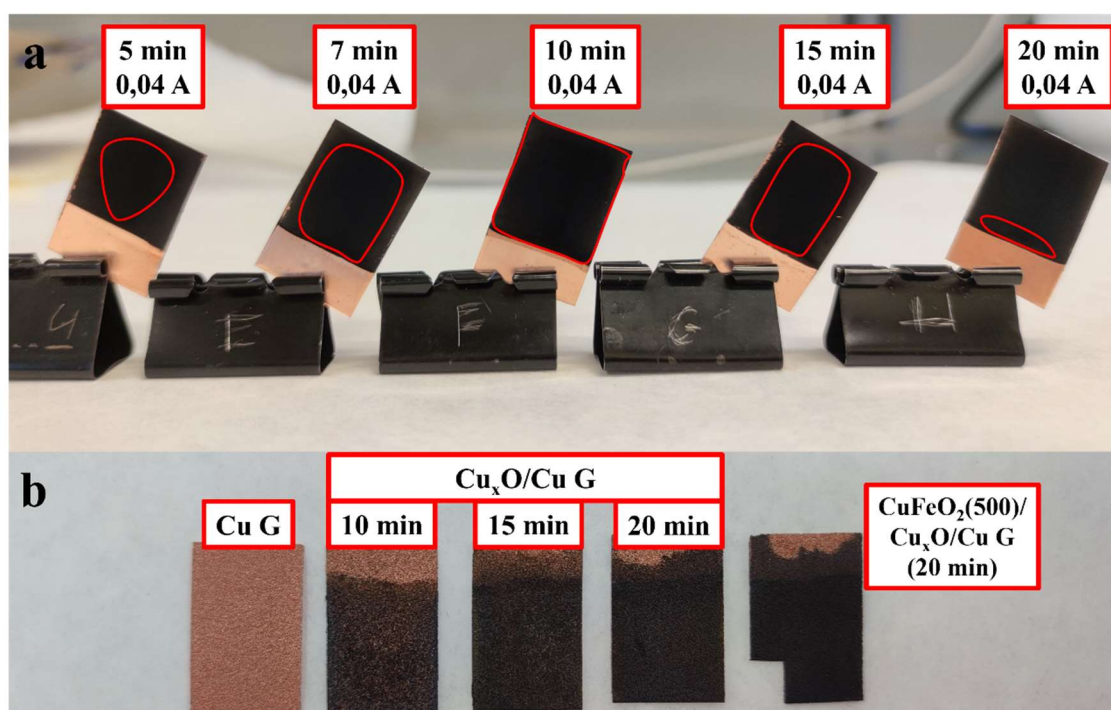
#### **5.3.1. Dobór warunków preparatyki oraz charakterystyka morfologii nanopłatków $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ oraz otrzymanych kompozytów**

(i) Otrzymywanie cienkich warstw nanopłatków  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$

Zgodnie z tym, o czym wspomniano w krótkim wstępie, podczas otrzymywania warstw nanopłatków  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  w tej serii badań, kierowano się stabilnością mechaniczną wytworzonych warstw. Ponadto drugim warunkiem typowania próbek była ich wysoka jednorodność na całej anodyzowanej powierzchni. W tym przypadku badano wpływ czasu procesu (5, 7, 10, 15, 20 oraz 30 min). Natomiast, warunkami stałymi był elektrolit – wodny roztwór 3 M KOH oraz stosowanie warunków stałego natężenia prądu, równego 0,04 A (dokładna metodyka procesu anodowego utleniania została opisana w podrozdziale 4.2.2.(iii)).

Stosując różnorodny czas nie zaobserwowano zmian w mikrostrukturze otrzymywanych warstw, natomiast miał on duży wpływ na jednorodność otrzymywanych filmów. Mianowicie, na Rysunku 34a przedstawiono zdjęcie wykonane dla serii próbek syntezowanych w zakresie 5-20 min. Na zdjęciu czerwonymi ramkami zaznaczono

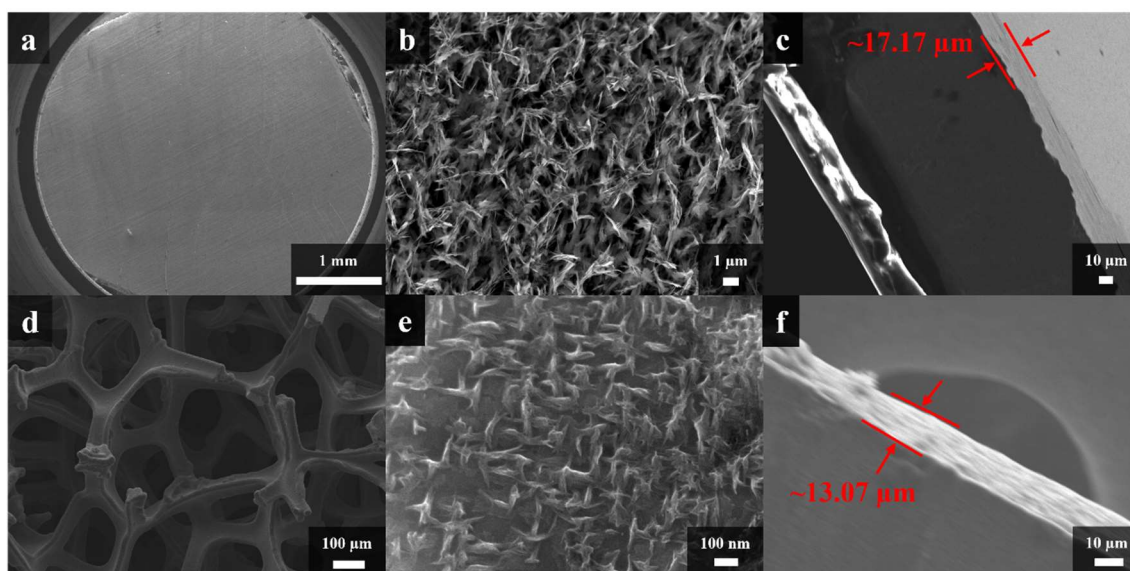
występowanie jednolitej warstwy  $\text{Cu}_x\text{O}$ , która charakteryzowała się intensywnie czarnym kolorem. Wszystkie z wytworzonych warstw dobrze przylegały do podłoża z wyjątkiem syntezy prowadzonej przez 30 min, w przypadku, której warstwa w momencie wyciągania płytki z elektrolitu natychmiast odpadła (nie zamieszczono jej zdjęcia). Na podstawie powtórzeń preparatyki oraz obserwacji, zdecydowano, że najbardziej jednolity film nanopłatków  $\text{Cu}_x\text{O}$  otrzymano w przypadku procesu prowadzonego przez 10 min, ponieważ za każdym razem otrzymywano powierzchnię równomiernie pokrytą jednolitym, czarnym filmem.



**Rysunek 34.** Zdjęcie przedstawiające a) wpływ czasu anodyzacji na jednolitość otrzymywanych cienkich filmów nanopłatków  $\text{Cu}_x\text{O}$  na płytkach Cu, b) wpływ czasu anodyzacji na otrzymywane warstwy nanopłatków  $\text{Cu}_x\text{O}$  na gąbkach Cu oraz próbkę  $\text{CuFeO}_2(500)/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$ . Czerwonymi ramkami zaznaczono obszar występowania jednolitej warstwy tlenkowej

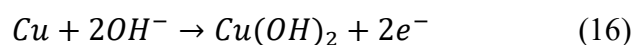
W analogiczny sposób dobrano odpowiedni czas prowadzenia anodyzacji dla gąbki Cu (Rysunek 34b), który wymagał wydłużenia (względem próbek otrzymywanych na płytkach Cu), co było spodziewanym zjawiskiem, ze względu na większą powierzchnię właściwą fragmentu gąbki Cu niż wycinek folii Cu o tożsamy

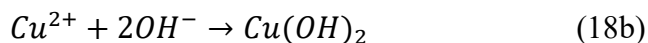
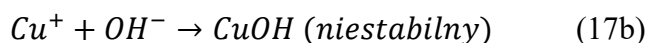
wymiarach. W niniejszym przypadku zastosowano czas z zakresu 10-20 min, przy czym, anodyzacja prowadzona przez 20 min doprowadziła do wytworzenia jednolitej warstwy nanopłatków  $\text{Cu}_x\text{O}$ . Obrazy SEM otrzymane dla czystych matryc oraz wytworzonych struktur, przedstawiono na Rysunku 35. Zaproponowane warunki syntezy doprowadziły do wytworzenia cienkich warstw  $\text{Cu}_x\text{O}$ , których morfologia przypominała nanopłatki ułożone w nieregularnej orientacji, pokrywające całą anodowaną powierzchnię (Rysunek 35b oraz 35e). Ponadto dla próbek otrzymanych na obydwu matrycach wyznaczono grubość wytworzonej warstwy, która wynosiła  $17,17 \mu\text{m}$  dla  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu P}$  (płytką Cu, anodyzowana przez 10 min) oraz  $13,07 \mu\text{m}$  dla  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$  (gąbka Cu anodyzowana przez 20 min) (Rysunek 35c oraz 35f).



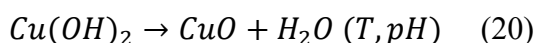
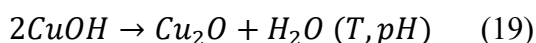
**Rysunek 35.** Obrazy SEM dla płytki Cu a) czystej, b) po procesie anodyzacji c) przekrój poprzeczny warstwy  $\text{Cu}_x\text{O}$  oraz gąbki Cu d) czystej, e) po procesie anodyzacji, f) przekrój poprzeczny warstwy  $\text{Cu}_x\text{O}$

Proponowany mechanizm procesu jest elektrochemicznym utlenianiem miedzi w silnie zasadowym środowisku (3 M KOH). W pierwszym etapie wytwarzany jest wodorotlenek miedzi(II), którego powstaje na dwa sposoby, mianowicie w bezpośredniej reakcji pomiędzy Cu oraz jonami  $\text{OH}^-$  (równanie (16)) lub podczas elektrochemicznego utlenienia miedzi do  $\text{Cu}^+$  oraz  $\text{Cu}^{2+}$ , które następnie są wychwycone przez jony  $\text{OH}^-$  (równania (17) i (18)) [203].



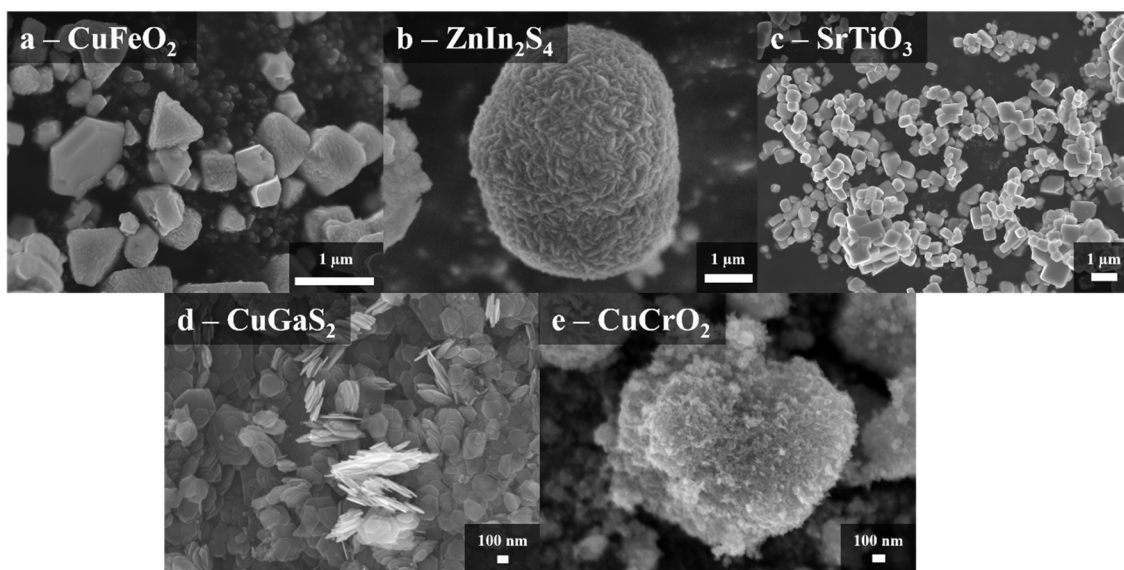


Następnie wodorotlenki ulegają odwodnieniu poprzez zastosowanie podwyższonej temperatury (40°C) oraz silnie zasadowego odczynu roztworu reakcyjnego, w wyniku czego formowane są nanopłatki zbudowane z CuO oraz Cu<sub>2</sub>O (równania (19) i (20)) [203].



(ii) Synteza CuFeO<sub>2</sub>, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuCrO<sub>2</sub>

Następnie wykonano serię syntez związków typu AB<sub>x</sub>O<sub>y</sub> lub AB<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, które zgodnie z wykonanym przeglądem literatury posiadają odpowiednią budowę pasmową do zastosowań PC oraz PEC. Obrazy SEM otrzymanych związków przedstawiono na Rysunku 36. W przypadku CuFeO<sub>2</sub> (CFO) (Rysunek 36a) otrzymane cząstki posiadają geometryczne kształty – sześciennie, czworoboczne czy bardziej rozbudowane, o wymiarach mikrometrycznych. W przypadku próbki ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (ZIS) otrzymano złożone struktury kwiatów o wymiarach kilku mikrometrów (Rysunek 36b). SrTiO<sub>3</sub> wykazuje podobną morfologię jak w pierwszym przypadku, z przewagą struktur sześciennych (Rysunek 36c). CuGaS<sub>2</sub> występuje w postaci płaskich sześciokątnych pastylek o nanometrycznych rozmiarach (Rysunek 36d), natomiast CuCrO<sub>2</sub> występował w postaci aglomeratów złożonych ze struktur wielkości kilkunastu nanometrów o niezdefiniowanym kształcie (Rysunek 36e).

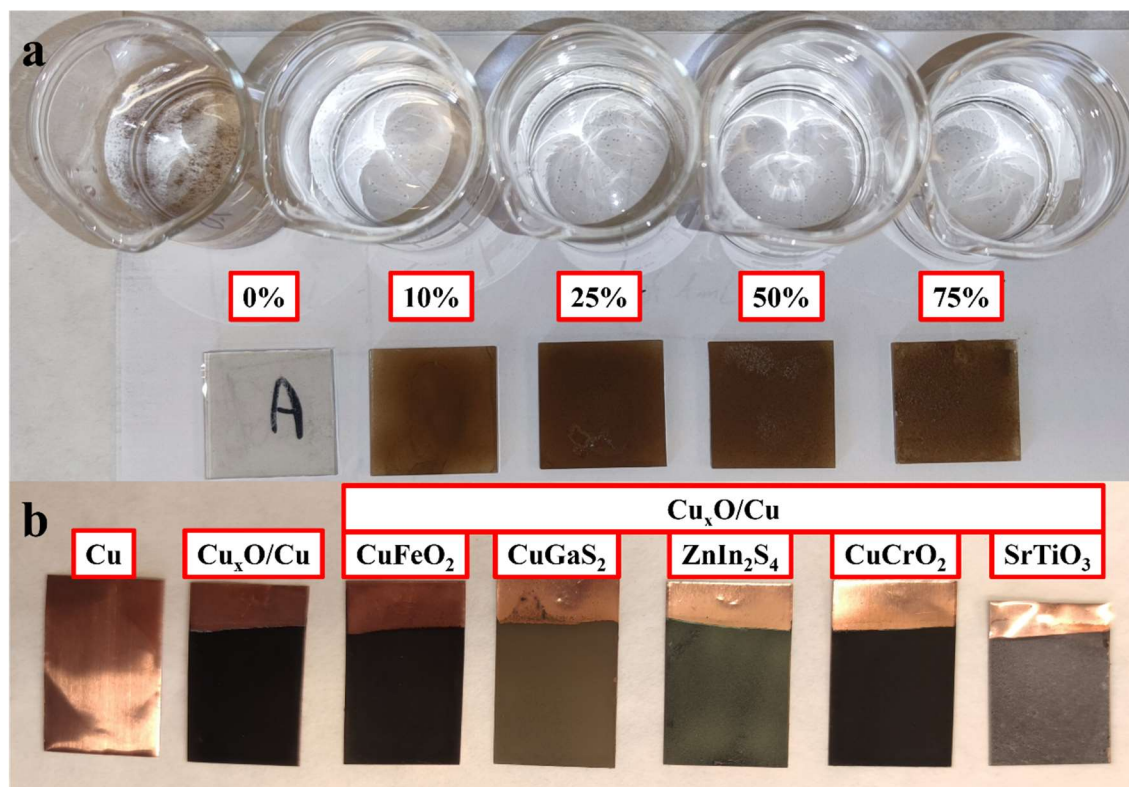


**Rysunek 36.** Obrazy SEM otrzymanych proszków a)  $\text{CuFeO}_2$  (CFO), b)  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , c)  $\text{SrTiO}_3$ , d)  $\text{CuGaS}_2$  oraz e)  $\text{CuCrO}_2$

(iii) Kompozyty  $\text{AB}_x\text{O}_y$  (lub  $\text{AB}_x\text{S}_y$ )/ $\text{Cu}_x\text{O}$ /Cu

Kolejnym etapem syntez było osadzanie otrzymanych proszków na filmach wytworzonych na matrycach Cu. W tym celu przygotowano i osadzono natryskowo serię past różniących się między sobą jedynie zawartością 5% roztworu PFSA w zakresie 0, 10, 25, 50 75 lub 100% (procent objętościowy). Wspomniane próbki przygotowano na szkiełkach mikroskopowych, w celu łatwiejszej oceny wizualnej otrzymanego filmu. Następnie próbki umieszczono w zlewkach z wodą i pozostawiono na ok. 16 h, po czym wyjęto je, wypłukano w strumieniu wody i osuszono. Przeprowadzony zabieg miał na celu ocenę stabilności otrzymanych warstw. Otrzymane wyniki zaprezentowano na Rysunku 37a, przedstawiającym zdjęcie próbek po procesie. Na podstawie zdjęcia zauważalna jest całkowita delaminacja warstwy w przypadku, gdy do pasty nie dodano PFSA, natomiast reszta próbek wykazywała dobrą przyczepność do powierzchni szkiełka. Mimo to, próbki zawierające 50 oraz 75% roztworu PFSA nie były jednolite pod względem struktury, co jest widoczne na zdjęciach. Ponadto zawiesina zawierająca 100% roztworu PFSA (oraz proszek fotokatalizatora) posiadała zbyt wysoką lepkość i podczas osadzania dysza aerografu ulegała zalepieniu – proces osadzenia próbki powiódł się w tym przypadku.

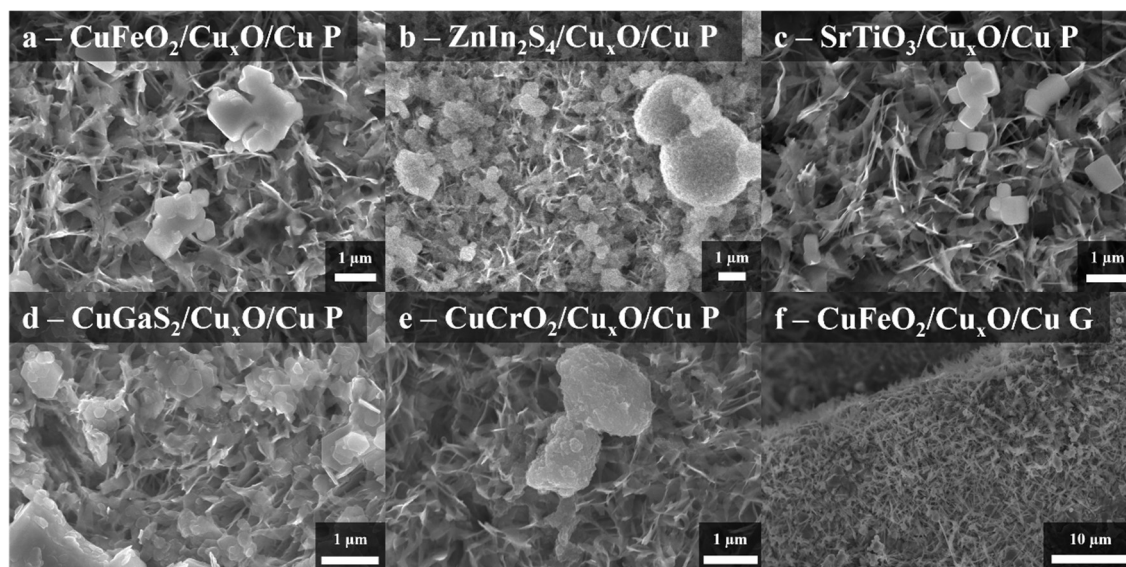
Na podstawie przeprowadzonych analiz wybrano skład pasty zawierający 10% obj. roztworu PFSA, ponieważ była to najmniejsza, konieczna ilość do otrzymania filmu o pożądanym właściwościach. W analogiczny sposób osadzono cienkie warstwy proszków na matrycach docelowych (500  $\mu\text{g}$ ), których wyniki w przypadku płytek sfotografowano oraz przedstawiono na Rysunku 37b oraz w przypadku gąbki na Rysunku 34b.



**Rysunek 37.** Zdjęcia wykonane dla a) wpływu zawartości roztworu 5% PFSA w paście na morfologię otrzymywanych filmów, b) kompozytów osadzonych na płytkach  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$

Ponadto dla otrzymanych kompozytów wykonano analizę SEM, na której jasno widać w każdym przypadku cząstki syntezowanych proszków przylegające do powierzchni nanopłatków  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ . Wspomniane obrazy SEM zostały zaprezentowane na Rysunku 38. Kompozyty wszystkich proszków –  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CuGaS}_2$  oraz  $\text{CuCrO}_2$  na płytkach  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  zostały przedstawione na Rysunku 38a-e, natomiast  $\text{CuFeO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  G przedstawia Rysunek 38f. Warto zaznaczyć, że ilość osadzanej pasty kontrolowano poprzez zmianę masy matrycy. Jako

wyjściowy przyrost masy próbki wybrano 500  $\mu\text{g}$ , który był sumą mas osadzonego fotokatalizatora (380,9  $\mu\text{g}$ ) oraz PFSA (119,1  $\mu\text{g}$ ). Podane wartości zostały obliczone na podstawie znajomości gęstości oraz ciężarów właściwych poszczególnych komponentów.



**Rysunek 38.** Obrazy SEM kompozytów a)  $\text{CuFeO}_2$ , b) ZIS, c)  $\text{SrTiO}_3$ , d)  $\text{CuGaS}_2$ , e)  $\text{CuCrO}_2$  na płytках  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  oraz f)  $\text{CuFeO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$

Podsumowując część dotyczącą preparatyki kompozytów, dobrano warunki prowadzenia procesu wytwarzania warstw  $\text{Cu}_x\text{O}$  na matrycach miedzianych – w przypadku płytek  $\text{Cu}$  stosowano stałe natężenie 0,04 A oraz czas 10 min, natomiast w przypadku gąbki  $\text{Cu}$  wydłużono czas prowadzonej anodyzacji do 20 min. Ponadto dobrano skład zawiesiny (zawierającej fotokatalizator), służącej do powlekania matryc  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ . Zdecydowano się na dyspergowanie fotokatalizatora ( $15 \text{ mg mL}^{-1}$ ) w mieszaninie roztworu alkoholowego PFSA o stężeniu 5% oraz etanolu w stosunku objętościowym 1:9. Ilość osadzanej pasty kontrolowano przyrostem masy próbki – jako warunki wyjściowe wybrano przyrost masy o 500  $\mu\text{g}$  (ok. 380,9  $\mu\text{g}$  fotokatalizatora).

### 5.3.2. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych układów

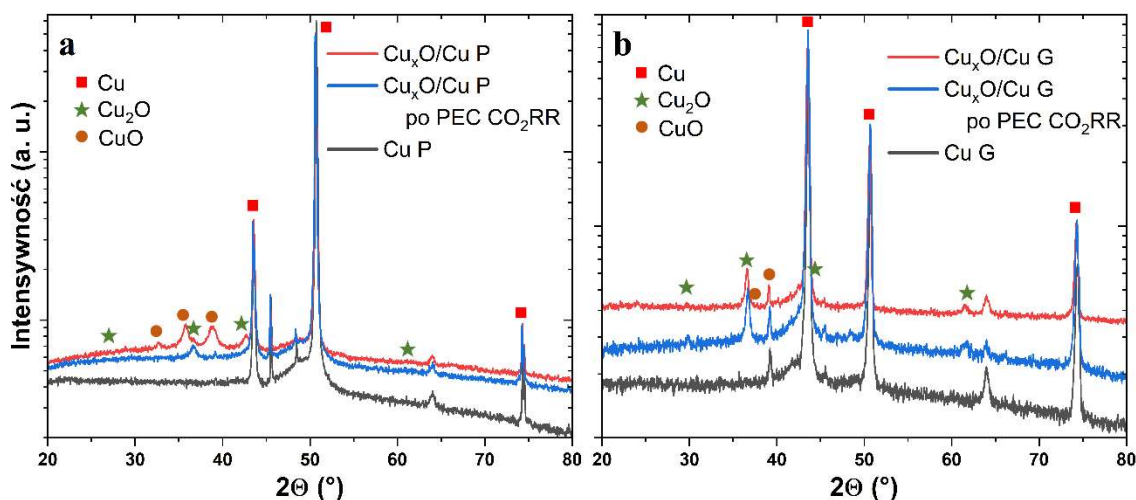
#### (i) Analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)

Analiza struktury krystalograficznej próbek, została wykonana dla wszystkich otrzymanych układów. Na Rysunku 39 przedstawiono dyfraktogramy porównujące miedzianą matrycę, próbkę  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  oraz wspomniany kompozyt po przeprowadzonym procesie PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$ . Warto zaznaczyć, że na wszystkich dyfraktogramach zastosowano skalę logarytmiczną na osi OY, aby uwidocznic w jak największym stopniu sygnały o malej intensywności. W przypadku serii kompozytów otrzymanych na płytkach Cu, widoczne są refleksy (niepodpisane sygnały na Rysunku 39a), które można przypisać do domieszek/zanieczyszczeń występujących w folii miedzianej. Intensywność opisywanych sygnałów, w próbce po procesie anodyzacji, zmalała (oraz nie zaobserwowano dodatkowych sygnałów nie pochodzących od CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$  lub Cu). Wspomniana obserwacja świadczy, o tym, że opisywane zanieczyszczenia nie przyczyniają się do powstawania w trakcie procesu anodyzacji innych związków chemicznych niż zakładane tlenki miedzi.

