



Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Chemicznej



Rozprawa doktorska

**SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI DOMIESZKOWANEGO NIEMETALAMI
DITLENKU TYTANU JAKO MATERIAŁU ELEKTRODOWEGO
AKTYWNEGO W ŚWIETLE WIDZIALNYM**

Katarzyna Siuzdak

Promotor: Prof. dr hab. Anna Lisowska-Oleksiak

Gdańsk 2012

*Serdeczne podziękowania składam mojej promotor
Prof. dr hab. Annie Lisowskiej-Oleksiak
za ciekawy pomysł tematyki badawczej,
cenne wskazówki, wsparcie oraz wiarę, że się uda.*

*Dziękuję **dr inż. Monice Wilamowskiej**
oraz **dr inż. Andrzejowi Nowakowi** za ich serdeczność, pomoc
oraz miłą atmosferę pracy.*

***Prof. Laurence Vignau** dziękuję za możliwość odbycia
stażu naukowego w Instytucie Technologicznym Bordeaux,
w ramach stypendium wyjazdowego InterPhD
(POKL.04.01.01-00-368/09).*

***Dr Mamatimin'owi Abbas**, dziękuję pomoc, opiekę oraz
za niespotykaną życzliwość w trakcie mojego pobytu w Bordeaux.*

*Wyraży wdzięczności składam:
Prof. Marii Gaździe, dr Vitaliji Jasulajtienne,
Prof. A. Robertowi Hillmanowi, Prof. Stephenowi J. Gurmanowi
dr Stefanowi Fliege, dr Mirosławowi Sawczakowi, dr Galinie Dubachevej,
za wykonanie pomiarów oraz pomoc w interpretacji wyników,
co wzbogaciło niniejszą pracę oraz moją wiedzę o różnorodnych technikach badawczych.*

*Tadkowi, dziękuję za ogromne wsparcie
wrozumiałość dla mojej pasji
i że zawsze czułam, że jest obok mnie.*

*Rodzicom i Rodzicom Chrzestnym, dziękuję za wiarę we mnie,
wspieranie i nieocenioną pomoc.*

Podziękowania dla Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego
za finansowanie pracy w ramach

Grantu NN 209 145236

oraz Grantu Promotorskiego NN 209245238

Podziękowania dla projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów
doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie
nowoczesnych technologii”

(Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09)

za finansowanie trzymiesięcznego stażu zagranicznego



Spis treści

STRESZCZENIE	8
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	20
I.1.1. Struktura i właściwości ditlenku tytanu	20
I.1.2. Kierunki modyfikacji ditlenku tytanu	22
I.2. Ditlenek tytanu domieszkowany wybranymi niemetalami	26
I.1.1. TiO ₂ domieszkowany azotem	27
I.1.2. TiO ₂ domieszkowany jodem	29
I.1.3. TiO ₂ domieszkowany siarką.....	31
I.3. Zastosowanie ditlenku tytanu w urządzeniach do konwersji i magazynowania energii.....	34
I.3.1. Objętościowe hetero-złącza p-n : tlenek metalu - polimer przewodzący.....	34
I.3.2. Ogniwa fotowoltaiczne.....	36
I.3.2.1. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne.....	38
I.3.2.2. Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne.....	43
I.4. Zastosowanie ditlenku tytanu do fotoelektrokatalizy.....	45
II. STOSOWANE METODY POMIAROWE	47
II.1. Metody badań strukturalnych.....	47
II.1.1. Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-vis.....	47
II.1.2. Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera.....	48
II.1.3. Dyfraktometria rentgenowska.....	49
II.1.4. Spektroskopia Ramana.....	51
II.1.5. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X.....	52
II.1.6. Spektroskopia absorpcji promieniowania X	53
II.2. Metody analizy powierzchni	60
II.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa	60
II.2.2. Mikroskopia sił atomowych.....	61
II.2.3. Izoterma adsorpcji wielowarstwowej BET	62
II.2.4. Elipsometria	63
II.2.5. Pomiary grubości warstw za pomocą profilometru	64
II.3. Metody analizy składu i własności termicznych.....	65
II.3.1. Mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii	65
II.3.2. Rengenowska analiza fluorescencyjna.....	66
II.3.3. Spektroskopia masowa jonów wtórnych.....	66
II.3.4. Atomowa spektroskopia absorpcyjna	67
II.3.5. Analiza termiczna	68
II.3.6. Spektroskopia masowa.....	70

II.4. Elektrochemiczne metody badawcze	71
II.4.1. Metody polaryzacyjne	71
II.4.1.1. Chronowoltamperometria	72
II.4.1.2. Chronopotencjometria	75
II.4.1.3. Chronoamperometria	76
II.4.2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	76
II.4.3. Zastosowanie technik elektrochemicznych do wyznaczenia potencjału pasma płaskiego	80
II.5. Metody wytwarzania cienkich warstw	88
II.5.1. Termiczne naporowywanie próżniowe	88
II.5.2. Próżniowe napyłanie z odparowaniem materiałów wiązką elektronów	88
II.5.3. Technika listwy zbierającej	90
II.5.4. Technika rozwijania wirowego	92
II.6. Metody badań ogniw fotowoltaicznych	94
II.6.1. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa fotowoltaicznego bez i w obecności światła	94
II.6.2. Wydajność kwantowa	98
III. CEL I ZAKRES PRACY.....	100
IV. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	103
IV.1. Stosowane odczynniki i aparatura	103
IV.2. Synteza i charakterystyka ditlenku tytanu domieszkowanego niemetalami	114
IV.2.1. Ditlenek tytanu domieszkowany azotem	114
IV.2.1.1. Synteza	114
IV.2.1.2. Charakterystyka materiału	115
IV.2.2. Ditlenek tytanu domieszkowany jodem	126
IV.2.2.1. Synteza	126
IV.2.2.2. Charakterystyka materiału	127
IV.2.3. Ditlenek tytanu domieszkowany siarką	138
IV.2.3.1. Synteza	138
IV.2.3.2. Charakterystyka materiału	139
IV.3. Domieszkowany niemetalami ditlenek tytanu jako materiał elektrodowy	149
IV.3.1. Otrzymywanie warstw elektrodowych	149
IV.3.2. Badania stabilności materiału w kontakcie z elektrolitem wodnym metodami elektrochemicznymi	149
IV.3.2.1. Ditlenek tytanu domieszkowany azotem	150
IV.3.2.2. Ditlenek tytanu domieszkowany jodem	163
IV.3.2.3. Ditlenek tytanu domieszkowany siarką	176

IV. 4. Zastosowanie ditlenku tytanu domieszkowanego siarką i jodem	
w hetro-złączach z polimerem przewodzącym	185
IV.4.1. Otrzymywanie złącz p-n.....	185
IV.4.1.1. Złącze (pEDOT:PSS + I-TiO ₂)	185
IV.4.1.2. Złącze (pEDOT:PSS + S-TiO ₂)	187
IV.4.2. Charakterystyka warstw	187
IV.4.2.1. Złącze (pEDOT:PSS + I-TiO ₂)	187
IV.4.2.2. Złącze (pEDOT:PSS + S-TiO ₂)	191
IV.4.3. Charakterystyka elektrochemiczna hetero-złącz	198
IV.4.3.1. Złącze (pEDOT:PSS + I-TiO ₂)	198
IV.4.3.2. Złącze (pEDOT:PSS + S-TiO ₂)	204
IV.5. Zastosowanie ditlenku tytanu domieszkowanego niemetalami w ogniwach	
fotowoltaicznych.....	207
IV.5.1. Wytwarzanie ogniw fotowoltaicznych	207
IV.5.1.1. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o strukturze	
objętościowego hetero-złącza	208
IV.5.1.2. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o odwróconej strukturze	209
IV.4.1.3. Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne.....	212
IV.5.2. Charakterystyka pracy ogniw fotowoltaicznych	216
IV.5.2.1. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o strukturze objętościowego	
hetero-złącza.....	216
IV.5.2.2. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o odwróconej strukturze	221
IV.5.2.3 Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne.....	228
IV.6. Zastosowanie ditlenku tytanu domieszkowanego niemetalami w fotoelektrokatalizie	
.....	237
V. PODSUMOWANIE	242
VI. LITERATURA	246
Spis rysunków	256
Spis tabel.....	267

STRESZCZENIE

Praca dotyczy otrzymywania domieszkowanego niemetalami (azotem, jodem, siarką) ditlenku tytanu oraz zastosowania uzyskanych materiałów w urządzeniach do konwersji energii promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną oraz w urządzeniach do magazynowania energii elektrycznej. Niniejsza dysertacja została podzielona na cztery części: 1) część teoretyczną, 2) stosowane metody pomiarowe, 3) cel i zakres pracy oraz 4) część eksperymentalną.

W części teoretycznej scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne ditlenku tytanu oraz dokonano przeglądu literaturowego w obszarze prac teoretycznych i doświadczalnych dotyczących TiO_2 domieszkowanego niemetalami: azotem, jodem oraz TiO_2 w urządzeniach do konwersji i magazynowania energii (ogniwa fotowoltaiczne, hetero-złącza objętościowe) oraz w fotoelektrokatalizie. W części „Stosowane metody pomiarowe” opisano metody badań strukturalnych, analizy powierzchni, analizy składu oraz właściwości termicznych, którymi posłużono się w celu scharakteryzowania zsyntezowanych materiałów. Jeden z rozdziałów poświęcono również elektrochemicznym metodom badawczym, które zostały wykorzystane do charakterystyki ditlenku tytanu w kontakcie z elektrolitem wodnym. W ostatnich rozdziałach części teoretycznej opisano metody wytwarzania cienkich warstw oraz badań ogniw fotowoltaicznych, które przybliżają technologiczne aspekty obszarów zastosowań TiO_2 .

Część eksperymentalna zawiera opisy metod otrzymywania oraz charakterystykę N, I oraz S-domieszkowanego TiO_2 jako materiałów elektrodowych w kontakcie z elektrolitami wodnymi oraz zastosowanie materiałów w hetero-złączach p-n i ogniwach fotowoltaicznych. Praca zawiera również wyniki badań i ich interpretację dotyczącą wykorzystania warstw domieszkowanego TiO_2 jako fotoanody.

Sposób otrzymywania TiO_2 domieszkowanego azotem, jodem lub siarką polega na hydrolizie kompleksów odpowiednio $\text{TiCl}_4(\text{ACN})_2$, $[\text{TiI}_2(\text{ACN})_2]\text{I}_3$, $\text{TiCl}_4(\text{DMSO})_2$, w których atom domieszki znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie tytanu. Kolejne procesy: kalcynacji i oczyszczania prowadzą do otrzymania materiału w postaci proszku.

W celu scharakteryzowania nowych materiałów zastosowano techniki badań struktury, powierzchni, składu oraz stabilności termicznej. Pomiar reflektancji dyfuzyjnej oraz analiza wyniku na podstawie funkcji Kubelki-Munka posłużyła do wyznaczenia przerwy energetycznej E_{bg} . Uzyskane wartości przerwy energetycznej wynoszą: dla

N-TiO₂ - 2,98 eV, dla I-TiO₂ - 2,8 eV oraz dla S-TiO₂ - 2,93eV i są niższe od wartości E_{bg} czystego anatazu (3,25 eV). Strukturę krystaliczną materiałów określono za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) i spektroskopii Ramana. Dytlenek tytanu domieszkowany jodem i siarką posiada strukturę krystaliczną anatazu, a w przypadku N-TiO₂ zidentyfikowano formę amorficzną oraz sygnały typowe dla krystalicznej formy rutylu i anatazu. Obecność charakterystycznych ugrupowań występujących na powierzchni proszków potwierdzono za pomocą spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera. Dla wszystkich materiałów obserwowano sygnały odpowiadające Ti-O-Ti oraz powierzchniowym grupom hydroksylowym. Piki obecne na widmie zarejestrowanym dla S-TiO₂ przypisano obecności drgań w wiązaniach S=O oraz S-O. W przypadku N-TiO₂ pasma widoczne na widmie FTIR-ATR przypisano występowaniu powierzchniowych układów: N-Ti-O, NO₃⁻, NO⁻.

Za pomocą spektroskopii fotoelektronów (XPS) przeprowadzono analizę jakościową próbek oraz identyfikację stopni utlenienia atomów domieszki. Powołując się na doniesienia literaturowe, siarkę w S-TiO₂ zidentyfikowano jako S²⁻ oraz S⁶⁺, a jod w I-TiO₂ jako I⁻ oraz I⁵⁺. Według widma XPS i w odniesieniu do literatury, azot w strukturze N-TiO₂ zastępuje tlen, tworząc wiązanie Ti-N. Porównanie analizy składu otrzymanego na podstawie pomiarów XPS, EDX, XRF oraz analizy elementarnej pozwoliło na stwierdzenie, że materiały N-TiO₂, I-TiO₂ oraz S-TiO₂ są domieszkowane w całej objętości.

Dytlenek tytanu domieszkowany niemetalami w postaci warstwy na podłożu platynowym w kontakcie z elektrolitem wodnym scharakteryzowano za pomocą elektrochemicznych metod badawczych. Technika woltamperometrii cyklicznej pozwoliła na zidentyfikowanie obszarów aktywności elektrochemicznej elektrod Pt/N-TiO₂, Pt/I-TiO₂, Pt/S-TiO₂, które zostały przypisane reakcjom redukcjno-oksydacyjnych przebiegającym na powierzchni materiału. Krzywe chronoamperometryczne oraz chronopotencjometryczne rejestrowane w ciemności, w obecności promieniowania z zakresu vis i UV-vis dla elektrod Pt/N-TiO₂, Pt/I-TiO₂ i Pt/S-TiO₂ ilustrują ich większą aktywność podczas oświetlania w porównaniu do Pt/TiO₂.

Wykorzystując elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną oraz opierając się na zależności Motta-Schottky'ego, wyznaczono potencjał pasma płaskiego (E_{fb}) dla czystego oraz domieszkowanego niemetalami ditlenku tytanu. Dla N-TiO₂, I-TiO₂ oraz S-TiO₂ wartość E_{fb} była przesunięta w stronę anodową w porównaniu do czystego TiO₂, co

świadczy zmianach w strukturze elektronowej nowych materiałów. Znając wartość E_{bg} oraz przy założeniu, że dla półprzewodnika typu n pasmo płaskie znajduje się blisko krawędzi pasma przewodnictwa, oszacowano położenie pasm przewodnictwa oraz walencyjnego.

Ze względu na wysoko rozwiniętą powierzchnię, ditlenek tytanu domieszkowany jodem oraz siarką zastosowano do budowy złącz typu p-n, gdzie rolę elementu typu p pełni polimer elektroaktywny poli(3,4-etylenodiotyofen) domieszkowany poli(4-styrenosulfonianem) (pEDOT:PSS). Układy organiczno-nieorganiczne otrzymano na podłożu platynowym i tytanowym przez potencjostatyczne osadzanie z zawiesiny nanocząstek w roztworze wodnym monomeru EDOT z NaPSS. Wbudowanie nanocząstek I-TiO₂ oraz S-TiO₂ w matrycę polimerową potwierdzono za pomocą spektroskopii masowej jonów wtórnych. Otrzymane filmy były jednorodne i pozbawione pęknięć. Zgodnie z przeprowadzonymi doświadczeniami, układy kompozytowe (pEDOT:PSS + I-TiO₂) oraz (pEDOT:PSS + S-TiO₂) umożliwiają gromadzenie większej ilości ładunku elektrycznego niż warstwa samego polimeru. Przykładowo warstwa (pEDOT:PSS+S-TiO₂) osadzona przy potencjale $E_{os} = 1,07$ V vs. NEK oraz ładunku $Q_{os} = 160$ mC ma pojemność ok. 8 mF cm⁻², a film polimerowy otrzymany w takich samych warunkach E_{os} i Q_{os} , osiąga pojemność ok. 4 mF cm⁻². Dla warstwy pEDOT:PSS oraz złącza (pEDOT:PSS + I-TiO₂) przeprowadzono pomiary chronoamperometryczne podczas naświetlania warstw promieniowaniem z zakresu widzialnego. W porównaniu z filmem polimerowym, układ kompozytowy pozwala na otrzymanie wyższej gęstości prądowej, co zostało przypisane poprawieniu własności fotoelektrycznych polimeru po wbudowaniu nanocząstek I-TiO₂.