Ponadto, w próbce  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  P zidentyfikowano sygnały zarówno od tlenku miedzi(I) (struktura sześcienna) jak i tlenku miedzi(II) (struktura jednoskośna), z przewagą CuO. Badania dla  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  P poszerzono o analizę XRD dla próbki po przeprowadzonym procesie fotoelektrokatalitycznej konwersji  $\text{CO}_2$  i wyraźnie zauważalny jest całkowity zanik CuO oraz niemal całkowity  $\text{Cu}_2\text{O}$ , co jest zgodne z przewidywaną redukcją tlenków pod wpływem przyłożonego ujemnego potencjału. Dyfraktogramy analogicznych próbek zarejestrowano dla próbek wytworzonych na gąbkach Cu (Rysunek 39b). Analizując niemodyfikowaną matrycę zaobserwowano obecność nieprzypisanych sygnałów, identycznych, jak w folii Cu (najprawdopodobniej domieszki/zanieczyszczenia), lecz intensywności sygnałów są znacznie niższe niż w przypadku płytki Cu. Utlenianie anodowe gąbek Cu, prowadziło również do powstania obu tlenków miedzi, lecz w tym przypadku intensywności sygnałów pochodzących od  $\text{Cu}_2\text{O}$  (struktura sześcienna) są wyższe od CuO (struktura jednoskośna). Po przeprowadzonym procesie PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$  sygnały pochodzące od  $\text{Cu}_x\text{O}$  ponownie zmalały, lecz są one wciąż obecne na powierzchni gąbki, co może świadczyć o wyższej

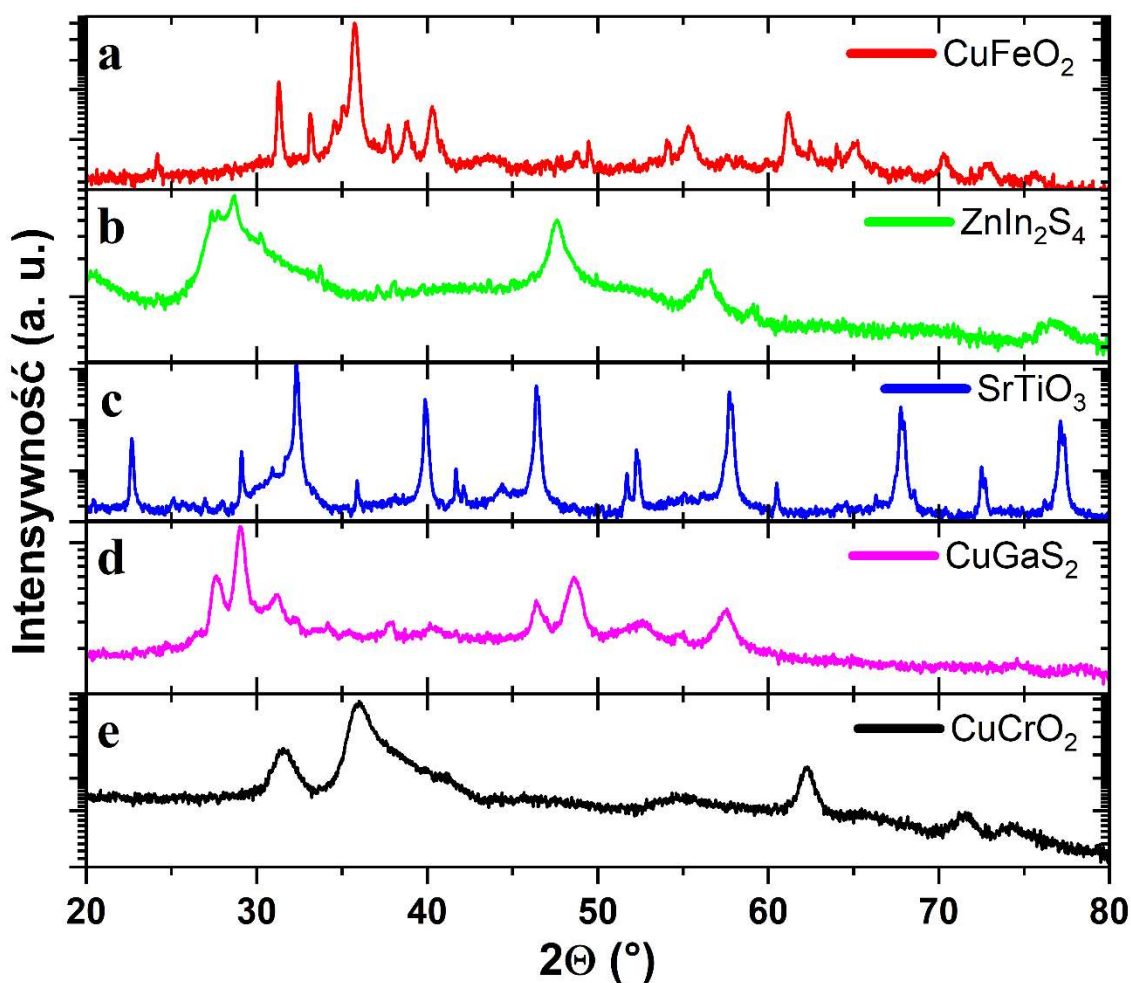


stabilności warstwy w procesie PEC CO<sub>2</sub>RR w porównaniu do warstwy otrzymanej na folii Cu.



**Rysunek 39.** Dyfraktogramy XRD dla serii próbek Cu, Cu<sub>x</sub>O/Cu oraz Cu<sub>x</sub>O/Cu po procesie PEC CO<sub>2</sub>RR wytworzonych na a) płytkach, b) gąbkach Cu. Oznaczenia refleksów: czerwone kwadraty – Cu, zielone gwiazdki – Cu<sub>2</sub>O, brązowe koła – CuO

Analizę XRD przeprowadzono również dla otrzymanych proszków – CuFeO<sub>2</sub>, ZIS, SrTiO<sub>3</sub>, CuGaS<sub>2</sub> oraz CuCrO<sub>2</sub>. Zarejestrowane dyfraktogramy zamieszczono na Rysunku 40. Próbką zawierającą CuFeO<sub>2</sub> (o strukturze sześciokątnej) ponadto zawierała śladowe ilości hematytu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rysunek 40a). Natomiast analiza próbki zawierającej ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> potwierdziła obecność zaplanowanego ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (struktura sześciokątna), zgodnie z wcześniej prowadzonymi badaniami [78] (Rysunek 40b). Otrzymany SrTiO<sub>3</sub> był wolny od zanieczyszczeń oraz występował w formie sześcienniej. Niniejsza próbka wykazywała wysoki stopień krystaliczności, co jest widoczne poprzez wysokie intensywności ostrych sygnałów (Rysunek 40c). W próbce oznaczonej jako CuGaS<sub>2</sub> (Rysunek 40d), poza planowanym związkiem wykryto również obecność siarczków monometali – Cu<sub>2</sub>S oraz Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, które mogą mieć wpływ na prowadzone procesy PEC. Natomiast na podstawie zarejestrowanych widm XRD, w próbce CuCrO<sub>2</sub> nie zidentyfikowano żadnego innego związku chemicznego poza formą sześciokątną CuCrO<sub>2</sub> (Rysunek 40e).



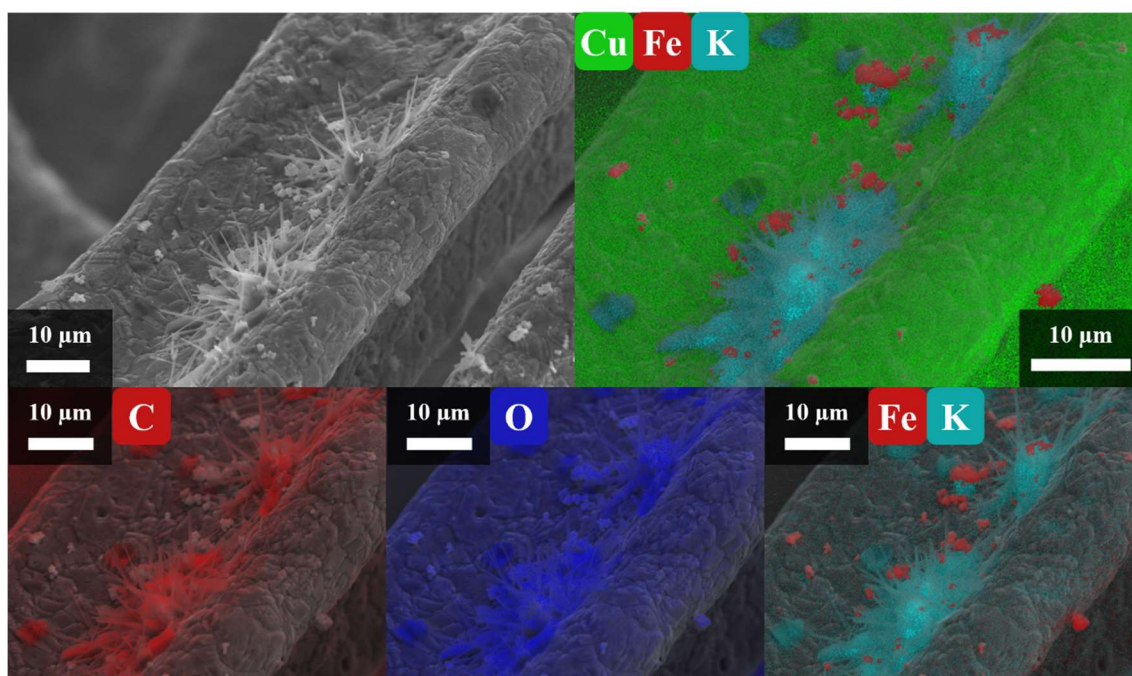
**Rysunek 40.** Dyfraktogramy XRD dla serii otrzymanych próbek proszkowych: a)  $\text{CuFeO}_2$ , b)  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , c)  $\text{SrTiO}_3$ , d)  $\text{CuGaS}_2$  oraz e)  $\text{CuCrO}_2$

Ponadto wykonano analizę XRD dla kompozytów, w postaci proszków półprzewodników osadzonych na matrycach, lecz na otrzymanych dyfraktogramach zauważalne były jedynie sygnały pochodzące od matryc  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  i nie zaobserwowano dodatkowych sygnałów. Podobnie jak w przypadku serii próbek tytanowych (podrozdział 5.1.2.), przyczyną mogła być zbyt mała ilość osadzonych proszków względem matrycy.

(ii) Analiza SEM-EDX

Dla próbki  $\text{CuFeO}_2(500 \mu\text{g})/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  G ( $\text{CFO}(500)/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  G) została wykonana analiza SEM-EDX w celu zbadania składu jakościowego, powierzchni otrzymanych kompozytów, która w jasny sposób pokaże rozmieszczenie osadzanego

$\text{CuFeO}_2$ , na porowatej strukturze. Obrazy otrzymane na niniejszej próbki zostały przedstawione na Rysunku 41. Z obrazów jednoznacznie wynika równomierne występowanie miedzi oraz tlenu w całym badanym obszarze próbki, co świadczy o dokładnym pokryciu jej za pomocą tlenków miedzi. Natomiast Fe obecne jest jedynie w cząstkach, w których również występuje O, co świadczy o pomyślnym osadzeniu proszku  $\text{CuFeO}_2$  na powierzchni  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  G. Ponadto w głębszych warstwach gąbki, na otrzymanych strukturach zaobserwowano niewielką ilość losowo występujących skupisk mikrodrutów. Po przeprowadzonej analizie widm EDX, stwierdzono, że zaobserwowane mikrodruty zbudowane są z węglanu potasu.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  najprawdopodobniej powstał w trakcie procesu anodowego utleniania gąbki Cu i nie został całkowicie wypłukany z głębszych warstw gąbki Cu.



**Rysunek 41.** Obrazy SEM-EDX dla próbki CFO(500)/ $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  G

(iii) Analiza spektroskopii fotoelektronów (XPS)

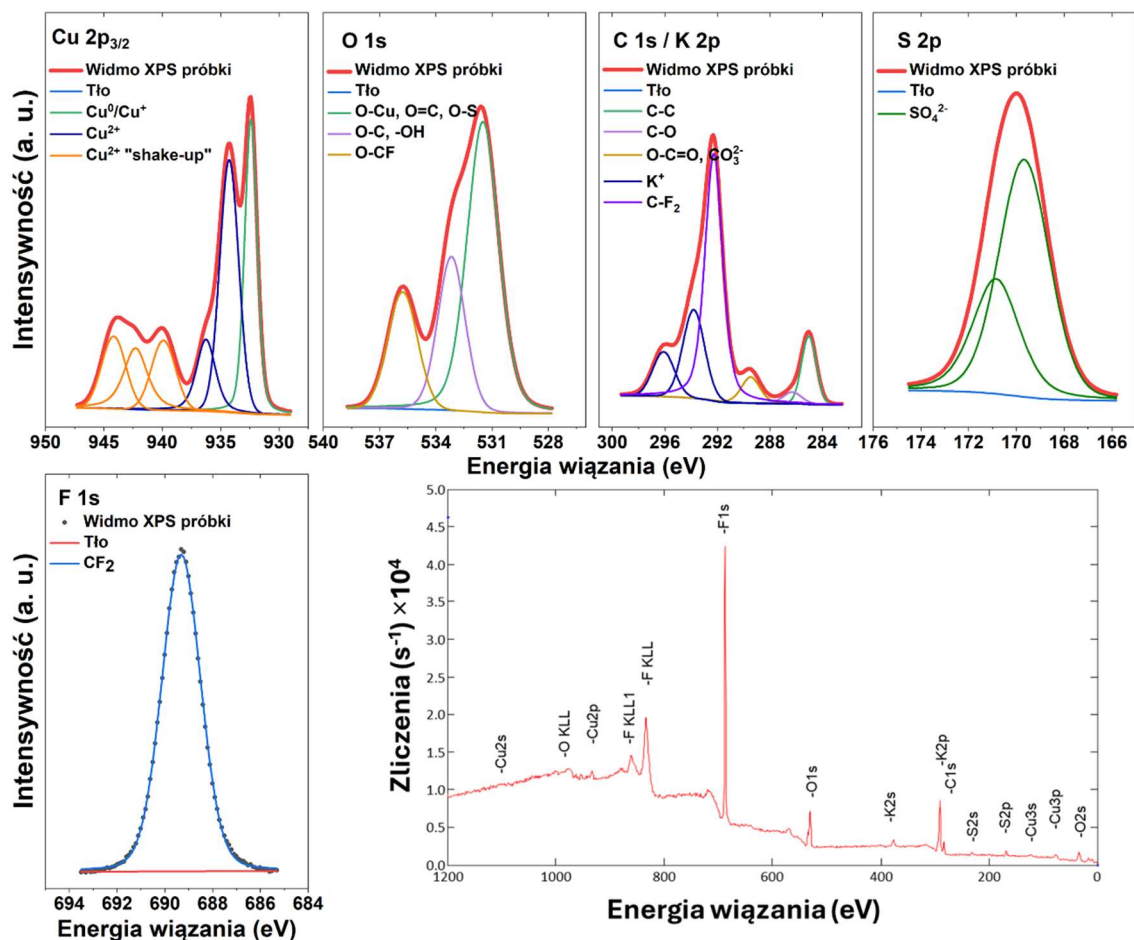
Analizę XPS wykonano dla próbek Cu G, CFO,  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  G, CFO(500)/ $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  G oraz CFO(500)/ $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  G po procesie PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$ . Wyniki zawartości poszczególnych typów wiązań (% atomowy) na powierzchni analizowanych próbek, uzyskane na podstawie dopasowania danych XPS zostały zebrane w Tabeli 13.

Widma C 1s dopasowano za pomocą czterech pasm: pierwsze przy 285,0 eV pochodzące z wiązań alifatycznych węgla typu C-C/C-H, drugie przy 286,3 eV pochodzące z organicznych wiązań typu C-O i/lub wiązań C=O i/lub wiązań C-N, trzecie przy 289,1 eV pochodzące z węglanów  $\text{CO}_3^{2-}$  i/lub pewnej części organicznych wiązań typu O-C=O i/lub wiązań O-C-N oraz ostatnie przy 292,3 eV, które pochodzi z wiązań C-F<sub>2</sub> [226,249]. Widma O 1s dla wszystkich próbek z wyjątkiem CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G dopasowano do trzech składowych: 530,0 eV głównie z tlenków metali (O-Cu), 531,3 eV, sugerująca obecność grup  $\text{CO}_3^{2-}$  i wiązań typu S-O i/lub O=C i/lub pewnej niskiej części wiązań O-Metal oraz 532,7 eV, wskazująca na wiązania typu O-C z materiału organicznego [226,250]. W przypadku próbki CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G widmo O 1s dopasowano do trzech pasm: 531,5 eV, która pochodzi z tlenków metali (O-Cu) lub grup  $\text{CO}_3^{2-}$  i wiązań typu S-O i/lub O=C i/lub pewnej niskiej części wiązań O-Metal, 533,2 eV wskazująca wiązania typu O-C i/lub -OH z materiału organicznego oraz 535,8 eV wskazująca wiązania typu O-CF [226,250]. Widma zebrane w regionie Cu 2p<sub>3/2</sub> są podobne dla wszystkich próbek. Analiza stanu chemicznego miedzi na podstawie XPS jest trudna ze względu na złożoność widm 2p wynikającą z charakterystycznych dla Cu(II) struktur typu „shake-up”. Opisywane zjawisko występuje w momencie, gdy fotoelektron powoduje emisję dwóch elektronów, z których drugi ulega wzbudzeniu do wyżej leżących stanów związanych. W wyniku tego, fotoelektron traci energię kinetyczną i pojawia się w wyższej energii wiązania na widmie XPS [251]. Ponadto energie wiązania dla Cu<sup>0</sup> i Cu(I) nakładają się na siebie. W przypadku tej analizy każde widmo jest dopasowane do sześciu składowych: 932,5 eV, co wskazuje na istnienie stopnia utlenienia Cu<sup>0/+</sup>, jak w miedzi metalicznej lub Cu<sub>2</sub>O, a ze względu na obecność struktur „shake-up” występujących w zakresie energii wiązania 940–950 eV i dodatkowego „ogonowania” z lewej strony pasma ~934 eV można zidentyfikować stopień utlenienia Cu<sup>2+</sup>.

Widmo S 2p dla próbki CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G zostało dopasowane do struktury dubletu z główną linią 2p<sub>3/2</sub> przy 169,7 eV, co wskazuje na obecność jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [226,249,252,253]. W przypadku próbki CFO widmo zebrane w regionie Fe 2p<sup>3/2</sup> jest dopasowane do czterech składowych 709,6 eV, co wskazuje na istnienie stopnia utlenienia Fe<sup>3+</sup>. Natomiast trzy linie w zakresie energii 711–714 eV są wynikiem zjawiska rozszczepienia multipletu [250,254].

Widma K 2p dopasowano do jednej struktury dubletu (separacja dubletu  $p_{3/2}$ – $p_{1/2}$  równa się 2,8 eV) z główną linią  $2p_{3/2}$  wyśrodkowaną przy 292,7 eV, co wskazuje na obecność jonów  $K^+$  w KOH lub  $K_2CO_3$  [226]. Widmo N 1s dopasowano do pojedynczego pasma przy 400,3 eV, co wskazuje na istnienie związków typu aminy organicznej i/lub wiązań typu O-C-N [249]. Natomiast widma F 1s dopasowano do pasma 689,3 eV, co wskazuje na obecność wiązań typu C-F<sub>2</sub> [226,252].

Komplet widm XPS zarejestrowany dla próbki CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G został zaprezentowany na Rysunku 42.



Rysunek 42. Widma XPS zarejestrowane dla próbki CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G

**Tabela 13.** Skład powierzchniowy (procent atomowy) wyznaczony na podstawie widm XPS dla reprezentatywnych próbek

	C				O			K	F	Cu		Fe	S	N
<b>Energia wiązania [eV]</b>	285,0	286,3	289,1	292,3	530,0 *(531,5)	531,3 *(533,2)	532,7 *(535,8)	292,7	689,3	932,5	933,0	709,6	169,7	400,3
<b>Typ wiązania lub stopień utlenienia</b>	C-C	C-O C=O	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> O-C=O	CF <sub>2</sub>	O-Cu *(O=C)	O-Cu O=C CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> *(O-C)	O-C -OH *(O-CF)	K <sup>+</sup>	F <sub>2</sub> -C	Cu <sup>0/+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C-NH O-C-N
<b>CFO</b>	8,8	2,1	2,2	0,0	38,1	8,4	2,9	0,0	0,0	13,8	16,9	6,9	0,0	0,0
<b>Cu<sub>x</sub>O/Cu G</b>	18,9	1,8	8,3	0,0	13,4	27,4	3,3	6,9	0,0	10,8	9,3	0,0	0,0	0,0
<b>CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G</b>	4,9	1,2	2,7	25,6	*7,1	*3,0	*2,4	3,0	47,4	0,4	1,2	0,0	1,1	0,0
<b>CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G po PEC CO<sub>2</sub>RR</b>	16,7	3,0	5,4	3,9	15,2	20,9	2,7	0,0	5,5	16,9	10,0	0,0	0,0	0,0
<b>Cu G</b>	44,2	9,8	3,5	0,0	9,2	15,1	1,8	0,0	0,0	5,1	5,6	0,0	0,0	5,8

\* Energia oraz typ wiązania odpowiadający próbce CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G

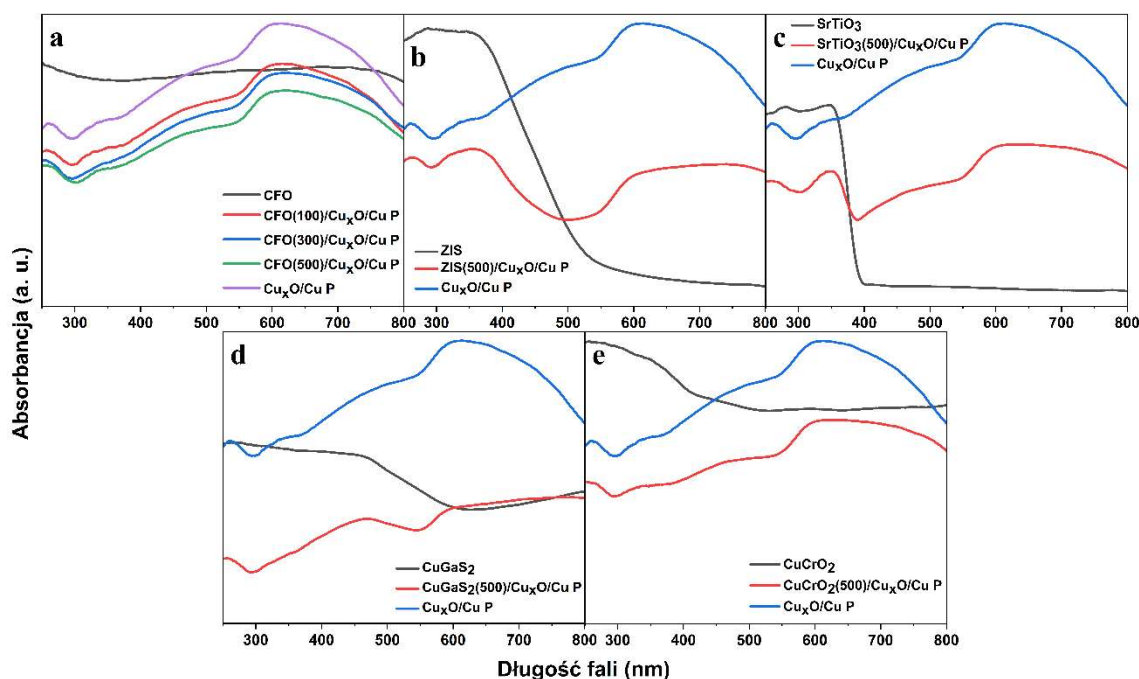
Za pomocą przeprowadzonej analizy XPS, potwierdzono pomyślność otrzymania warstw  $\text{Cu}_x\text{O}$  na powierzchni matryc miedzianych. Natomiast, na podstawie wyników zebranych w Tabeli 13, zaobserwowano początkowo (dla próbki  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$ ) zawartość % at.  $\text{Cu}^{0/+}$  10,8 oraz  $\text{Cu}^{2+}$  9,3, następnie po osadzeniu na powierzchni CFO, obie wartości drastycznie zmalały do odpowiednio 0,4 oraz 1,2% at., a następnie ponownie wzrosły dla próbki po procesie PEC do 16,9 oraz 10,0% at. Poczyniona obserwacja, może świadczyć o tym, że po osadzeniu CFO, część występujących  $\text{Cu}_x\text{O}$  została pokryta pastą fotokatalityczną, która w trakcie prowadzonego procesu PEC uległa wymywaniu (co zaobserwowano jako ponowny wzrost zawartości  $\text{Cu}^{0/+}$  oraz  $\text{Cu}^{2+}$ ). Ponadto, po przeprowadzonym procesie fotoelektrokonwersji  $\text{CO}_2$ , ilość  $\text{Cu}_2\text{O}$  względem  $\text{CuO}$  wzrosła, co jest spowodowane redukcją tlenku miedzi(II) do tlenku miedzi(I) (oraz metalicznej miedzi) pod wpływem przyłożonego ujemnego potencjału w trakcie prowadzonego procesu PEC.

Na podstawie analiz XPS potwierdzono obecność żelaza jedynie w próbce proszkowej  $\text{CuFeO}_2$  (w kompozycie CFO(500)/ $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$  nie wykryto obecności Fe). Wspomniany fakt, spowodowany jest nachodzeniem na siebie pików od procesu Auger miedzi Cu LMM z głównym pasmem Fe 2p<sub>3</sub>, co ma miejsce w przypadku zaproponowanych układów – ilość obecnego Fe jest niewielka oraz w układzie występuje duża ilość Cu. Nałożenie się obu z nich powoduje, że analiza Fe w zaproponowanym układzie jest niemożliwa.

Ponadto, za pomocą analizy XPS potwierdzono występowanie fluoru, jedynie w próbkach zmodyfikowanych za pomocą CFO. Spowodowane jest to stosowaniem pasty zawierającej PFSA podczas osadzania półprzewodnika. Wspomniany PFSA zawiera w swojej budowie zarówno fluor jak i siarkę (której obecność również została zaobserwowana na widmach XPS). Ponadto potwierdzono wyniki otrzymane w analizie SEM-EDX, wskazujące na występowanie w kompozytach  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , które powstało już na etapie anodyzacji, co jest widoczne w próbce  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$ , a następnie uległ rozpuszczeniu w trakcie prowadzonego procesu PEC.

(iv) Analiza widm UV-Vis (DRS) oraz fotoluminescencji (PL)

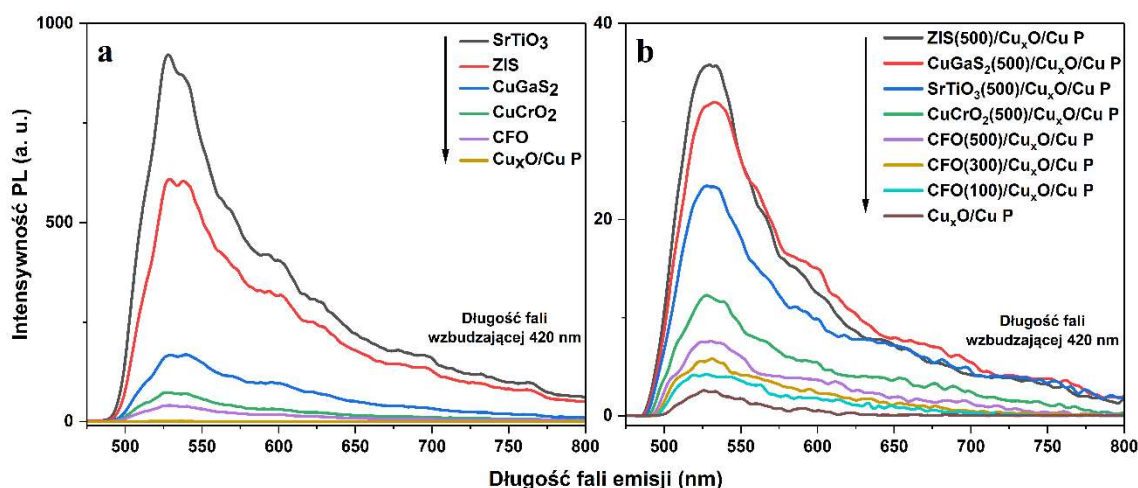
Widma absorpcyjne UV-Vis wykonano dla każdej z otrzymanych próbek proszkowych oraz kompozytów na płytkach Cu. Wyniki otrzymane dla serii próbek zawierających CFO zostały zaprezentowane na Rysunku 43a. Widmo zarejestrowane dla proszkowego  $\text{CuFeO}_2$  jest niemal prostą linią, ponieważ próbka posiadała głęboko czarny kolor. Natomiast z serii różnych ilości CFO osadzanego na płytce  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$  wynika, że wraz ze zwiększaniem stężenia osadzanego proszku absorpcja względem niemodyfikowanej próbki maleje. Natomiast dla serii próbek zawierających  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  wprowadzenie modyfikacji ponownie wpłynęło na obniżenie absorpcji, lecz również spowodowało uwydatnienie szerokiego pasma w zakresie długości fali 300-400 nm (Rysunek 43b). Podobny wpływ odnotowano dla pasma w zakresie 310-375 nm po wprowadzeniu  $\text{SrTiO}_3$  do układu (Rysunek 43c). Natomiast dla modyfikacji  $\text{CuGaS}_2$  oraz  $\text{CuCrO}_2$  (Rysunek 43d-e) nie zaobserwowano znaczących zmian, poza obniżeniem ogólne wartości absorpcji.



**Rysunek 43.** Widma DRS UV-Vis dla serii próbek zawierających: a)  $\text{CuFeO}_2$ , b)  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , c)  $\text{SrTiO}_3$ , d)  $\text{CuGaS}_2$  oraz e)  $\text{CuCrO}_2$



Widma fotoluminescencji dla próbek proszkowych oraz  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu P}$  zostały zaprezentowane na Rysunku 44a, natomiast dla kompozytów po modyfikacji proszkami na Rysunku 44b. Z analizy widm PL zarejestrowanych dla proszków wynika, że intensywność PL spada w szeregu  $\text{SrTiO}_3 > \text{ZIS} > \text{CuGaS}_2 > \text{CuCrO}_2 > \text{CFO}$ , co może świadczyć o niskim stopniu rekombinacji wygenerowanych ładunków  $e^-/h^+$  w przypadku CFO, co jest korzystne pod kątem zastosowania w procesach PC oraz PEC. Analogiczne wyniki otrzymano dla zsyntezowanych kompozytów, w tym przypadku kompozyt  $\text{CFO}/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu P}$  odznaczał się najniższą intensywnością PL spośród wszystkich. Dodatkowo wraz ze wzrostem ilości wprowadzanego CFO, PL wzrastała. Mogło to wynikać z faktu, że czysty CFO posiadał wyższą intensywność PL niż niemodyfikowany  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu P}$ , a zatem dodatek CFO podwyższał nieznacznie wartość intensywności fotoluminescencji.