Kolejnym aplikacyjnym aspektem niniejszej pracy jest wykorzystanie N-TiO₂, S-TiO₂ oraz I-TiO₂ do budowy organicznych ogniw hybrydowych, organicznych ogniw o odwróconej strukturze oraz barwnikowych ogniw fotowoltaicznych (DSSC). Zastosowanie domieszkowanego niemetalami ditlenku tytanu w ogniwach organicznych o strukturze odwróconej nie tylko przyczyniło się do wzrostu wydajności urządzenia, ale również znacznie poprawiło stabilność ogniw podczas ciągłego ich naświetlania. W przypadku zastosowania I-TiO₂ oraz S-TiO₂ jako materiałów anodowych w ogniwie DSSC, wydajność urządzeń wynosiła odpowiednio do 3,23 % oraz 2,95 %, a dla ogniwa z czystym TiO₂ wydajność osiąga wartość 1,69 %.

W ostatnim rozdziale pracy przedstawiono wyniki z wstępnych badań nad zastosowaniem nowych materiałów do fotoelektrokatalizy wybranych związków organicznych: metanolu, octanu sodu oraz szczawianu sodu. Dla elektrody Pt/S-TiO₂ oraz Pt/I-TiO₂ zaobserwowano zdolność do utlenienia metanolu w obecności światła z zakresu widzialnego, czego czysty TiO₂ nie wykazywał.

Spis skrótów i symboli

<i>A</i>	w zależności od kontekstu: <ul style="list-style-type: none">– absorbancja– pole powierzchni [cm^2]
ACN	– acetonitryl CH_3CN
AFAC	– współczynnik redukcji amplitudy (<i>ang. Amplitude reduction Factor</i>)
AFM	– mikroskopia sił atomowych (<i>ang. Atomic Force Microscopy</i>)
ASA	– atomowa spektroskopia absorpcyjna
<i>B</i>	– pojemność
<i>c</i>	w zależności od kontekstu: <ul style="list-style-type: none">– stężenie molowe substancji [mol dm^{-3}]– stała– prędkość światła [$9 \cdot 10^{17} \text{ nm s}^{-1}$]
c_o^0	– stężenie początkowe depolaryzatora
<i>C</i>	– pojemność [F]
C_{dyf}	- pojemność warstwy rozmytej [F]
C_H	– pojemność warstwy Helmholtza [F]
C_{sc}	– pojemność ładunku przestrzennego [F]
<i>CA</i>	– chronoamperometria
CB	– pasmo przewodnictwa (<i>ang. Conduction Band</i>)
CE	– elektroda pomocnicza (<i>ang. Counter Electrode</i>)
CMC	– krytyczne stężenie micelizacji (<i>ang. Critical Micelle Concentration</i>)
CN-MEH-PPV	– poli[2-metoksy-5-(2-etyloheksylo)]-1,4-(1-cyjanowinyleno)-fenylen
<i>CPE</i>	– element stałofazowy impedancji (<i>ang. Constant Phase Element</i>)
<i>cv</i>	– woltamperometria cykliczna (<i>ang. Cyclic Voltammetry</i>)
<i>d</i>	w zależności od kontekstu: <ul style="list-style-type: none">– odległość między płaszczyznami– grubość
<i>D</i>	– współczynnik dyfuzji
DFT	– teoria funkcjonału gęstości (<i>ang. Density Functional Theory</i>)
DMSO	– dimetylosulfotlenek $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

DOS	– gęstość stanów
DSC	– różnicowa kalorymetria skaningowa (<i>ang. Differential Scanning Calorimetry</i>)
DSSC	– barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (<i>ang. Dye Sensitized Solar Cells</i>)
e	w zależności od kontekstu: – ładunek elementarny [$1,602 \cdot 10^{-19}$ C] – szybkość odparowania
E	w zależności od kontekstu: – potencjał [V] – natężenie pola elektrycznego [$V\ m^{-1}$]
E_{bg}	– przerwa energetyczna (<i>ang. Energy Band Gap</i>) [eV]
E_f	– potencjał formalny [V]
E_k	– energia kinetyczna [eV]
E_{os}	– potencjał osadzania [V]
E_{ph}	– energia fotonu [eV]
E_{th}	– potencjał progowy [V]
E_w	– energia wiązania [eV]
EDOT	– 3,4-etylenodioksytiofen $C_6H_6O_2S$
EDX	– mikroanaliza rentgenowska z dyfrakcją energii (<i>ang. Energy Dispersive X-ray Microanalysis</i>)
EIS	– elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (<i>ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
ESCA	– spektroskopia elektronowa do analizy chemicznej (<i>ang. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>)
EXAFS	– subtelna struktura absorpcji promieniowania X (<i>ang. Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>)
f_A	– ułamek wagowy anatazu
F	– stała Faradaya [$9,64\ C\ mol^{-1}$]
F8BT	poli(9,9'-dioktylofluoreno-benzotidiazol)
FLAPW	– ogólna metoda dopasowania fal płaskich dla ultra cienkich warstw (<i>ang. Full-potential Linearized Augmented Plane Wave</i>)
FF	– współczynnik wypełnienia (<i>ang. Fill Factor</i>)

FTIR – ATR	– spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (<i>ang. Fourier Transform Infrared Reflectance - Attenuated Total Reflectance</i>)
FTO	– tlenek indu domieszkowany fluorem; w pracy oznaczeniem tym określana jest elektroda szklana pokryta warstwą tego tlenku, (<i>ang. Fluorine doped Tin Oxide</i>)
G	– konduktancja
h	– stała Plancka [$6,625 \cdot 10^{-34}$ J s]
\hbar	– zredukowana stała Plancka (tzw. stała Diraca) [$1,054 \cdot 10^{-34}$ J s]
HOMO	– najwyższy obsadzony orbital molekularny (<i>ang. Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
i	w zależności od kontekstu: – prąd [A] – jednostka urojona $\sqrt{-1}$
I	– natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek
I_0	w zależności od kontekstu: – natężenie promieniowania padającego na ośrodek – prąd nasycenia diody [A]
I_A	– natężenie jonów wtórnych
$I_{A(200)}$	– intensywność piksu anatazu odpowiadającego płaszczyźnie (200)
I_c	– prąd generowany w ciemności
I_l	– prąd generowany przez efekt fotowoltaiczny
$I_{R(210)}$	– intensywność piksu rutylu odpowiadającego płaszczyźnie (210)
I_p	– natężenie jonów pierwotnych
I_{sc}	– natężenie prądu zwarcia (<i>ang. Short Circuit current</i>) [A]
I-TiO ₂	– ditlenek tytanu domieszkowany jodem
ITO	– tlenek indow domieszkowany cyną; w pracy oznaczeniem tym określana jest elektroda szklana pokryta warstwą tego tlenku (<i>ang. Indium doped Tin Oxide</i>)
IPCE	– wydajność generowania elektronów (<i>ang. Incident Photon to Charge Carrier Efficiency</i>)
j	– gęstość prądu [$A\ cm^{-2}$]

J_c	– gęstość prądu elektrolizy [$A\ cm^{-2}$]
J_{max}	– maksymalna gęstość prądu [$A\ cm^{-2}$]
J_{MP}	– gęstość prądu odpowiadająca maksymalnej mocy [$A\ cm^{-2}$]
J_{sc}	– gęstość prądu zwarcia (<i>ang. Short Circuit current density</i>) [$A\ cm^{-2}$]
k	w zależności od kontekstu: <ul style="list-style-type: none"> – stała szybkości reakcji – liczba falowa fotoelektronu – czynnik kształtu – stała Boltzmana [$1,38 \cdot 10^{-23}\ J\ K^{-1}$]
l	– grubość warstwy absorbującej
L	– induktancja
LSV	– voltamperometria liniowa (<i>ang. Linear Scanning Voltammetry</i>)
LUMO	– najniższy nieobsadzony orbital molekularny (<i>ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
m	– masa [g]
MDMO-PPV	– poli(2-metoksy-5-(3',7'-dimetylooktyloksy))-1,4-fenylowinylen
n	w zależności od kontekstu: <ul style="list-style-type: none"> – liczba moli – liczba kwantowa – liczba elektronów – współczynnik idealności
n_1	– współczynnik załamania ośrodka
n_2	– współczynnik załamania warstwy dielektrycznej
\bar{n}_3	– zespolony współczynnik załamania podłoża
N3	– <i>cis</i> -diizotiocyanian bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarbonylo) rutenu(II) $C_{26}H_{20}O_{10}N_6S_2Ru$
N719	– <i>cis</i> -diizotiocyanian tetrabutylamonowy bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarbonylo) rutenu(II)
N_D	– stężenie domieszki donorowej
N_P	– liczba jonów pierwotnych
N_S	– liczba jonów wtórnych
NEK	– normalna elektroda kalomelowa

NHE	– normalna elektroda wodorowa (<i>ang. Normal Hydrogen Electrode</i>)
N-TiO ₂	– ditlenek tytanu domieszkowany azotem
Ox	– utleniacz
p	– ciśnienie
p^*	– prężność pary nasyconej nad warstwą adsorbentu
P_{in}	– moc światła padającego na ogniwo fotowoltaiczne
P_{MAX}	– moc maksymalna
P_{out}	– wytworzona moc elektryczna przez ogniwo fotowoltaiczne
P_T	– moc teoretyczna
P25	– ditlenek tytanu stanowiący materiał odniesienia stosowany w fotokatalizie
P3HT	– poli(3-heksylo-2,5-tiofen)
PCBM	– ester metylowy kwasu [6,6]-fenylo-C ₆₁ -masłowego C ₇₂ H ₁₄ O ₂
PCE	– wydajność fotokonwersji [%]
pEDOT	– poli(3,4-etylenodiodioksytiofen)
PEG 1400	– glikol polietylenowy o średniej masie M.W. = 1400
PEG 20000	– glikol polietylenowy o średniej masie M.W. = 20000
PFB	– poli(9,9'-dioktylofluoren-co-bis- <i>N,N'</i> -(4-butylofenylo)-bis- <i>N,N'</i> -fenylo-1,4-fenylo-diamina)
pH	– wykładnik stężenia jonów wodorowych
ppb	– ilość cząsteczek związku chemicznego, która przypada na 1 miliard cz. rozpuszczalnika (<i>ang. parts per billion</i>)
Q_{os}	– ładunek osadzania [mC]
R	w zależności od kontekstu: <ul style="list-style-type: none"> – refleksja – rezystancja – opornik – opór termiczny
R_e	– rezystancja elektrolitu
R_s	– rezystancja szeregową
R_{SH}	– rezystancja bocznikowa
Red	– reduktor
REF	– elektroda odniesienia, (<i>ang. Reference Electrode</i>)

RMS	– średnie kwadratowe odchylenie chropowatości (<i>ang. Root Mean Square of roughness</i>)
RPM	– obroty na minutę
s	w zależności od kontekstu – powierzchnia [cm^2] – współczynnik rozproszenia światła
S^*	– stan wzbudzony barwnika
S^0	– stan podstawowy barwnika
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (<i>ang. Scanning Electron Microscopy</i>)
SIMS	– spektroskopia masowa jonów wtórnych (<i>ang. Second Ion Mass Spectroscopy</i>)
S-TiO ₂	– ditlenek tytanu domieszkowany siarką
t	– czas [s]
T	– temperatura [K]
T_A	– transmisja spektrometru
TG	– analiza termogravimetryczna (<i>ang. Thermogravimetric Analysis</i>)
Q	– ładunek [C]
u	– napięcie [V]
UV	– promieniowanie nadfioletowe
V	– objętość
V_{mon}	– objętość odpowiadająca pokryciu powierzchni monowarstwą
V_{max}	– napięcie maksymalne [V]
V_{MP}	– napięcie odpowiadające maksymalnej mocy ogniwa fotowoltaicznego [V]
V_{oc}	– napięcie obwodu otwartego (<i>ang. Open Circuit Voltage</i>) [V]
VB	– pasmo walencyjne (<i>ang. Valence Band</i>)
vis	– promieniowanie z zakresu widzialnego
W	– szerokość warstwy zubożonej
WE	– elektroda wskaźnikowa (<i>ang. Working Electrode</i>)
X	– reaktancja
XAS	– spektroskopia absorpcji promieniowania X (<i>ang. X-ray Absorption Spectroscopy</i>)

XPS	– spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X (<i>ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	– Rentgenografia strukturalna (<i>ang. X-Ray Diffraction</i>)
XRF	– Rentgenowska analiza fluorescencyjna (<i>ang. X-Ray Fluorescence</i>)
Y_{tot}	– całkowita wydajność rozpylania jonowego
Z	– impedancja
Z'	– część rzeczywista liczby zespolonej
Z''	– część urojona liczby zespolonej
Z_D	– impedancja dyfuzyjna
Z_{-50}	– elektrolit wykorzystany w budowie ogniwa DSSC
Z_{CE}	– impedancja elektrody pomocniczej
Z_{CPE}	– impedancja elementu stałofazowego
Z_e	– impedancja elektrolitu
Z_{REF}	– impedancja elektrody odniesienia
Z_{WE}	– impedancja elektrody wskaźnikowej
α	w zależności od kontekstu: – polaryzowalność molekuly – współczynnik przeniesienia
α_A^q	– współczynnik jonizacji
β	– szerokość w połowie wysokości głównego piku
ε	w zależności od kontekstu: – względna przenikalność elektryczna – molowy współczynnik absorpcji
ε_0	– przenikalność elektryczna próżni $8,854 \cdot 10^{-12} [\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}]$
η	w zależności od kontekstu: – nadpotencjał – lepkość
θ	– kąt Bragga [°]
λ	– długość fali
μ	w zależności od kontekstu: – ruchliwość nośników ładunku – moment dipolowy – współczynnik absorpcji fotoelektrycznej

ν	w zależności od kontekstu: – częstotliwość – szybkość polaryzacji
ρ	– gęstość
σ_j^2	– średnia kwadratowa fluktuacja odległości wzajemnego położenia atomów centralnego i rozpraszającego
τ	– czas przejścia
$\chi(\mathbf{k})$	– całkowita fala rozproszona
ω	– częstotliwość kątowna
ΔT	– różnica temperatur
Ψ	– współczynnik zmiany amplitud

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

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

I.1.1. Struktura i właściwości ditlenku tytanu

Ditlenek tytanu to typowy półprzewodnik typu n (przy niskim ciśnieniu parcjalnemu tlenu). Związek ten posiada trzy formy krystaliczne występujące w naturze: brukit, anataz i rutyl. Pierwsza z nich jest dość rzadko spotykana. Rutyl jest stabilny w wysokiej temperaturze, podczas gdy anataz tej cechy nie wykazuje. Temperatury przejść między poszczególnymi fazami zostały przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Temperatury przejść fazowych dla TiO_2 .

Przejście fazowe	Temperatura przejścia fazowego	Odnosnik literaturowy
Brukite - Rutyl	500 - 600°C	[1]
	800°C	[2]
Anataz – Rutyl	850°C	[3]
	250°C (4000 kPa)	[4]
	570°C (wilgotny argon)	[5]

Ułożenie atomów w odpowiednich strukturach krystalicznych TiO_2 zostało przedstawione na rysunku 1. Podstawową jednostkę każdego kryształu stanowi oktaedryczny TiO_6 . Struktura kryształu ditlenku tytanu jest zależna od wzajemnego ułożenia oktaedrów i sposobu, w jaki poszczególne jednostki TiO_6 są ze sobą połączone. Dla rutylu, sąsiednie oktaedry dzielą ze sobą jedno naroże i układają się wzdłuż długiej osi przy wzajemnym skręceniu równym 90° . W przypadku formy anatazu, najbliższe oktaedry mają wspólną krawędź, a w brukicie miejsce połączenia stanowią oba naroża oraz krawędź [6].

Prace badawcze najczęściej dotyczą anatazu i rutylu. Rzeczą, która najbardziej różni obie formy jest stopień zniekształcenia oktaedru i sposób łączenia jednostek

¹ J.G. Li, T. Ishigaki, Acta Materialia 52 (2004) 5143.

² X. Bokhimi, A. Morale, E. Oritz, T. Lopes, R. Gomez, J. Navarrete, J. Sol-Gel Sci. Tech. 29 (2004) 31.

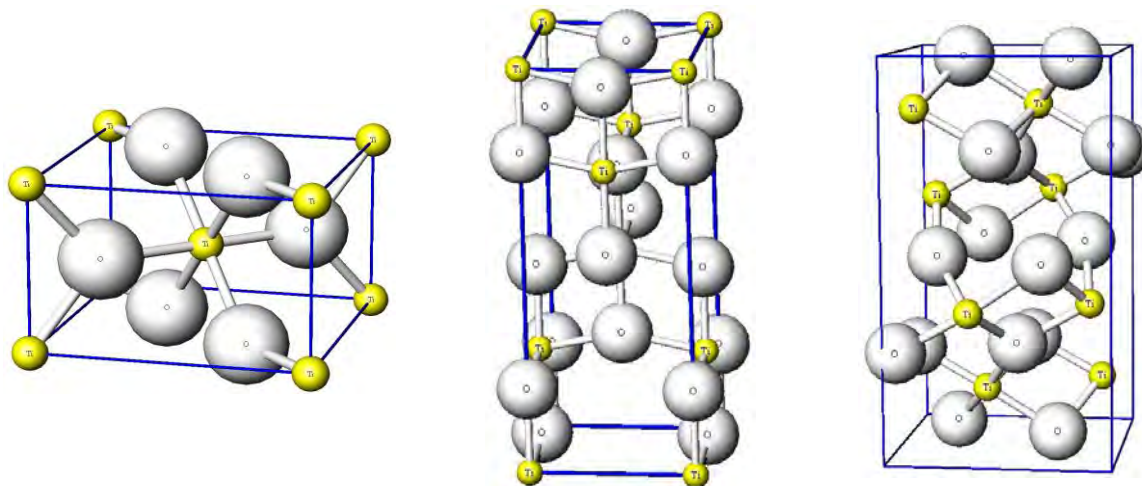
³ K.N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, J. Mater. Chem. 3 (1993) 1141.

⁴ R.R. Bacsá, M. Grätzel, J. Am. Ceramic Soc. 79 (1996) 2185.

⁵ O.K. Varghese, D.W. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, J. Mater. Res. 18 (2003) 156.

⁶ U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.

podstawowych. Rutyl zbudowany jest z równoległych łańcuchów oktaedrów, trochę zniekształconych, ale każdy z nich łączy się z dziesięcioma sąsiednimi, takimi samymi jednostkami. Oktaedry w anatazie wykazują zdeformowanie pryzmatyczne, a każdy oktaedr połączony jest z ośmioma innymi. Ponadto, w anatazie odległości Ti-Ti są dłuższe, a Ti-O krótsze niż ma to miejsce w rutilu.



Rutil

Anataz

Brukit

Rys. 1. Struktury komórki elementarnej rutilu, anatazu oraz brukitu (według [7]).

W tabeli 2 umieszczono dane krystalograficzne dotyczące struktur TiO_2 . Ze względu na różnice w budowie krystalicznej, każda z faz charakteryzuje się odmiennymi właściwościami fizycznymi.

Tabela 2. Dane krystalograficzne dla struktur krystalicznych ditlenku tytanu (według [8]).

Struktura krystaliczna	Układ	Grupa przestrzenna	Stałe sieci krystalicznej / nm			
			a	b	c	c/a
Rutil	Tetragonalny	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	0,4584	—	0,2953	0,644
Anataz	Tetragonalny	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	0,3733	—	0,937	2,51
Brukit	Romboedryczny	$D_{2h}^{15} - Pbcn$	0,5436	0,9166	0,5135	0,944

Porównanie typowych fizycznych i chemicznych cech przedstawiono w tabeli 3. Na ich podstawie można wnioskować, że TiO_2 to tlenkowy półprzewodnik z szeroką

⁷ http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html

⁸ G.V. Samsonov: *The Oxide Handbook*, 2nd edn, IFI/Plenum Press, New York, 1982, 9.

przerwą energetyczną. Związek ten ma wysoki współczynnik załamania światła, wysoką transmitancję optyczną w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni oraz wysoką przenikalnością elektryczną (od 55 do 110 w zależności od formy krystalicznej [8]). Pomimo, że anataz i rutil mają budowę tetragonalną, to rutil jest strukturą bardziej upakowaną niż anataz i posiada większy współczynnik załamania światła. Z tego powodu łatwiej rozszczepia on światło i wykazuje efekt ekranowania dla światła ultrafioletowego [9].

Tabela 3. Typowe właściwości fizyczne i chemiczne ditlenku tytanu (według [8, 10]).

	Anataz	Brukite	Rutil
Gęstość [g cm ⁻³]	3,83	4,17	4,24
Temp. topnienia [°C]	przemiana w rutil	przemiana w rutil	1870
Temp. wrzenia [°C]	2927 (przy pO ₂ = 101,325 kPa)		
Przerwa energetyczna [eV]	3,22	—	3
Współczynnik załamania światła n_g	2,5688	2,807	2,9476
n_p	2,6584	2,677	2,6506
Względna przenikalność elektryczna	55	78	110 - 117
Twardość (wg skali Mohsa)	5 – 6,5		

I.1.2. Kierunki modyfikacji ditlenku tytanu

Wiele aplikacji ditlenku tytanu związanych jest z wykorzystaniem właściwości optycznych. Efektywne wykorzystanie TiO₂ w obecności promieniowania słonecznego jest ograniczone przez wielkość przerwy energetycznej E_{bg} , która odpowiada promieniowaniu ultrafioletowemu. Dotychczas zaproponowano wiele metod pozwalających na zwiększenie aktywności TiO₂ w szerszym spektrum promieniowania elektromagnetycznego. Można podzielić je na trzy rodzaje [11]: a) domieszkowanie metalami i niemetalami, b) sensybilizację powierzchniową oraz c) połączenie z nanocząstkami metali lub materiałami półprzewodnikowymi.

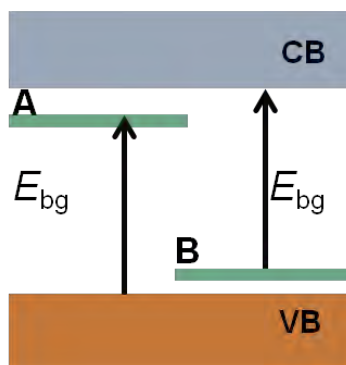
⁹ H. Yang, S. Zhu, N. Pan, J. Appl. Polym. Sci. 92 (2004) 3201.

¹⁰ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P.E. Schmid, F. Levy, J. Appl. Phys. 75 (1994) 2042.

¹¹ X. Chen, S.S. Mao, Chem. Rev. 107 (2007) 2891.

a) domieszkowanie metalami i niemetalami

Domieszkowanie polega na wprowadzeniu atomu metalu bądź niemetalu do sieci krystalicznej (domieszkowanie objętościowe) lub do warstwy powierzchniowej (domieszkowanie powierzchniowe) ditlenku tytanu. Metoda ta prowadzi do zmiany właściwości fizykochemicznych ditlenku tytanu. Obserwuje się zmianę wielkości przerwy energetycznej (patrz rys. 2) na skutek zmian w budowie krystalograficznej lub/oraz budowie chemicznej warstwy powierzchniowej.



Rys. 2. Zmiany struktury elektronowej ditlenku tytanu poprzez domieszkowanie, A – pasmo domieszki typu n, B – pasmo domieszki typu p.

Domieszkowanie metalami było dość długo stosowane [12], ale w ostatnim czasie to atomy niemetalu uznano za mające większy potencjał [13].

Metale stosowane jako domieszki: platyna [14], żelazo [15], wolfram [16].

Niemetale stosowane jako domieszki: fosfor [17], siarka [18], bor [19], węgiel [20].

b) sensybilizacja powierzchniowa związkami nieorganicznymi i organicznymi

Jako sensybilizatory mogą zostać zastosowane materiały absorbujące promieniowanie w zakresie widzialnym lub w zakresie bliskiej podczerwieni. Zdolność aktywacji ditlenku tytanu jest zatem zależna od wielkości przerwy energetycznej zaadsorbowanego na powierzchni sensybilizatora [21, 22]. Kluczową rolę odgrywa tu

¹² K. Wilke, H.D. Breuer, J. Photochem. Photobiol. 121 (1999) 49.

¹³ C. He, Y. Xiong, D. Shu, X. Zhu, X. Li, Thin Solid Films 503 (2006) 1.

¹⁴ H.H. Ou, S.L. Lo, J. Mol. Catal. A 275 (2007) 200.

¹⁵ C.L. Loc, Q.T. Nguyen, S.T. Ho, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotech. 1 (2010) 015008.

¹⁶ Y. Wu, X. Hu, T. Xie, G. Li, L. Zhang, China Particuology 3 (2005) 233.

¹⁷ H.F. Yu, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 600.

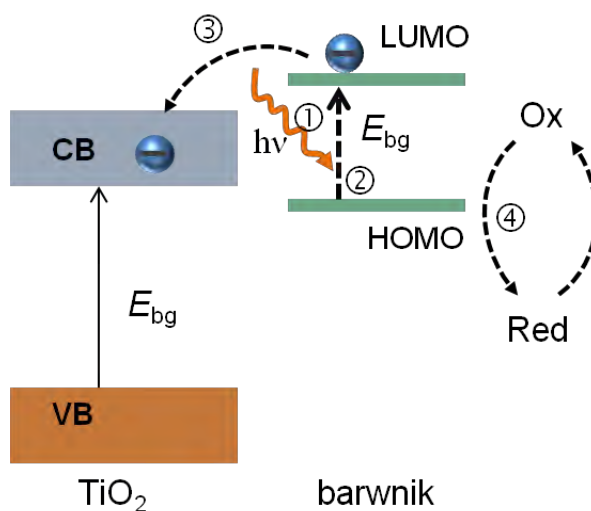
¹⁸ T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Appl. Catal. A 256 (2004) 115.

¹⁹ N.S. Begum, H.M.F. Ahmed, O.M. Hussain, Bull. Mater. Sci. 31 (2008) 741.

²⁰ J.Y. Lee, J. Park, J.H. Cho, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 011904.

²¹ Y. Li, C. Xie, S. Peng, G. Lu, S. Li, J. Mol. Catal. A 282 (2008) 117.

również odpowiednie dopasowanie poziomów energetycznych TiO_2 oraz substancji fotouczulającej, co przekłada się na efektywne przeniesienie ładunku ze wzbudzonego sensybilizatora do TiO_2 [23]. Na rysunku 3 przedstawiono idee działania takiego układu. Elektron przeniesiony do pasma przewodnictwa TiO_2 może zostać przekazany do obwodu zewnętrznego. Warunkiem gwarantującym efektywne przeniesienie ładunku jest pojawienie się oddziaływań pomiędzy powierzchnią TiO_2 a substancją fotoczułą. To oddziaływanie chemiczne wynika z adsorpcji, w której wykorzystywane są grupy powierzchniowe (m.in. hydroksylowe [24], karboksylowe czy fosforowe [25]) zdolne do interakcji z molekułami sensybilizatora.



Rys 3. Schemat działania układu ditlenek tytanu – materiał sensybilizujący, którym jest barwnik (według [26]): ① absorpcja promieniowania przez barwnik, ② wzbudzenie molekuly, ③ przeniesienie elektronu na pasmo przewodnictwa TiO_2 , ④ regeneracja barwnika za pośrednictwem pary redoksowej.

Wadą tej metody jest możliwa degradacja sensybilizatora, co wymaga jego uzupełniania bądź obecności pary redoksowej (barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne).

Sensybilizatory organiczne: barwniki organiczne na bazie rutenu [27], porfiry [28], ftalocyjaniany [29].

Sensybilizatory nieorganiczne: Cu_2O [30], CdSe [31].

²² A. Hagfeldt, M. Grätzel Chem. Rev. 95 (1995) 49.

²³ X. Chen, S.S. Mao, Chem. Rev. 107 (2007) 2891.

²⁴ H. Lin, Y. Liu, C. Liu, X. Li, H. Shen, J. Zhang, T. Ma, J. Li, J. Electroanal. Chem. 653 (2011) 81.

²⁵ C. Baik, D. Kim, M.S. Kang, S.O. Kang, J. Ko, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Photochem. Photobiol. A 201 (2009) 168.

²⁶ G. Liu, L. Wang, H.G. Yang, H.M. Cheng, G.Q. Lu. J. Mater. Chem. 20 (2010) 831.

²⁷ M.K. Nazeeruddin, R. Splivallo, P. Liska, P. Comte, M. Grätzel, Chem. Commun. (2003) 1456.

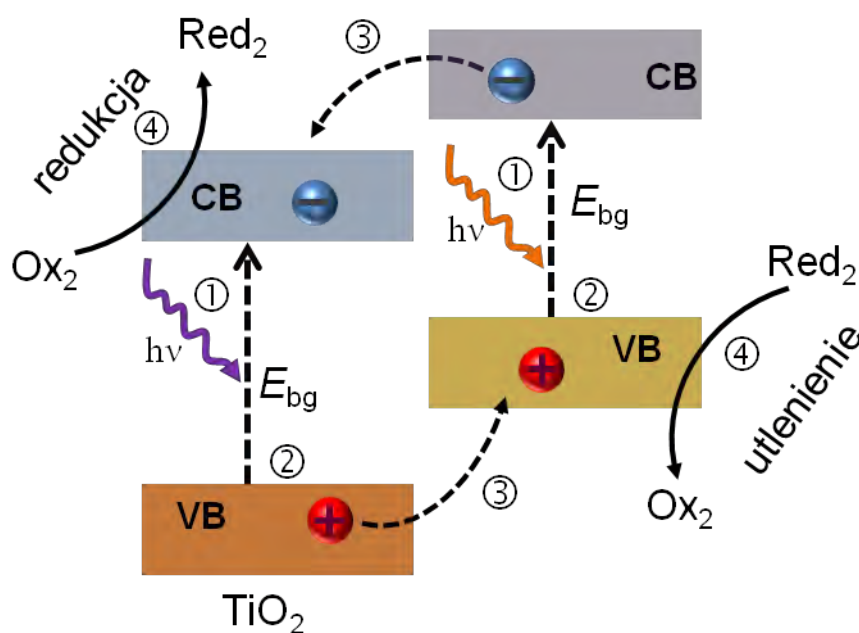
²⁸ W. Kim, T. Tachikawa, T. Majima, C. Li, H.J. Kim, W. Choi, Energy Environ. Sci. 3 (2010) 1789.