**Rysunek 44.** Widma PL dla a) próbek proszkowych oraz  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu P}$  oraz b) kompozytów

Analizę widm DRS oraz PL przedstawiono jedynie dla próbek osadzonych na folii Cu, ponieważ porowata struktura gąbki Cu uniemożliwiała otrzymanie rzetelnych wyników. Nieregularność powierzchni gąbek powodowała losowe rozpraszanie promieniowania padającego w trakcie pomiaru, co powodowało znaczną rozbieżność pomiędzy wynikami otrzymanymi dla różnych obszarów tej samej próbki. Z tego powodu, postanowiono nie umieszczać wyników analiz DRS UV-Vis oraz PL próbek otrzymanych na gąbkach Cu, w niniejszej pracy doktorskiej.

(v) Analiza elementarna CHNS oraz powierzchni właściwej BET

Analizę elementarną CHNS wykonano pod kątem określenia zawartości węgla w wybranych próbkach. Miała ona na celu sprawdzenie dodatkowych możliwych źródeł węgla w próbce, z których potencjalnie mogłyby pochodzić produkty procesu PEC CO<sub>2</sub>RR. Otrzymane wyniki dla próbek Cu G, CFO oraz Cu<sub>x</sub>O i CFO/Cu<sub>x</sub>O (zdrapane z powierzchni anodyzowanych gąbek Cu) zebrano w Tabeli 14. Z uzyskanych wartości wynika, że w trakcie anodyzacji zostaje wprowadzona do układu niewielka ilość C (0,59%) najprawdopodobniej jego źródłem jest CO<sub>2</sub> obecny w atmosferze oraz aniony wodorowęglanowe (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) zawarte w wodzie. Natomiast w próbce CFO/Cu<sub>x</sub>O wykryto zawartość 5,71% węgla, który został wprowadzony wraz z pastą, która zawierała PFSA i może on stanowić potencjalne źródło C w procesie PEC konwersji CO<sub>2</sub>.

**Tabela 14.** Zawartość węgla w próbkach Cu G, CFO, Cu<sub>x</sub>O, CFO/Cu<sub>x</sub>O na podstawie analizy elementarnej CHNS

Próbka	Zawartość węgla [% wag.]
Cu G	0,02
CFO	0,00
Cu <sub>x</sub> O	0,59
CFO/Cu <sub>x</sub> O	5,71

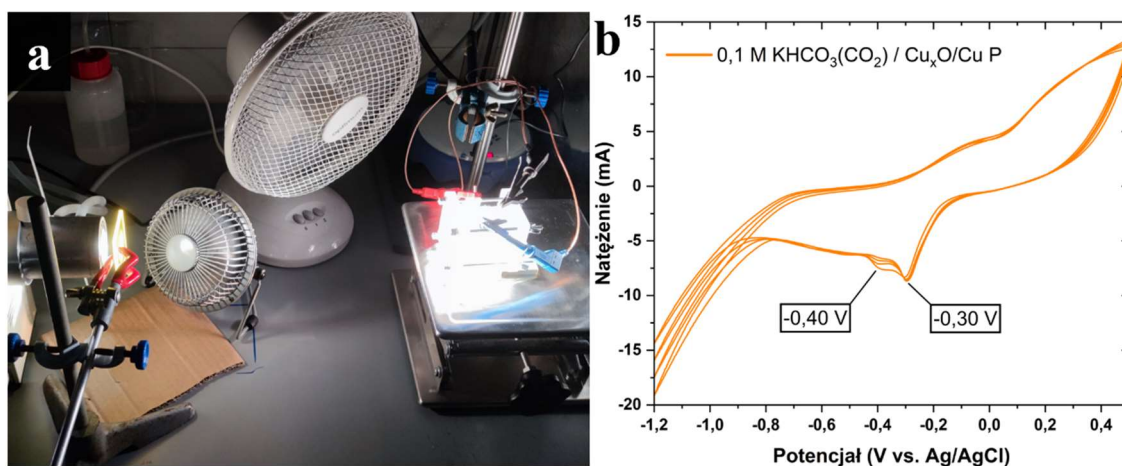
Dla otrzymanych próbek proszkowych wyznaczono powierzchnie właściwe BET, których wartość może mieć wpływ na dalszą aktywność kompozytów w procesach PEC. Otrzymane próbki wykazywały wartości powierzchni właściwych BET z zakresu 5,64-88,59 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Tabela 15). Najwyższą wartość powierzchni BET odnotowano dla próbek CuCrO<sub>2</sub> (88,59 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) oraz ZIS (86,30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) natomiast najniższą wartość BET wykazywała próbka SrTiO<sub>3</sub> (5,64 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

**Tabela 15.** Wartości powierzchni właściwych BET próbek CuFeO<sub>2</sub>, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, CuGaS<sub>2</sub> oraz CuCrO<sub>2</sub>

Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
CuFeO <sub>2</sub>	26,55
ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	86,30
SrTiO <sub>3</sub>	5,64
CuGaS <sub>2</sub>	16,27
CuCrO <sub>2</sub>	88,59

### 5.3.3. Aktywność PC oraz PEC

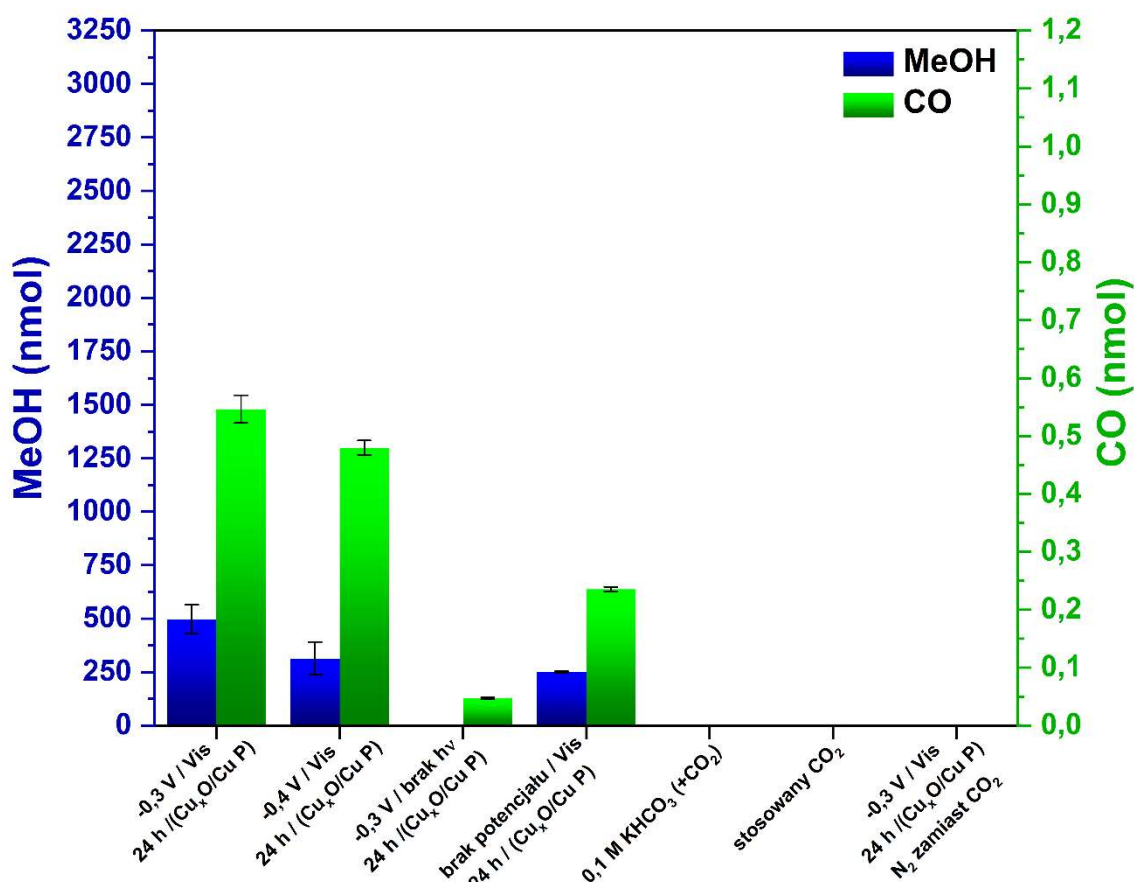
Celem analiz fotoelektrokatalitycznych prowadzonych w ramach niniejszej serii badawczej, było otrzymanie oraz wykrycie wybranych produktów jednowęglowych. Na podstawie wiedzy literaturowej oraz informacji o budowie pasmowej stosowanych półprzewodników, postanowiono prowadzić proces wyłącznie z wykorzystaniem promieniowania z zakresu widzialnego ( $>420$  nm). Pozwoliło to na zastosowanie uproszczonej budowy fotoreaktora (bez płaszcza chłodzącego), ponieważ generowane ciepło jest znacznie niższe. Ponadto stabilność fotochemiczna próbki w czasie jest podwyższona, ze względu na brak obecności wysokoenergetycznego promieniowania UV, które powoduje intensyfikację zachodzących procesów redoks na powierzchni elektrody. Pozwoliło to na wydłużenie prowadzonego procesu, który zdecydowano się prowadzić przez 24 h. Zdjęcie układu badawczego stosowanego do prowadzenia procesu PEC CO<sub>2</sub>RR przedstawiono na Rysunku 45a. W celu utrzymania stałej temperatury w otoczeniu fotoreaktora, proces prowadzono w klimatyzowanym pomieszczeniu z temperaturą utrzymywaną na poziomie 18°C oraz z wykorzystaniem dwóch dodatkowych wiatraków skierowanych bezpośrednio na filtr szklany oraz na fotoreaktor (Rysunek 45a).



**Rysunek 45.** a) Zdjęcie układu do prowadzenia procesów PEC, b) wyniki otrzymane na podstawie woltamperometrii cyklicznej w celu określenia potencjału prowadzenia procesu PEC konwersji CO<sub>2</sub>. Warunku pomiaru: 0,1 M KHCO<sub>3</sub> (+CO<sub>2</sub>), zakres -1,2 - +0,5 V, vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl

W celu wyznaczenia wartości potencjału do prowadzenia procesu PEC konwersji CO<sub>2</sub>, przeprowadzono pomiar woltamperometrii cyklicznej (CA). Proces prowadzono w identycznych warunkach jakich zaplanowano do prowadzenia właściwego procesu PEC konwersji CO<sub>2</sub>. Na wykresach zaobserwowano dwa sygnały prądu anodowego przypadające dla w przybliżeniu -0,40 oraz -0,30 V (Rysunek 45b). Oba ze wspomnianych potencjałów zostały zbadane pod kątem konwersji CO<sub>2</sub>.

Dla każdego z procesów wykonano analizę z wykorzystaniem technik chromatograficznych, celem identyfikacji produktów jednowęglowych. Analizy z zastosowaniem chromatografii jonowymiennej oraz GC-BID potwierdziły, odpowiednio, brak formowania HCOOH oraz CH<sub>4</sub> (<d.l.) dla wszystkich badanych próbek. Jednocześnie analizy GC-BID oraz GC-MS pozwoliły na potwierdzenie obecności oraz oznaczenie ilościowe CO oraz CH<sub>3</sub>OH. Wyniki otrzymane dla próbek Cu<sub>x</sub>O/Cu P stosując potencjał -0,3 i -0,4 V oraz dla procesów referencyjnych przedstawiono na Rysunku 46 oraz w Tabeli 16.

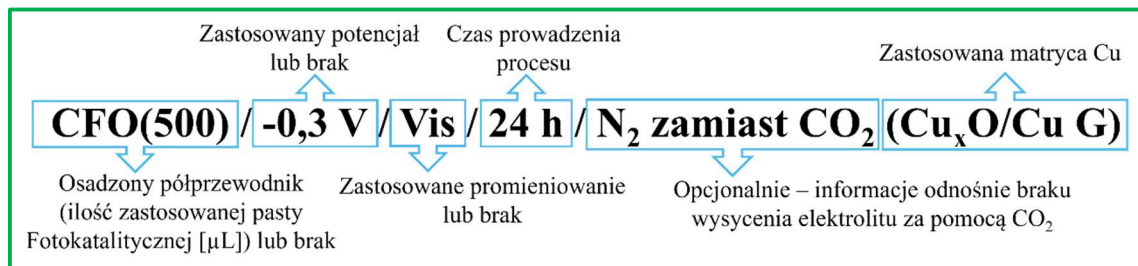


**Rysunek 46.** Efektywność prowadzonego procesu PEC konwersji CO<sub>2</sub> – dobór stosowanego potencjału (V vs. Ag/AgCl) wraz z procesami referencyjnymi

**Tabela 16.** Ilość otrzymanego metanolu oraz tlenku węgla(II) w 24-godzinnych procesach PC, EC oraz PEC konwersji CO<sub>2</sub>

Próbka oraz warunki procesu PEC CO <sub>2</sub> RR	Ilość CH <sub>3</sub> OH	Ilość CO
	[nmol]	[nmol]
-0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	497,20	0,55
-0,4 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	313,45	0,48
-0,3 V / brak hv / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	0	0,05
brak potencjału / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	250,13	0,24
0,1 M KHCO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> z butli	0	0
CO <sub>2</sub> z butli	0	0
-0,3 V / Vis / 24 h / N <sub>2</sub> zamiast CO <sub>2</sub> (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	0	0
ZIS-500 / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu)	1232,18	0,74
CuCrO <sub>2</sub> (500) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	365,56	0,21
CuGaS <sub>2</sub> (500) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	400,71	0,29
CFO(500) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	1614,13	1,01
SrTiO <sub>3</sub> (500) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	0	0,15
CFO(300) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	2104,28	1,09
CFO(100) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	693,91	0,62
CFO(300) / -0,3 V / Vis / 24 h / N <sub>2</sub> zamiast CO <sub>2</sub> (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	138,18	0,07
CFO(300) / -0,3 V / brak hv / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	0	0
CFO(300) / brak potencjału / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu P)	438,61	0,10
CFO(300) / -0,3 V / Vis / 24 h (FTO)	187,80	0,19
-0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	719,84	0,63
-0,3 V / brak hv / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	0	0,05
brak potencjału / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	480,49	0,29
-0,3 V / Vis / 24 h / N <sub>2</sub> zamiast CO <sub>2</sub> (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	0	0
CFO(100) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	1782,42	0,56
CFO(300) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	2423,66	0,58
CFO(500) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	3173,85	1,02
CFO(700) / -0,3 V / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	2897,60	0,80
CFO(500) / -0,3 V / Vis / 24 h / N <sub>2</sub> zamiast CO <sub>2</sub> (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	116,74	0,10
CFO(500) / -0,3 V / brak hv / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	206,75	0
CFO(500) / brak potencjału / Vis / 24 h (Cu <sub>x</sub> O/Cu G)	828,04	0,29
CFO(500) / -0,3 V / Vis / 24 h (FTO)	391,99	0,26

Poniżej wyjaśniono sposób oznaczania procesów przeprowadzonych w ramach niniejszej serii badawczej:



Otrzymane wyniki świadczą o wyższej efektywności konwersji CO<sub>2</sub> do MeOH oraz CO w przypadku zastosowania potencjału -0,3 V (vs. Ag/AgCl). Przy czym ilość produkowanego tlenku węgla(II) utrzymywała się na poziomie ok. 0,5 nmol, co jest wartością bardzo niską. Natomiast w przypadku MeOH, próbka Cu<sub>x</sub>O/Cu P stosując potencjał -0,3 V, po 24-godzinym procesie wygenerowała 497,20 mmol (dla porównania w przypadku -0,4 V było to 313,45 nmol). Ponadto w niniejszej serii eksperymentów przeprowadzono 3 procesy oraz 2 analizy referencyjne:

- proces elektrokatalityczny (stosowanie wyłącznie zewnętrznego potencjału bez dostępu do światła), który doprowadził do powstania jedynie znikomej ilości CO,
- proces fotokatalityczny (nie zastosowano zewnętrznego potencjału), w wyniku którego, po 24 h wygenerowano 250,13 nmol CH<sub>3</sub>OH oraz 0,24 nmol CO,
- proces PEC, w którym elektrolit 0,1 M KHCO<sub>3</sub> nie był wysycony CO<sub>2</sub> natomiast przepłukiwano go azotem. Po zakończonym procesie nie zaobserwowano żadnych produktów węglowych,
- analizy składu CO<sub>2</sub> używanego do wysycania elektrolitu oraz elektrolitu (0,1 M KHCO<sub>3</sub>) wysyconego za pomocą ww. CO<sub>2</sub>, celem sprawdzenia, czy nie zawierają w sobie żadnego z obserwowanych produktów prowadzonego procesu PEC CO<sub>2</sub>RR (metanolu oraz tlenku węgla(II)). Przeprowadzone analizy nie wykazały obecności wspomnianych produktów.

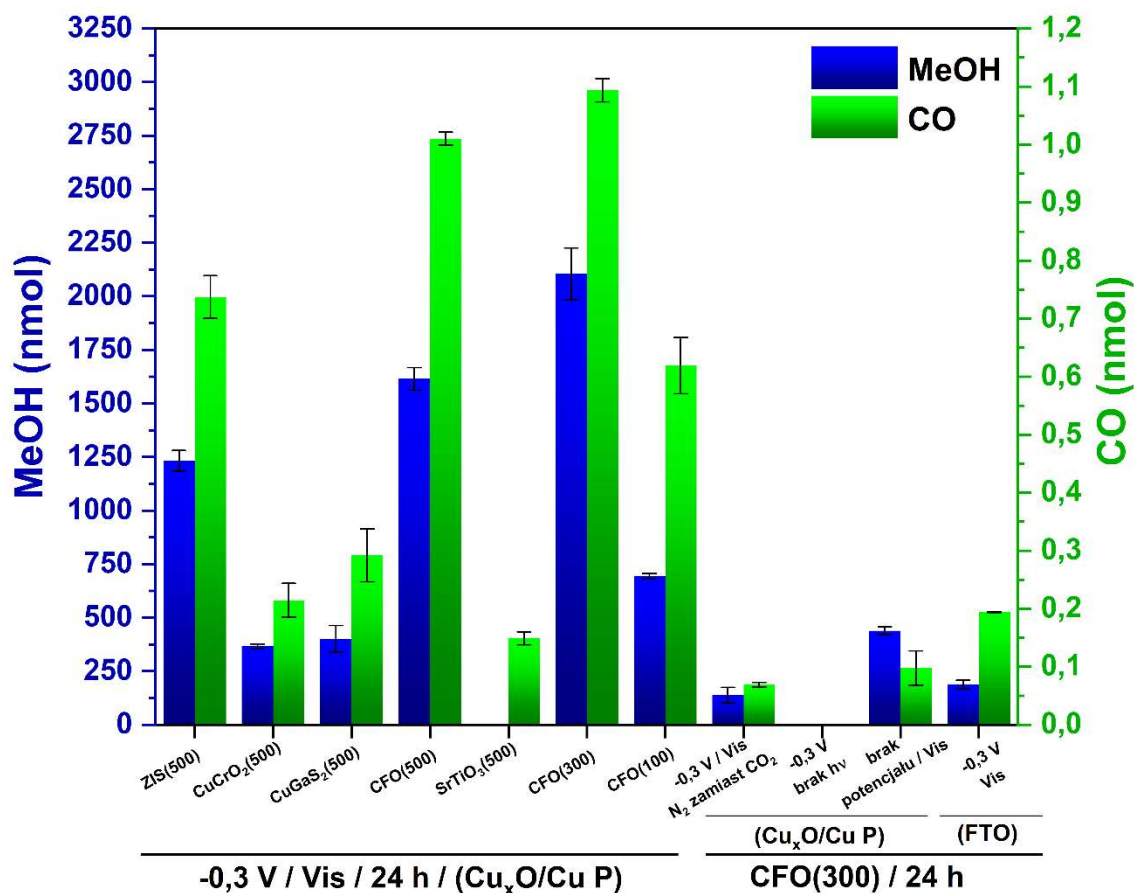
Na podstawie wyników otrzymanych dla niniejszej serii eksperymentalnej wywnioskowano, że potencjałem zapewniającym najwyższą efektywność procesu PEC CO<sub>2</sub>RR jest -0,3 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl). Ponadto zastosowane połączenie procesów PC oraz EC doprowadziło do zaistnienia efektu synergii, co stwierdzono po większej

ilości produktów niż ich suma dla procesów prowadzonych osobno. Ważną obserwacją jest brak produktów w procesie prowadzonym z wykorzystaniem elektrolitu płukanego za pomocą  $N_2$  (a nie wysyconego  $CO_2$ ), może to świadczyć o tym, że źródłem produktów węglowych jest faktycznie  $CO_2$ , a nie np. zanieczyszczenia próbki.

Kolejną serią eksperymentalną było przetestowanie kompozytów bazujących na płytkach w analogicznym procesie PEC konwersji  $CO_2$ . Wyniki dla serii materiałów modyfikowanych za pomocą  $ZnIn_2S_4$ ,  $CuCrO_2$ ,  $CuGaS_2$ ,  $CuFeO_2$  oraz  $SrTiO_3$ ; dobór ilości osadzanego proszku dla materiału wykazującego najwyższą aktywność w badanym procesie oraz eksperymenty referencyjne przedstawiono na Rysunku 47 oraz w Tabeli 16. Wszystkie przedstawione wyniki badań dotyczą procesów PEC  $CO_2RR$  prowadzonego przez 24 h z wykorzystaniem 0,1 M  $KHCO_3$ .

Pierwszym etapem badań prowadzonych nad kompozytami było sprawdzenie wydajności procesu PEC konwersji  $CO_2$  dla próbek otrzymanych poprzez osadzenie 500  $\mu g$  danej pasty zawierającej ZIS,  $CuCrO_2$ ,  $CuGaS_2$ ,  $CuFeO_2$  lub  $SrTiO_3$ . Na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych procesów fotoelektrokatalitycznej konwersji  $CO_2$ , zaobserwowano, że najwyższa ilość, zarówno MeOH, jak i CO powstała po 24-godzinnym procesie w przypadku próbki CFO(500)/ $Cu_xO$ /Cu P, ponieważ było to kolejno 1614,13 oraz 1,01 nmol. Na tej podstawie postanowiono poszerzyć analizy dla kompozytu zawierającego  $CuFeO_2$  o zbadanie wpływu ilości pasty stosowanej podczas powlekania natryskowego (tj. 100 oraz 300  $\mu g$ ) na efektywność procesu PEC. Stwierdzono, że obniżenie ilości osadzonej pasty do 300  $\mu g$ , spowodowało wzrost wydajności prowadzonego procesu, natomiast dalsze obniżanie jej zawartości do 100  $\mu g$  spowodowało drastyczny spadek efektywności procesu (Rysunek 47 oraz Tabela 16). W przypadku, najaktywniejszej, spośród testowanej serii, próbki CFO(300)/ $Cu_xO$ /Cu P po procesie trwającym 24 h wykryto obecność 2104,28 nmol MeOH oraz 1,09 nmol CO. Dla wspomnianego kompozytu wykonano eksperymenty referencyjne, analogiczne jak w poprzednim przypadku, a zatem proces EC, PC oraz PEC bez obecności  $CO_2$  oraz dodatkowo osadzono tożsamą ilość pasty (300  $\mu g$ ) na szkłe FTO i przeprowadzono proces PEC. W przypadku procesu prowadzonego w elektrolicie przepłukiwanym  $N_2$  (zamiast  $CO_2$ ) powstało 138,18 nmol MeOH oraz 0,07 nmol CO, co może świadczyć o potencjalnym, niepożądanym źródle

węgla, który prawdopodobnie pochodzi z pasty fotokatalitycznej, a konkretniej od PFSA. Przypuszczenia potwierdzają wyniki analizy elementarnej (Tabela 14), z których jasno wynika znaczny wzrost ilości węgla w próbce po procesie powlekania względem próbki  $\text{Cu}_x\text{O}$ . Ponadto w procesie EC nie zaobserwowano, żadnego z analizowanych produktów, natomiast analizy PC oraz PEC z wykorzystaniem matrycy FTO doprowadziły do powstania niewielkich ilości produktów.

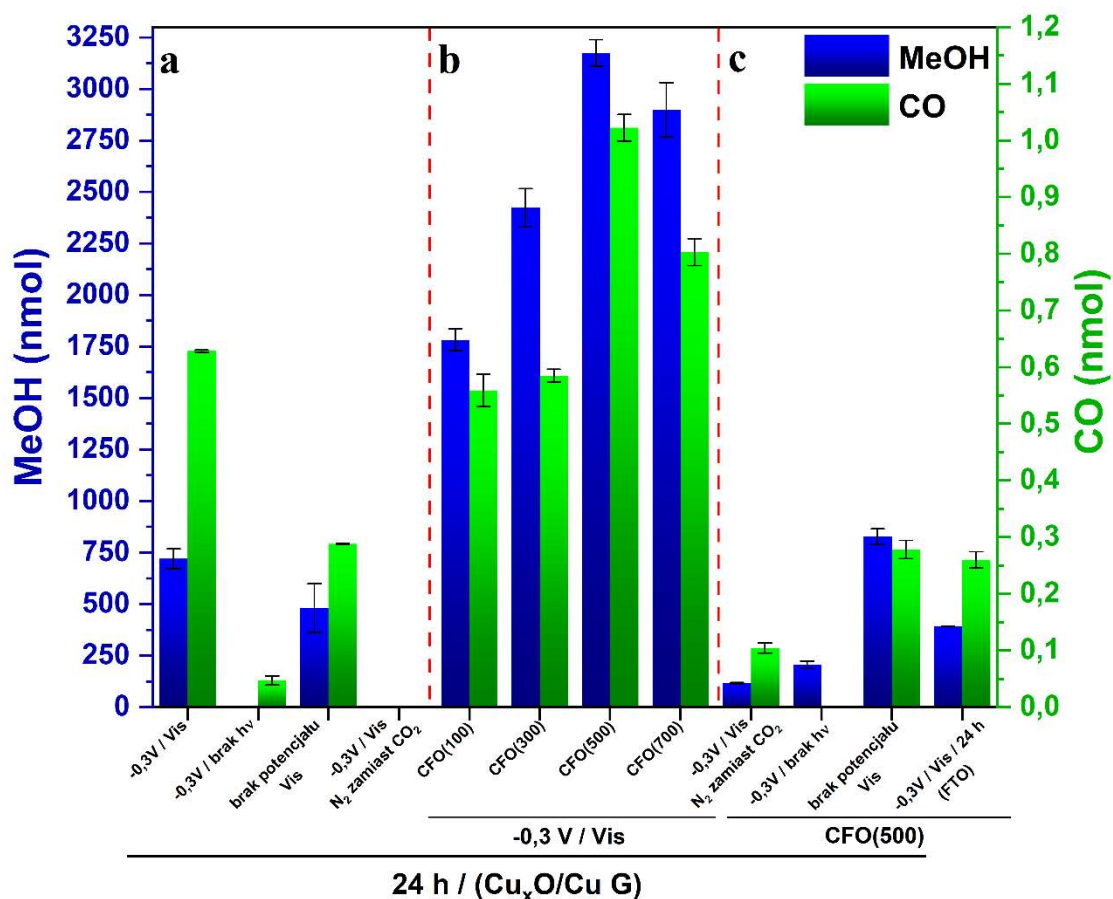


**Rysunek 47.** Efektywność prowadzonego procesu PEC konwersji  $\text{CO}_2$  – dla serii kompozytów otrzymanych na płytkach  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$

Analogiczne eksperymenty jak dla poprzednich serii przeprowadzono dla materiałów otrzymanych na gąbkach Cu. W ramach niniejszej serii badawczej, procesowi PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$  poddano próbki typu  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$  oraz kompozyty zawierające  $\text{CuFeO}_2$  typu CFO/ $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$  (pomijając dobór przykładanego potencjału oraz wpływ innych zsyntezowanych proszków). Wyniki otrzymane dla procesów prowadzonych na układzie niemodyfikowanym –  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$  przedstawiono na Rysunku 48a oraz w Tabeli 16.



Po 24-godzinnym procesie PEC CO<sub>2</sub>RR dla Cu<sub>x</sub>O/Cu G otrzymano 719,84 nmol CH<sub>3</sub>OH oraz 0,63 nmol CO, co w przypadku metanolu jest wartością znacznie przewyższającą wynik analogicznej próbki wytworzonej na płytce (było to 497,20 nmol). Dla procesu prowadzonego bez udziału CO<sub>2</sub> (tj. prowadzonego w obecności N<sub>2</sub>, jako gazu inertnego) nie potwierdzono obecności żadnego z potencjalnych produktów, natomiast w przypadku procesu PC zidentyfikowano 480,49 nmol metanolu. Może to być spowodowane rozbudowaną powierzchnią zastosowanej matrycy, dzięki czemu efektywność procesu fotokatalitycznego wzrosła. Kolejnym krokiem wykonywanych analiz dla gąbek Cu, było zbadanie wpływu ilości osadzonej pasty fotokatalitycznej na matrycy (100, 300, 500 oraz 700 µg) na efektywność procesu fotoelektrokonwersji CO<sub>2</sub>. Wyniki PEC konwersji CO<sub>2</sub> dla niniejszej serii zostały przedstawione na Rysunku 48b oraz w Tabeli 16. Osadzenie pasty w każdej z testowanych ilości znacznie zwiększyło wydajność prowadzonego procesu, przy czym osadzenie 500 µg pasty fotokatalitycznej, spowodowało wzrost aktywności kompozytu w największym stopniu. Tym sposobem próbka CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G okazała się najaktywniejszym kompozytem spośród wszystkich testowanych układów w procesie fotoelektrokatalitycznej konwersji CO<sub>2</sub>, ponieważ po 24-godzinnym procesie wykryto 3173,85 nmol metanolu oraz 1,02 nmol tlenku węgla(II). Ponadto dla niniejszej próbki wykonano serię procesów referencyjnych, które przedstawiono na Rysunku 48c oraz w Tabeli 16. W wyniku przeprowadzenia referencyjnego procesu PEC bez udziału CO<sub>2</sub> potwierdzono obecność niewielkich ilości CH<sub>3</sub>OH oraz CO. Najprawdopodobniej powstały one w procesie redukcji kwasów perfluorosulfonowych (PFSA), które wchodzi w skład pasty fotokatalitycznej, używanej podczas procesu osadzania półprzewodników na powierzchni matrycy Cu<sub>x</sub>O/Cu. Ponadto potwierdzono występowanie efektu synergii, ponieważ suma produktów otrzymanych w procesie EC oraz PC okazała się znacznie niższa niż w procesie PEC. Również wspomniana suma produktów procesów PEC dla próbek Cu<sub>x</sub>O/Cu G oraz CFO(500) (FTO) jest znacznie niższa. Jednak warto zaznaczyć, że powierzchnia właściwa FTO różniła się od wycinka gąbki Cu tożsamyh rozmiarów, co z pewnością miało wpływ na niższą wydajność. Jednakże w przypadku próbek wytworzonych na płytkach zaobserwowano identyczną zależność (zjawisko synergii), a w tym przypadku powierzchnie właściwe wycinka płytki Cu oraz szkła FTO były zbliżone.



**Rysunek 48.** Efektywność prowadzonego procesu PEC konwersji CO<sub>2</sub> –a) procesy dla niemodyfikowanych Cu<sub>x</sub>O G, b) wpływ ilości osadzanej pasty zawierającej CFO, c) procesy referencyjne dla najaktywniejszej próbki (CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G)

W Tabeli 17, zaprezentowano wyniki efektywności generowania MeOH w procesach PEC CO<sub>2</sub>RR dla kompozytów zawierających w składzie Cu, Cu<sub>x</sub>O lub CFO (dane literaturowe) oraz wyniki otrzymane dla najaktywniejszej, analizowanej próbki – CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G. Wartość ilości otrzymanego metanolu została zaprezentowana pod postacią czterech różnych jednostek (tj. [nmol], [ $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ], [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] oraz [ppm]), co ma na celu ułatwienie porównania aktywności próbki CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G z danymi literaturowymi. Wyniki otrzymane w ramach niniejszych badań są jednymi z najniższych spośród przedstawionych danych, jednakże warto mieć świadomość, że porównywanie ze sobą jedynie wartości liczbowych, może nie być poprawne. Z tego powodu w Tabeli 17 zamieszczono dodatkową kolumnę z warunkami prowadzenia procesu PEC, która jednoznacznie wskazuje na stosowanie odmiennych elektrolitów, przyłożonego potencjału, czasu procesu czy promieniowania (również część artykułów

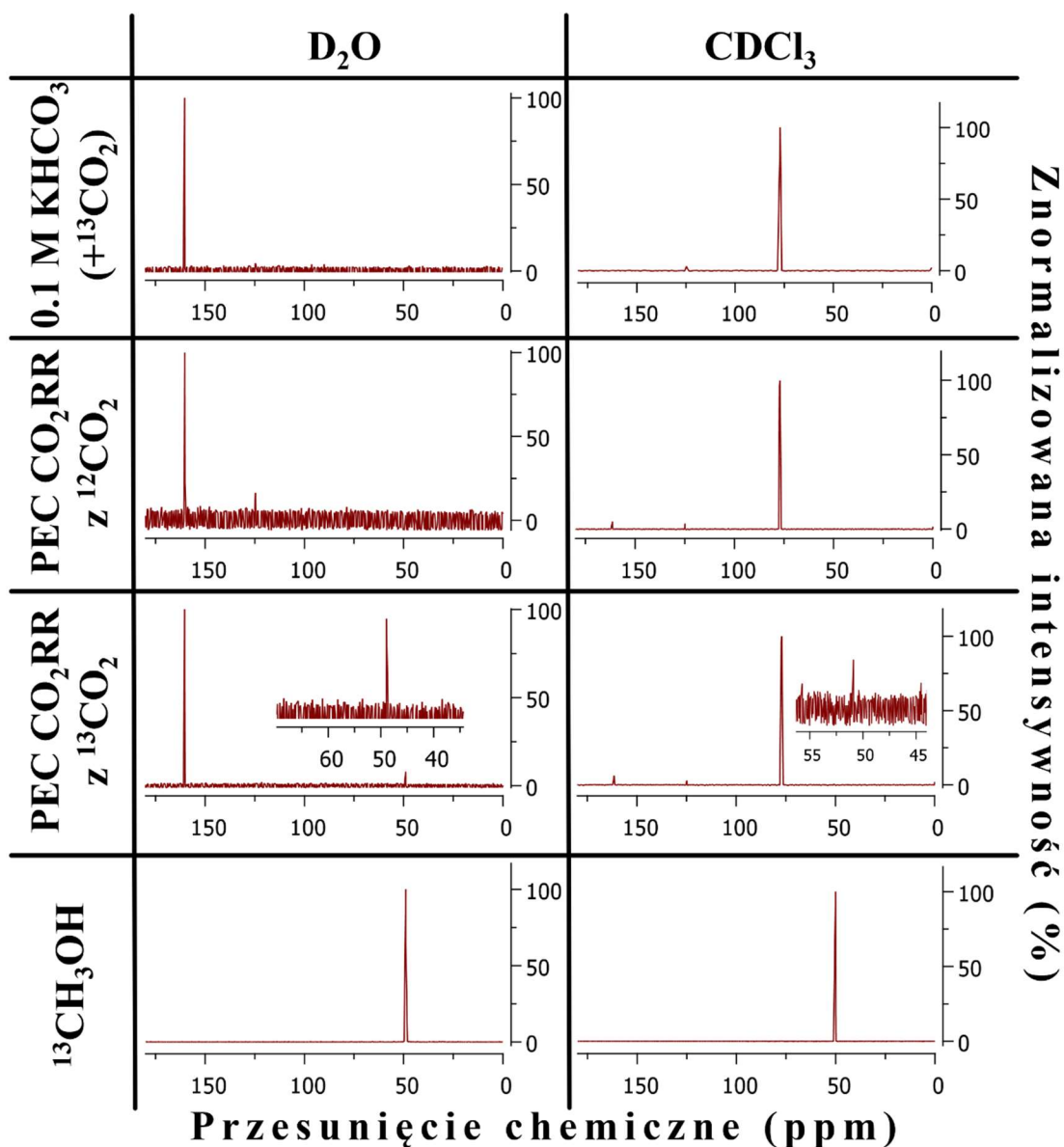
nie zawierała informacji odnośnie stosowanej długości fali czy intensywności promieniowania). Pomimo stosowania w trakcie preparatyki/osadzania organicznych odczynników, prowadzenia procesu PEC w elektrolicie organicznym czy wykorzystaniu szkieletu metalo-organicznego jako fotokatalizatora, w żadnej z zaprezentowanych prac badawczych nie potwierdzono źródła pochodzenia węgla wchodzącego w skład otrzymanego metanolu.

**Tabela 17.** Porównanie efektywności prowadzonego procesu PEC CO<sub>2</sub>RR dla próbki CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G z danymi literaturowymi

Próbka	Warunki PEC CO <sub>2</sub> RR	Efektywność generowania MeOH	Lit.
CeO <sub>2</sub> /CuO/Cu	Elektrolit: 0,1 M KHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) Potencjał: -1,0 V vs. SCE Czas: 6 h Promieniowanie: Vis (>420 nm, 100 mW cm <sup>-2</sup> )	3,44 μmol cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	[255]
Cu(BDC-NH <sub>2</sub> )/Cu <sub>2</sub> O/Cu	Elektrolit: 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (+CO <sub>2</sub> ) Potencjał: +0,1 V vs. Ag/AgCl Czas: 3 h Promieniowanie: Vis (brak danych)	289 μmol L <sup>-1</sup>	[256]
Cu <sub>2</sub> O/FTO	Elektrolit: 0,1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) Potencjał: -0,4 V vs. Ag/AgCl Czas: 1 h Promieniowanie: Vis (brak danych)	726 ppm	[257]
Cu <sub>2</sub> O/Cu	Elektrolit: 0,1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) Potencjał: +0,2 V vs. Ag/AgCl Czas: 2 h Promieniowanie: UV-Vis (brak danych)	~175 ppm	[137]
Cu <sub>2</sub> O/CuO/Cu	Elektrolit: 0,1M KHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) Potencjał: -0,4 V vs. SCE Czas: 1 h Promieniowanie: Vis (>400 nm)	0,110 μmol h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	[136]
CFO/CIS/ITO	Elektrolit: 0,1 M bufor octanowy (+ 10 mM pirydyna, +CO <sub>2</sub> ) Potencjał: -0,7 V vs. SCE Czas: 1,5 h Promieniowanie: Vis (100 mW cm <sup>-2</sup> )	196,3 μmol L <sup>-1</sup>	[258]
CFO/CuO/FTO	Elektrolit: 0,1 M bufor octanowy/10 mM pirydyna (+CO <sub>2</sub> ) Potencjał: -0,7 V vs. SCE Czas: 1,5 h Promieniowanie: Vis (100 mW cm <sup>-2</sup> )	~105 μmol L <sup>-1</sup>	[129]
CFO/Cu <sub>x</sub> O/Cu	Elektrolit: 0,1 M KHCO <sub>3</sub> (+CO <sub>2</sub> ) Potencjał: -0,3 V vs. Ag/AgCl Czas: 24 h Promieniowanie: Vis (>420nm, 91,0 mW cm <sup>-2</sup> )	3173,85 nmol *0,033 μmol h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> *158,69 μmol L <sup>-1</sup> *6,4 ppm	niniejsza praca

\* wartości otrzymane na podstawie przeliczeń, w celu łatwiejszego porównania z danymi literaturowymi

W celu potwierdzenia źródła pochodzenia węgla, wchodzącego w skład metanolu, powstałego w prowadzonych procesach PEC CO<sub>2</sub>RR, zdecydowano się na przeprowadzenie analogicznego procesu PEC dla najaktywniejszej próbki (CFO(500)/Cu<sub>x</sub>O/Cu G), zamieniając wprowadzany tlenek węgla(IV), na znakowany izotopowo <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Następnie zanalizowano zebrane próbki ciekłe pod kątem obecności metanolu-<sup>13</sup>C (ponieważ metanol był głównym produktem prowadzonego procesu). W tym celu posłużono się dwoma technikami, pierwszą z nich był <sup>13</sup>C NMR, natomiast drugą GC-MS (ze szczególną analizą widma MS, sygnału pochodzącego od metanolu). Wyniki obu analizy <sup>13</sup>C NMR przedstawiono na Rysunku 49. Interpretację wyników należy rozpocząć od tego, że w sygnał pochodzący od <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>OH posiada wartość przesunięcia chemicznego w zakresie 50-51 ppm, co jest widoczne w obu próbkach referencyjnych (ostatni rząd wykresów) oraz zgadza się z danymi dostępnymi w bazie widm NMR [259]. Wykonano analizę próbki elektrolitu wysyconego za pomocą znakowanego izotopowo ditlenku węgla w celu sprawdzenia tła prowadzonych procesów oraz w celu potwierdzenia, że sygnał od metanolu-<sup>12</sup>C, nie będzie widoczny na widmach NMR, analizie poddano próbkę po procesie PEC CO<sub>2</sub>RR z wykorzystaniem standardowego CO<sub>2</sub> (w której obecność <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>OH, była potwierdzona za pomocą analizy GC-MS). Na widmach <sup>13</sup>C NMR zarejestrowanych dla tych próbek nie zaobserwowano żadnego sygnału w zakresie przesunięcia chemicznego 50-51 ppm. Następnie zanalizowano próbki po analogicznym procesie PEC, z tym, że elektrolit wysycono za pomocą <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> i zaobserwowano wyraźny sygnał pochodzący od <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>OH zarówno stosując jako ośrodek D<sub>2</sub>O, jak i CDCl<sub>3</sub>. Intensywność piku metanolu jest wyższa w przypadku D<sub>2</sub>O, ponieważ jest to rozpuszczalnik bardziej polarny od CDCl<sub>3</sub>, co wpływa na lepszą rozpuszczalność analizowanego metanolu właśnie w D<sub>2</sub>O.



**Rysunek 49.** Wyniki analizy  $^{13}\text{C}$  NMR próbek  $0.1\text{ M KHCO}_3 (+^{13}\text{CO}_2)$ , próbki po procesie PEC w obecności  $^{12}\text{CO}_2$  i  $^{13}\text{CO}_2$  oraz próbka referencyjna z dodatkiem komercyjnie dostępnego  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ . Każdą próbkę zanalizowano w ośrodku  $\text{D}_2\text{O}$  oraz  $\text{CDCl}_3$

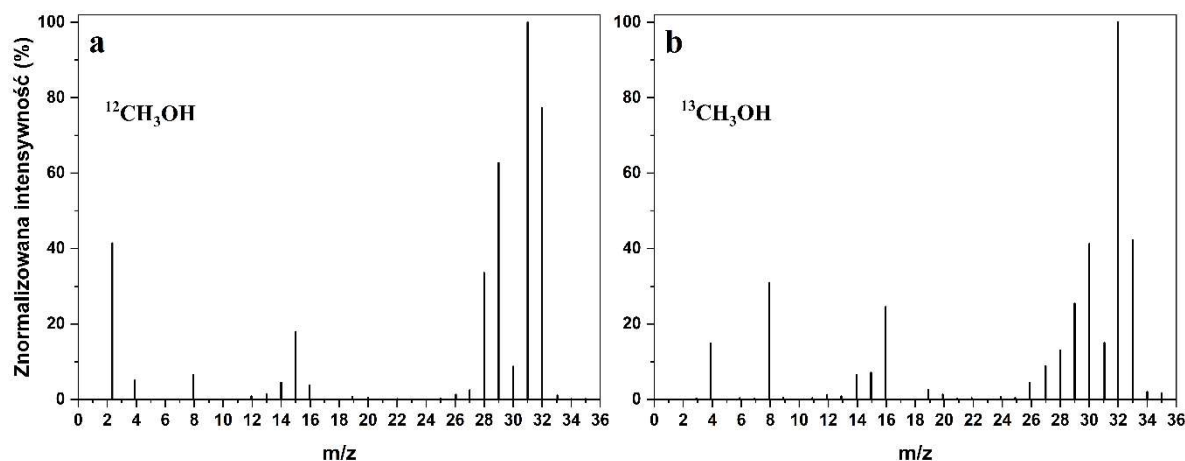
Drugą wspomnianą analizą wykonaną w celu potwierdzenia obecności znakowanego izotopowo metanolu było porównanie widm masowych dla sygnałów pochodzących od metanolu wytworzonego w procesie PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$  w elektrolicie wysyconym  $^{12}\text{CO}_2$  (Rysunek 50a) oraz  $^{13}\text{CO}_2$  (Rysunek 50b). Dla procesu prowadzonego z zastosowaniem standardowego  $\text{CO}_2$  sygnał dla  $m/z$  równego 33 (odpowiadającego  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ) niemal nie występuje, natomiast w po procesie w obecności  $^{13}\text{CO}_2$  posiada

on wysoką intensywność. Dokładniejsza analiza zebranych danych została przedstawiona w postaci Tabeli 18 [260].

**Tabela 18.** Analiza porównawcza jonów fragmentacyjnych pochodzących od  $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$  oraz  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

m/z	$^{12}\text{CH}_3\text{OH}$	$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$
33	Może występować dla śladowej ilości $^{13}\text{C}$ występującego w związku. Znikoma intensywność lub brak sygnału.	Jon molekularny pochodzący od $[\text{CH}_3\text{OH}]^+$ . Duża intensywność sygnału.
32	Jon molekularny pochodzący od $[\text{CH}_3\text{OH}]^+$ . Duża intensywność sygnału.	Jon bazowy pochodzący od $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ oraz $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$ . Sygnał o najwyższej intensywności.
31	Jon bazowy pochodzący od $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ oraz $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$ . Sygnał o najwyższej intensywności.	$[\text{CH}_2\text{O}]^+$
30	$[\text{CH}_2\text{O}]^+$	$[\text{CHO}]^+$ – wysoka intensywność pików
29	$[\text{CHO}]^+$ – wysoka intensywność pików	$[\text{CO}]^+$
28	$[\text{CO}]^+$	Brak sygnału*
16	Brak sygnału	$[\text{CH}_3]^+$ – dobrze widoczny sygnał
15	$[\text{CH}_3]^+$ – dobrze widoczny sygnał	$[\text{CH}_2]^+$
14	$[\text{CH}_2]^+$	$[\text{CH}]^+$
13	$[\text{CH}]^+$	Brak sygnału

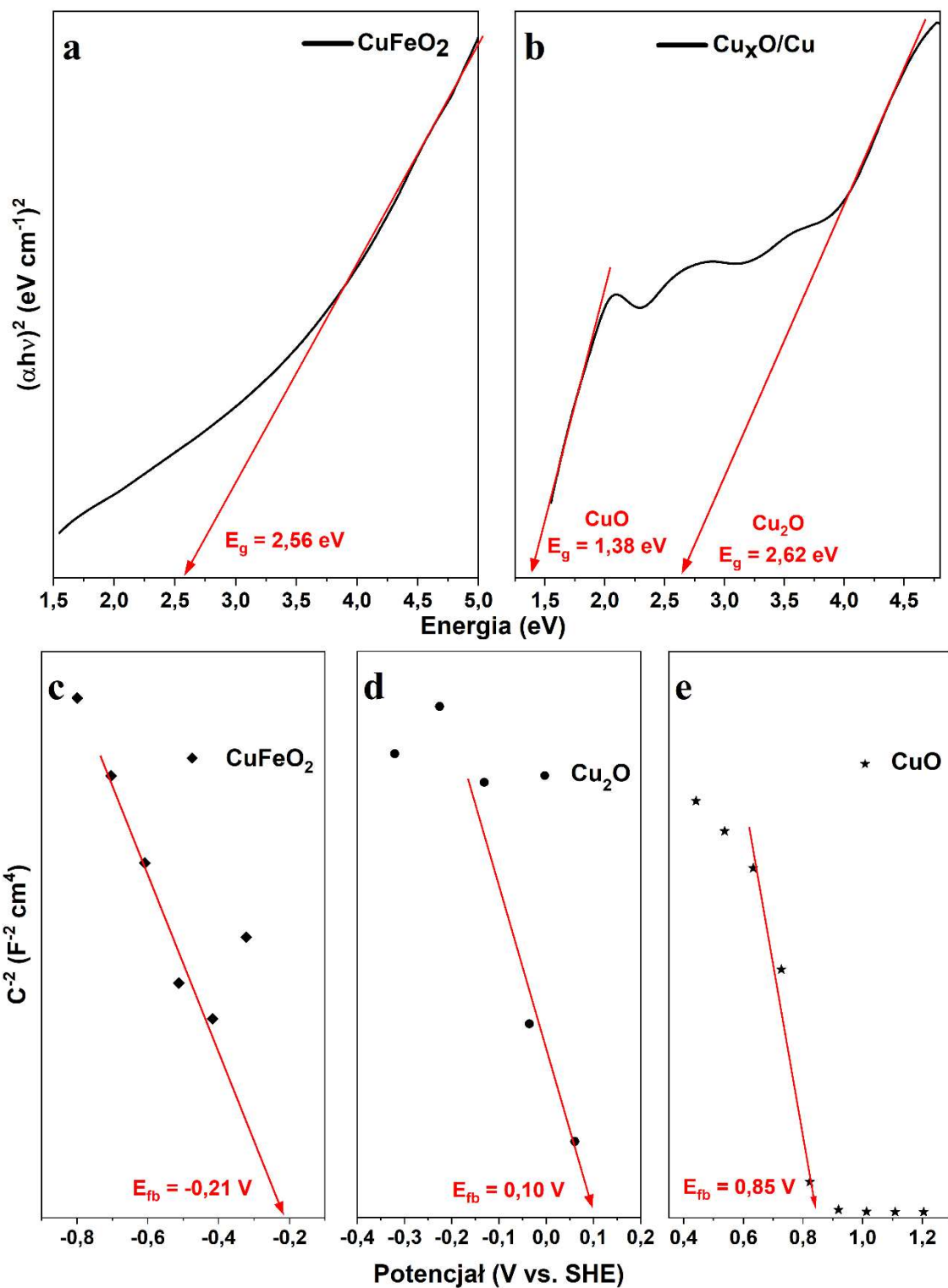
\* w przypadku próbki analizowanej na Rysunku 51b obserwowano niewielki sygnał m/z 28, który może pochodzić od  $\text{N}_2$



**Rysunek 50.** Widma spektrometrii mas otrzymane dla sygnału pochodzącego od metanolu po procesie PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$  z wykorzystaniem a) standardowego  $^{12}\text{CO}_2$  – główny produkt  $^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ , b) znakowanego izotopowo  $^{13}\text{CO}_2$  – główny produkt  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

#### 5.3.4. Proponowany mechanizm procesu PEC konwersji $\text{CO}_2$

W celu zaproponowania mechanizmu PEC konwersji  $\text{CO}_2$ , wykonano analizę metodą Tauca oraz Mott-Schottky, umożliwiające oszacowanie budowy pasmowej otrzymanych kompozytów. Obie analizy zostały wykonane dla  $\text{CuFeO}_2$  oraz tlenków miedzi, ponieważ do opisów wybrano najaktywniejszą próbkę, czyli CFO(500)/ $\text{Cu}_x\text{O}$ /Cu G. Wykresy Tauca przedstawiono na Rysunku 51a-b oraz na ich podstawie wyznaczono przerwy energetyczne poszczególnych półprzewodników. Otrzymane wartości to:  $\text{CuFeO}_2 \sim 2,56 \text{ eV}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O} \sim 2,62 \text{ eV}$  oraz  $\text{CuO} \sim 1,38 \text{ eV}$  [131,261]. Ze względu, że wszystkie z komponentów należą do grupy półprzewodników typu *p*, wartość potencjału pasma płaskiego (*ang. flat band*) wyznaczony na podstawie analiz Mott-Schottky posiada wartość zbliżoną do energii pasma walencyjnego danego półprzewodnika. W niniejszej pracy założono, że obie wspomniane energie są sobie równe. Zastosowano takie oszacowanie, ponieważ jest to zupełnie wystarczające do celu objaśnienia mechanizmu prowadzonych procesów PEC [214–217]. Wyniki wspomnianej analizy przedstawiono na Rysunku 51c-e oraz na podstawie uzyskanych wartości energii pasm wzbronionych oraz oszacowanych energii pasm walencyjnych, rozrysowano otrzymane kompozyty oraz zaproponowano mechanizm prowadzonego procesu fotoelektrochemicznej konwersji  $\text{CO}_2$ .

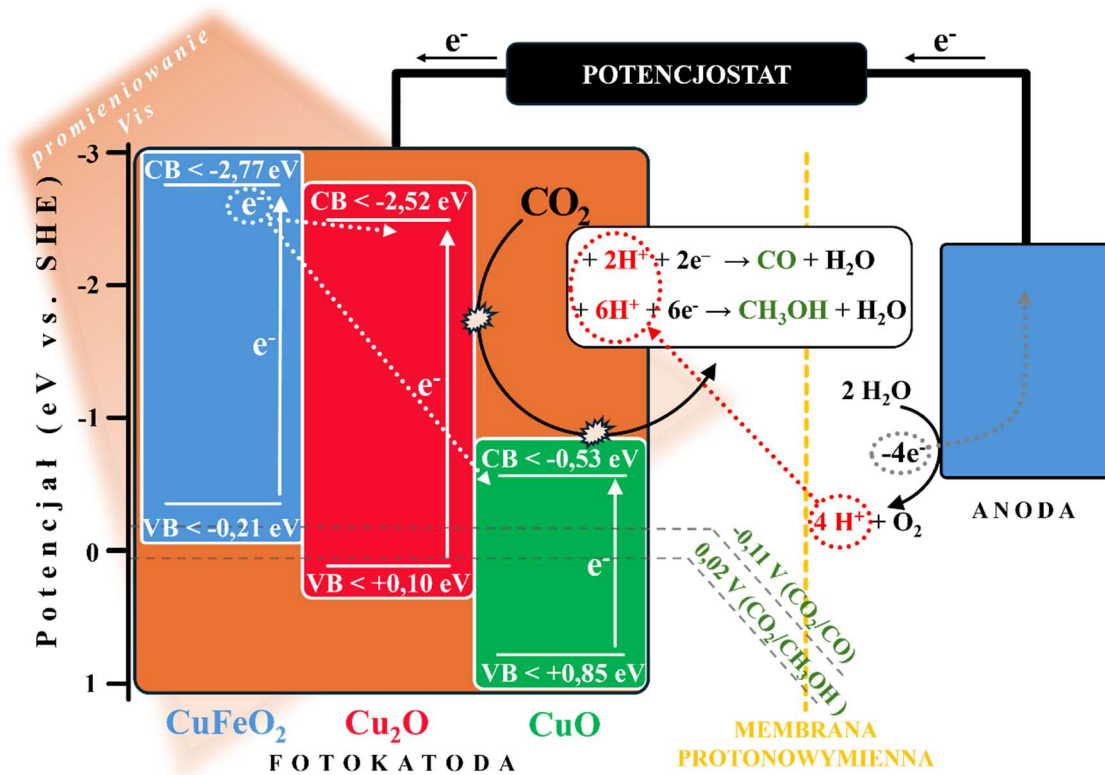


**Rysunek 51.** Analiza metodą Tauc z wyznaczoną wartością przerwy energetycznej dla a) CuFeO<sub>2</sub>; b) Cu<sub>2</sub>O oraz CuO. Analiza Mott-Schottky dla a) CuFeO<sub>2</sub>, b) Cu<sub>2</sub>O oraz c) CuO



Zaproponowany mechanizm wzbudzenia oraz przebiegu procesu fotoelektrokatalitycznej redukcji  $\text{CO}_2$  został przedstawiony na Rysunku 52. Wykorzystywany w ramach badań kompozyt składał się z trzech półprzewodników wąskopasmowych ( $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  oraz  $\text{CuO}$ ), czyli energia promieniowania z zakresu widzialnego jest wystarczająca do wzbudzenia tych półprzewodników. Zatem wykorzystując promieniowanie  $\text{Vis}$  został wygenerowany ładunek  $e^-/h^+$ , którego rekombinacja jest w znacznym stopniu ograniczona, ze względu na zastosowany potencjał zewnętrzny. Ponadto, zastosowanie  $\text{CFO}/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ , jako fotokatody warunkowało zajście procesów redukcji  $\text{CO}_2$  właśnie na jej powierzchni oraz zapewniało ruch elektronów z anody do  $\text{CFO}/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ . Równocześnie na anodzie zachodził proces rozkładu wody do tlenu cząsteczkowego oraz protonów, które swobodnie migrowały przez zastosowaną membranę protonowymienną do przestrzeni katodowej. Ponadto dodatkowym źródłem jonów  $\text{H}^+$  był roztwór 0,1 M  $\text{KHCO}_3$  wysyczonego za pomocą  $\text{CO}_2$ , którego pH wynosiło 6,65. Zatem w otoczeniu fotokatody obecne były wszystkie indywidua chemiczne niezbędne do przeprowadzenia procesu –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}^+$  oraz  $e^-$ . Na podstawie przeprowadzonych analiz wywnioskowano, że proces redukcji  $\text{CO}_2$  zachodził najprawdopodobniej na tlenkach miedzi, ponieważ położenie pasma walencyjnego  $\text{CuFeO}_2$  (wyznaczone w warunkach prowadzenia procesu) jest bardziej ujemne niż potencjał redukcji  $\text{CO}_2$  do metanolu czy tlenku węgla(II), a zatem niniejsze procesy nie mogą zajść. W tym momencie należy wspomnieć, że w procesie PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$  wykorzystując  $\text{CFO}(500)/\text{FTO}$  otrzymano zarówno metanol, jak i  $\text{CO}$ , najprawdopodobniej pochodzą one z reakcji pomiędzy  $\text{CFO}$  oraz składnikiem organicznym obecnym w osadzonej paście PFSA oraz procesem elektrokatalitycznym. Zatem we wspomnianym rolę jaką pełni  $\text{CuFeO}_2$  (w procesie  $\text{CO}_2\text{RR}$ ) jest najprawdopodobniej przekazywanie wzbudzonych elektronów do  $\text{Cu}_2\text{O}$  oraz  $\text{CuO}$ . W niniejszym przypadku prawdopodobnie elektrony są przekazywane głównie do pasma przewodnictwa  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ze względu na zbliżone energie pasm obu indywiduów [262,263]. Następnie wzbudzone elektrony tlenków miedzi (oraz  $\text{H}^+$ ) uczestniczą w procesie redukcji  $\text{CO}_2$  do metanolu oraz  $\text{CO}$  (w mniejszym stopniu). Wprowadzenie do układu  $\text{CuFeO}_2$  znacznie podwyższyło aktywność układu (podczas gdy otrzymany, niemodyfikowany  $\text{CFO}$  nie jest zdolny do redukcji  $\text{CO}_2$ ), ponieważ skonstruowany kompozyt (obecność  $\text{Cu}_x\text{O}$ ) oraz zastosowanie zewnętrznego potencjału elektrycznego

w znacznym stopniu ograniczyły rekombinację wygenerowanego ładunku na CFO, co mimo licznych zalet, stanowi główną wadę delafosytu [264].