²⁹ J. He, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, Langmuir 17 (2001) 2743.

c) połączenie z nanocząstkami metali lub materiałami półprzewodnikowymi o innych poziomach energetycznych

Podobnie jak w sensybilizacji powierzchniowej, ditlenek tytanu jest aktywowany przez materiał o węższej przerwie energetycznej, którego rolę pełni inny półprzewodnik. By doszło do iniekcji ładunku do TiO_2 , pasmo przewodnictwa materiału półprzewodnikowego musi znajdować się powyżej krawędzi pasma przewodnictwa ditlenku tytanu, co zawęża możliwość wyboru materiałów, które mogą zostać tu zastosowane.

Warunkiem działania takiego układu, jest wydajne przeniesienie elektronów na granicy faz: TiO_2 – materiał półprzewodnikowy. Na rysunku 4 przedstawiono ogólną zasadę działania układu ditlenek tytanu – półprzewodnik. Nie ma potrzeby stosowania mediatora redoksoowego, ponieważ nośniki ładunku są wykorzystane w procesach redukcji oraz utlenienia.



Rys. 4. Schemat działania układu ditlenek tytanu – materiał półprzewodnikowy (według [26]):

① absorpcja promieniowania z zakresu ultrafioletowego przez TiO_2 i z zakresu widzialnego przez materiał półprzewodnikowy, ② przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w obrębie tego samego materiału, ③ przeniesienie elektronu z CB materiału do CB TiO_2 oraz przeniesienie dziury z VB TiO_2 do VB półprzewodnika, ④ wykorzystanie nośników ładunku w paśmie CB TiO_2 oraz VB półprzewodnika odpowiednio do procesów redukcji i utlenienia.

³⁰ K. Lalitha, G. Sadanandam, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, N.Y. Hebalkar, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 22181.

³¹ A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P.V. Kamat, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 4007.

W przypadku zastosowania nanocząstek metali, np. Ag w obecności tlenu ma miejsce zjawisko fotochromizmu. Pod wpływem naświetlania UV materiał TiO₂-Ag z bezbarwnego staje się brązowo-szary, co pozwala na dalszą jego aktywację światłem z zakresu widzialnego [11]. Ponadto według Cozzoli i współpr. [32] po naświetleniu nanoprety TiO₂ z nanocząstkami srebra bądź złota posiadają większą akumulację elektronów w paśmie przewodnictwa niż czysty ditlenek tytanu.

Najczęściej wykorzystywane:

- *nanocząstki metali*: Au [33], Ag [34], Pd [35], Pt [36],

- *materiały półprzewodnikowe*: CdS [37], PbS [38], Bi₂S₃ [39].

I.2. Ditlenek tytanu domieszkowany wybranymi niemetalami

Ze względu na to, że praca poświęcona jest syntezie ditlenku tytanu domieszkowanego wybranymi niemetalami (azotem, jodem, siarką), poniżej przedstawiony zostanie przegląd literaturowy dotyczący dotychczas prowadzonych studiów teoretycznych oraz badań eksperymentalnych w obszarze TiO₂ domieszkowanego azotem, siarką oraz jodem.

Wprowadzono następujące oznaczenia:

N-TiO₂ – ditlenek tytanu domieszkowany azotem,

I-TiO₂ – ditlenek tytanu domieszkowany jodem,

S-TiO₂ – ditlenek tytanu domieszkowany siarką.

Należy również mieć na uwadze fakt, że oprócz rodzaju atomu domieszki na właściwości materiału ma wpływ ilość domieszki, jej rozmieszczenie, faza krystaliczna zsyntezowanego materiału, wielkość ziaren oraz obecność grup powierzchniowych.

³² P.D. Gozzoli, M.L. Curri, A. Agostiano, Chem. Commun. (2005) 3186.

³³ C. Yogi, K. Kojima, T. Hashishimi, N. Wada, Y. Inada, E. D. Gaspera, M. Bersani, A. Martucci, L. Liu, T.K. Sham, J. Phys Chem. C 115 (2011) 6554.

³⁴ J. Hansen, E. Lira, P. Galliker, J.G. Wang, P.T. Sprunger, Z. Li, E. Laegsgaard, S. Wendt, B. Hammer, F. Besenbacher, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 16964.

³⁵ A. Howard, C.E.J. Mithell, R.G. Egdell, Surf. Sci. 515 (2002) L504.

³⁶ E. Grabowska, H. Remita, A. Zalewska, Physicochem. Probl. Miner. Process. 45 (2010) 29.

³⁷ W.T. Sun, Y. Yu, H.Y. Pan, X.F. Gao, Q. Chen, L.M. Peng, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 1124.

³⁸ R. Brahim, Y. Bessekhoad, A. Bouguelia, M. Trari, J. Photochem. Photobiol. A, 194 (2008) 173.

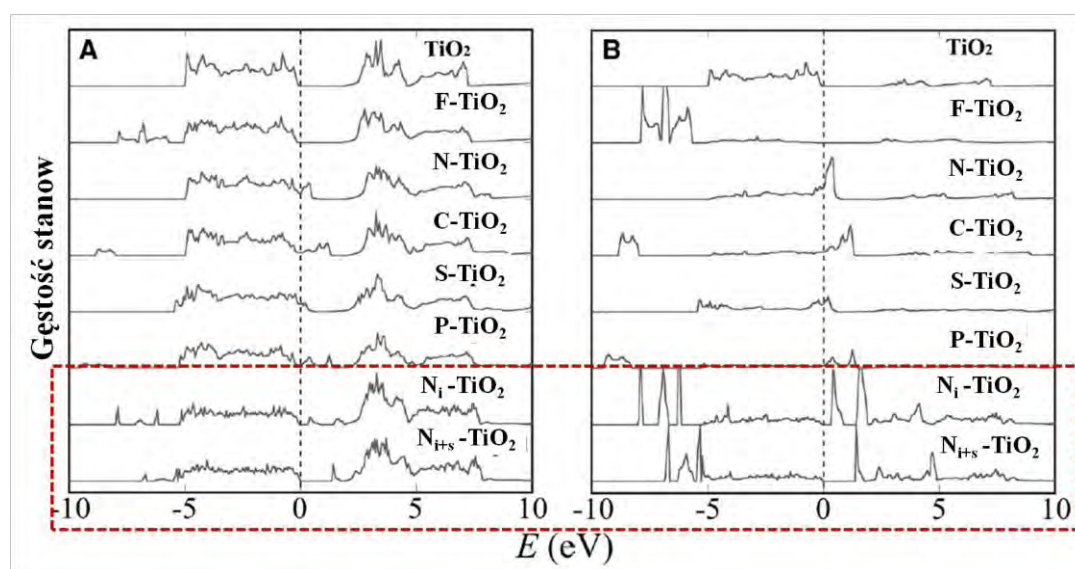
³⁹ Y. Bessekhoad, D. Robert, J. Weber, J. Photochem. Photobiol., A 163 (2004) 569.

W większości przypadków domieszkowany niemetalami ditlenek tytanu jest stosowany w procesach fotokatalitycznych, jednakże ten obszar zastosowań leży poza zakresem niniejszej pracy.

I.1.1. TiO₂ domieszkowany azotem

Prace teoretyczne

W 2001 r. w Science przedstawiono pierwsze teoretyczne obliczenia dotyczące wprowadzenia atomu azotu do struktury TiO₂ [40]. Według pracy Asahi i współpr. obecność atomów azotu w kryształach ditlenku tytanu prowadzi do zwężenia przerwy energetycznej przez wymieszanie się orbitali N 2*p* z O 2*p* (patrz rys. 5). Spośród różnych położań atomu domieszki w sieci anatazu, największe znaczenie odgrywa podstawienie azotem atomu tlenu, co potwierdzono eksperymentalnie [40].



Rys. 5. Całkowita gęstość stanów elektronowych w czystym oraz w domieszkowanym niemetalami TiO₂ obliczona metodą FLAPW (ogólna metoda dopasowania fal płaskich dla ultra cienkich warstw). Atomy domieszki zostały umieszczone w miejscu tlenu w kryształach anatazu. Wyniki dla domieszkowania azotem uwzględniają dwa przypadki (w ramce): gdy azot zajmuje międzywęzłowe miejsce (N_i) oraz gdy zastępuje tlen i jednocześnie zajmuje pozycje międzywęzłowe (N_{its}) (według [40]).

Późniejsze opracowania teoretyczne wykorzystujące inne metody, np. DFT (teoria funkcyjonału gęstości) wykorzystująca metodą pseudopotencjału i funkcji fali płaskiej oraz obliczenia *ab-initio* na podstawie danych z elektronowej spektroskopii rezonansu

⁴⁰ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 293 (2001) 269.

paramagnetycznego [41] potwierdziły zmniejszenie przerwy energetycznej jednocześnie wskazując, że odpowiedzialne są za to stany elektronowe domieszki azotu znajdujące się przy paśmie walencyjnym.

W przypadku modyfikacji azotem kryształu rutyłu obliczenia teoretyczne wykazały, że możliwe jest zwężenie przerwy energetycznej jedynie w przypadku podstawienia azotem atomu tytanu [42].

Prace doświadczalne

Pierwsze prace doświadczalne poświęcone domieszkowaniu ditlenku tytanu przez atomy niemetalu dotyczyły wprowadzenia atomu azotu do TiO_2 . Tego typu materiał został zaprezentowany przez Sato w 1986 r. [43], a fotoreakcja została przypisana obecności NO_x . W dość prosty sposób otrzymany katalizator wykazywał znaczny wzrost absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego, a przy tym posiadał lepsze właściwości fotokatalityczne niż czysty TiO_2 . Od tego czasu zaproponowano wiele sposobów wytwarzania N- TiO_2 , wykorzystując jako źródło azotu: etylenodiaminę [44], amoniak [45], mieszaninę azotanu amonu i wody amoniakalnej [46] czy siarczan amonu [47]. Oprócz typowej syntezy w roztworze, stosuje się inne metody jak np. kalcynację czystego TiO_2 w obecności gazowego amoniaku [48, 49] albo rozkład gazowego TiCl_4 w mikrofalowym generatorze mikrowyładowań w azocie [50]. Należy pamiętać, że wybór metody otrzymywania może prowadzić do materiału domieszkowanego w całej objętości (np. metodą sol-żel) lub tylko na jego powierzchni (np. kalcynacja TiO_2 w przepływie gazowego amoniaku) [51]. Według Xinga i współpracowników [46] tylko jony NH_4^+ zastosowane jako źródło azotu mogą doprowadzić do wprowadzenia azotu do struktury podczas, gdy

⁴¹ C. Divalentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. Paganini, E. Giamello, Chem. Phys. 339 (2007) 44.

⁴² K. Yang, Y. Dai, B. Huang, S. Ham, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24011.

⁴³ S. Sato, Chem. Phys. Lett. 123 (1986) 126.

⁴⁴ Y. Zhao, X. Qui, C. Burda, Chem. Mater. 20 (2008) 2629.

⁴⁵ C.L. Bianchi, G. Cappelletti, S. Ardizzone, S. Gialanella, A. Naldoni, C. Olivia, C. Pirola, Catalysis 144 (2009) 31.

⁴⁶ M. Xing, J. Shang, F. Chen, Appl. Catal. B 89 (2009) 563.

⁴⁷ S. Liu, X. Chen, X. Cen, Chin. J. Catal. 27 (2006) 697.

⁴⁸ O. Diwald, T.L. Thompson, T. Zubkov, E. Goralski, S.D. Walck, J.T. Yates, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 6004.

⁴⁹ L. Wicikowski, B. Kusz, L. Murawski, K. Szaniawska, B. Susła, Vacuum 54 (1999) 221.

⁵⁰ Y.C. Hong, J.H. Kim, C.U. Bang, H.S. Uhm, Phys. Plasma 12 (2005) 114501.

⁵¹ S. Hu, F. Li, Z. Fan, Bull. Korean Chem. Soc. 33 (2012) 199.

jest to niemożliwe jeśli azot w substracie jest na innym stopniu utlenienia, np. NO_2 czy NO_2^- .

Otrzymany różnymi metodami domieszkowany azotem TiO_2 wykazuje aktywność w świetle widzialnym i był testowany jako fotokatalizator zanieczyszczeń takich jak: błękit metylenowy [44], 2,4-dichlorofenol [46] oraz jako substancja antybakteryjna w stosunku do *Escherichii coli* czy biofilmu bakterii heterotroficznych [52].

Zaproponowano wiele modeli opisujących pojawienie się aktywności N- TiO_2 w świetle widzialnym, opierających się m.in. na:

- zmniejszeniu się przerwy energetycznej [53],
- lokalizacji poziomów pomiędzy pasmem walencyjnym a przewodnictwa [54],
- tworzeniu się barwnych centrów [55].

I.1.2. TiO_2 domieszkowany jodem

Prace teoretyczne

W teoretycznych opracowaniach można znaleźć obliczenia dotyczące wprowadzenia atomu jodu do struktury w dwojaki sposób: a) zastępując atom tlenu lub b) tytanu przez jod. W obu przypadkach dochodzi do znacznego zwężenia przerwy energetycznej [56]. Kiedy atom jodu zajmuje miejsce atomów tytanu, wprowadzony zostaje podwójnie obsadzony stan znajdujący się 0,6 eV powyżej pasma walencyjnego. Wskazuje to na obecność jodu w postaci kationu I^{5+} , który dodatkowo wpływa na stabilność oktaedru IO_6 [56].

Sou i współ. w pracy poświęconej adsorpcji ugrupowań I^- oraz IO_4^- na powierzchni TiO_2 wskazują na pojawienie się nowych pasm energetycznych (patrz rys. 6) [57]. Pasma te są zdominowane przez stany energetyczne wolnych jonów jodu oraz atomów jodu z grup IO_4^- znajdujących się w pobliżu pasma przewodnictwa ditlenku tytanu.

Obliczenia metodą pseudopotencjału i funkcji fali płaskiej zaprezentowane przez Shi i współpr. [58] pokazują, że domieszkowanie jodem przejawia się w obecności stanów

⁵² Y. Liu, J. Li, X. Qiu, C. Burda, J. Photochem. Photobiol A 190 (2007) 94.

⁵³ F. Han, V.S.R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajaratham, R. Naidu, Appl. Catal. A 359 (2009) 25.

⁵⁴ H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 5483.

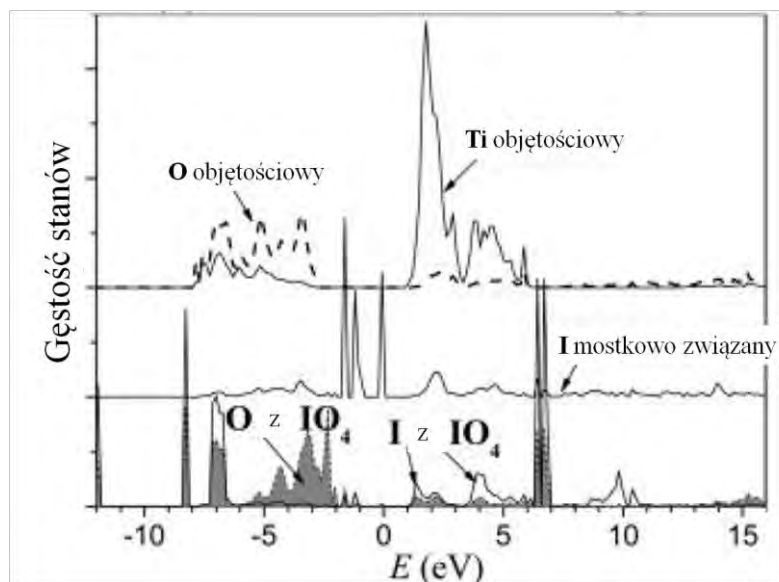
⁵⁵ A.V. Emeline, G.N. Kuzmin, N. Serpone, Chem. Phys. Lett. 454 (2008) 279.