**Rysunek 52.** Proponowany mechanizm PEC konwersji CO<sub>2</sub> z wykorzystaniem kompozytu CuFeO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O/Cu

### 5.3.5. Podsumowanie i dyskusja

Badania zrealizowane w ramach niniejszej serii obejmowały dobór warunków preparatyki stabilnych warstw tlenków miedzi na folii oraz gąbce wykonanej z tego metalu. Dzięki testowaniu różnych warunków prowadzonego procesu anodowego utleniania, z powodzeniem dobrano warunki otrzymywania stabilnych mechanicznie, równomiernie rozmieszczonych, cienkich warstw nanopłatków  $\text{Cu}_x\text{O}$  na obu matrycach. Ponadto otrzymano serię związków chemicznych pod postacią proszków –  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CuGaS}_2$  oraz  $\text{CuCrO}_2$ , które na podstawie wiedzy literaturowej posiadają potencjał do stosowania w PC oraz PEC. Następnie dobrano skład pasty zawierającej wspomniane fotokatalizatory, roztwór PFSA oraz etanol, do prowadzenia procesu powlekania natryskowego, które zapewniło osadzenie proszków nawet w głębszych warstwach gąbki Cu. Otrzymane kompozyty scharakteryzowano pod kątem fizykochemicznym, wykorzystując metody SEM, SEM-EDX, XRD, XPS, DRS, PL, analizę elementarną CHNS oraz analizę powierzchni właściwej BET. Próbki zostały przetestowane w procesie fotoelektrokatalitycznej konwersji  $\text{CO}_2$  pod wpływem promieniowania widzialnego ( $>420\text{ nm}$ ), który przeprowadzono z pozytywnym rezultatem. Po procesie została wykryta obecność głównie metanolu oraz mniejsza ilość tlenku węgla(II). Wstępne badania PEC  $\text{CO}_2\text{RR}$  zostały przeprowadzone na próbkach otrzymanych na folii Cu i na ich podstawie (oraz badań elektrochemicznych) wybrano potencjał prowadzenia procesu oraz proszkiem, który w największym stopniu zwiększył wydajność prowadzonego procesu okazał się  $\text{CuFeO}_2$ . Badania przeprowadzone na gąbkach Cu wykazały, że próbka CFO(500)/ $\text{Cu}_x\text{O}$ /Cu G odznaczała się największą efektywnością produkcji  $\text{CH}_3\text{OH}$  oraz CO. Wykonanie dodatkowych eksperymentów referencyjnych (EC, PC, bez obecności  $\text{CO}_2$ , CFO/FTO oraz wykorzystując znakowany izotopowo  $^{13}\text{CO}_2$ ) pozwoliło na wyciągnięcie serii dodatkowych wniosków. Mianowicie zaobserwowano i potwierdzono występowanie efektu synergii występującej w dwóch postaciach – pomiędzy połączonymi naturami procesów katalitycznych oraz pomiędzy półprzewodnikami. Dodatkowo potwierdzono, że źródłem węgla w otrzymanych produktach węglowych jest ditlenek węgla, ponieważ w procesie, gdzie  $\text{CO}_2$  został zastąpiony azotem, ilość otrzymanych produktów jest stosunkowo niewielka (węgiel pochodził najprawdopodobniej z PFSA obecnego w osadzanej paście), a ponadto wykonano analizy  $^{13}\text{C}$  NMR oraz przeanalizowano wyniki spektrometrii mas sygnałów

metanolu po procesie ze znakowanym izotopowo tlenkiem węgla(IV), które wykazały obecność  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ . Ponadto na podstawie dodatkowych analiz metodą Tauca oraz Mott-Schottky zaproponowano mechanizm prowadzonego procesu fotoelektrokatalitycznej konwersji  $\text{CO}_2$ .

Zaproponowane kompozyty umożliwiły redukcję  $\text{CO}_2$  do metanolu, jednak ilość wygenerowanego produktu jest wciąż niewielka, ponieważ po 24 godzinnym procesie wykryto niespełna 3,2  $\mu\text{mol}$  MeOH. Warto zaznaczyć, że proces prowadzono wykorzystując promieniowanie z zakresu widzialnego ( $>420$  nm), nie stosowano podwyższonej temperatury czy ciśnienia oraz elektrolitem był nietoksyczny 0,1 M  $\text{KHCO}_3$  (dla którego rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  w porównaniu do innych organicznych rozpuszczalników jest stosunkowo niewysoka). Decydując się na wspomniane warunki prowadzenia procesu starano się choć częściowo zwrócić uwagę na względy ekonomiczne oraz ekologiczne.

Zaprezentowane badania mogą stanowić materiał bazowy, który wymaga rozwinięcia. Perspektywicznie badania mogłyby być nastawione na zwiększenie stabilności kompozytów w trakcie prowadzenia procesu PEC, można przetestować inne związki typu  $\text{AB}_x\text{O}_y$  czy  $\text{AB}_x\text{S}_y$ , które są często niedoceniane w perspektywie foto- oraz fotoelektrokatalizy. Ponadto wykorzystywany fotoreaktor był jedynie prototypem oraz jednym z wielu ich typów, zatem zaproponowane kompozyty mogłyby być przetestowane w procesach PEC z wykorzystaniem różnych typów fotoreaktorów do różnych typów reakcji.

## 6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach niniejszej pracy doktorskiej otrzymano i scharakteryzowano grupy nowych kompozytów – REFeO<sub>3</sub>/TNT (gdzie RE = Gd, Eu, Sm, La, Tm) oraz AB<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(lub AB<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)/Cu<sub>x</sub>O/Cu (CuFeO<sub>2</sub>, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, CuGaS<sub>2</sub> oraz CuCrO<sub>2</sub>) wytwarzanych bezpośrednio na folii lub porowatych matrycach. Następnie kompozyty zostały po raz pierwszy przetestowane w procesach PEC konwersji CO<sub>2</sub> i/lub generowania H<sub>2</sub> i/lub rozkładu zanieczyszczeń. Skład kompozytów oraz ich zastosowanie nie były zbadane w momencie rozpoczynania badań zawartych w niniejszej pracy doktorskiej. Układy bazujące na tytanie pomyślnie zastosowano w procesie PEC generowania wodoru oraz rozkładu fenolu. Jednakże właściwości otrzymanych kompozytów oraz zaproponowane warunki prowadzenia procesu nie pozwoliły na wykrycie produktów węglowych w procesie PEC konwersji CO<sub>2</sub>, natomiast prowadziły do powstawania H<sub>2</sub>. Natomiast seria próbek miedziowych została wykonana w dwóch podejściach. W pierwszym z nich zaproponowane warunki procesu anodowego utleniania płytek Cu nie doprowadziły do powstania stabilnych mechanicznie warstw Cu<sub>x</sub>O, więc seria nie mogła zostać przetestowana w długotrwałych procesach PC lub PEC. Mimo wszystko dla niniejszej serii została wykonana obszerna charakterystyka właściwości fizykochemicznych i fotoelektrochemicznych, która wykazała teoretyczny potencjał próbek w procesach PC lub PEC. Ostatnią serią badawczą była również seria oparta na miedzi, z tym, że zaproponowano całkowicie inny reaktor oraz warunki anodyzacji, co przyniosło pomyślne rezultaty – otrzymano równomierne, cienkie warstwy, które są stabilne mechanicznie w roztworach wodnych. Na tak otrzymanej bazie, osadzono metodą natryskową półprzewodniki wymienione wcześniej. Aktywność katalityczna otrzymanych kompozytów została zbadana w procesie PEC konwersji CO<sub>2</sub> pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego (>420 nm). Próbką składającą się z CuFeO<sub>2</sub> osadzonego na Cu<sub>x</sub>O/Cu, gdzie matrycą była gąbka Cu wykazywała najwyższą aktywność pod kątem produkcji metanolu. Ponadto w celu zweryfikowania faktycznego źródła węgla wchodzącego w skład wyprodukowanego CH<sub>3</sub>OH został przeprowadzony eksperyment z wykorzystaniem znakowanego izotopowo <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, który jednoznacznie potwierdził zajście procesu fotoelektrokonwersji tlenku węgla(IV) do metanolu. Dla każdej z serii zostały zaproponowane mechanizmy powstawania cienkich warstw M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/M oraz mechanizmy wzbudzania i aktywności PEC.

Wyniki uzyskane na podstawie przeprowadzonych serii badań pozwoliły na sformułowanie następujących głównych wniosków:

- Stosowanie porowatych matryc (w niniejszej pracy: filcu Ti oraz gąbki Cu) w procesach fotoelektrokatalitycznych zauważalnie podwyższa efektywność prowadzonych procesów. Świadczą o tym eksperymenty PEC generowania wodoru, rozkładu fenolu oraz próba konwersji CO<sub>2</sub> dla serii materiałów otrzymanych na matrycach tytanowych, jak również proces PEC CO<sub>2</sub>RR dla serii badawczej z wykorzystaniem matryc miedzianych. We wszystkich wymienionych przypadkach, wydajność prowadzonego procesu w tożsamych warunkach dla płytek (Ti lub Cu) oraz dla porowatych matryc (filc Ti oraz gąbka Cu) była wyższa w drugim przypadku.
- Zmodyfikowanie matryc (Cu<sub>x</sub>O/Cu oraz TiO<sub>2</sub>/Ti) za pomocą półprzewodników wąskopasmowych, tj. CuFeO<sub>2</sub> oraz GdFeO<sub>3</sub> przyczyniło się do podwyższenia aktywności fotoelektrokatalitycznej próbek w badanych procesach. Ponadto w przypadku obydwu serii badawczych, zaobserwowano zajście zjawiska synergii.
- Odpowiedni skład elektrolitu stosowanego podczas anodowego utleniania miedzi jest kluczowym parametrem w procesie otrzymywania stabilnych warstw Cu<sub>x</sub>O. Środowisko o wyższej lepkości (np. glikol etylenowy) prowadzi do otrzymania rozbudowanych struktur o wrzecionowatych kształtach (mikrodruty), lecz charakteryzują się one słabą adhezją do powierzchni matrycy. Natomiast ośrodek o niższej lepkości (np. woda) prowadzi do otrzymywania struktur słabiej rozbudowanych o mniejszych rozmiarach (nanopłatków) i silniej przylegających do powierzchni matrycy.
- Tlenki miedzi są wąskopasmowymi półprzewodnikami, które z powodzeniem mogą być stosowane w procesach CO<sub>2</sub>RR. Już sama mieszanina Cu<sub>2</sub>O/CuO wytworzona na matrycy Cu prowadziła do powstania produktów (CH<sub>3</sub>OH oraz CO) w procesie PEC redukcji CO<sub>2</sub> pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego, co świadczy o wysokim potencjale aplikacyjnym. Natomiast wprowadzenie modyfikacji powierzchniowej, zwłaszcza dodatek CuFeO<sub>2</sub> znacznie podwyższył aktywność badanych układów.

- Źródłem węgla wchodzącego w skład generowanego metanolu był CO<sub>2</sub> używany do wysycania roztworu 0,1 M KHCO<sub>3</sub>, co zostało potwierdzone serią dodatkowych analiz. Pierwszą z nich był proces PEC prowadzony w takich samych warunkach, ale bez obecności CO<sub>2</sub>, który prowadził do powstania znikomej ilości produktów. Ponadto analiza wyników procesu PEC konwersji ditlenku węgla z wykorzystaniem znakowanego izotopowo <sup>13</sup>C CO<sub>2</sub>, którego produkty zbadano za pomocą <sup>13</sup>C NMR oraz spektrometrii mas, pozwoliły na jednoznaczne stwierdzenie, że źródłem węgla w generowanym metanolu był CO<sub>2</sub>.

Wyniki zaprezentowane w niniejszej dysertacji mogą stanowić punkt wyjścia do rozwoju badań. Zaprezentowane kompozyty posiadają potencjał badawczy, który powinien być ukierunkowany na zwiększenie stabilności fotoelektrochemicznej lub regenerację układów, aby można było je stosować w dłuższych procesach. Ponadto bazując na TNT czy Cu<sub>x</sub>O/Cu można przetestować inne tlenki hybrydowe, ponieważ ich potencjał PC oraz PEC jest wciąż niedoceniony, a ich różnorodność może zapewnić szeroki obszar badań. Ponadto testowanymi układami w PEC są zazwyczaj folie metalu (lub stopy) oraz płaskie szkła przewodzące, natomiast przeprowadzone badania jednoznacznie wskazują, że stosowanie porowatych matryc o bardziej rozwiniętej makropowierzchni powoduje znaczny wzrost aktywności PEC. Zatem również interesującym kierunkiem badań byłoby zaadoptowanie badanych układów lub generalnie prowadzenie badań na rozbudowanych matrycach. W tej kwestii ciekawe byłoby projektowanie matryc o odtwarzalnych strukturach za pomocą druku 3D. Ponieważ metoda spieniania metalu wprowadza do matrycy dużą losowość oraz nie odtwarzalność. Ponadto zaproponowane układy mogłyby być przetestowane w szerszym wachlarzu zastosowań katalitycznych, np. produkcji NH<sub>3</sub>, konwersji biomasy czy syntezach organicznych.

## SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Uproszczony mechanizm procesów fotokatalitycznych – degradacji zanieczyszczeń, generowania wodoru oraz redukcji dwutlenku węgla. CB – pasmo przewodnictwa, VB – pasmo walencyjne, $e^-$ - elektron, $h^+$ - dziura [21,22] .....	14
Rysunek 2. Schematy możliwych typów złączy powstających pomiędzy dwoma półprzewodnikami: a) złącze typu I, b) złącze typu II (lub zaznaczone w nawiasie typu P-N), c) schemat typu „Z”, d) schemat typu „S”. CB – pasmo przewodnictwa, VB – pasmo walencyjne, $e^-$ - elektron, $h^+$ - dziura, A – akceptor elektronu, D – donor elektronu [70-75] .....	24
Rysunek 3. Idea syntez typu „z góry do dołu” oraz „z dołu do góry”, wraz z przykładowymi metodami syntez [85] .....	27
Rysunek 4. Budowa pasmowa $TiO_2$ , $SrTiO_3$ , $Cu_2O$ , $CuO$ , $GdFeO_3$ , $CuFeO_2$ oraz potencjały redukcji $CO_2$ do paliw jednowęglowych oraz potencjał generowania $H_2$ [130-135] .....	33
Rysunek 5. Fotoreaktory trójelektrodowe wykorzystywane w procesach PEC: a) dwukomorowy z fotoanodą, b) dwukomorowy z fotokatodą, c) dwukomorowy z fotoanodą oraz fotokatodą, d) jednokomorowy z fotokatodą lub fotoanodą, e) przykładowe procesy zachodzące na elektrodach. WE – elektroda pracująca, RE – elektroda odniesienia, CE – przeciwelektroda [143,144] .....	35
Rysunek 6. Metody osadzania fotokatalizatora na matrycy: a) powlekanie natryskowe, b) osadzanie zanurzeniowe, c) powlekanie obrotowe [155,158,160] .....	39
Rysunek 7. Układy dwuelektrodowe do wytwarzania fotokatalizatora na powierzchni metalowej matrycy metodą anodowego utleniania w orientacji pionowej oraz poziomej .....	41
Rysunek 8. Schemat stosowanego pierścieniowego, cylindrycznego fotoreaktora z zastosowaniem: a) ciągłego przepływu przez grupę badawczą Pablos [179], b) wprowadzania gazu od dołu przez Kima i in. [180] .....	45
Rysunek 9. Cylindryczny fotoreaktor sprzężony z kolektorem parabolicznym (CPC) [182] .....	46
Rysunek 10. Zdjęcia fotoreaktorów dwukomorowych wykorzystywanych do procesów PEC a) układ wykorzystywany do PEC $CO_2RR$ oraz PEC generowania $H_2$ dla serii	



próbek REFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ti, b) układ wykorzystywany do PEC CO <sub>2</sub> RR dla serii próbek AB <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (lub AB <sub>x</sub> S <sub>y</sub> )/Cu <sub>x</sub> O/Cu.....	66
Rysunek 11. a) Zdjęcie wykonane matrycom tytanowym (po lewej stronie płytka (P), po prawej filc(FF)). Obrazy SEM otrzymane dla b) czystego filcu Ti, c) TNT P, d) TNT FF .....	76
Rysunek 12. Rozkład wymiarów otrzymanych nanorurek dla próbki: TNT P: a) długość, b) średnica wewnętrzna, c) grubość ścian; oraz TNT FF d) długość, e) średnica wewnętrzna, f) grubość ścian.....	77
Rysunek 13. Obrazy SEM próbek REFeO <sub>3</sub> , gdzie RE = a) Gd, b) Eu, c) Sm, d) La, e) Tm .....	78
Rysunek 14. Obrazy SEM (a, c, d, f, j, l) oraz odpowiadające im mapy rozkładu pierwiastków EDS (b, e, h, k) dla próbek zawierających kolejno Gd-, Eu-, Sm- oraz LaFeO <sub>3</sub> /TNT FF.....	80
Rysunek 15. Obraz SEM próbki TmTNT FF z dwoma widmami EDS dla podłoża TNT (fioletowy kolor) oraz agregatu TmFeO <sub>3</sub> (zielony kolor).....	81
Rysunek 16. Dyfraktogramy rentgenowskie porównujące TNT oraz czystą matrycę tytanową a) płytka, b) filc .....	83
Rysunek 17. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymanych REFeO <sub>3</sub> . Refleksy struktur RE <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> O <sub>3</sub> oznaczono zielonymi gwiazdami, RE <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> czerwonymi kwadratami, a Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> brązowymi kropkami.....	85
Rysunek 18. Widma a) DRS oraz b) PL dla próbek proszkowych REFeO <sub>3</sub> .....	86
Rysunek 19. Widma DRS UV-Vis dla kompozytów a) RETNT P, b) Pt/RETNT P, c) RETNT FF, d) Pt/RETNT FF .....	87
Rysunek 20. Widma PL dla kompozytów a)RETNT P, b) Pt/RETNT P, c) RETNT FF, d) Pt/RETNT FF.....	88
Rysunek 21. Efektywność generowania wodoru w procesie PC a) Pt/RETNT P i b) Pt/RETNT FF oraz procesie PEC a) Pt/RETNT P i b) Pt/RETNT FF. Warunki prowadzonego procesu: 0,075 M glicerol, 2 h, UV-Vis (120 mW cm <sup>-2</sup> ) (dla procesów PEC: +0,5 V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl).....	90
Rysunek 22. Efektywność generowania wodoru w procesie PEC a) Pt/RETNT P i b) Pt/RETNT FF. Warunki prowadzonego procesu: 0,1 M KHCO <sub>3</sub> , 2 h, UV-Vis (120 mW cm <sup>-2</sup> ), +0,5 V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl).....	93

Rysunek 23. a) Wyniki analizy stabilności próbki Pt/GdTNT FF w procesie będącym próbą PEC CO <sub>2</sub> RR, b) efektywność rozkładu fenolu w procesie PEC dla próbek RETNT P oraz TmTNT FF, warunki prowadzonego procesu: 20 mg L <sup>-1</sup> fenol, 1 h, UV-Vis (120 mW cm <sup>-2</sup> ), +0,5 V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl.....	94
Rysunek 24. Analiza metodą Tauca z wyznaczoną wartością przerwy energetycznej dla a) TNT P; b) TNT FF; c) TmFeO <sub>3</sub> ; d) SmFeO <sub>3</sub> ; e) EuFeO <sub>3</sub> ; f) GdFeO <sub>3</sub> ; g) LaFeO <sub>3</sub> .....	96
Rysunek 25. Analiza Mott-Schottky dla a) TNT FF oraz b) GdFeO <sub>3</sub> (FTO).....	96
Rysunek 26. Proponowane mechanizmy procesów PEC a) rozkładu fenolu, b) generowania wodoru w obecności próbki GdTNT FF.....	98
Rysunek 27. Dobór warunków preparatyki Cu <sub>x</sub> O/Cu MWs TNT, obrazy SEM zmian morfologii otrzymywanych warstw pod wpływem zmiany stężenia NaF oraz napięcia anodyzacji.....	103
Rysunek 28. Wpływ czasu kalcynacji na morfologię otrzymywanych warstw Cu <sub>x</sub> O, obrazy SEM próbek 0,35%_30V_400°C_xmin oraz 0,5%_40V_400°C_xmin (gdzie x = 60, 120, 180, 360).....	105
Rysunek 29. Dyfraktogramy XRD dla próbek 0,35%_10V_400°C_60min, 0,35%_30V_400°C_60min, 0,5%_40V_400°C_60min, czystej płytki Cu oraz Cu <sub>2</sub> O, CuO. Czarne punkty – dane eksperymentalne, czerwona linia – dopasowanie, niebieskie pionowe kreski – pozycje oczekiwanych refleksów Bragga dla Cu, CuO oraz Cu <sub>2</sub> O .	107
Rysunek 30. Wysokorozdzielcze widma XPS regionu Cu 2p dla serii próbek a), c), e), g) 0,35%_xV_400°C_60min oraz b), d), f), h) 0,5%_xV_400°C_60min (gdzie x = 10, 20, 30 lub 40).....	110
Rysunek 31. Widma DRS dla serii próbek a) 0,2%_xV_400°C_60min, b) 0,35%_xV_400°C_60min, c) 0,5%_xV_400°C_60min.....	113
Rysunek 32. Wykres TG-DSC próbki 0,35%_10V_400°C_60min.....	114
Rysunek 33. Wykresy analizy gęstości generowanego fotoprądu dla serii próbek a) 0,2%_xV_400°C_60min, b) 0,35 %_xV_400°C_60min, c) 0,5%_xV_400°C_60min (gdzie x = 10, 20, 30 lub 40, z = 60, 120 lub 180). Warunki prowadzonego procesu: 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 330 s, ciemność/UV-Vis (30/30 s, 120 mW cm <sup>-2</sup> ), -0,5 V vs. Ag/AgCl/0.1 M KCl), d) elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna wykonana dla wybranych próbek. Warunki prowadzonego procesu: 3 M KOH, 100 kHz-0.1 Hz, amplituda 5 mV.....	116

Rysunek 34. Zdjęcie przedstawiające a) wpływ czasu anodyzacji na jednolitość otrzymywanych cienkich filmów nanopłatków $\text{Cu}_x\text{O}$ na płytkach Cu, b) wpływ czasu anodyzacji na otrzymywane warstwy nanopłatków $\text{Cu}_x\text{O}$ na gąbkach Cu oraz próbkę $\text{CuFeO}_2(500)/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$ . Czerwonymi ramkami zaznaczono obszar występowania jednolitej warstwy tlenkowej.....	122
Rysunek 35. Obrazy SEM dla płytki Cu a) czystej, b) po procesie anodyzacji c) przekrój poprzeczny warstwy $\text{Cu}_x\text{O}$ oraz gąbki Cu d) czystej, e) po procesie anodyzacji, f) przekrój poprzeczny warstwy $\text{Cu}_x\text{O}$ .....	123
Rysunek 36. Obrazy SEM otrzymanych proszków a) $\text{CuFeO}_2$ (CFO), b) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , c) $\text{SrTiO}_3$ , d) $\text{CuGaS}_2$ oraz e) $\text{CuCrO}_2$ .....	125
Rysunek 37. Zdjęcia wykonane dla a) wpływu zawartości roztworu 5% PFSA w paście na morfologię otrzymywanych filmów, b) kompozytów osadzonych na płytkach $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ .....	126
Rysunek 38. Obrazy SEM kompozytów a) $\text{CuFeO}_2$ , b) ZIS, c) $\text{SrTiO}_3$ , d) $\text{CuGaS}_2$ , e) $\text{CuCrO}_2$ na płytkach $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ oraz f) $\text{CuFeO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$ .....	127
Rysunek 39. Dyfraktogramy XRD dla serii próbek Cu, $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ oraz $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ po procesie PEC $\text{CO}_2\text{RR}$ wytworzonych na a) płytkach, b) gąbkach Cu. Oznaczenia refleksów: czerwone kwadraty – Cu, zielone gwiazdki – $\text{Cu}_2\text{O}$ , brązowe koła – CuO	129
Rysunek 40. Dyfraktogramy XRD dla serii otrzymanych próbek proszkowych: a) $\text{CuFeO}_2$ , b) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , c) $\text{SrTiO}_3$ , d) $\text{CuGaS}_2$ oraz e) $\text{CuCrO}_2$ .....	130
Rysunek 41. Obrazy SEM-EDX dla próbki $\text{CFO}(500)/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$ .....	131
Rysunek 42. Widma XPS zarejestrowane dla próbki $\text{CFO}(500)/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu G}$ .....	133
Rysunek 43. Widma DRS UV-Vis dla serii próbek zawierających: a) $\text{CuFeO}_2$ , b) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , c) $\text{SrTiO}_3$ , d) $\text{CuGaS}_2$ oraz e) $\text{CuCrO}_2$ .....	136
Rysunek 44. Widma PL dla a) próbek proszkowych oraz $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu P}$ oraz b) kompozytów.....	137
Rysunek 45. a) Zdjęcie układu do prowadzenia procesów PEC, b) wyniki otrzymane na podstawie woltamperometrii cyklicznej w celu określenia potencjału prowadzenia procesu PEC konwersji $\text{CO}_2$ . Warunku pomiaru: 0,1 M $\text{KHCO}_3$ ( $+\text{CO}_2$ ), zakres -1,2 - +0,5 V, vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl.....	139
Rysunek 46. Efektywność prowadzonego procesu PEC konwersji $\text{CO}_2$ – dobór stosowanego potencjału (V vs. Ag/AgCl) wraz z procesami referencyjnymi.....	140

Rysunek 47. Efektywność prowadzonego procesu PEC konwersji CO <sub>2</sub> – dla serii kompozytów otrzymanych na płytkach Cu <sub>x</sub> O/Cu .....	144
Rysunek 48. Efektywność prowadzonego procesu PEC konwersji CO <sub>2</sub> –a) procesy dla niemodyfikowanych Cu <sub>x</sub> O G, b) wpływ ilości osadzanej pasty zawierającej CFO, c) procesy referencyjne dla najaktywniejszej próbki (CFO(500)/Cu <sub>x</sub> O/Cu G).....	146
Rysunek 49. Wyniki analizy <sup>13</sup> C NMR próbek 0.1 M KHCO <sub>3</sub> (+ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> ), próbki po procesie PEC w obecności <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> i <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> oraz próbka referencyjna z dodatkiem komercyjnie dostępnego <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> OH. Każdą próbkę zanalizowano w ośrodku D <sub>2</sub> O oraz CDCl <sub>3</sub> .....	149
Rysunek 50. Widma spektrometrii mas otrzymane dla sygnału pochodzącego od metanolu po procesie PEC CO <sub>2</sub> RR z wykorzystaniem a) standardowego <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> – główny produkt <sup>12</sup> CH <sub>3</sub> OH, b) znakowanego izotopowo <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> – główny produkt <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> OH...	151
Rysunek 51. Analiza metodą Tauca z wyznaczoną wartością przerwy energetycznej dla a) CuFeO <sub>2</sub> ; b) Cu <sub>2</sub> O oraz CuO. Analiza Mott-Schottky dla a) CuFeO <sub>2</sub> , b) Cu <sub>2</sub> O oraz c) CuO.....	152
Rysunek 52. Proponowany mechanizm PEC konwersji CO <sub>2</sub> z wykorzystaniem kompozytu CuFeO <sub>2</sub> /Cu <sub>x</sub> O/Cu.....	154

## SPIS TABEL

Tabela 1. Przykładowe układy PC/PEC stosowane w procesach CO <sub>2</sub> RR, produkcji H <sub>2</sub> oraz degradacji zanieczyszczeń .....	34
Tabela 2. Skład otrzymanych próbek, typy matryc Ti, objętość użytej pasty REFeO <sub>3</sub> oraz aktywność próbek w procesach PC oraz PEC .....	71
Tabela 3. Dobór warunków preparatyki TNT na folii tytanowej, zastosowane warunki wraz z obrazami SEM oraz obserwacjami.....	72
Tabela 4. Średnie rozmiary otrzymanych nanorurek TNT P oraz TNT FF – długość, średnica wewnętrzna oraz grubość ścian .....	78
Tabela 5. Ilość REFeO <sub>3</sub> osadzonego na płytach oraz filcach, na podstawie różnicy mas pomiędzy materiałami przed osadzeniem pasty (TNT) oraz po osadzeniu i kalcynacji.	82

Tabela 6. Wpływ wartości przyłożonego potencjału na proces PEC generowania H <sub>2</sub> . Warunki procesu: 0,075 M glicerol, 2 h, UV-Vis (120 mW cm <sup>-2</sup> ), x V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl, Pt/TNT P .....	90
Tabela 7. Wartości potencjałów redukcji CO <sub>2</sub> do jednowęglowych produktów [135] ..	99
Tabela 8. Dobór warunków otrzymywania mikrodrutów Cu <sub>x</sub> O/Cu, zastosowane stężenie NaF, wartość przyłożonego napięcia oraz warunki poreakcyjnej kalcynacji .....	102
Tabela 9. Średnie wymiary – długość oraz średnica otrzymanych MWs.....	104
Tabela 10. Średnie wymiary – długość oraz średnica otrzymanych MWs.....	106
Tabela 11. Stosunek powierzchni najintensywniejszych sygnałów Cu <sub>2</sub> O:CuO oraz szacowany procent molowy Cu <sub>2</sub> O w syntezowanych próbkach .....	108
Tabela 12. Analiza składu otrzymanych kompozytów na podstawie analizy XPS – wpływ stężenia NaF (0,35-0,5% wag.) oraz potencjału w trakcie anodyzacji (10-40 V) .....	111
Tabela 13. Skład powierzchniowy (procent atomowy) wyznaczony na podstawie widm XPS dla reprezentatywnych próbek.....	134
Tabela 14. Zawartość węgla w próbkach Cu G, CFO, Cu <sub>x</sub> O, CFO/Cu <sub>x</sub> O na podstawie analizy elementarnej CHNS.....	138
Tabela 15. Wartości powierzchni właściwych BET próbek CuFeO <sub>2</sub> , ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , CuGaS <sub>2</sub> oraz CuCrO <sub>2</sub> .....	138
Tabela 16. Ilość otrzymanego metanolu oraz tlenku węgla(II) w procesach PC, EC oraz PEC konwersji CO <sub>2</sub> .....	141
Tabela 17. Porównanie efektywności prowadzonego procesu PEC CO <sub>2</sub> RR dla próbki CFO(500)/Cu <sub>x</sub> O/Cu G z danymi literaturowymi.....	147
Tabela 18. Analiza porównawcza jonów fragmentacyjnych pochodzących od <sup>12</sup> CH <sub>3</sub> OH oraz <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> OH .....	150

## LITERATURA

- [1] J.-B.J. Fourier, *Théorie analytique de la chaleur*, 1822.
- [2] J.M. Joseph, Jean-Baptiste Fourier, *The Analytical Theory of Heat*, (2009).
- [3] J. Tyndall, XXXVI. On the absorption and radiation of heat by gases and vapours, and on the physical connexion of radiation, absorption, and conduction.—The bakerian lecture, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 22 (1861) 273–285. <https://doi.org/10.1080/14786446108643154>.
- [4] J. Tyndall, V. On the absorption and radiation of heat by gaseous matter.—Second memoir, Philos. Trans. R. Soc. London 152 (1862) 59–98. <https://doi.org/10.1098/RSTL.1862.0008>.
- [5] J. Tyndall, XIX. On the action of rays of high refrangibility upon gaseous matter, Philos. Trans. R. Soc. London 160 (1870) 333–365. <https://doi.org/10.1098/RSTL.1870.0019>.
- [6] J. Tyndall, Action of an Intermittent Beam of Radiant Heat Upon Gaseous Matter, *Science* (80-. ). 2 (1881) 110–114. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.OS-2.37.110.B>.
- [7] S. Arrhenius, XXXI. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 41 (1896) 237–276. <https://doi.org/10.1080/14786449608620846>.
- [8] N. Ekholm, ON THE VARIATIONS OF THE CLIMATE OF THE GEOLOGICAL AND HISTORICAL PAST AND THEIR CAUSES, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 27 (1901) 1–62. <https://doi.org/10.1002/QJ.49702711702>.
- [9] J.H. Poynting, LXXIV. On Prof. Lowell's method for evaluating the surface-temperatures of the planets; with an attempt to represent the effect of day and night on the temperature of the earth, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 14 (1907) 749–760. <https://doi.org/10.1080/14786440709463737>.
- [10] J. Lelieveld, P.J. Crutzen, F.J. Dentener, Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane, *Tellus B* 50 (1998) 128–150. <https://doi.org/10.1034/J.1600-0889.1998.T01-1-00002.X>.
- [11] M.J. Prather, Lifetimes and time scales in atmospheric chemistry, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 365 (2007) 1705–1726. <https://doi.org/10.1098/RSTA.2007.2040>.
- [12] A.R. Ravishankara, S. Solomon, A.A. Turnipseed, R.F. Warren, Atmospheric Lifetimes of Long-Lived Halogenated Species, *Science* (80-. ). 259 (1993) 194–199. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.259.5092.194>.
- [13] D.W. Kweku, O. Bismark, A. Maxwell, K.A. Desmond, K.B. Danso, E. Asante Oti-

- Mensah, A.T. Quachie, B.B. Adormaa, E. Dopico, Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming, *J. Sci. Res. Reports* 17 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.9734/JSRR/2017/39630>.
- [14] J.F.B. Mitchell, The “Greenhouse” effect and climate change, *Rev. Geophys.* 27 (1989) 115–139. <https://doi.org/10.1029/RG027I001P00115>.
- [15] M.D.H. Jones, A. Henderson-Sellers, History of the greenhouse effect, *Prog. Phys. Geogr. Earth Environ. Sage Journals* 14 (1990) 1–18. <https://doi.org/10.1177/030913339001400101>.
- [16] G.A. Florides, P. Christodoulides, Global warming and carbon dioxide through sciences, *Environ. Int.* 35 (2009) 390–401. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2008.07.007>.
- [17] K.O. Yoro, M.O. Daramola, CO<sub>2</sub> emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect, *Adv. Carbon Capture Methods, Technol. Appl.* (2020) 3–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3>.
- [18] A. Mikhaylov, N. Moiseev, K. Aleshin, T. Burkhardt, Global climate change and greenhouse effect, *Entrep. Sustain. Issues* 7 (2020) 2897–2913. [https://doi.org/10.9770/JESI.2020.7.4\(21\)](https://doi.org/10.9770/JESI.2020.7.4(21)).
- [19] S.E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: (IUPAC Recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 293–465. <https://doi.org/10.1351/PAC200779030293>.
- [20] B. Ohtani, Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 11 (2010) 157–178. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2011.02.001>.
- [21] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis, *Chem. Rev.* 117 (2017) 11302–11336. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.7B00161>.
- [22] D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador, The “Direct–Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface, *Catal. Today* 129 (2007) 247–255. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2007.08.002>.
- [23] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96. <https://doi.org/10.1021/CR00033A004>.
- [24] S. Kohtani, A. Kawashima, H. Miyabe, Reactivity of Trapped and Accumulated Electrons in Titanium Dioxide Photocatalysis, *Catal.* 2017, Vol. 7, Page 303 7 (2017) 303. <https://doi.org/10.3390/CATAL7100303>.

- [25] R. Qian, H. Zong, J. Schneider, G. Zhou, T. Zhao, Y. Li, J. Yang, D.W. Bahnemann, J.H. Pan, Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO<sub>2</sub> photocatalysis: An overview, *Catal. Today* 335 (2019) 78–90. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.10.053>.
- [26] C. Byrne, G. Subramanian, S.C. Pillai, Recent advances in photocatalysis for environmental applications, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 3531–3555. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.07.080>.
- [27] F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long, Z. Cai, Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology, *Appl. Sci.* 2019, Vol. 9, Page 2489 9 (2019) 2489. <https://doi.org/10.3390/APP9122489>.
- [28] Y. Xu, M. Cao, Q. Zhang, Recent advances and perspective on heterogeneous catalysis using metals and oxide nanocrystals, *Mater. Chem. Front.* (2020). <https://doi.org/10.1039/d0qm00549e>.
- [29] F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long, Z. Cai, Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review, *Nanotechnology* 29 (2018) 342001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AAC6EA>.
- [30] C.Y.P. Ayekoe, D. Robert, D.G. Lanciné, Combination of coagulation-flocculation and heterogeneous photocatalysis for improving the removal of humic substances in real treated water from Agbô River (Ivory-Coast), *Catal. Today* 281 (2017) 2–13. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2016.09.024>.
- [31] S.M. King, P.A. Leaf, A.C. Olson, P.Z. Ray, M.A. Tarr, Photolytic and photocatalytic degradation of surface oil from the Deepwater Horizon spill, *Chemosphere* 95 (2014) 415–422. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.09.060>.
- [32] J.J. Rueda-Márquez, C. Palacios-Villarreal, M. Manzano, E. Blanco, M. Ramírez del Solar, I. Levchuk, Photocatalytic degradation of pharmaceutically active compounds (PhACs) in urban wastewater treatment plants effluents under controlled and natural solar irradiation using immobilized TiO<sub>2</sub>, *Sol. Energy* 208 (2020) 480–492. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2020.08.028>.
- [33] T. Zadi, M. Azizi, N. Nasrallah, A. Bouzaza, R. Maachi, D. Wolbert, S. Rtimi, A.A. Assadi, Indoor air treatment of refrigerated food chambers with synergetic association between cold plasma and photocatalysis: Process performance and photocatalytic poisoning, *Chem. Eng. J.* 382 (2020) 122951. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122951>.
- [34] M. Abidi, A. Hajjaji, A. Bouzaza, L. Lamaa, L. Peruchon, C. Brochier, S. Rtimi, D. Wolbert, B. Bessais, A.A. Assadi, Modeling of indoor air treatment using an innovative photocatalytic luminous textile: Reactor compactness and mass transfer enhancement,



- Chem. Eng. J. 430 (2022) 132636. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.132636>.
- [35] V. Parasuraman, P.P. Sekar, H. Lee, M. Sheraz, W.R. Lee, T.Y. Park, S. Kim, A Remarkable Photocatalyst Filter for Indoor Air Treatment, *Catal.* 2022, Vol. 12, Page 1433 12 (2022) 1433. <https://doi.org/10.3390/CATAL12111433>.
- [36] J.G. Villachica-Llamosas, J. Sowik, A. Ruiz-Aguirre, G. Colón, J. Peral, S. Malato, Photoreforming of glycerol to produce hydrogen from natural water in a compound parabolic collector solar photoreactor, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 111216. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111216>.
- [37] J.G. Villachica-Llamosas, A. Ruiz-Aguirre, G. Colón, J. Peral, S. Malato, CuO–TiO<sub>2</sub> pilot-plant system performance for solar photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 51 (2024) 1069–1077. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.07.149>.
- [38] A.W. Morawski, K. Ćmielewska, K. Witkowski, E. Kusiak-Nejman, I. Pelech, P. Staciwa, E. Ekiert, D. Sibera, A. Wanag, M. Gano, U. Narkiewicz, CO<sub>2</sub> Reduction to Valuable Chemicals on TiO<sub>2</sub>-Carbon Photocatalysts Deposited on Silica Cloth, *Catal.* 2022, Vol. 12, Page 31 12 (2021) 31. <https://doi.org/10.3390/CATAL12010031>.
- [39] L. Wang, B. Cheng, L. Zhang, J. Yu, L. Wang, B. Cheng, L. Zhang, J. Yu, In situ Irradiated XPS Investigation on S-Scheme TiO<sub>2</sub>@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Photocatalyst for Efficient Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction, *Small* 17 (2021) 2103447. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202103447>.
- [40] K. Villa, J.R. Galán-Mascarós, N. López, E. Palomares, Photocatalytic water splitting: advantages and challenges, *Sustain. Energy Fuels* 5 (2021) 4560–4569. <https://doi.org/10.1039/D1SE00808K>.
- [41] M. Halmann, Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells, *Nat.* 1978 2755676 275 (1978) 115–116. <https://doi.org/10.1038/275115a0>.
- [42] B. Weng, W. Wei, Yiliguma, H. Wu, A.M. Alenizi, G. Zheng, Bifunctional CoP and CoN porous nanocatalysts derived from ZIF-67 in situ grown on nanowire photoelectrodes for efficient photoelectrochemical water splitting and CO<sub>2</sub> reduction, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 15353–15360. <https://doi.org/10.1039/C6TA06841C>.
- [43] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.* 52 (2015) 35–59. <https://doi.org/10.1039/C5CC07613G>.
- [44] F.O. Ochedi, D. Liu, J. Yu, A. Hussain, Y. Liu, Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide: a review, *Environ. Chem. Lett.* 2020

- 192 19 (2020) 941–967. <https://doi.org/10.1007/S10311-020-01131-5>.
- [45] T. Abbas, H.S.M. Yahya, N.A.S. Amin, Insights and Progress on Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Reactor Configurations and Materials for CO<sub>2</sub> Reduction to Solar Fuels, *Energy and Fuels* 37 (2023) 18330–18368. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.3C02863>.
- [46] K. Kobayashi, S.N. Lou, Y. Takatsuji, T. Haruyama, Y. Shimizu, T. Ohno, Photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using a TiO<sub>2</sub> photoanode and a gas diffusion electrode modified with a metal phthalocyanine catalyst, *Electrochim. Acta* 338 (2020) 135805. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2020.135805>.
- [47] Z. Hu, J. Gong, Z. Ye, Y. Liu, X. Xiao, J.C. Yu, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> for selective and efficient photoelectrochemical conversion of CO<sub>2</sub> into CO, *J. Catal.* 384 (2020) 88–95. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2020.02.015>.
- [48] E.N. Myasnikov, A.E. Myasnikova, Band theory of semiconductors and autolocalization of electrons, *Phys. Lett. A* 286 (2001) 210–216. [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(01\)00100-1](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(01)00100-1).
- [49] P.A. Wolff, Theory of the Band Structure of Very Degenerate Semiconductors, *Phys. Rev.* 126 (1962) 405. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.405>.
- [50] J. Singleton, *Band theory and electronic properties of solids*, OUP Oxford 2 (2001).
- [51] E. Austin, A.N. Geisler, J. Nguyen, I. Kohli, I. Hamzavi, H.W. Lim, J. Jagdeo, Visible Light Part I. Properties and Cutaneous Effects of Visible Light, *J. Am. Acad. Dermatol.* 84 (2021) 1219. <https://doi.org/10.1016/J.JAAD.2021.02.048>.
- [52] M. Abdel Rafea, N. Roushdy, Determination of the optical band gap for amorphous and nanocrystalline copper oxide thin films prepared by SILAR technique, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2008) 015413. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/1/015413>.
- [53] J.A. Glasscock, P.R.F. Barnes, I.C. Plumb, A. Bendavid, P.J. Martin, Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1716–1724. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2007.05.020>.
- [54] H.J. Ahn, S. Kment, A. Naldoni, R. Zbořil, P. Schmuki, Band gap and Morphology Engineering of Hematite Nanoflakes from an Ex Situ Sn Doping for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting, *ACS Omega* 7 (2022) 35109–35117. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C04028>.
- [55] A. Bera, K. Deb, S. Sinthika, R. Thapa, B. Saha, Chemical modulation of valance band in delafossite structured CuFeO<sub>2</sub> thin film and its photoresponse, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 015909. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AAA68A>.

- [56] R.A. Wheatley, S. Rojas, C. Oppolzer, T. Joshi, P. Borisov, D. Lederman, A.L. Cabrera, Comparative study of the structural and optical properties of epitaxial CuFeO<sub>2</sub> and CuFe<sub>1-x</sub>GaxO<sub>2</sub> delafossite thin films grown by pulsed laser deposition methods, *Thin Solid Films* 626 (2017) 110–116. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2017.02.005>.
- [57] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite, CuFeO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 431–434. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90103-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(87)90103-X).
- [58] A. Bera, K. Deb, K.K. Chattopadhyay, R. Thapa, B. Saha, Mixed phase delafossite structured p type CuFeO<sub>2</sub>/CuO thin film on FTO coated glass and its Schottky diode characteristics, *Microelectron. Eng.* 162 (2016) 23–26. <https://doi.org/10.1016/J.MEE.2016.04.020>.
- [59] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao, H. Zhu, Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>-based materials, *Appl. Catal. A Gen.* 495 (2015) 131–140. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.02.013>.
- [60] X. Zhang, Y. Zhu, X. Yang, S. Wang, J. Shen, B. Lin, C. Li, Enhanced visible light photocatalytic activity of interlayer-isolated triplex Ag@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles, *Nanoscale* 5 (2013) 3359–3366. <https://doi.org/10.1039/C3NR00044C>.
- [61] A.M. Alsaad, Q.M. Al-Bataineh, A.A. Ahmad, Z. Albatineh, A. Telfah, Optical band gap and refractive index dispersion parameters of boron-doped ZnO thin films: A novel derived mathematical model from the experimental transmission spectra, *Optik (Stuttg.)* 211 (2020) 164641. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2020.164641>.
- [62] A.A. Ahmad, A.M. Alsaad, Q.M. Al-Bataineh, M.A. Al-Naafa, Optical and structural investigations of dip-synthesized boron-doped ZnO-seeded platforms for ZnO nanostructures, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 124 (2018) 1–13. <https://doi.org/10.1007/S00339-018-1875-Z>.
- [63] J. Liu, J. Shi, H. Deng, Current status of research on BiOX-based heterojunction photocatalytic systems: Synthesis methods, photocatalytic applications and prospects, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 110311. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.110311>.
- [64] S.K. Tewksbury, *Semiconductor Materials, Microelectronics* (2018) 1–1. <https://doi.org/10.1201/9781315220482-1>.
- [65] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2945–2986. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201103228>.
- [66] H. Zhang, J. Liu, T. Xu, W. Ji, X. Zong, Recent Advances on Small Band Gap Semiconductor Materials ( $\leq 2.1$  eV) for Solar Water Splitting, *Catal.* 2023, Vol. 13, Page

- 728 13 (2023) 728. <https://doi.org/10.3390/CATAL13040728>.
- [67] Z. Sen, *Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques: Atmosphere, Environment, Climate Change and Renewable energy*, Springer Sci. Bus. (2008).
- [68] L. Lu, B. Wu, W. Shi, P. Cheng, Metal–organic framework-derived heterojunctions as nanocatalysts for photocatalytic hydrogen production, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019) 3456–3467. <https://doi.org/10.1039/C9QI00964G>.
- [69] P. Murugesan, J.A. Moses, C. Anandharamakrishnan, Photocatalytic disinfection efficiency of 2D structure graphitic carbon nitride-based nanocomposites: a review, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 12206–12235. <https://doi.org/10.1007/S10853-019-03695-2>.
- [70] Y. Zhao, Y. Chen, L. Du, Q. Wang, X. Liu, L. Li, G. Tian, Fabrication of size-controlled hierarchical ZnS@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterostructured cages for enhanced gas-phase CO<sub>2</sub> photoreduction, *J. Colloid Interface Sci.* 605 (2022) 253–262. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2021.07.093>.
- [71] S. Joshi, R.K. Canjeevaram Balasubramanyam, S.J. Ippolito, Y.M. Sabri, A.E. Kandjani, S.K. Bhargava, M. V. Sunkara, Straddled Band Aligned CuO/BaTiO<sub>3</sub> Heterostructures: Role of Energetics at Nanointerface in Improving Photocatalytic and CO<sub>2</sub> Sensing Performance, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 3375–3388. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.8B00583>.
- [72] X. Liu, Y. Liu, T. Liu, Y. Jia, H. Deng, W. Wang, F. Zhang, Alkali-mediated dissolution-recrystallization strategy for in situ construction of a BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>25</sub>VO<sub>40</sub> heterojunction with promoted interfacial charge transfer: Formation mechanism and photocatalytic tetracycline degradation studies, *Chem. Eng. J.* 431 (2022) 134181. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.134181>.
- [73] L. Zhang, X. Dong, Y. Wang, N. Zheng, H. Ma, X. Zhang, One-pot synthesis of SnS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterostructures for efficient photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 579 (2022) 152088. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.152088>.
- [74] C. Xing, G. Yu, J. Zhou, Q. Liu, T. Chen, H. Liu, X. Li, Solar energy-driven upcycling of plastic waste on direct Z-scheme heterostructure of V-substituted phosphomolybdic acid/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets, *Appl. Catal. B Environ.* 315 (2022) 121496. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121496>.
- [75] Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, S-Scheme Heterojunction Photocatalyst, *Chem* 6 (2020) 1543–1559. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2020.06.010>.
- [76] R. Marschall, Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2421–2440. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201303214>.

- [77] Lalliansanga, D. Tiwari, A. Tiwari, A. Shukla, D.J. Kim, Y.Y. Yoon, S.M. Lee, Facile synthesis and characterization of nanocomposite Au<sup>0</sup>(NPs)/titanium dioxide: Photocatalytic degradation of Alizarin Yellow, *J. Ind. Eng. Chem.* 82 (2020) 153–163. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2019.10.008>.
- [78] J. Sowik, T. Grzyb, G. Trykowski, T. Klimczuk, K. Nikiforow, O. Cavdar, A. Zaleska-Medynska, A. Malankowska, Lanthanide-organic-frameworks modified ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> for boosting hydrogen generation under UV–Vis and visible light, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 16065–16079. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.03.111>.
- [79] E.E. Altuner, F. Gulbagca, R.N.E. Tiri, A. Aygun, F. Sen, Highly efficient palladium-zinc oxide nanoparticles synthesized by biogenic methods: Characterization, hydrogen production and photocatalytic activities, *Chem. Eng. J. Adv.* 14 (2023) 100465. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2023.100465>.
- [80] A. Anouar, R. García-Aboal, P. Atienzar, A. Franconetti, N. Katir, A. El Kadib, A. Primo, H. Garcia, Remarkable Activity of 002 Facet of Ruthenium Nanoparticles Grown on Graphene Films on the Photocatalytic CO<sub>2</sub> Methanation, *Adv. Sustain. Syst.* 6 (2022) 2100487. <https://doi.org/10.1002/ADSU.202100487>.
- [81] O. Długosz, M. Banach, Continuous synthesis of photocatalytic nanoparticles of pure ZnO and ZnO modified with metal nanoparticles, *J. Nanostructure Chem.* 11 (2021) 601–617. <https://doi.org/10.1007/S40097-021-00387-9>.
- [82] A. Kumar, P. Choudhary, A. Kumar, P.H.C. Camargo, V. Krishnan, A. Kumar, P. Choudhary, V. Krishnan, C. Camargo, Recent Advances in Plasmonic Photocatalysis Based on TiO<sub>2</sub> and Noble Metal Nanoparticles for Energy Conversion, Environmental Remediation, and Organic Synthesis, *Small* 18 (2022) 2101638. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202101638>.
- [83] N. Serpone, Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24287–24293. <https://doi.org/10.1021/JP065659R>.
- [84] X. Zhang, T. Peng, S. Song, Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 2365–2402. <https://doi.org/10.1039/C5TA08939E>.
- [85] N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 300 (2022) 102597. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2021.102597>.
- [86] P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer, M.G. Kalaskar, Metal nanoparticles synthesis:

- An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 53 (2019) 101174. <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2019.101174>.
- [87] N. Asim, S. Ahmadi, M.A. Alghoul, F.Y. Hammadi, K. Saeedfar, K. Sopian, Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells, *Int. J. Photoenergy* 2014 (2014) 518156. <https://doi.org/10.1155/2014/518156>.
- [88] S.H. Feng, G.H. Li, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, *Mod. Inorg. Synth. Chem. Second Ed.* (2017) 73–104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5>.
- [89] L.A. Kolahalam, I. V. Kasi Viswanath, B.S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, Y.L.N. Murthy, Review on nanomaterials: Synthesis and applications, *Mater. Today Proc.* 18 (2019) 2182–2190. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.07.371>.
- [90] Z. Vaseghi, A. Nematollahzadeh, Nanomaterials, *Green Synth. Nanomater. Bioenergy Appl.* (2020) 23–82. <https://doi.org/10.1002/9781119576785.CH2>.
- [91] N. Wang, J.Y.H. Fuh, S.T. Dheen, A. Senthil Kumar, Synthesis methods of functionalized nanoparticles: a review, *Bio-Design Manuf.* 2021 42 4 (2021) 379–404. <https://doi.org/10.1007/S42242-020-00106-3>.
- [92] I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, A. Bukhari, Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles, *Green Chem. Lett. Rev.* 13 (2020) 59–81. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>.
- [93] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, Microwave assisted organic synthesis—a review, *Tetrahedron* 57 (2001) 9225–9283. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00906-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00906-1).
- [94] J.A. Gerbec, D. Magana, A. Washington, G.F. Strouse, Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15791–15800. <https://doi.org/10.1021/JA052463G>.
- [95] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nat.* 1972 2385358 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [96] J.M. Coronado, A historical introduction to photocatalysis, *Green Energy Technol.* 71 (2013) 1–4. [https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9_1).
- [97] S. Malato, S. Miralles-Cuevas, A. Cabrera-Reina, Solar photocatalysis for water decontamination and disinfection (2017-2020), *Photochemistry* 49 (2022) 236–269. <https://doi.org/10.1039/9781839165269-00236>.
- [98] Q. Wu, M. Liu, Z. Wu, Y. Li, L. Piao, Is photooxidation activity of {001} facets truly lower than that of {101} facets for anatase TiO<sub>2</sub> crystals?, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012)

- 26800–26804. <https://doi.org/10.1021/JP3087495>.
- [99] M. Liu, L. Piao, L. Zhao, S. Ju, Z. Yan, T. He, C. Zhou, W. Wang, Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1664–1666. <https://doi.org/10.1039/B924172H>.
- [100] E.S. Araújo, M.F.G. Pereira, G.M.G. da Silva, G.F. Tavares, C.Y.B. Oliveira, P.M. Faia, A Review on the Use of Metal Oxide-Based Nanocomposites for the Remediation of Organics-Contaminated Water via Photocatalysis: Fundamentals, Bibliometric Study and Recent Advances, *Toxics* 2023, Vol. 11, Page 658 11 (2023) 658. <https://doi.org/10.3390/TOXICS11080658>.
- [101] M.M. Khan, S.F. Adil, A. Al-Mayouf, Metal oxides as photocatalysts, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 462–464. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2015.04.003>.
- [102] A. Zaleska-Medynska, Metal oxide-based photocatalysis: Fundamentals and prospects for application, *Met. Oxide-Based Photocatal. Fundam. Prospect. Appl.* (2018) 1–353. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01872-7>.
- [103] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177. <https://doi.org/10.1016/J.PROGSOLIDSTCHEM.2004.08.001>.
- [104] H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi, Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 15 (2013) 1–20. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2012.10.001>.
- [105] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1901997. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201901997>.
- [106] F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long, Z. Cai, Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology, *Appl. Sci.* 2019, Vol. 9, Page 2489 9 (2019) 2489. <https://doi.org/10.3390/APP9122489>.
- [107] J.M. Li, C.W. Tsao, M.J. Fang, C.C. Chen, C.W. Liu, Y.J. Hsu, TiO<sub>2</sub>-Au-Cu<sub>2</sub>O Photocathodes: Au-Mediated Z-Scheme Charge Transfer for Efficient Solar-Driven Photoelectrochemical Reduction, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 6843–6853. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.8B01678>.
- [108] L. Cui, L. Hu, Q. Shen, X. Liu, H. Jia, J. Xue, Three-dimensional porous Cu<sub>2</sub>O with dendrite for efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 581 (2022) 152343. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.152343>.
- [109] X. Ba, L.L. Yan, S. Huang, J. Yu, X.J. Xia, Y. Yu, New way for CO<sub>2</sub> reduction under