⁵⁶ K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.H. Whangbo, Chem. Mater. 20 (2008) 6528.

⁵⁷ W. Su, Y. Zhang, Z. Li, L. Wu, X. Wang, J. Li, X. Fu, Langmuir 24 (2008) 3422.

⁵⁸ L. Shi, D. Weng, Phys. Lett. A 372 (2008) 5901.

5s i 5p. Pierwszy z nich stanowi izolowane pasmo w obrębie przerwy energetycznej, a drugi współtworzy pasmo przewodnictwa. Ostatecznie, domieszka jodu została uznana przez Shi i współpr. jako centrum rekombinacji lub efektywna pułapka nośników ładunku.



Rys. 6. Gęstość stanów elektronowych dla czystego TiO_2 oraz I-TiO_2 (według [57]).

Prace doświadczalne

Dopiero w 2005 r. jod został zaproponowany przez Honga i współpr. [59] jako domieszka ditlenku tytanu. Otrzymany przez bezpośrednią hydrolizę tytanianu tetrabutylu z kwasem jodowym modyfikowany jodem TiO_2 wykazywał silną absorpcję w zakresie 400 - 550 nm. Badania fotokatalityczne potwierdziły, że otrzymany proszek posiada o wiele wyższą zdolność rozkładu fenolu niż czysty TiO_2 , zarówno w świetle ultrafioletowym jak i widzialnym. Podobnie, jak w pierwszej pracy poświęconej I-TiO_2 , w syntezie domieszkowanego związku jako źródło jodu powszechnie wykorzystuje się kwas jodowy [60, 61, 62] chociaż sporadycznie można spotkać się z zastosowaniem jodanu potasu [57].

Aktywność fotokatalityczna I-TiO_2 w stosunku do monokrotofosu jest obserwowana już dla -zawartości 1,46 % at. jodu [60]. Domieszka atomów jodu w ilości

⁵⁹ X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma, Y. Liu, Chem. Mater. 17 (2005) 1548.

⁶⁰ S. Anandan, K. Kathiravan, V. Murugesan, Y. Ikuma, Catal. Comm. 10 (2009) 1014.

⁶¹ G. Liu, Z. Chen, C. Dong, Y. Zhao, F. Li, G.Q. Li, H. M. Chen, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 20823.

⁶² S. Tojo, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 14948.

1,1 % wystarcza do prawie całkowitej (95 %) degradacji gazowego acetonu podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego, podczas gdy zastosowanie P25 czy czystego TiO₂ nie daje żadnych rezultatów [57].

Wyniki eksperymentalne Longa i współprac. [63] potwierdzają teoretyczne rozważania dotyczące zlokalizowania stanów domieszki jodu z grup IO₄⁻ poniżej pasma przewodnictwa, co jest przyczyną aktywności materiału w świetle widzialnym. Ponadto, umieszczenie atomu jodu w sieci krystalicznej powoduje większe zniekształcenie oktaedrow TiO₆ (nawet większe niż w przypadku N-domieszkowanego TiO₂), co generuje dodatkowy moment dipolowy [63]. Zwiększenie momentu dipolowego korzystnie wpływa na efektywną separację elektronu i dziury. Zgodnie z pracą Cui i współprac. [64], zjawisko to wpływa na zmniejszenie się stałej rekombinacji, co jednocześnie prowadzi do wzrostu wydajności konwersji światła widzialnego.

I.1.3. TiO₂ domieszkowany siarką

Prace teoretyczne

Wyniki obliczeń w pracach teoretycznych wskazują, że wprowadzenie siarki do sieci krystalicznej powoduje zwężenie przerwy energetycznej TiO₂ [65, 66]. Jednak otrzymanie S-TiO₂ powinno być trudne ze względu na wysoką energię tworzenia, wymaganą podczas podstawienia tlenu przez siarkę [40]. Praca Umabayashi'ego i współprac. [67] wyjaśnia, że kiedy do TiO₂ wprowadzana jest siarka, stany S 3*p* są zdelokalizowane i dlatego mają znaczny wkład w tworzenie się pasma walencyjnego z orbitalami O 2*p* oraz Ti 3*d*. W konsekwencji, wymieszanie się stanów siarki 3*p* z pasmem walencyjnym powoduje poszerzenie tego pasma i w konsekwencji zmniejszenie E_{bg} . Przewidywania teoretyczne uwzględniały również wpływ ilości wprowadzanej domieszki na zmianę właściwości elektrycznych. Praca Wang i współprac. [68] pokazuje, że wprowadzenie siarki do struktury w ilości 0,26 % at. nie powoduje znacznej zmiany E_{bg} , ale już 5,2 % at.

⁶³ M. Long, W. Cai, Z. Wang, G. Liu, Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 71.

⁶⁴ Y. Cui, H. Du, L. Wen, J. Mater. Sci. Technol. 24 (2008) 675.

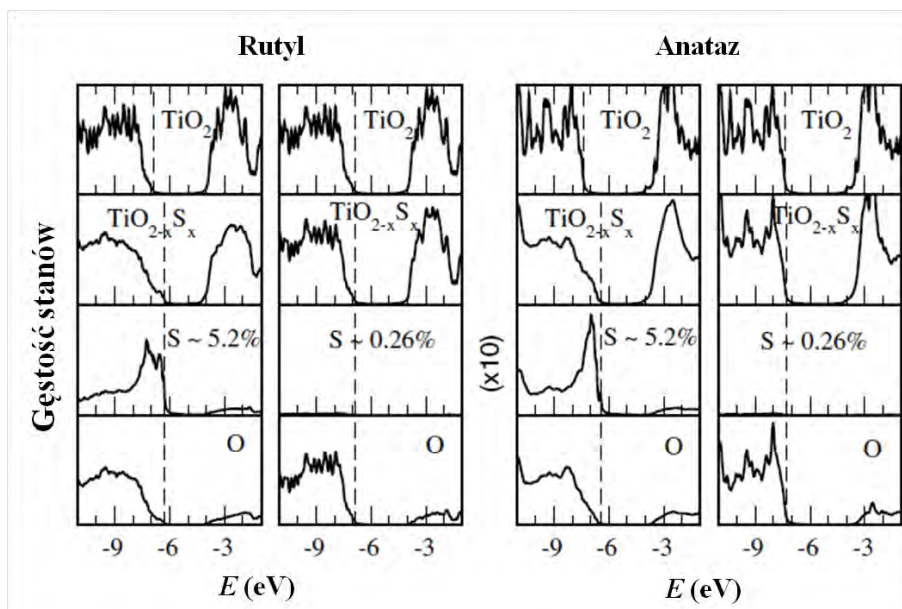
⁶⁵ F. Tian, C. Liu, W. Zhao, X. Wang, Z. Wang, J.C. Yu, J. Comp. Sci. Engineer. 1 (2011) 33.

⁶⁶ R. Long, N.J. English, Y. Dai, J. Phys. Chem. C 113 (2011) 1764.

⁶⁷ T. Umabayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyahita, S. Tanaka, T. Sumita, J. Appl. Phys. 93 (2003) 5156.

⁶⁸ H. Wang, J.P. Luis, J. Phys. Condes. Mater. 18 (2006) 421.

S można doprowadzić do zwężenia przerwy energetycznej, osiągając $E_{bg} = 2,2$ eV w przypadku formy krystalicznej anatazu (patrz rys. 7). Analiza obliczeń gęstości stanów dla S-domieszkowanego TiO_2 wykazała, że stany 3s siarki znajdują się pomiędzy pasmem walencyjnym a przewodnictwa TiO_2 . Zatem transfer elektronów pomiędzy pasmem walencyjnym i poziomem 3s jest inicjowany przez światło widzialne.



Rys. 7. Gęstość stanów elektronowych dla TiO_2 domieszkowanego siarką w krystalicznej formie rutylu oraz anatazu (według [68]).

Prace doświadczalne

Mimo, że niektóre przewidywania teoretyczne pokazują trudności w otrzymaniu S- TiO_2 ze względu na duży promień jonowy siarki [69], to podjęto próby domieszkowania tym niemetalem. Jedną z pierwszych metod otrzymywania domieszkowanego siarką TiO_2 było utlenianie TiS_2 w atmosferze tlenowej przeprowadzone przez Umabayasi i współpr. [67]. Metoda ta niestety nie pozwala na kontrolę ilości domieszki. W 2003 r. Ohno i współpr. [70] zaproponowali zastosowanie metody sol-żel, stosując jako źródło atomu domieszki tiomocznik. Otrzymany materiał wykazywał aktywność fotokatalityczną w stosunku do błękitu metylenowego w świetle widzialnym. Od tego czasu, metodą sol-żel, wykorzystując młyny kulowe [71] czy ucieranie [72], otrzymuje się

⁶⁹ T.P. Ang, J.Y. Law, Y.F. Han, Catal. Lett. 139 (2010) 77.

⁷⁰ T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, Chem. Lett. 32 (2003) 364.

⁷¹ L.K. Randeniya, A.B. Murphy, I.C. Plumb, J. Mater. Sci. 43 (2008) 1389.

⁷² J. Wang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato, F. Saito, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 189.

domieszkowany siarką ditlenek tytanu, stosując tiomocznik, tiocyjanian amonu, siarczan sodu [73, 74] czy siarczan amonu [75] jako źródło siarki. Należy mieć na uwadze, że w zależności od sposobu przeprowadzenia syntezy, domieszka obecna w strukturze ditlenku tytanu może posiadać różne stopnie utlenienia: S^{4+} , S^{6+} [76] a także S^{2-} [77]. Otrzymany wieloma metodami S-TiO₂ był testowany jako materiał fotokatalityczny do degradacji chinoliny, oranżu metylowego [78], 4-chlorofenolu [79], jak również błękitu metylenowego [80]. Wyniki doświadczeń fotokatalitycznych potwierdziły, że wprowadzony kation siarki do TiO₂ powoduje przesunięcie widma absorpcji w stronę światła widzialnego. Pozwala to na efektywniejszą degradację związków organicznych niż czysty TiO₂. W 2009 r. ditlenek tytanu domieszkowany siarką zastosowano też jako materiał antybakteryjny [81]. Testy mikrobiologiczne z zastosowaniem szczepu *Escherichia coli* wykazały, że zastosowanie S-TiO₂ prowadzi do 99,5 % redukcji populacji bakterii.

W części eksperymentalnej niniejszej pracy właściwości otrzymanych materiałów będą na bieżąco porównywane do właściwości materiałów znanych z doniesień literaturowych.

⁷³ D.B. Hanal, K.J. Klabunde, J. Colloid Interface Sci. 311 (2007) 514.

⁷⁴ Y. Liu, J. Liu, Y. Lin, Y. Zhang, Y. Wei, Ceram. Int. 35 (2009) 3061.

⁷⁵ S. Liu, X. Chen, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 48.

⁷⁶ M.R. Bayati, A.Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard, Appl. Catal. A 389 (2010) 60.

⁷⁷ E.M. Rockafellow, L. K. Steward, W. S. Jenks, Appl. Catal. B 91 (2009) 554.

⁷⁸ M. Hamadani, A. Reisi-Vanani, A. Majedi, Mat. Chem. Phys. 116 (2009) 376.

⁷⁹ L. Szatmary, S. Bakardjieva, J. Subrt, P. Bezdicka, J. Jirkovsky, Z. Bastl, V. Brezova, M. Korenko, Catal. Today 161 (2011) 23.

⁸⁰ Z. Zhou, J. Wang, S. Zhou, X. Liu, G. Meng, Catal. Comm. 9 (2008) 568.

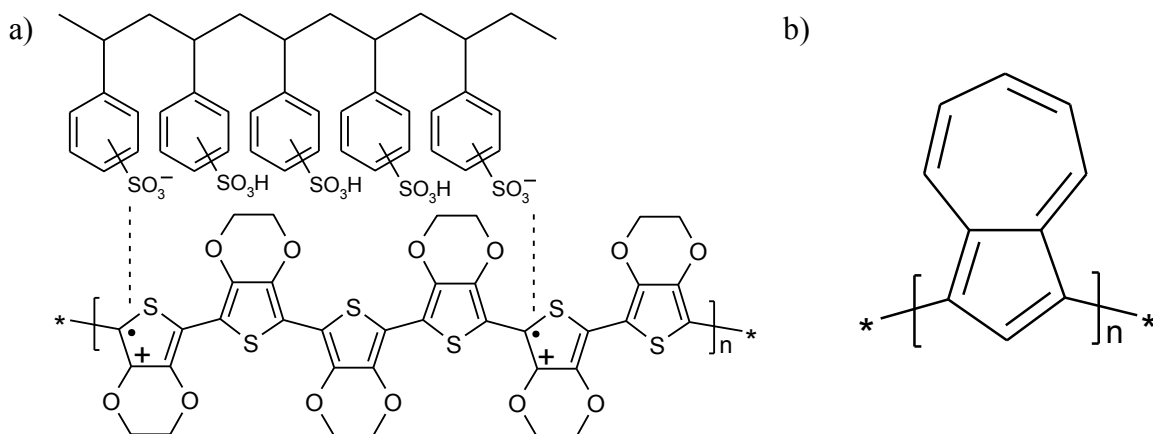
⁸¹ C.W. Dunnill, Z.A. Aiken, A. Kafizas, J. Pratten, M. Wilson, D.J. Morgan, I.P. Parkin, J. Mater. Chem. 19 (2009) 8747.

I.3. Zastosowanie ditlenku tytanu w urządzeniach do konwersji i magazynowania energii

I.3.1. Objętościowe hetero-złącza p-n : tlenek metalu - polimer przewodzący

Połączenie materiału organicznego z nieorganicznym już od dawna cieszy się zainteresowaniem naukowców z dziedziny fizyki i chemii [82]. Takie kompozyty, w których tlenek metalu stanowi część nieorganiczną, a polimer elektroaktywny - część organiczną są szczególnie badane ze względu na obiecujące właściwości optoelektroniczne. Układy nieorganiczno/organiczne z powodzeniem zastosowano w ultraczułych detektorach promieniowania [83], urządzeniach elektrochromowych [84], diodach elektroluminescencyjnych [85], czy ogniwach słonecznych [86].

Jako tlenki metali powszechnie wykorzystuje się ditlenek tytanu jak również tlenek cynku, a jako polimer przewodzący poli(3,4-etylenodioksytyofen) domieszkowany poli(4-styrenosulfonianem) (pEDOT:PSS), polianilinę [87], poliazulen [88] czy poliprol [89]. Wzory strukturalne najczęściej stosowanych polimerów przedstawiono na rysunkach 8 i 9.



Rys. 8. Wzory strukturalne polimerów elektroaktywnych wykorzystywanych w hetero-złączach objętościowych: a) poli(3,4-etylenodioksytyofen) domieszkowany poli(4-styrenosulfonianem), b) poliazulen.

⁸² J. Boucle, P. Ravirajan, J. Nelson, J. Mater. Chem. 17 (2007) 3141.

⁸³ T. Stöferle, U. Scherf, R.F. Mahrt, Nano Lett. 9 (2009) 453.

⁸⁴ L.J. Ma, Y.X. Li, X.F. Yu, Q.B. Yang, C. Noh., Sol. Energ. Mat. Sol. Cell. 92 (2008) 1253.