- visible light by a combination of a Cu electrode and semiconductor thin film: Cu<sub>2</sub>O conduction type and morphology effect, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 24467–24478. <https://doi.org/10.1021/JP5063397>.
- [110] Z. Sun, W. Fang, L. Zhao, H. Chen, X. He, W. Li, P. Tian, Z. Huang, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foam/Cu<sub>2</sub>O QDs with excellent CO<sub>2</sub> adsorption and synergistic catalytic effect for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Environ. Int.* 130 (2019) 104898. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2019.06.008>.
- [111] Y. Zhang, Q. Wang, K. Wang, Y. Liu, L. Zou, Y. Zhou, M. Liu, X. Qiu, W. Li, J. Li, Plasmonic Ag-decorated Cu<sub>2</sub>O nanowires for boosting photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction to multi-carbon products, *Chem. Commun.* 58 (2022) 9421–9424. <https://doi.org/10.1039/D2CC03167A>.
- [112] H. Shi, L. Luo, C. Li, Y. Li, T. Zhang, Z. Liu, J. Cui, L. Gu, L. Zhang, Y. Hu, H. Li, C. Li, Stabilizing Cu<sup>+</sup> Species in Cu<sub>2</sub>O/CuO Catalyst via Carbon Intermediate Confinement for Selective CO<sub>2</sub>RR, *Adv. Funct. Mater.* 34 (2024) 2310913. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202310913>.
- [113] C.-F. Li, R.-T. Guo, Z.-R. Zhang, T. Wu, W.-G. Pan, C.-F. Li, R.-T. Guo, Z.-R. Zhang, T. Wu, W.-G. Pan, Converting CO<sub>2</sub> into Value-Added Products by Cu<sub>2</sub>O-Based Catalysts: From Photocatalysis, Electrocatalysis to Photoelectrocatalysis, *Small* 19 (2023) 2207875. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202207875>.
- [114] M. Irshad, Q. tul Ain, M. Zaman, M.Z. Aslam, N. Kousar, M. Asim, M. Rafique, K. Siraj, A.N. Tabish, M. Usman, M. ul Hassan Farooq, M.A. Assiri, M. Imran, Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future, *RSC Adv.* 12 (2022) 7009–7039. <https://doi.org/10.1039/D1RA08185C>.
- [115] A. Kumar, A. Kumar, V. Krishnan, Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis, *ACS Catal.* 10 (2020) 10253–10315. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.0C02947>.
- [116] H. Khan, J. Ahmed, S.E. Lofland, K. V. Ramanujachary, T. Ahmad, Synergistic effect of multiferroicity in GdFeO<sub>3</sub> nanoparticles for significant hydrogen production through photo/electrocatalysis, *Mater. Today Chem.* 33 (2023) 101713. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2023.101713>.
- [117] A. Alizadeh, Z. Shariatnia, Unveiling the influence of SmFeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites as high performance photoanodes of dye-sensitized solar cells, *J. Mol. Liq.* 348 (2022) 118070. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.118070>.
- [118] V.I. Popkov, K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, M.O. Enikeeva, V.N. Nevedomskiy, V. V. Panchuk, V.G. Semenov, M.P. Volkov, I. V. Pleshakov, SCS-assisted production of



- EuFeO<sub>3</sub> core-shell nanoparticles: formation process, structural features and magnetic behavior, *J. Alloys Compd.* 859 (2021) 157812. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.157812>.
- [119] X. Yao, B. He, J. Zhu, J. Ti, L. Cui, R. Tui, M. Wei, H. Chen, J. Duan, Y. Duan, Q. Tang, Tailoring type-II all-in-one buried interface for 1.635V-voltage, all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite solar cells, *Nano Energy* 96 (2022) 107138. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2022.107138>.
- [120] J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M.A. Hope, F.T. Eickemeyer, M. Kim, Y.J. Yoon, I.W. Choi, B.P. Darwich, S.J. Choi, Y. Jo, J.H. Lee, B. Walker, S.M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D.S. Kim, M. Grätzel, J.Y. Kim, Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells, *Nat.* 2021 5927854 592 (2021) 381–385. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5>.
- [121] J.S. Kim, J.M. Heo, G.S. Park, S.J. Woo, C. Cho, H.J. Yun, D.H. Kim, J. Park, S.C. Lee, S.H. Park, E. Yoon, N.C. Greenham, T.W. Lee, Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes, *Nat.* 2022 6117937 611 (2022) 688–694. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05304-w>.
- [122] Y. He, I. Hadar, M.G. Kanatzidis, Detecting ionizing radiation using halide perovskite semiconductors processed through solution and alternative methods, *Nat. Photonics* 2021 161 16 (2021) 14–26. <https://doi.org/10.1038/s41566-021-00909-5>.
- [123] C. Huang, C. Zhang, S. Xiao, Y. Wang, Y. Fan, Y. Liu, N. Zhang, G. Qu, H. Ji, J. Han, L. Ge, Y. Kivshar, Q. Song, Ultrafast control of vortex microlasers, *Science* (80-. ). 367 (2020) 1018–1021. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABA4597>.
- [124] S. Jiang, K. Zhao, M. Al-Mamun, Y.L. Zhong, P. Liu, H. Yin, L. Jiang, S. Lowe, J. Qi, R. Yu, D. Wang, H. Zhao, Design of three-dimensional hierarchical TiO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures towards selective CO<sub>2</sub> photoreduction, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019) 1667–1674. <https://doi.org/10.1039/C9QI00350A>.
- [125] I.M. Nassar, S. Wu, L. Li, X. Li, Facile Preparation of n-Type LaFeO<sub>3</sub> Perovskite Film for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting, *ChemistrySelect* 3 (2018) 968–972. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201702997>.
- [126] O. V. Nkwachukwu, C. Muzenda, B.O. Ojo, B.N. Zwane, B.A. Koiki, B.O. Orimolade, D. Nkosi, N. Mabuba, O.A. Arotiba, Photoelectrochemical degradation of organic pollutants on a la<sup>3+</sup> doped bifeo<sub>3</sub> perovskite, *Catalysts* 11 (2021) 1069. <https://doi.org/10.3390/CATAL11091069/S1>.
- [127] W.C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabé, T.J. Marks, K.R. Poeppelmeier, Hydrothermal synthesis of delafossite-type oxides, *Chem. Mater.* 18 (2006) 7–20.

<https://doi.org/10.1021/CM051791C>.

- [128] N.M.A. Hadia, M. Shaban, A.M. Ahmed, W.S. Mohamed, M. Alzaid, M. Ezzeldien, M.F. Hasaneen, W. El Malti, A.A.A. Abdelazeez, M. Rabia, Photoelectrochemical Conversion of Sewage Water into H<sub>2</sub> Fuel over the CuFeO<sub>2</sub>/CuO/Cu Composite Electrode, *Catalysts* 13 (2023) 456. <https://doi.org/10.3390/CATAL13030456/S1>.
- [129] J. Yuan, L. Yang, C. Hao, Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Alcohols at CuO/CuFeO<sub>2</sub> Thin Film Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 8569–8578. <https://doi.org/10.20964/2019.09.39>.
- [130] J. Lu, H. Jin, Y. Dai, K. Yang, B. Huang, Effect of Electronegativity and Charge Balance on the Visible-Light-Responsive Photocatalytic Activity of Nonmetal Doped Anatase TiO<sub>2</sub>, *Int. J. Photoenergy* 2012 (2012) 928503. <https://doi.org/10.1155/2012/928503>.
- [131] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, P. Diao, Cu<sub>2</sub>O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction, *Sci. Reports* 2016 61 6 (2016) 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep35158>.
- [132] Y. Ma, H. Shen, Y. Fang, H. Geng, Y. Zhao, Y. Li, J. Xu, Y. Ma, Effect of Bismuth on the Structure, Magnetic and Photocatalytic Characteristics of GdFeO<sub>3</sub>, *Magnetochemistry* 2023, Vol. 9, Page 45 9 (2023) 45. <https://doi.org/10.3390/MAGNETOCHEMISTRY9020045>.
- [133] C. Wang, H. Qiu, T. Inoue, Q. Yao, Band gap engineering of SrTiO<sub>3</sub> for water splitting under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 12507–12514. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.06.059>.
- [134] U. Kang, S.K. Choi, D.J. Ham, S.M. Ji, W. Choi, D.S. Han, A. Abdel-Wahab, H. Park, Photosynthesis of formate from CO<sub>2</sub> and water at 1% energy efficiency via copper iron oxide catalysis, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2638–2643. <https://doi.org/10.1039/C5EE01410G>.
- [135] Y. Cao, Q. Chen, C. Shen, L. He, Polyoxometalate-Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Conversion, *Mol.* 2019, Vol. 24, Page 2069 24 (2019) 2069. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES24112069>.
- [136] D.H. Won, C.H. Choi, J. Chung, S.I. Woo, Photoelectrochemical production of formic acid and methanol from carbon dioxide on metal-decorated CuO/Cu<sub>2</sub>O-layered thin films under visible light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 217–223. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.04.021>.
- [137] J.F. de Brito, A.R. Araujo, K. Rajeshwar, M.V.B. Zanoni, Photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on Cu/Cu<sub>2</sub>O films: Product distribution and pH effects, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 302–309. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.11.081>.

- [138] J. Cheng, M. Zhang, G. Wu, X. Wang, J. Zhou, K. Cen, Optimizing CO<sub>2</sub> reduction conditions to increase carbon atom conversion using a Pt-RGO||Pt-TNT photoelectrochemical cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 132 (2015) 606–614. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2014.10.015>.
- [139] H. Homayoni, W. Chanmanee, N.R. de Tacconi, B.H. Dennis, K. Rajeshwar, Continuous Flow Photoelectrochemical Reactor for Solar Conversion of Carbon Dioxide to Alcohols, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) E115–E122. <https://doi.org/10.1149/2.0331508JES>.
- [140] H.Y. Kang, D.H. Nam, K.D. Yang, W. Joo, H. Kwak, H.H. Kim, S.H. Hong, K.T. Nam, Y.C. Joo, Synthetic mechanism discovery of monophase cuprous oxide for record high photoelectrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to methanol in water, *ACS Nano* 12 (2018) 8187–8196. <https://doi.org/10.1021/ACSNANO.8B03293>.
- [141] A. Bahramian, M. Rezaeivala, K. He, D.D. Dionysiou, Enhanced visible-light photoelectrochemical hydrogen evolution through degradation of methyl orange in a cell based on coral-like Pt-deposited TiO<sub>2</sub> thin film with sub-2 nm pores, *Catal. Today* 335 (2019) 333–344. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.12.018>.
- [142] M. Ismael, M. Wark, Perovskite-type LaFeO<sub>3</sub>: Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation, *Catal.* 2019, Vol. 9, Page 342 9 (2019) 342. <https://doi.org/10.3390/CATAL9040342>.
- [143] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.* 52 (2015) 35–59. <https://doi.org/10.1039/C5CC07613G>.
- [144] T.L. Yusuf, B.O. Orimolade, D. Masekela, B. Mamba, N. Mabuba, The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review, *RSC Adv.* 12 (2022) 26176–26191. <https://doi.org/10.1039/D2RA04236C>.
- [145] T.J. Smith, K.J. Stevenson, Reference Electrodes, *Handb. Electrochem.* (2007) 73–110. <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50005-7>.
- [146] N. Papageorgiou, Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1421–1446. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2004.03.028>.
- [147] S. Gelover, P. Mondragón, A. Jiménez, Titanium dioxide sol–gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 165 (2004) 241–246. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2004.03.023>.
- [148] W.J. Choi, D.J. Kwak, C.S. Park, Y.M. Sung, Characterization of transparent conductive ITO, ITiO, and FTO films for application in photoelectrochemical cells, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 3394–3397. <https://doi.org/10.1166/JNN.2012.5571>.

- [149] M. Alijani, H. Sopha, S. Ng, J.M. Macak, High aspect ratio TiO<sub>2</sub> nanotube layers obtained in a very short anodization time, *Electrochim. Acta* 376 (2021) 138080. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.138080>.
- [150] K. Syrek, L. Zaraska, M. Zych, G.D. Sulka, The effect of anodization conditions on the morphology of porous tungsten oxide layers formed in aqueous solution, *J. Electroanal. Chem.* 829 (2018) 106–115. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEMA.2018.09.054>.
- [151] H. Peng, X. Wang, Z. Liu, H. Lei, S. Cui, X. Xie, Y. Hu, G. Ma, Alleviating Zn Dendrites by Growth of Ultrafine ZnO Nanowire Arrays through Horizontal Anodizing for High-Capacity, Long-Life Zn Ion Capacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 4071–4080. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C19616>.
- [152] J. Sowik, P. Mazierski, T. Klimczuk, K. Nikiforow, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, The optimization of Cu<sub>x</sub>O microwires synthesis for improvement in photoelectrochemical performance, *J. Solid State Chem.* 328 (2023) 124314. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2023.124314>.
- [153] M. Sboui, W. Niu, D. Li, G. Lu, N. Zhou, K. Zhang, J.H. Pan, Fabrication of electrically conductive TiO<sub>2</sub>/PANI/PVDF composite membranes for simultaneous photoelectrocatalysis and microfiltration of azo dye from wastewater, *Appl. Catal. A Gen.* 644 (2022) 118837. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2022.118837>.
- [154] M. Sboui, W. Niu, G. Lu, K. Zhang, J.H. Pan, Electrically conductive TiO<sub>2</sub>/CB/PVDF membranes for synchronous cross-flow filtration and solar photoelectrocatalysis, *Chemosphere* 310 (2023) 136753. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136753>.
- [155] H.K. Hakki, S. Allahyari, N. Rahemi, M. Tasbihi, Surface properties, adherence, and photocatalytic activity of sol–gel dip-coated TiO<sub>2</sub>–ZnO films on glass plates, *Comptes Rendus Chim.* 22 (2019) 393–405. <https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2019.05.007>.
- [156] M. Niazmand, A. Maghsoudipour, M. Alizadeh, Z. Khakpour, A. Kariminejad, Effect of dip coating parameters on microstructure and thickness of 8YSZ electrolyte coated on NiO-YSZ by sol-gel process for SOFCs applications, *Ceram. Int.* 48 (2022) 16091–16098. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.02.155>.
- [157] M.A. Butt, C. Tyszkiewicz, K. Wojtasik, P. Karasiński, A. Kaźmierczak, R. Piramidowicz, Subwavelength Grating Waveguide Structures Proposed on the Low-Cost Silica–Titania Platform for Optical Filtering and Refractive Index Sensing Applications, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, Vol. 23, Page 6614 23 (2022) 6614. <https://doi.org/10.3390/IJMS23126614>.
- [158] D.Y. Choi, H.W. Kang, H.J. Sung, S.S. Kim, Annealing-free, flexible silver nanowire –

- polymer composite electrodes via a continuous two-step spray-coating method, *Nanoscale* 5 (2013) 977–983. <https://doi.org/10.1039/C2NR32221H>.
- [159] S.G.S. Santos, L.O. Paulista, T.F.C.V. Silva, M.M. Dias, J.C.B. Lopes, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Intensifying heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis for bromate reduction using the NETmix photoreactor, *Sci. Total Environ.* 664 (2019) 805–816. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.02.045>.
- [160] L. Blankenburg, K. Schultheis, H. Schache, S. Sensfuss, M. Schrödner, Reel-to-reel wet coating as an efficient up-scaling technique for the production of bulk-heterojunction polymer solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 476–483. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2008.12.013>.
- [161] Y. Sun, A.R. Negreira, J. Meersschat, I. Hoflijk, I. Vaesen, T. Conard, H. Struyf, Z. Tokei, J. Boemmels, M. Moinpour, S. De Feyter, S. Armini, Optimization and upscaling of spin coating with organosilane monolayers for low-k pore sealing, *Microelectron. Eng.* 167 (2017) 32–36. <https://doi.org/10.1016/J.MEE.2016.10.011>.
- [162] A.N. Nguyen, J. Solard, H.T.T. Nong, C. Ben Osman, A. Gomez, V. Bockelée, S. Tencé-Girault, F. Schoenstein, M. Simón-Sorbed, A.E. Carrillo, S. Mercone, Spin Coating and Micro-Patterning Optimization of Composite Thin Films Based on PVDF, *Mater.* 2020, Vol. 13, Page 1342 13 (2020) 1342. <https://doi.org/10.3390/MA13061342>.
- [163] J. Georgieva, S. Arnyanov, I. Poulis, A.D. Jannakoudakis, S. Sotiropoulos, Gas phase photoelectrochemistry in a polymer electrolyte cell with a titanium dioxide/carbon/nafion photoanode, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) P11. <https://doi.org/10.1149/1.3465306>.
- [164] M. Sansotera, W. Navarrini, L. Magagnin, C.L. Bianchi, A. Sanguineti, P. Metrangolo, G. Resnati, Hydrophobic carbonaceous materials obtained by covalent bonding of perfluorocarbon and perfluoropolyether chains, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 8607–8616. <https://doi.org/10.1039/C0JM02077J>.
- [165] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2875–2888. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2012.04.005>.
- [166] T.M. David, P.R. Dev, P. Wilson, P. Sagayaraj, T. Mathews, A critical review on the variations in anodization parameters toward microstructural formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Electrochem. Sci. Adv.* 2 (2022) e202100083. <https://doi.org/10.1002/ELSA.202100083>.
- [167] M. Kan, Q. Wang, S. Hao, A. Guan, Y. Chen, Q. Zhang, Q. Han, G. Zheng, System Engineering Enhances Photoelectrochemical CO<sub>2</sub>Reduction, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 1689–1700. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C10156>.

- [168] D. Ješić, D. Lašič Jurković, A. Pohar, L. Suhadolnik, B. Likozar, Engineering photocatalytic and photoelectrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reactions: Mechanisms, intrinsic kinetics, mass transfer resistances, reactors and multi-scale modelling simulations, *Chem. Eng. J.* 407 (2021) 126799. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126799>.
- [169] S. Kyu Choi, U. Kang, S. Lee, D. Jin Ham, S. Min Ji, H. Park, S.K. Choi, U. Kang, S. Lee, H. Park, D.J. Ham, S.M. Ji, Sn-Coupled p-Si Nanowire Arrays for Solar Formate Production from CO<sub>2</sub>, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301614. <https://doi.org/10.1002/AENM.201301614>.
- [170] J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, P.S.M. Dunlop, D.D. Dionysiou, M. Pelaez, K. O'Shea, D. Synnott, S.C. Pillai, Evaluating the mechanism of visible light activity for N,F-TiO<sub>2</sub> using photoelectrochemistry, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 12206–12215. <https://doi.org/10.1021/JP4120964>.
- [171] T.A. McMurray, J.A. Byrne, P.S.M. Dunlop, E.T. McAdams, Photocatalytic and electrochemically assisted photocatalytic oxidation of formic acid on TiO<sub>2</sub> films under UVA and UVB irradiation, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 723–731. <https://doi.org/10.1007/S10800-005-1397-1/METRICS>.
- [172] E. Edwardes Moore, V. Andrei, A. Rita Oliveira, A. Margarida Coito, I.A. C Pereira, E. Reisner, E. Edwardes Moore, V. Andrei, E. Reisner Yusuf Hamied, A.R. Oliveira, A.M. Coito, I.A. C Pereira, A Semi-artificial Photoelectrochemical Tandem Leaf with a CO<sub>2</sub>-to-Formate Efficiency Approaching 1%, *Angew. Chemie* 133 (2021) 26507–26511. <https://doi.org/10.1002/ANGE.202110867>.
- [173] Q. Lu, F. Jiao, Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering, *Nano Energy* 29 (2016) 439–456. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2016.04.009>.
- [174] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.* 52 (2015) 35–59. <https://doi.org/10.1039/C5CC07613G>.
- [175] M. König, J. Vaes, E. Klemm, D. Pant, Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>, *IScience* 19 (2019) 135–160. <https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2019.07.014>.
- [176] J. Zhang, P. Yang, J. Zheng, J. Li, Q. Fu, Y. He, Y. Zou, X. Wu, C. Cheng, F. Wang, Enhanced carbon dioxide reduction in a thin-film rotating disk photocatalytic fuel cell reactor, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 37 (2020) 328–334. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2020.01.006>.
- [177] H. Homayoni, W. Chanmanee, N.R. de Tacconi, B.H. Dennis, K. Rajeshwar, Continuous Flow Photoelectrochemical Reactor for Solar Conversion of Carbon Dioxide to Alcohols,

- J. Electrochem. Soc. 162 (2015) E115–E122. <https://doi.org/10.1149/2.0331508JES>.
- [178] E. Kalamaras, M. Belekoukia, J.Z.Y. Tan, J. Xuan, M.M. Maroto-Valer, J.M. Andresen, A microfluidic photoelectrochemical cell for solar-driven CO<sub>2</sub> conversion into liquid fuels with CuO-based photocathodes, *Faraday Discuss.* 215 (2019) 329–344. <https://doi.org/10.1039/C8FD00192H>.
- [179] C. Pablos, J. Marugán, R. Van Grieken, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, D.D. Dionysiou, J.A. Byrne, Electrochemical Enhancement of Photocatalytic Disinfection on Aligned TiO<sub>2</sub> and Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *Mol.* 2017, Vol. 22, Page 704 22 (2017) 704. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES22050704>.
- [180] J.Y.U. Kim, G.G. Bessegato, B.C. de Souza, J.J. da Silva, M.V.B. Zanoni, Efficient treatment of swimming pool water by photoelectrocatalytic ozonation: Inactivation of *Candida parapsilosis* and mineralization of Benzophenone-3 and urea, *Chem. Eng. J.* 378 (2019) 122094. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122094>.
- [181] P. Fernández, J. Blanco, C. Sichel, S. Malato, Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors, *Catal. Today* 101 (2005) 345–352. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2005.03.062>.
- [182] S. McMichael, M. Waso, B. Reyneke, W. Khan, J.A. Byrne, P. Fernandez-Ibanez, Electrochemically assisted photocatalysis for the disinfection of rainwater under solar irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 281 (2021) 119485. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119485>.
- [183] W. Zhang, L. Ding, J. Luo, M.Y. Jaffrin, B. Tang, Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review, *Chem. Eng. J.* 302 (2016) 446–458. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.05.071>.
- [184] X. Wang, G. Wang, S. Chen, X. Fan, X. Quan, H. Yu, Integration of membrane filtration and photoelectrocatalysis on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane with visible-light response for enhanced water treatment, *J. Memb. Sci.* 541 (2017) 153–161. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2017.06.046>.
- [185] B. Gao, J. An, Y. Wang, J. Liu, L. Wang, M. Sillanpää, Functional photoelectrocatalytic membrane fabricated from ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, PVDF and carbon fibre for continuous removal of tetracycline, *J. Solid State Chem.* 290 (2020) 121525. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2020.121525>.
- [186] J. Schneider, D.W. Bahnemann, Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3479–3483. <https://doi.org/10.1021/JZ4018199>.
- [187] S. Mirzaei, A. Shamiri, M.K. Aroua, A review of different solvents, mass transfer, and hydrodynamics for postcombustion CO<sub>2</sub> capture, *Rev. Chem. Eng.* 31 (2015) 521–561.

<https://doi.org/10.1515/REVCE-2014-0045>.

- [188] A. V. Rayer, K.Z. Sumon, T. Sema, A. Henni, R.O. Idem, P. Tontiwachwuthikul, Part 5c: Solvent chemistry: Solubility of CO<sub>2</sub> in reactive solvents for post-combustion CO<sub>2</sub>, *Carbon Manag.* 3 (2012) 467–484. <https://doi.org/10.4155/CMT.12.47>.
- [189] T. Arai, S. Sato, T. Kajino, T. Morikawa, Solar CO<sub>2</sub> reduction using H<sub>2</sub>O by a semiconductor/metal-complex hybrid photocatalyst: enhanced efficiency and demonstration of a wireless system using SrTiO<sub>3</sub> photoanodes, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1274–1282. <https://doi.org/10.1039/C3EE24317F>.
- [190] J. Yuan, X. Wang, C. Gu, J. Sun, W. Ding, J. Wei, X. Zuo, C. Hao, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol at cuprous oxide foam cathode, *RSC Adv.* 7 (2017) 24933–24939. <https://doi.org/10.1039/C7RA03347H>.
- [191] J.S. Duchene, G. Tagliabue, A.J. Welch, W.H. Cheng, H.A. Atwater, Hot Hole Collection and Photoelectrochemical CO<sub>2</sub> Reduction with Plasmonic Au/p-GaN Photocathodes, *Nano Lett.* 18 (2018) 2545–2550. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.8B00241>.
- [192] J. Qiu, G. Zeng, M.A. Ha, M. Ge, Y. Lin, M. Hettick, B. Hou, A.N. Alexandrova, A. Javey, S.B. Cronin, Artificial Photosynthesis on TiO<sub>2</sub>-Passivated InP Nanopillars, *Nano Lett.* 15 (2015) 6177–6181. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.5B02511>.
- [193] H. Cho, H.S. Seo, H. Joo, J.O. Kim, J. Yoon, Performance evaluation of rotating photoelectrocatalytic reactor for enhanced degradation of methylene blue, *Korean J. Chem. Eng.* 34 (2017) 2780–2786. <https://doi.org/10.1007/S11814-017-0198-7>.
- [194] S.K. Kuk, R.K. Singh, D.H. Nam, R. Singh, J.K. Lee, C.B. Park, Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol through a Highly Efficient Enzyme Cascade, *Angew. Chemie Int. Ed.* 56 (2017) 3827–3832. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201611379>.
- [195] K. Alenezi, S.K. Ibrahim, P. Li, C.J. Pickett, Solar Fuels: Photoelectrosynthesis of CO from CO<sub>2</sub> at p-Type Si using Fe Porphyrin Electrocatalysts, *Chem. – A Eur. J.* 19 (2013) 13522–13527. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201300764>.
- [196] F.O. Ochedi, D. Liu, J. Yu, A. Hussain, Y. Liu, Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide: a review, *Environ. Chem. Lett.* 2020 192 19 (2020) 941–967. <https://doi.org/10.1007/S10311-020-01131-5>.
- [197] J. Ding, X. Lü, H. Shu, J. Xie, H. Zhang, Microwave-assisted synthesis of perovskite ReFeO<sub>3</sub> (Re: La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 171 (2010) 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.050>.
- [198] D. Xiong, Y. Qi, X. Li, X. Liu, H. Tao, W. Chen, X. Zhao, Hydrothermal synthesis of delafossite CuFeO<sub>2</sub> crystals at 100 °C, *RSC Adv.* 5 (2015) 49280–49286. <https://doi.org/10.1039/c5ra08227g>.