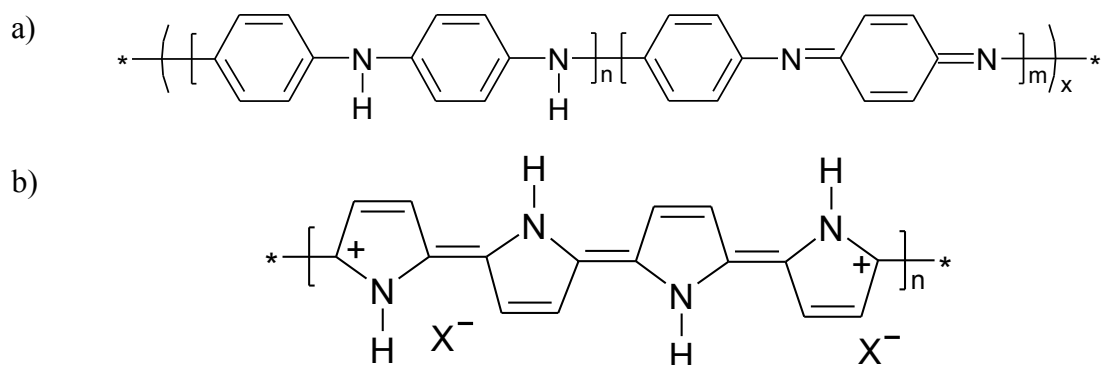
⁸⁵ J. Yamaura, Y. Muraoka, T. Yamauchi, T. Muramatsu, Z. Hiroi, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2097.

⁸⁶ K.M. Coakley, M.D. McGehee, Chem. Mater. 16 (2004) 4533.

⁸⁷ S.J. Su, N. Kuramoto, Synth. Met. 114 (2000) 147.

⁸⁸ R.M. Lantonen, B.M. Esteban, C. Kvarnstrom, A. Ivaska, J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 653.

⁸⁹ D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, J. Electroanal. Chem. 540 (2003) 35.



Rys. 9. Wzory strukturalne polimerów elektroaktywnych wykorzystywanych w hetero-złączach objętościowych: a) polianilina, b) polipirol.

W celu utworzenia hetero-złącza z elementu organicznego oraz nieorganicznego stosuje się wiele metod elektrochemicznych i mechanicznych, m.in. osadzanie potencjostatyczne, chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) czy nadrukowanie (*ang. screen printing*) [90].

Część badań nad układami kompozytowymi z zastosowaniem ditlenku tytanu dotyczy hetero-złącza ($\text{TiO}_2 + \text{pEDOT:PSS}$) ze względu na wysokie przewodnictwo polimeru i łatwość tworzenia filmów [91]. Niezależnie od struktury kompozytu (warstwa na warstwie [92], hetero-złącze objętościowe [93], układ *core-shell* [94]), układ ten jest czuły na światło z zakresu widzialnego. Aktywność podczas naświetlenia wynika z szerokości przerwy energetycznej polimeru, a dopasowanie poziomów energetycznych obu materiałów ułatwia transport nośników ładunku. Ogólna zasadę działania takiego układu w świetle z zakresu widzialnego zaznaczono na rysunku 10. Elektrony z pasma przewodnictwa ditlenku tytanu są dalej zbierane przez przewodzące podłoże, na którym znajduje się hetero-złącze. W pracy Baeka i współpr. [95] potwierdzono, że obecność TiO_2 przyczynia się do znacznego wzrostu fotoprądu.

⁹⁰ A.K. Cuentas-Gallegos, M.E. Rincon, G. Orozco-Gamboa, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3794.

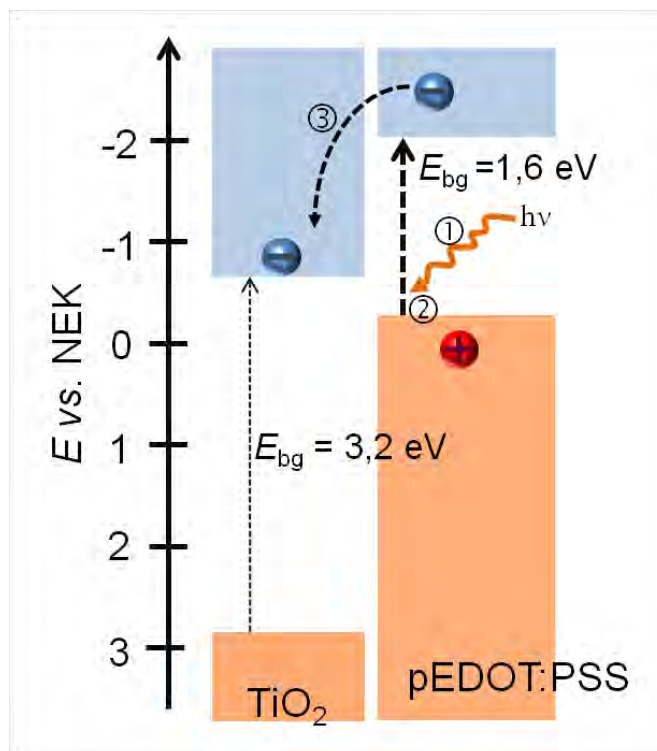
⁹¹ R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J. H. Burroughes, R.N Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature* 397 (1999) 121.

⁹² N. Sakai, G. K. Prasad, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3596

⁹³ A. Arena, N. Donato, G. Saitta, G. Rizzo, G. Neri, G. Pioggia, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 43 (2007) 41.

⁹⁴ F. Goubard, P.H. Aubert, K. Boukerma, E. Pauthe, C. Chevrot, *Chem. Comm.* 27 (2008) 3139.

⁹⁵ J. Baek, Y. Kim, E. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 483 (2008) 275.



Rys. 10. Diagram energetyczny kompozytu ($\text{TiO}_2 + \text{pEDOT:PSS}$) [85, 96, 97,]: ① absorpcja światła widzialnego przez pEDOT:PSS, ② przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w pEDOT:PSS ③ przeniesienie elektronu z pasma przewodnictwa pEDOT:PSS do pasma przewodnictwa TiO_2 .

I.3.2. Ogniwa fotowoltaiczne

Ogniwa fotowoltaiczne (*ang. photovoltaic cells, PV*) to urządzenia umożliwiające konwersję światła (fotony) na prąd elektryczny w oparciu o efekt fotowoltaiczny [98]. Podczas napromieniowania warstwy aktywnej (czulej na promieniowanie elektromagnetyczne) absorbowane fotony powodują powstanie stanu wzbudzonego pary elektronu i dziury. W celu otrzymania fotoprądu musi dojść do rozdzielenia powstałego ekscytonu na dwa odrębne ładunki, co osiąga się dzięki przylegającym do fotoczułego materiału warstwom charakteryzującym się różnymi właściwościami elektrycznymi. Tak ułożone warstwy tworzą fotowoltaiczne złącze o asymetrycznych właściwościach przewodzenia, tzn. zdolności transportu danego rodzaju nośników ładunku (elektronu i dziury) tylko w jednym kierunku. Jednak tylko część powstałych wzbudzonych par

⁹⁶ M. Lapkowski, A. Proń, *Synth. Met.* 110 (2000) 79.

⁹⁷ J.Y. Liao, K.C. Ho, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 8 (2005) 37.

⁹⁸ B.I. Sturman, V.M. Fridkin, *The photovoltaic and photorefractive effects in nanocentrosymmetric materials*, Gordon and Breach Science Publishers (1992), str. 6.

elektron-dziura przyczynia się do powstania fotoprądu. Przyczyną takiego zjawiska jest rekombinacja nośników ładunku oraz procesy ich pułapkowania, które ograniczają transport i zbieranie ładunku przez odpowiednie elektrody.

Ogniwa fotowoltaiczne można podzielić na trzy rodzaje [99, 100]:

- a) *ogniwa pierwszej generacji* – są to wielkopowierzchniowe, o dużej wydajności (sięgającej 33 %) krystaliczne ogniwa krzemowe posiadające jedno złącze p-n;
- b) *ogniwa drugiej generacji* – są to urządzenia, do których produkcji wykorzystano zaawansowane technologie niewymagające wysokich temperatur, jak naparowanie próżniowe (*ang. vacuum evaporation*), galwanostegia (*ang. electroplating*), dysze ultradźwiękowe (*ang. ultrasonic nozzelles*). W tego typu ogniwach oprócz amorficznego i mikro-amorficznego krzemu stosuje się tellurek kadmu (CdTe), układ miedź – ind – gal – selen (CIGS). Wykorzystanie nowych nieorganicznych materiałów oraz metod wytwarzania ogniw znacznie obniżyło koszty procesu produkcji oraz umożliwiło wykonanie bardzo cienkich warstw na podłożach elastycznych.
- c) *ogniwa trzeciej generacji* – do ich budowy wykorzystuje się nowe materiały organiczne tj. polimery przewodzące, barwniki oraz nanomateriały: nanocząstki węgla, ditlenku tytan, tlenku cynku, nanorurki węglowe. W zależności od zastosowanych materiałów oraz struktury ogniwa, w tej grupie znajdują się takie urządzenia jak: organiczne ogniwa fotowoltaiczne o budowie konwencjonalnej oraz odwróconej, nanokrystaliczne ogniwa fotowoltaiczne czy barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne, znane jako ogniwa Grätzela.

*W dalszej części pracy scharakteryzowano tylko te typy ogniw,
które badano w ramach niniejszej pracy.*

⁹⁹ P.L. Ong, I.A. Levitsky, *Energies* 3 (2010) 313.

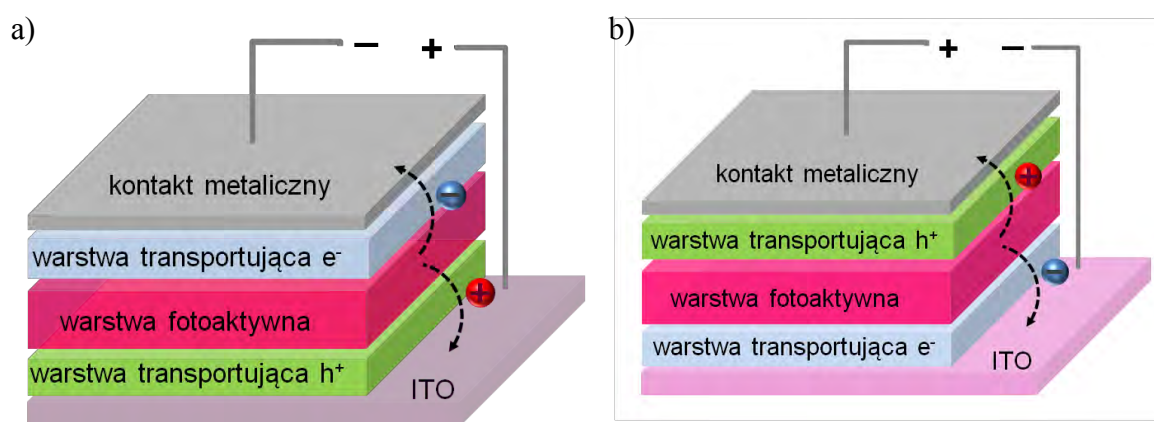
¹⁰⁰ www.newworldencyclopedia.org/entry/Solar_cell

I.3.2.1. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne

Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o odwróconej strukturze

Nazwa organiczne ogniwa fotowoltaiczne o odwróconej strukturze (*ang. Inverted Organic Photovoltaic Cells, I-OPV*) odnosi się bezpośrednio do sposobu ułożenia poszczególnych warstw tworzących ogniwo. W przeciwieństwie do ogniw fotowoltaicznych o budowie konwencjonalnej, na podłożu ITO znajduje się warstwa transportująca elektrony, a przy elektrodzie metalicznej jest warstwa, której właściwości pozwalają na transport dziur [101] (patrz rys. 11). Na rysunku 12 zilustrowano diagramy energetyczne dla przykładowych ogniw o strukturze konwencjonalnej oraz odwróconej.

W I-OPV rolę warstwy transportującej elektrony i jednocześnie hamującej rekombinację ładunku spełnia cienki film ditlenku tytanu [102], tlenku cynku [103] lub węglanu cezu¹⁰⁴. Do utworzenia warstwy, w której ma miejsce transport dziur stosuje się najczęściej tlenek molibdenu [105], tlenek wanadu [106] czy tlenek wolframu [105].



Rys. 11. Ułożenie warstw w organicznym ogniwie fotowoltaicznym o strukturze a) konwencjonalnej i b) odwróconej.

¹⁰¹ H. Ma, H.L. Yip, F. Huang, A.K.Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1371.

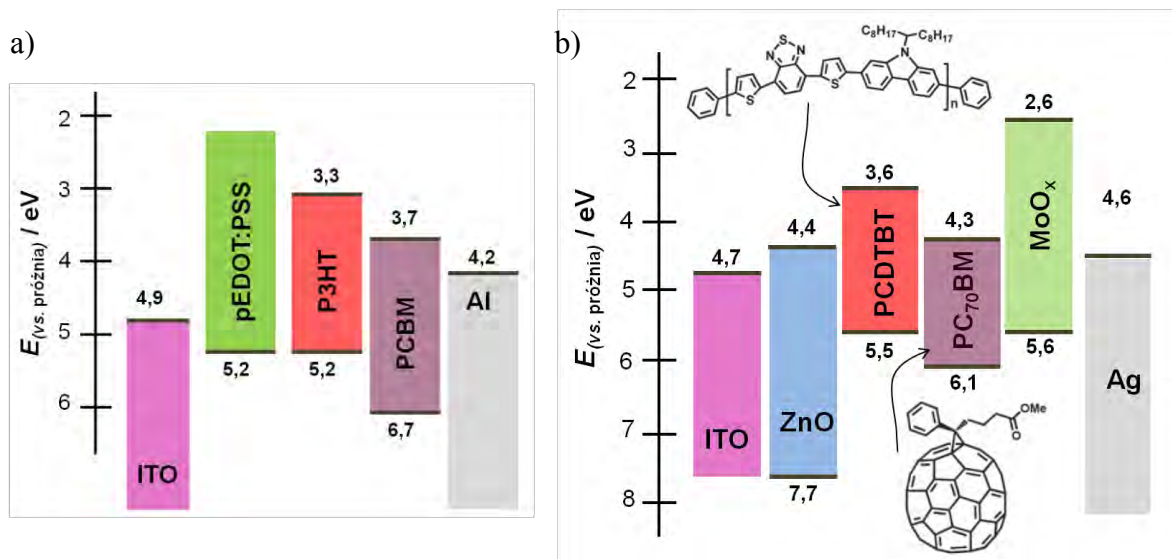
¹⁰² H. Schmidt, H. Flugge, T. Winkler, T. Bulow, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 243302.

¹⁰³ A.K.K. Kyaw, X.W. Sun, C.Y. Jiang, G.Q. Lo, D.W. Zhao, D.L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 221107.

¹⁰⁴ G. Li, C.W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 253503.

¹⁰⁵ C. Tao, S.P. Ruan, G.H. Xie, X.Z. Kong, L. Shen, F.X. Meng, C.X. Liu, X.D. Zhang, W. Dong, W.Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 043311.

¹⁰⁶ H.H. Liao, L.M. Chen, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 173303.



Rys. 12. Przykładowe ułożenie warstw dla ogniwa o strukturze:
a) konwencjonalnej (według [107]) oraz b) odwróconej (według [108]).

Taka reorganizacja warstw pozwoliła na wyeliminowanie filmu pEDOT:PSS, który ulega degradacji w wilgotnym środowisku oraz kontaktu Al czułego na obecność tlenu [109].

Warstwę fotoaktywną, czyli część ogniwa odpowiedzialną za pochłanianie promieniowania oraz generację nośników ładunku stanowią układy polimeru elektroaktywnego (patrz rys. 13), np.