- [199] H. Kato, M. Kobayashi, M. Hara, M. Kakihana, Fabrication of SrTiO<sub>3</sub> exposing characteristic facets using molten salt flux and improvement of photocatalytic activity for water splitting, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1733–1738. <https://doi.org/10.1039/c3cy00014a>.
- [200] R. Zhao, Y. Zhang, Q. Liu, Z. Zhao, Effects of the Preparation Process on the Photocatalytic Performance of Delafossite CuCrO<sub>2</sub>, (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02678>.
- [201] Z. Liu, Q. Hao, R. Tang, L. Wang, K. Tang, Facile one-pot synthesis of polytypic CuGaS<sub>2</sub> nanoplates, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-524>.
- [202] P. Wang, Y.H. Ng, R. Amal, Embedment of anodized p-type Cu<sub>2</sub>O thin films with CuO nanowires for improvement in photoelectrochemical stability, *Nanoscale* 5 (2013) 2952–2958. <https://doi.org/10.1039/c3nr34012k>.
- [203] D. He, G. Wang, G. Liu, H. Suo, C. Zhao, Construction of leaf-like CuO–Cu<sub>2</sub>O nanocomposites on copper foam for high-performance supercapacitors, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 3318–3324. <https://doi.org/10.1039/C7DT00287D>.
- [204] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 254–266. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2008.01.005>.
- [205] T. Ghani, M. Mujahid, M. Mehmood, M. Ubaidullah, A. Shah, A. Mahmood, Effect of Processing Temperature on the Morphology and Crystal Structure of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 1881–1888. <https://doi.org/10.1007/S11664-019-07864-6>.
- [206] D. Khudhair, A. Bhatti, Y. Li, H.A. Hamedani, H. Garmestani, P. Hodgson, S. Nahavandi, Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for living cell interfacing and investigations, *Mater. Sci. Eng. C* 59 (2016) 1125–1142. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2015.10.042>.
- [207] S. Ozkan, A. Mazare, P. Schmuki, Critical parameters and factors in the formation of spaced TiO<sub>2</sub> nanotubes by self-organizing anodization, *Electrochim. Acta* 268 (2018) 435–447. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.02.120>.
- [208] W.T. Chen, A. Chan, Z.H.N. Al-Azri, A.G. Dosado, M.A. Nadeem, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Effect of TiO<sub>2</sub> polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production in alcohol–water mixtures, *J. Catal.* 329 (2015) 499–513. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2015.06.014>.
- [209] Z.H.N. Al-Azri, W.T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production:

- Performance evaluation of M/TiO<sub>2</sub> photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures, *J. Catal.* 329 (2015) 355–367. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2015.06.005>.
- [210] D.H. Won, J. Chung, S.H. Park, E.H. Kim, S.I. Woo, Photoelectrochemical production of useful fuels from carbon dioxide on a polypyrrole-coated p-ZnTe photocathode under visible light irradiation, *J. Mater. Chem. A* 3 (2014) 1089–1095. <https://doi.org/10.1039/C4TA05901H>.
- [211] J.W. Jang, S. Cho, G. Magesh, Y.J. Jang, J.Y. Kim, W.Y. Kim, J.K. Seo, S. Kim, K.H. Lee, J.S. Lee, Aqueous-Solution Route to Zinc Telluride Films for Application to CO<sub>2</sub> Reduction, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 5852–5857. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201310461>.
- [212] M. Tarek, K.M. Rezaul Karim, S.M. Sarkar, A. Deb, H.R. Ong, H. Abdullah, C.K. Cheng, M.M. Rahman Khan, Hetero-structure CdS–CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an efficient visible light active photocatalyst for photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to methanol, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 26271–26284. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.08.074>.
- [213] B. Sun, A. V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, Role of platinum deposited on TiO<sub>2</sub> in phenol photocatalytic oxidation, *Langmuir* 19 (2003) 3151–3156. <https://doi.org/10.1021/LA0264670>.
- [214] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-band potential of a semiconductor: Using the Mott-Schottky equation, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 685–688. <https://doi.org/10.1021/ED084P685>.
- [215] S.F. Lee, E. Jimenez-Relinque, I. Martinez, M. Castellote, Effects of Mott–Schottky Frequency Selection and Other Controlling Factors on Flat-Band Potential and Band-Edge Position Determination of TiO<sub>2</sub>, *Catalysts* 13 (2023) 1000. <https://doi.org/10.3390/CATAL13061000>.
- [216] E.L. Castellanos-Leal, P. Acevedo-Peña, V.R. Güiza-Argüello, E.M. Córdoba-Tuta, N and F Codoped TiO<sub>2</sub> Thin Films on Stainless Steel for Photoelectrocatalytic Removal of Cyanide Ions in Aqueous Solutions, *Mater. Res.* 20 (2017) 487–495. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0214>.
- [217] T.R.C.K. Wijayarathna, G.M.L.P. Aponsu, Y.P.Y.P. Ariyasinghe, E.V.A. Premalal, G.K.R. Kumara, K. Tennakone, A high efficiency indoline-sensitized solar cell based on a nanocrystalline TiO<sub>2</sub> surface doped with copper, *Nanotechnology* 19 (2008) 485703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/48/485703>.
- [218] J. Sowik, M. Miodyńska, B. Bajorowicz, A. Mikolajczyk, W. Lisowski, T. Klimeczuk, D. Kaczor, A. Zaleska Medynska, A. Malankowska, Optical and photocatalytic properties of

- rare earth metal-modified ZnO quantum dots, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 651–663. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.09.104>.
- [219] C.S. Yuan, I.R. Ie, J.R. Zheng, C.H. Hung, Z.B. Lin, C.H. Shih, A Review of Electrical Assisted Photocatalytic Technologies for the Treatment of Multi-Phase Pollutants, *Catal.* 2021, Vol. 11, Page 1332 11 (2021) 1332. <https://doi.org/10.3390/CATAL11111332>.
- [220] K. Poonia, P. Singh, A. Singh, S. Thakur, Q. Van Le, T. Ahamad, P. Raizada, C. Wang, L.H. Nguyen, V.H. Nguyen, Photoelectrocatalytic systems for simultaneous energy recovery and wastewater treatment: a review, *Environ. Chem. Lett.* 21 (2023) 265–283. <https://doi.org/10.1007/S10311-022-01514-W>.
- [221] M. Machida, S. Murakami, T. Kijima, S. Matsushima, M. Arai, Photocatalytic Property and Electronic Structure of Lanthanide Tantalates, *LnTaO<sub>4</sub>* (Ln = La, Ce, Pr, Nd, and Sm), *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3289–3294. <https://doi.org/10.1021/JP004297Z>.
- [222] M. Uno, A. Kosuga, M. Okui, K. Horisaka, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides, *Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* (Ln = La, Ce, Nd and Sm), *J. Alloys Compd.* 420 (2006) 291–297. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2005.10.072>.
- [223] M.C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/SIA.6239>.
- [224] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887–898. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.07.086>.
- [225] M.C. Biesinger, B.R. Hart, R. Polack, B.A. Kobe, R.S.C. Smart, Analysis of mineral surface chemistry in flotation separation using imaging XPS, *Miner. Eng.* 20 (2007) 152–162. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2006.08.006>.
- [226] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, NIST Stand. Ref. Database 20., *Natl. Inst. Stand. Technol.* (2012). <https://doi.org/10.18434/T4T88K>.
- [227] J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar, A.A. Rahuman, T. Santhoshkumar, A.V. Kirthi, C. Jayaseelan, S. Marimuthu, Copper nanoparticles synthesized by polyol process used to control hematophagous parasites, *Parasitol. Res.* 109 (2011) 1403–1415. <https://doi.org/10.1007/s00436-011-2387-3>.
- [228] F. Plascencia-Hernández, A.L. Luna, C. Colbeau-Justin, P. Santiago, M. Garcia-Rocha, G. Valverde-Aguilar, M.A. Valenzuela, Cu<sub>2</sub>O cubic and polyhedral structures versus commercial powder: Shape effect on photocatalytic activity under visible light, *J. Saudi*

- Chem. Soc. 23 (2019) 1016–1023. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.05.007>.
- [229] M. Xi, W. Zhang, Z. Liu, L. Qin, S.Z. Kang, X. Li, Facile assembly and improved photocatalytic activity of a special cuprous oxide/copper fluoride heterojunction induced by graphene oxide, *Mater. Adv.* 2 (2021) 2000–2008. <https://doi.org/10.1039/d0ma00961j>.
- [230] T. Yamanaka, Z. Ogumi, T. Abe, Fluoride Shuttle Battery Reactions of CuF<sub>2</sub>: Intermediate Phase for Defluorination, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 12361–12369. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.2C02772>.
- [231] Y. Yu, L. Zhang, J. Wang, Z. Yang, M. Long, N. Hu, Y. Zhang, Preparation of hollow porous Cu<sub>2</sub>O microspheres and photocatalytic activity under visible light irradiation, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 2–7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-347>.
- [232] N.A. Saad, M.H. Dar, E. Ramya, S.R.G. Naraharisetty, D. Narayana Rao, Saturable and reverse saturable absorption of a Cu<sub>2</sub>O–Ag nanoheterostructure, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 188–199. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2811-5>.
- [233] A.A. Dubale, C.J. Pan, A.G. Tamirat, H.M. Chen, W.N. Su, C.H. Chen, J. Rick, D.W. Ayele, B.A. Aragaw, J.F. Lee, Y.W. Yang, B.J. Hwang, Heterostructured Cu<sub>2</sub>O/CuO decorated with nickel as a highly efficient photocathode for photoelectrochemical water reduction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 12482–12499. <https://doi.org/10.1039/c5ta01961c>.
- [234] H. Ahmad, K. Venugopal, A.H. Bhat, K. Kavitha, A. Ramanan, K. Rajagopal, R. Srinivasan, E. Manikandan, Enhanced Biosynthesis Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles (CuO-NPs) for their Antifungal Activity Toxicity against Major Phyto-Pathogens of Apple Orchards, *Pharm. Res.* 37 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11095-020-02966-x>.
- [235] A.K. Bhardwaj, V. Kumar, V. Pandey, R. Naraiyan, R. Gopal, Bacterial killing efficacy of synthesized rod shaped cuprous oxide nanoparticles using laser ablation technique, *SN Appl. Sci.* 1 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1283-9>.
- [236] A.A. Badawy, N.A.H. Abdelfattah, S.S. Salem, M.F. Awad, A. Fouda, Efficacy assessment of biosynthesized copper oxide nanoparticles (CuO-nps) on stored grain insects and their impacts on morphological and physiological traits of wheat (*triticum aestivum* L.) plant, *Biology (Basel)*. 10 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/biology10030233>.
- [237] J. Khan, M. Siddiq, B. Akram, M.A. Ashraf, In-situ synthesis of CuO nanoparticles in P(NIPAM-co-AAA) microgel, structural characterization, catalytic and biological applications, *Arab. J. Chem.* 11 (2018) 897–909. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2017.12.018>.
- [238] S. Hussian, Study of Optical properties of Copper Oxide (CuO) thin film prepared by SPD

- technique, AL-Muthanna J. Pure Sci. 4 (2017) 144–152. <https://doi.org/10.18081/2222-4223/017-6/433-152>.
- [239] L. Gao, C. Pang, D. He, L. Shen, A. Gupta, N. Bao, Synthesis of Hierarchical Nanoporous Microstructures via the Kirkendall Effect in Chemical Reduction Process, *Sci. Reports* 2015 51 5 (2015) 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep16061>.
- [240] D.A. Svintsitskiy, A.P. Chupakhin, E.M. Slavinskaya, O.A. Stonkus, A.I. Stadnichenko, S. V. Koscheev, A.I. Boronin, Study of cupric oxide nanopowders as efficient catalysts for low-temperature CO oxidation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 368–369 (2013) 95–106. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2012.11.015>.
- [241] A.B. Rohom, P.U. Londhe, G.R. Bhand, M.G. Lakhe, N.B. Chaure, Study of electrochemically grown copper indium diselenide (CIS) thin films for photovoltaic applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 12374–12384. <https://doi.org/10.1007/S10854-016-5104-2>.
- [242] B.A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 194–206. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B10582>.
- [243] D.P. Oyarzún Jerez, M. López Teijelo, W. Ramos Cervantes, O.E. Linarez Pérez, J. Sánchez, G. del C. Pizarro, G. Acosta, M. Flores, R. Arratia-Perez, Nanostructuring of anodic copper oxides in fluoride-containing ethylene glycol media, *J. Electroanal. Chem.* 807 (2017) 181–186. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2017.11.047>.
- [244] M.J. Siegfried, K.S. Choi, Elucidating the effect of additives on the growth and stability of Cu<sub>2</sub>O surfaces via shape transformation of pre-grown crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10356–10357. <https://doi.org/10.1021/JA063574Y>.
- [245] N.K. Allam, C.A. Grimes, Electrochemical fabrication of complex copper oxide nanoarchitectures via copper anodization in aqueous and non-aqueous electrolytes, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1949–1955. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2011.03.105>.
- [246] A.M.B. Gonçalves, L.C. Campos, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation, *J. Appl. Phys.* 106 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3187833/370342>.
- [247] M.L. Zhong, D.C. Zeng, Z.W. Liu, H.Y. Yu, X.C. Zhong, W.Q. Qiu, Synthesis, growth mechanism and gas-sensing properties of large-scale CuO nanowires, *Acta Mater.* 58 (2010) 5926–5932. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2010.07.008>.
- [248] L. Xu, J. Li, H. Sun, X. Guo, J. Xu, H. Zhang, X. Zhang, In situ growth of Cu<sub>2</sub>O/CuO nanosheets on Cu coating carbon cloths as a binder-free electrode for asymmetric supercapacitors, *Front. Chem.* 7 (2019). <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2019.00420>.

- [249] D. Briggs, *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*, Cambridge Univ. Press. New York (2005).
- [250] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *ApSS* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.10.051>.
- [251] S. Turczyniak, Rozdział 11. Rentgenowska Spektroskopia Fotoelektronów, <https://phavi.umcs.pl/at/Attachments/2016/0119/082307-Rozdzial-11.Pdf>, Dostęp 07.11.2024 (n.d.).
- [252] G. Beamson, D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database, *J. Chem. Educ.* 70 (1993) A25. <https://doi.org/10.1021/ED070PA25.5>.
- [253] P.G. Rouxhet, M.J. Genet, XPS analysis of bio-organic systems, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 1453–1470. <https://doi.org/10.1002/SIA.3831>.
- [254] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/SIA.1984>.
- [255] Z. Pan, E. Han, J. Zheng, J. Lu, X. Wang, Y. Yin, G.I.N. Waterhouse, X. Wang, P. Li, Highly Efficient Photoelectrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Methanol by a p–n Heterojunction CeO<sub>2</sub>/CuO/Cu Catalyst, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1007/S40820-019-0354-1>.
- [256] B.C. e. Silva, K. Irikura, R.C.G. Frem, M.V.B. Zanoni, Effect of Cu(BDC-NH<sub>2</sub>) MOF deposited on Cu/Cu<sub>2</sub>O electrode and its better performance in photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>, *J. Electroanal. Chem.* 880 (2021) 114856. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2020.114856>.
- [257] P. Thongthep, C. Ponchio, Photoelectrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into value-added organic compounds using Cu<sub>2</sub>O photocathode, *Int. J. GEOMATE* 14 (2018) 70–75. <https://doi.org/10.21660/2018.46.7315>.
- [258] J. Yuan, C. Gu, W. Ding, C. Hao, Photo-electrochemical Reduction of Carbon Dioxide into Methanol at CuFeO<sub>2</sub> Nanoparticle-Decorated CuInS<sub>2</sub> Thin-Film Photocathodes, *Energy and Fuels* 34 (2020) 9914–9922. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C02009>.
- [259] AIST:Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, (n.d.). <https://sdb.sdb.aist.go.jp/> (accessed August 28, 2024).

- [260] CH<sub>3</sub>OH mass spectrum of methanol fragmentation pattern of m/z m/e ions for analysis and identification of methanol methyl alcohol image diagram doc brown's advanced organic chemistry revision notes, (n.d.). <https://docbrown.info/page06/spectra/methanol-ms.htm> (accessed August 28, 2024).
- [261] T.H. Yin, B.J. Liu, Y.W. Lin, Y.S. Li, C.W. Lai, Y.P. Lan, C. Choi, H.C. Chang, Y.M. Choi, Electrodeposition of Copper Oxides as Cost-Effective Heterojunction Photoelectrode Materials for Solar Water Splitting, *Coatings* 12 (2022) 1839. <https://doi.org/10.3390/COATINGS12121839>.
- [262] W. Yang, J. Moon, Recent Advances in Earth-Abundant Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting, *ChemSusChem* 12 (2019) 1889–1899. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201801554>.
- [263] A. Yengantiwar, P.S. Shinde, S. Pan, A. Gupta, Delafossite CuFeO<sub>2</sub> Photocathodes Grown by Direct Liquid Injection Chemical Vapor Deposition for Efficient Photoelectrochemical Water Reduction, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) H831–H837. <https://doi.org/10.1149/2.0471813JES>.
- [264] Q.L. Liu, Z.Y. Zhao, R.D. Zhao, J.H. Yi, Fundamental properties of delafossite CuFeO<sub>2</sub> as photocatalyst for solar energy conversion, *J. Alloys Compd.* 819 (2020) 153032. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.153032>.

## STRESZCZENIE

Pogłębianie się problemu globalnego ocieplenia wywołanego nasilającym się efektem cieplarnianym stanowi realne zagrożenie dla życia na Ziemi. Spalanie ogromnych ilości paliw kopalnych nierozzerwalnie wiąże się z emisją gazów wywołujących wspomniany efekt, m.in. tlenkiem węgla(IV). Konieczne jest podjęcie wszelakich działań mających na celu ograniczenie emisji lub przetwarzanie wspomnianych gazów do celów użytkowych. Badania prowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej były ukierunkowane głównie pod kątem fotoelektrokatalitycznego procesu redukcji CO<sub>2</sub> do paliw lub wytwarzania zielonego paliwa jakim jest H<sub>2</sub> z roztworów wodnych.

Przeprowadzone prace badawcze obejmowały otrzymanie i charakterystykę cienkich warstw Cu<sub>x</sub>O oraz TiO<sub>2</sub> na powierzchni folii oraz porowatej matrycy zbudowanej z Cu lub Ti. Ponadto zsyntezowano serię związków typu perowskitu lub delafosytu (AB<sub>x</sub>O<sub>y</sub> oraz AB<sub>x</sub>S<sub>y</sub>), za pomocą, których zmodyfikowano powierzchnię otrzymanych układów. Przy otrzymywaniu kompozytów zdecydowano się na wykorzystanie metody powlekania obrotowego oraz natryskowego. Następnie wspomniane układy zostały przetestowane w procesie PEC konwersji CO<sub>2</sub> i/lub generowania H<sub>2</sub> i/lub rozkładu zanieczyszczeń. Ponadto na podstawie analiz fizykochemicznych oraz elektrochemicznych zaproponowano mechanizmy prowadzonych procesów.

W wyniku prowadzonych licznych badań, finalnie pomyślnie zaproponowano stabilny układ, który może być z powodzeniem wykorzystywany w procesie PEC redukcji CO<sub>2</sub> do metanolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Wspomniany kompozyt składał się z CuFeO<sub>2</sub> osadzonego natryskowo na Cu<sub>x</sub>O/Cu, gdzie matrycą była gąbka Cu. Ponadto w celu zweryfikowania faktycznego źródła węgla wchodzącego w skład wyprodukowanego CH<sub>3</sub>OH został przeprowadzony eksperyment z wykorzystaniem znakowanego izotopowo <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, który jednoznacznie potwierdził zajście procesu fotoelektrokonwersji tlenku węgla(IV) do metanolu.



## ABSTRACT

Life on Earth, as we know it, is threatened by climate changes – global warming – mainly caused by greenhouse gases. Combustion of large amounts of fossil fuels is intrinsically related to the emission of greenhouse gases, such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). Thus, it is essential to either reduce emissions or to collect these gases and give them practical applications. Consequently, this work focuses on the photoelectrochemical (PEC) reduction of CO<sub>2</sub> into fuel or the generation of green fuel – hydrogen – from aqueous solutions.

This research included the preparation and characterization of thin layers of Cu<sub>x</sub>O and TiO<sub>2</sub> on the surface of foils and porous matrixes made of Cu or Ti. Additionally, a series of perovskite- or delafossite-type compounds (AB<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and AB<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) were synthesized to modify the surface of the thin layers by two methods: spin coating and spraying. The obtained composites were evaluated in the PEC conversion of CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub> generation and/or pollutant degradation. Furthermore, mechanisms of the reactions were proposed based on physicochemical and electrochemical characterization.

Optimization throughout series of composites was performed to identify a stable construct which proved effective in the PEC CO<sub>2</sub> reduction into methanol under visible light. The composite consisted in CuFeO<sub>2</sub> sprayed onto Cu<sub>x</sub>O/Cu, with a Cu porous sponge as matrix. The specificity of the reaction was confirmed with isotopically labeled carbon dioxide, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, what confirmed the carbon source in the produced methanol.

## DOROBEK NAUKOWY

### Artykuły naukowe w czasopismach z listy filadelfijskiej

- **J. Sowik**, P. Mazierski, T. Klimczuk, K. Nikiforow, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, „The optimization of  $\text{Cu}_x\text{O}$  microwires synthesis for improvement in photoelectrochemical performance”, *J. of Solid State Chemistry*, vol. 328, September 2023, 124314, doi: 10.1016/j.jssc.2023.124314 (IF = 3.2)
- **J. Sowik**, T. Grzyb, G. Trykowski, T. Klimczuk, K. Nikiforow, O. Cavdar, A. Zaleska-Medynska, A. Malankowska, „Lanthanide-organic-frameworks modified  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  for boosting hydrogen generation under UV-Vis and visible light”, *International J. of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 36, April 2022, pp. 16065-16079, doi:10.1016/j.ijhydene.2022.03.111 (IF = 7.7)
- **J. Sowik**, M. Miodyńska, B. Bajorowicz, A. Mikołajczyk, W. Lisowski, T. Klimczuk, D. Kaczor, A. Zaleska-Medynska, A. Malankowska, “Optical and photocatalytic properties of rare earth metal-modified ZnO quantum dots”, *Applied Surface Science*, vol. 464, January 2019, pp. 651–63, doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.104 (IF = 6.2)
- A. Gołębiewska, H. Głowienke, **J. Sowik**, A. Malankowska, „Cząstki typu Janus – otrzymywanie, właściwości i zastosowanie”, *Wiadomości Chemiczne*, vol. 78, Kwiecień 2024, pp. 279-302, doi:10.53584/wiadchem.2024.03.6 (IF = -)
- J.G. Villachica-Llamosas, **J. Sowik**, A. Ruiz-Aguirre, G. Colón, J. Peral, S. Malato, “Photoreforming of glycerol to produce hydrogen from natural water in a compound parabolic collector solar photoreactor”, *J. of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 6, December 2023, 111216, doi:10.1016/j.jece.2023.111216 (IF = 7.7)
- J. Łuczak, M. Kroczevska, M. Baluk, **J. Sowik**, P. Mazierski, A. Zaleska-Medynska, “Morphology Control Through The Synthesis Of Metal-Organic Frameworks”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 314, April 2023, 102864, doi: 10.1016/j.cis.2023.102864 (IF = 15.9)
- P. Mazierski, **J. Sowik**, M. Miodyńska, G. Trykowski, A. Mikołajczyk, T. Klimczuk, W. Lisowski, J. Nadolna, A. Zaleska-Medynska, “Shape-controllable synthesis of  $\text{GdVO}_4$  photocatalysts and their tunable properties in

photocatalytic hydrogen generation”, Dalton Transactions, vol. 48, December 2018, no. 5, pp. 1662–71, doi:10.1039/c8dt04225j (IF = 4.1)

- A. Malankowska, D. Kulesza, **J. Sowik**, O. Cavdar, T. Klimczuk, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, “The effect of AgInS<sub>2</sub>, SnS, CuS<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quantum dots on the surface properties and photocatalytic activity of QDs-sensitized TiO<sub>2</sub> composite”, Catalysts, vol. 10, April 2020, no. 4, pp. 1–18. doi:10.3390/catal10040403 (IF = 4.1)

### **Projekty/granty badawcze**

- **Kierownik projektu naukowego** w ramach programu UGrants-Start, „Konstrukcja wirującego fotoreaktora do fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej”, nr: 533-0C20-GS10-21, 01-12. 2021
- **Stypendysta/wykonawca projektu naukowego:** „Nowe materiały do fotoelektro-konwersji CO<sub>2</sub> do użytecznych węglowodorów”, Narodowe Centrum Nauki - PRELUDIUM BIS-1, nr: UMO-2019/35/O/ST5/00507, 10.2020–10.2024
- **Wykonawca projektu badawczo-rozwojowego:** „Innowacyjne materiały funkcjonalne do separacji CO<sub>2</sub>” w ramach projektu Inkubator Innowacyjności 4.0, 12.2020–03.2022
- **Wykonawca projektu naukowego:** „Dezodoryzacja i dezynfekcja powietrza w obiektach gospodarki ściekowej”, Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, nr: WFOŚ/D/210/5/2018, 01.2018–01.2020
- **Wykonawca projektu naukowego:** „Mechanizm wzbudzania kropek kwantowych w reakcjach fotokatalitycznych”, Narodowe Centrum Nauki - OPUS, nr: UMO-2016/23/B/ST8/03336, 10.2017–10.2018

### **Staże zagraniczne**

- Półroczny staż naukowy w Plataforma Solar de America, Tabernas, Almeria, Hiszpania 03-09.2022, w grupie badawczej prof. Sixto Malato

## **Nagrody i wyróżnienia**

- Laureat Nagrody Gdańskiego Oddziału PTChem ufundowane przez Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego za najlepszą pracę magisterską obronioną w roku 2020
- Laureat Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za znaczące osiągnięcia na rok akademicki 2019/2020
- Laureat Stypendium Marszałka Województwa Pomorskiego dla studentów – mieszkańców województwa pomorskiego w roku akademickim 2019/2020
- Wielokrotny laureat „Stypendiów Rektora Uniwersytetu Gdańskiego dla najlepszych studentów za wysoką średnią ocen lub osiągnięcia naukowe, artystyczne lub wysokie wyniki sportowe” przez cały tok studiów pierwszego oraz drugiego stopnia (lata akademickie 2016-2020)

## **Komunikaty i doniesienia konferencyjne**

- **Uczestnik międzynarodowej konferencji naukowej:** 4th International Conference on Materials Science & Nanotechnology, 23-27.10.2023 Walencja, Hiszpania – plakat „Pt/perovskite/TNT photoanodes in photoelectrocatalytic processes”
- **Uczestnik międzynarodowej konferencji naukowej:** International Science Conference - Nanotech 2023, 14-16.06.2023 Poznań – plakaty “Photoelectrocatalytic hydrogen evolution using Pt/Perovskite/TNT photoanodes” oraz “Cu<sub>x</sub>O microwires optimization of synthesis and analysis of photocurrent generation”
- **Uczestnik międzynarodowej konferencji naukowej:** International Science Conference – The Science And Education For Sustainable Development, 25.11.2022 Gdańsk – plakat “Cu<sub>x</sub>O microwires photocathodes for enhanced photoelectrochemical performance”
- **Uczestnik ogólnopolskiej konferencji naukowej:** Nanotechnologia wobec oczekiwań XXI w., 13-12-2019, Lublin – prezentacja „Otrzymywanie i charakterystyka kropek kwantowych ZnO modyfikowanych za pomocą metali ziem rzadkich”

- **Uczestnik ogólnopolskiej konferencji naukowej:** Młody Naukowiec Część VIII - Nauki Interdyscyplinarne, 25-27.11.2019, Kraków – prezentacja „Otrzymywanie i charakterystyka kropek kwantowych ZnO modyfikowanych za pomocą metali ziem rzadkich”
- **Uczestnik ogólnopolskiej konferencji naukowej:** Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna pt: "OMNIBUS", 6-7.02.2020, Kraków - prezentacja „Rare earth metal-modified ZnO quantum dots for photocatalytic phenol degradation”
- **Uczestnik ogólnopolskiej konferencji naukowej:** Knowledge - Key to Success, 4rd edition, 18.01.2020, Toruń – prezentacja „ZnO QDs modified with rare earth metals - preparation and characteristics”
- **Uczestnik ogólnopolskiej konferencji naukowej:** VII Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców "Człowiek, Nauka, Środowisko", 6-7.09.2018 Gdańsk – prezentacja „Optical and photocatalytic properties of rare earth metal - modified ZnO quantum dots”
- **Współautor wyników prezentowanych na konferencji naukowej:** 3rd International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability & 4th International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (NPM-3 & PAOT-4), 10-13.07.2018 Porto, Portugalia – prezentacja “Application of quantum dots in heterogeneous photocatalysis”
- **Współautor wyników prezentowanych na konferencji naukowej:** PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference (PANIC 2018), 5-6.07-2018 Wrocław – plakat “Rare earth metals doped ZnO quantum dots with improved photocatalytic activity”
- **Współautor wyników prezentowanych na konferencji naukowej:** NanoTech Poland International Conference and Exhibition & 1st Symposium on Polydopamine, 2018, 6-9.06.2018 Poznań – plakat „Synthesis and properties of ZnO quantum dots doped by lanthanides”
- **Współautor wyników prezentowanych na konferencji naukowej:** VI Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców "Człowiek, Nauka, Środowisko", 29-30.06.2017 Gdańsk – plakat „Zastosowanie metali ziem

rzadkich do zwiększenia właściwości fotoluminescyjnych kropek kwantowych ZnO”

### **Działalność organizacyjna**

- Współorganizator stanowiska naukowego na wydarzeniu promującym naukę – „Piknik Naukowy” 8.10.2021 Gdańsk
- Współorganizator stanowiska naukowego na wydarzeniu promującym naukę – „Ogólnopolska Noc Innowacyjności” 9.10.2021 Gdańsk