MDMO-PPV poli(2-metoksy-5-(3',7'-dimetylooktyloksy)-1,4-fenyłowinylen),

P3HT poli(3-heksylo-2,5-tiofen),

PFB poli(9,9'-dioktylofluoren-co-bis-*N,N'*-(4-butylofenylo)-bis-*N,N'*-fenylo-1,4-fenylenodiamina),

CN-MEH-PPV poli[2-metoksy-5-(2-etyloheksylo)]-1,4-(1-cyjanowinyleno)-fenylen,

F8BT poli(9,9'-dioktylofluoren-benzotidiazol),

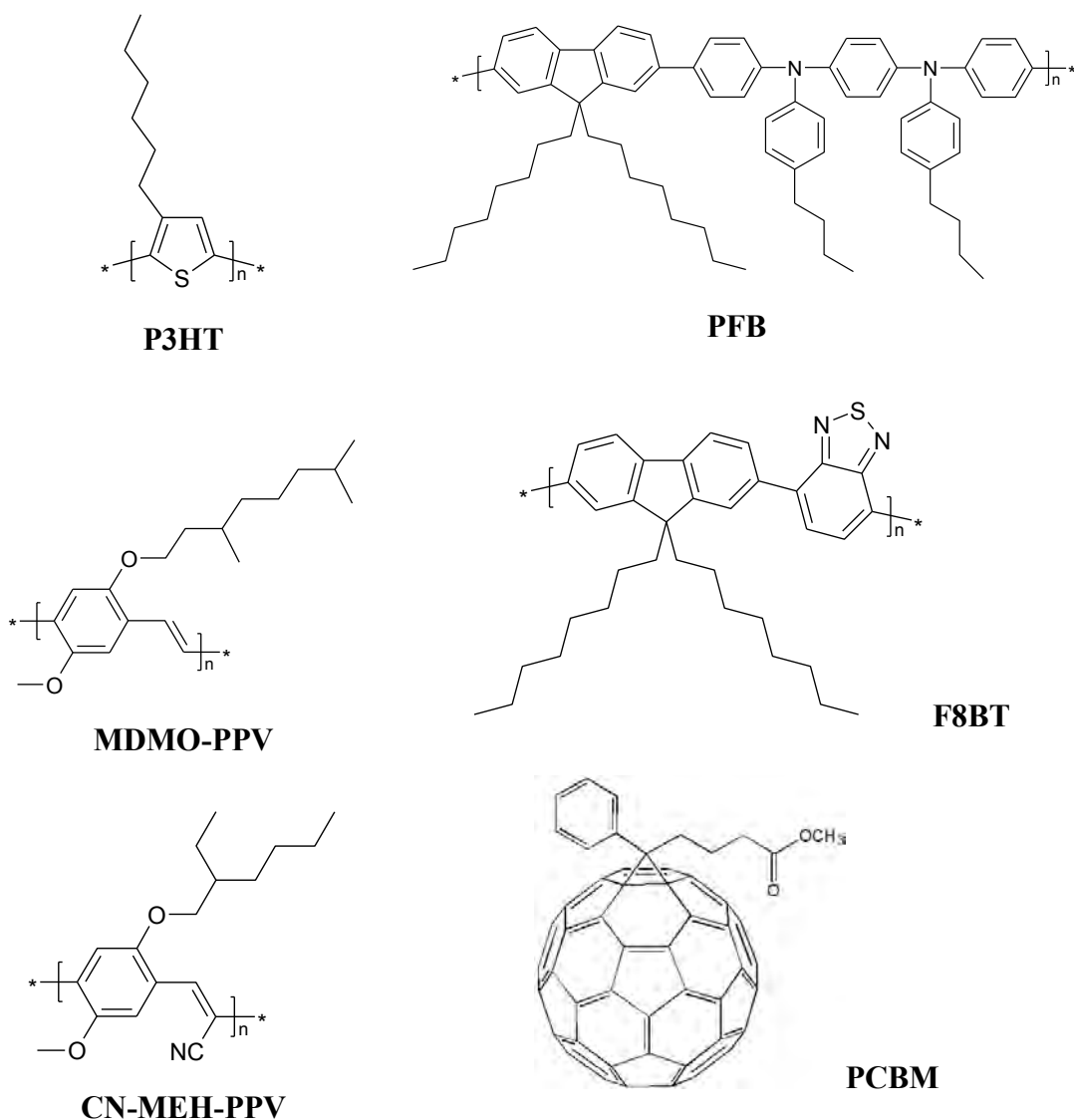
z pochodzą fullerenu PCBM (ester metylowy kwasu [6,6]-fenylo-C61-masłowego) [110].

¹⁰⁷ J.N. Audinot, P. Lévêque, R. Bechara, N. Leclerc, J. Guillot, H.N. Migeon, G. Hadziioannou, T. Heiser, Surf. Interf. Anal. 42 (2010) 1010.

¹⁰⁸ M.N. Shan, S.S Wang, Z.Q. Bian, J.P. Liu, Y.L. Zhao, Sol. Energ. Mater. Sol. Cell. 93 (2009) 613.

¹⁰⁹ M. Jorgensen, K. Norrman, F.C. Krebs, Sol. Energ. Mat. Sol. Cell 92 (2008) 686.

¹¹⁰ H. Hoppe, N.S. Sariciftci, Adv. Polymer Sci. 214 (2008) 1.



Rys. 13. Struktury polimerów przewodzących oraz pochodnej fullereny C₆₀ wykorzystywane do budowy warstwy aktywnej w polimerowych ogniwach fotowoltaicznych (według [110]).

Wydajność ogniwa jest ściśle zależna od wyboru materiału, który tworzy daną warstwę oraz jej właściwości na granicy z warstwą aktywną oraz kontaktem. W celu zwiększenia wydajności ogniwa prowadzone są prace nad udoskonaleniem warstwy buforowej:

- modyfikacja warstwy grupami powierzchniowymi [111],
- kontrola morfologii (np. zastosowanie nanorurek z ditlenku tytanu [112]),

¹¹¹ S.K. Hau, H.L. Yip, O. Acton, N.S. Baek, H. Ma, A.K.Y. Jen, J. Mater. Chem. 18 (2008) 5113.

¹¹² B.Y. Yu, A. Tsai, S.P. Tsai, K.T. Wong, Y. Yang, C.W. Chu, J.J. Shyue, Nanotechnology 19 (2008) 255202.

c) bezpośrednia modyfikacja struktury przez wprowadzenie atomów domieszki [113].

Dla warstwy ditlenku tytanu w zakresie modyfikacji struktury dotychczas zastosowano jedynie domieszkowanie atomami metali. Alparslan i współpr. [114] zaproponowali wykorzystanie TiO_2 domieszkowanego manganem razem z układem P3HT:PCBM jako warstwą aktywną. Mimo, że Mn-TiO_2 wykazuje większą absorpcję promieniowania widzialnego niż czysty TiO_2 (przez co ograniczona jest ilość promieniowania padającego na warstwą aktywną), to ogniwa z domieszkowanym materiałem charakteryzowały się wydajnością wyższą o 38 % w porównaniu do ogniwa z czystym TiO_2 . Organiczne ogniwo fotowoltaiczne o odwróconej strukturze z domieszkowanym niobem TiO_2 oraz MEH-PPV jako warstwą aktywną zostało wykonane w grupie Liry-Cantu [115, 116]. W przypadku 20 % at. Nb wydajność sięga 0,074 % (dla czystej warstwy tytanowej $PCE = 0,042$ %). Ponadto w obu przypadkach zastosowania domieszkowanego TiO_2 , ogniwo fotowoltaiczne charakteryzuje się lepszą stabilnością niż urządzenia z warstwą czystego TiO_2 .

Organiczno-nieorganiczne ogniwa fotowoltaiczne o strukturze objętościowego hetero-złącza

(ang. *hybrid organic-inorganic photovoltaic cells*, H-PV)

Wydajność ogniwa fotowoltaicznego o strukturze warstwowej jest ograniczona przez powierzchnię kontaktu między półprzewodnikami typu p oraz n, gdzie ma miejsce efektywne rozdzielanie ekscytynu na dwa nośniki ładunku. Jako rozwiązanie zaproponowano złącze, w którym oba materiały typu n oraz p będą razem tworzyć sieć o dużej powierzchni kontaktu między jednym a drugim elementem, czyli tzw. złącze objętościowe [117] (patrz rys. 14). W układzie nieorganiczno-organicznym jako element

¹¹³ X. Fan, G. Fang, S. Guo, N. Liu, H. Gao, P. Qin, S. Li, H. Long, Q. Zheng, X. Zhao, *Nanoscal. Res. Lett.* 6 (2011) 546.

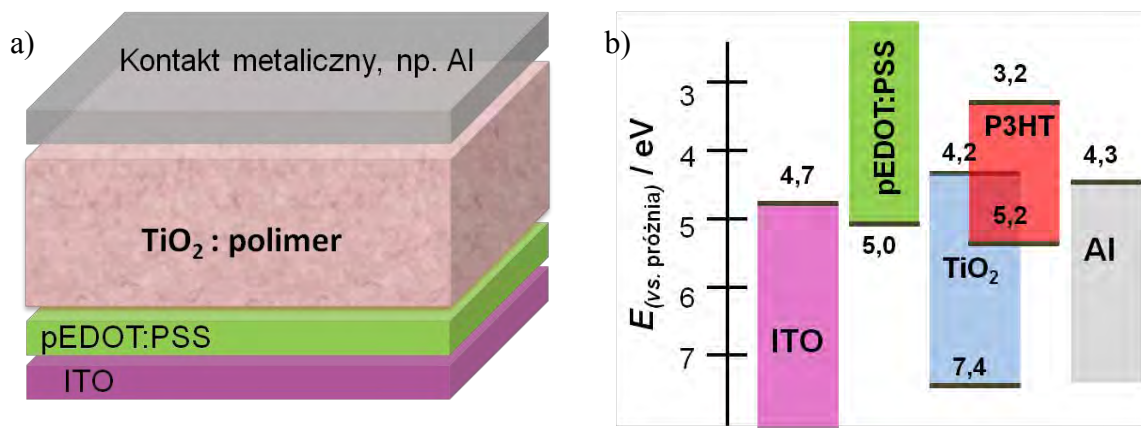
¹¹⁴ Z. Alparslan, A. Kosemen, O. Ornek, Y. Yerli, S. Eren San, *Int. J. Photoenerg.* 2011, doi: 10.1155/2011/734618.

¹¹⁵ M. Lira-Cantu, A. Chafiq, J. Faissat, I. Gonzalez-Vallis, Y. Yu, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 95 (2011) 1362.

¹¹⁶ M. Lira-Cantu, M.K. Siddiki, D. Munoz-Rojas, R. Amade, N.I. Gonzalez-Pech, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 94 (2010) 1227.

¹¹⁷ E. Arici, N.S. Sariciftci, D. Meissnes, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed. H. S. Nalva, rozdz. 3, p. 929 – 944.

typu n wykorzystuje się nieorganiczne nanocząstki: ditlenek tytanu [118], siarczek kadmu [119] czy tlenek cynku [120], a element p najczęściej stanowią różnego rodzaju polimery przewodzące: P3HT [121], MEH-PPV [122] lub też MDMO-PPV [123] stosowane powszechnie we wszystkich typach organicznych ogniw fotowoltaicznych. W większości przypadków ułożenie warstw w ogniwie o strukturze objętościowego hetero-złącza z ditlenkiem tytanu jako elementem typu p wygląda jak na rysunku 14.



Rys. 14. a) Ułożenie warstw w organicznym ogniwie fotowoltaicznym z objętościowym hetero-złączeniem oraz b) przykładowy diagram energetyczny ogniw (według [124]).

Kluczowym elementem wpływającym na charakterystykę urządzenia jest wielkość molekuł oraz wzajemne wymieszanie obu materiałów w rozpuszczalniku, co ma wpływ na morfologię warstwy [125]. W zależności od zastosowanego polimeru oraz właściwości ditlenku tytanu (faza krystaliczna, rozmiary czy kształt cząstek), jak również rozpuszczalnika, w którym wymieszano oba elementy, ogniwo może osiągać różne wydajności. Przykładowo dla układu ITO/pEDOT:PSS/(P3HT+TiO₂)/Al, gdy warstwa aktywna została osadzona z chlorobenzenu (50 % wag. TiO₂) dla ogniwa zaobserwowano wydajność 0,002 %, jeśli zaś P3HT razem z TiO₂ (60 % wag.) wymieszano w ksylenie wydajność osiągnęła 0,42 % [124].

Nie są znane doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania domieszkowanego ditlenku tytanu w objętościowym ogniwie organiczno-nieorganicznym.

¹¹⁸ C.Y. Kwong, W.C.H. Choy, A.B. Djuricic, P.C. Chui, K.W. Cheng, W.K. Chan, *Nanotechnology* 15 (2004) 1156.

¹¹⁹ S. Ren, L.Y. Chang, S.K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Gradecak, *Nano. Lett.* 11 (2011) 3998.

¹²⁰ W.J.E. Beek, M.M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R.A.J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9505.

¹²¹ J. Boucle, S. Chyla, M.S.P. Shaffer, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, J. Nelson, C. R. *Physique* 9 (2008) 110.

¹²² J. Liu, W. Wang, H. Yu, Z. Wu, J. Peng, Y. Cao, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 92 (2008) 1403.

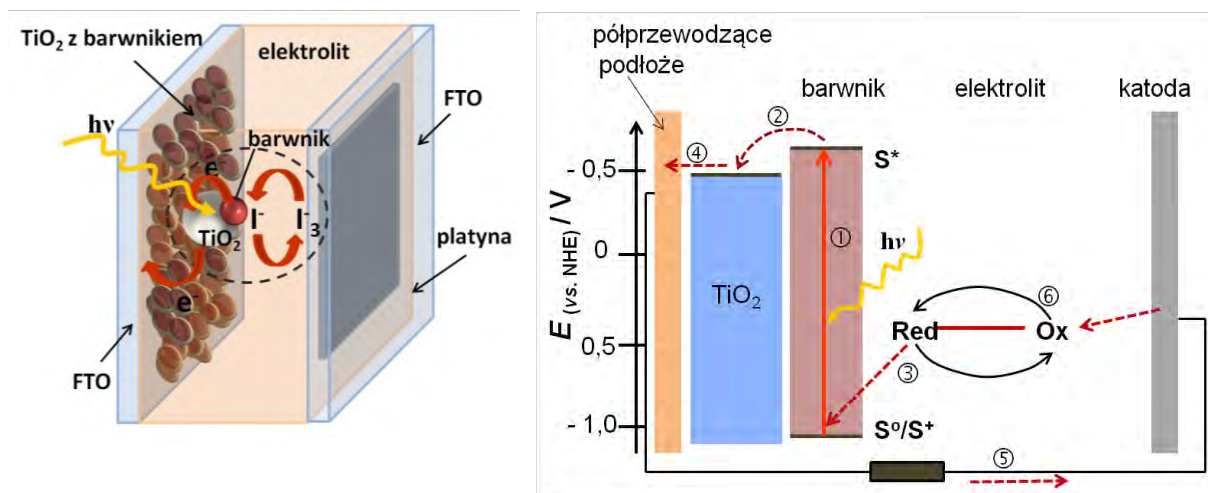
¹²³ X.S. Zhou, Z. Li, N. Wang, Y.H. Lin, C.W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 243119.

¹²⁴ C.Y. Kwong, A.B. Djuricic, P.C. Chui, W.K. Chan, *Organic Photovolt.* 4-6 (2004) 176.

¹²⁵ A.C. Mayer, S.R. Scully, B.E. Hardin, M.W. Rowell, M.D. McGehee, *Materials Today* 10 (2007) 28.

I.3.2.2. Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (*ang. Dye Sensitized Solar Cells, DSSC*), zwane też od nazwiska wynalazcy ogniwami Grätzela [126], to urządzenia, w których budowie istotną rolę odgrywa gruba, porowata (od kilku do kilkunastu μm) warstwa ditlenku tytanu bądź tlenku cynku z zaadsorbowanym na powierzchni barwnikiem tworząca anodę (patrz rys. 15). Kontakt między anodą a katodą zapewnia elektrolit zawierający parę redokсовą I^-/I_3^- [127].



Rys. 15. Struktura oraz schemat energetyczny barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego z zaznaczoną trasą elektronów (według [128]).

Zasada działania przedstawia się następująco [129]:

- ① cząsteczki barwnika absorbują foton, co prowadzi do przeniesienia elektronu ze stanu podstawowego S^0 do stanu wzbudzonego barwnika S^* ,
- ② następuje iniekcja elektronu do pasma przewodnictwa półprzewodnika,
- ③ jon I^- prowadzi do redukcji stanu wzbudzonego molekuł barwnika z S^* do S^0 ,
- ④ transport elektronu w porowatej warstwie półprzewodnika do przewodzącej elektrody,
- ⑤ obwodem zewnętrznym elektron dociera do katody (zazwyczaj jest to warstwa platyny naniesiona na podłoże FTO),
- ⑥ elektron jest przeniesiony z katody na I_3^- i ma miejsce redukcja do I^- ($\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3 \text{I}^-$).

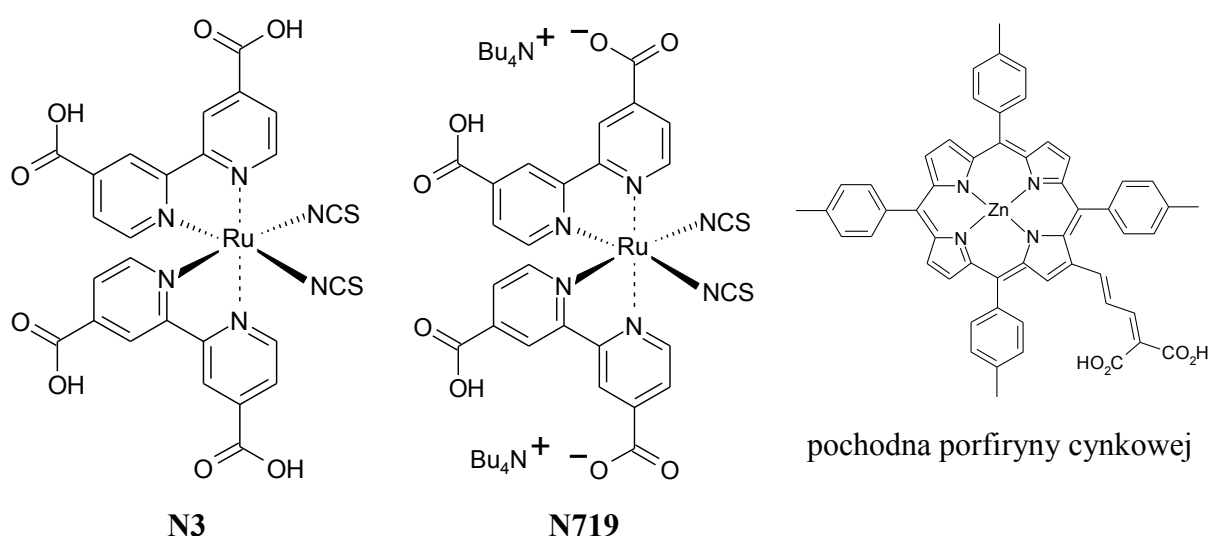
¹²⁶ B. O'Regan, M. Grätzel, Nature 353 (1991) 737.

¹²⁷ G. Boschloo, A. Hagfeldt, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1819.

¹²⁸ M. Grätzel, Nature 414 (1991) 338.

¹²⁹ A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Su, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev. 110 (2010) 6595.

Jako barwniki stosuje się związki organiczne, które absorbują promieniowanie widzialne i są stabilne w obecności światła oraz posiadają ugrupowania, które pozwalają na trwałe związanie z powierzchnią półprzewodnika. Ważnym kryterium jest również odpowiednie położenie poziomów HOMO oraz LUMO pozwalające na efektywny transport elektronów. Najczęściej wykorzystywanymi barwnikami są kompleksy rutenu, np. cis-diizotiocyanian bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarbonylo) rutenu (II) znany powszechnie jako N3 czy jego sól tetrabutylamoniowa oznaczana jako N719. Stosuje się również kompleksy osmu, miedzi a także porfiryny i ftalocyjaniany [130] (patrz rys. 16).



Rys. 16. Struktury barwników stosowanych powszechnie w ogniwach Grätzela.

Pośród różnych rodzajów domieszkowanego niemetalami ditlenku tytanu jako pierwszy wykorzystano N-TiO₂ [131]. W zależności od źródła atomu domieszki, wydajności ogniw wahają się od 4,86 % [132] do 10,1 % [133]. Zaproponowano również zastosowanie ditlenku tytanu domieszkowanego jednocześnie azotem (2,46 % at.) i siarką [134] (< 1 % at.). Jednakże tylko w przypadku, gdy film domieszkowanego materiału został naniesiony na podłoże ITO z warstwą czystego TiO₂ ogniwo osiągnęło wyższą wydajność (5,88 %) niż w przypadku zastosowania anody z czystego TiO₂ (3,94 %).

¹³⁰ M Grätzel, J. Photochem. Photobiol. C 4 (2003) 145.

¹³¹ T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C.G. Granqvist, S.E. Lindquist, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 5709.

¹³² S.H. Kang, H.S. Kim, J.Y. Kim, Y.E. Sung, Mat. Chem. Phys. 124 (2010) 422.

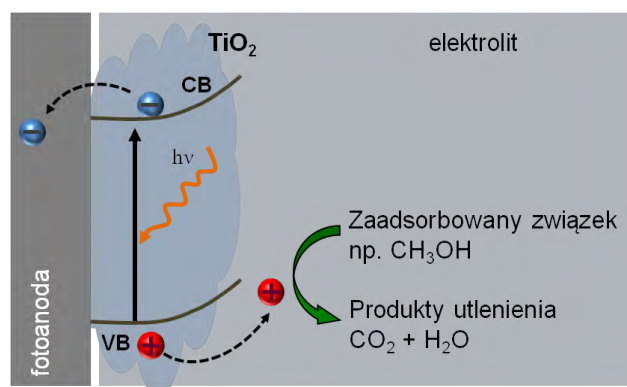
¹³³ W. Guo, L. Wu, Z. Chen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, T. Ma, J. Photochem. Photobiol. A 219 (2011) 180.

¹³⁴ K. Prabakar, M.K. Son, D. Ludeman, H.J. Kim, Thin Solid Films 519 (2010) 894.

Dotychczas pojawiło się tylko jedna praca dotycząca wykorzystania I-TiO₂ w DSSC. Wyniki zaprezentowane przez Hou i współpr. [135] wyraźnie wskazują, że absorpcja promieniowania przez domieszkowany jodem ditlenek tytanu odgrywa znaczącą rolę i pozwala na osiągnięcie wydajności 7 % (dla ogniwa z czystym TiO₂ wydajność wynosi 4,9 %).

I.4. Zastosowanie ditlenku tytanu do fotoelektrokatalizy

Kiedy półprzewodnik pełniący rolę elektrody zaadsorbuje kwant promieniowania (musi być spełniony warunek $h\nu \geq E_{bg}$) następuje wygenerowanie nośników ładunku. W przypadku półprzewodnika typu n, powstałe dziury prowadzą do utleniającego rozkładu substancji (np. organicznych) rozpuszczonych w elektrolicie [136], a elektrony transportowane są do przewodzącego podłoża (patrz rysunek 17).



Rys. 17. Schemat przedstawiający działanie układu do fotoelektrokatalizy (według [137]).

W większości badań dotyczących fotokatalitycznej degradacji związków organicznych z wykorzystaniem półprzewodzących tlenków, materiały te wykorzystywane są w postaci zawiesiny. Jednakże, taki sposób zastosowania katalitycznych nanocząstek wprowadza konieczność ich oddzielenia od fazy ciekłej po zakończeniu procesu fotodegradacji. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie immobilizowanych

¹³⁵ Q. Hou, Y. Zheng, J.F. Chen, W. Zhou, J. Deng, X. Tao, J. Mater. Chem. 21 (2011) 3877.

¹³⁶ M. Neumann-Sparllart, Chimia 61 (2007) 806.

¹³⁷ K. Drew, G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P.V. Kamat, J. Phys. Chem. B Lett. 109 (2005) 11851.

cząstek tworzących film na przewodzącym podłożu. Przyłożenie potencjału pozwala na zminimalizowanie procesu rekombinacji nośników [138].

Po raz pierwszy w 1972 r. Fujishima i Honda [139] wykorzystali ditlenek tytanu jako fotoanodę do rozkładu wody. To historyczne doniesienie jest nieocenioną inspiracją dla wielu przyszłych pokoleń. Kolejne badania w obszarze fotoelektrokatalizy rozwinęły się w kierunku zastosowania TiO_2 do rozkładu związków organicznych jak np. metanolu [140], szczawianu sodu [141], jak również 4-chlorofenolu [142].

Mimo, że TiO_2 charakteryzuje się wysoką stabilnością, to ze względu na pochłanianie jedynie promieniowania ultrafioletowego, postanowiono wykorzystać domieszkowane materiały, których absorbcja została przesunięta w stronę zakresu widzialnego. W badaniach nad zastosowaniem domieszkowanego ditlenku tytanu w fotoelektrokatalizie wykorzystano z powodzeniem TiO_2 domieszkowany azotem [143, 144], siarką [145] czy też borem [146] w postaci porowatej warstwy lub nanorurek na przewodzącym podłożu.

¹³⁸ C.A. Grimes, O.K. Varghese, S. Ranjan, *Light, Water, Hydrogen – The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, Springer 2008, str. 191.

¹³⁹ A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.

¹⁴⁰ C. Jin, H. Yin, H. Ma, R. Wang, X. Ge, A. Zhou, X. Xu, Y. Ding, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16138.

¹⁴¹ J.A. Byrne, B.R. Egdins, *J. Electroanal. Chem.* 457 (1998) 61.

¹⁴² J. Yang, J. Dai, C. Chen, J. Zhao, *J. Photochem. Photobiol. A* 208 (2009) 66.

¹⁴³ L. Hssn, Y. Xin, H. Liu, X. Ma, G. Tang, *J. Hazard. Mater.* 15 (2010) 524.

¹⁴⁴ X. Cui, M. Ma, W. Zheng, Y. Yang, Z. Zhang, *Electrochem. Comm.* 10 (2008) 367.

¹⁴⁵ H. Sun, H. Liu, J. Ma, X. Wang, B. Wang, L. Han, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 552.

¹⁴⁶ J. Li, N. Lu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3804.

II. STOSOWANE METODY POMIAROWE

II.1. Metody badań strukturalnych

II.1.1. Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-vis

Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-vis jest techniką, która wykorzystuje przejścia energetyczne zachodzące w cząsteczkach spowodowane absorpcją promieniowania w zakresie ultrafioletu i widzialnym. Pomiar polega na porównaniu intensywności wiązki padającej na materiał z intensywnością wiązki, która przez niego przeszła [147]. Absorbancja jest definiowana jako logarytm ilorazu natężenia promieniowania padającego na ośrodek absorbujący (I_0) i natężenia promieniowania po przejściu przez ten ośrodek (I):

$$A = \log (I_0/I) \quad (1)$$

Analiza ilościowa w pomiarze spektrofotometrycznym opiera się na pomiarze absorbancji przy określonej długości fali i uwzględnieniu prawa Lamberta-Beera:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2)$$

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

Spektroskopia absorpcyjna ma swoje zastosowanie do rozcieńczonych roztworów i cienkich warstw. W przypadku prawie lub całkowicie nieprzezroczystej próbki wykorzystuje się reflektancję dyfuzyjną, czyli zjawisko odbicia światła. Ogólna teoria dotycząca dyfuzyjnej reflektancji została rozwinięta przez P. Kubelka oraz F. Munka [148, 149]:

$$F(R) = (1-R)^2/2R = \varepsilon/s \quad (3)$$

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

Pomiar reflektancji dyfuzyjnej jest szczególnie użyteczny w przypadku proszków i próbek polikrystalicznych. Biorąc pod uwagę kształt przerwy energetycznej i funkcję Kubelki-Munka można wyznaczyć wielkość pasma wzbronionego dla badanego materiału

¹⁴⁷ R. Mazurkiewicz, A. Rajca, E. Salwińska, J. Suwiński, W. Zieliński, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995

¹⁴⁸ P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift für Technischen Physik* 12 (1931) 593.

¹⁴⁹ S.K.J. Al-Ani, C.A. Hogarth, D.N. Waters, *J. Mat. Sci. Lett.* 4 (1985) 187.

[150]. W zależności od typu przerwy energetycznej (prosta lub skośna) [151] szerokość pasma wzbronionego wyznacza się, stosując odpowiednią transformację funkcji Kubelki-Munka i ekstrapolując jej fragment do wartości 0:

- dla półprzewodników prostych (np. CdSe, CdS, GaAs): $(F(R)E_{ph})^2$ vs. E_{ph} ,

- dla półprzewodników skośnych (np. TiO₂, Ge, Si): $(F(R)E_{ph})^{0.5}$ vs. E_{ph} ,

gdzie E_{ph} to energia fotonu: $E_{ph} = h\nu = 1240 / \lambda$.

II.1.2. Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR – ATR, *ang. Fourier Transform Infrared Reflectance - Attenuated Total Reflectance*) jest metodą pozwalającą na zidentyfikowanie charakterystycznych ugrupowań atomów występujących w strukturze związków lub na powierzchni materiału. Molekuły absorbując promieniowanie elektromagnetyczne zmieniają swoją energię rotacyjną jak i oscylacyjną. Wywołane przez promieniowanie oscylacje cząsteczek polegają na zmianie długości wiązań czy kątów między wiązaniami. W zależności od tego, które z ruchów dominują, rozróżniamy drgania rozciągające i zginające. Istnieje również podział drań w zależności od ruchu względem płaszczyzny (drgania w płaszczyźnie i poza płaszczyzną) oraz według symetrii (drgania symetryczne i antysymetryczne). Ruch w obrębie ugrupowania atomów może być spowodowany promieniowaniem o pewnej, określonej energii, charakterystycznej dla danego układu powiązanych ze sobą atomów. Własność ta pozwala na zidentyfikowanie poszczególnych grup funkcyjnych w analizowanym materiale.

Obszary interpretacji [147]:

– **3700 - 1500 cm⁻¹** – obszar grup funkcyjnych:

– 2300 - 2000 cm⁻¹ – drgania wiązania potrójnego C ≡ C, C ≡ N,

– 1900 - 1500cm⁻¹ – drgania rozciągające wiązań podwójnych C = C, C = O,
C = N, N = N,

¹⁵⁰ A.B. Murphy, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 91 (2007) 1326.

¹⁵¹ J. Singh, *Semiconductor devices: Basic Principles*, John-Wiley 2001; www.eecs.umich.edu/~singh

- 1300 - 800 cm^{-1} – drgania wiązań pojedynczych łączące atomy drugiego okresu układu np. C – C, C – N, C – O,
- 3700 - 2630 cm^{-1} – drgania rozciągające wiązań C–H, O–H i N–H
- **1300 - 700 cm^{-1}** – obszar daktyloskopowy (*ang. fingerprint region*) – w tym zakresie można znaleźć charakterystyczny układ pasm, który odpowiada złożonym drganiom rozciągającym i deformacyjnym, szczególnie dla oddziaływań metal - niemetal.

Widma FTIR - ATR nie tylko pozwalają na identyfikację ugrupowań, ale również na analizę ilościową na podstawie intensywności pasm. Należy pamiętać, że na intensywność danego pasma wpływa ilość ugrupowań danego typu jak również wielkość zmian momentu dipolowego.

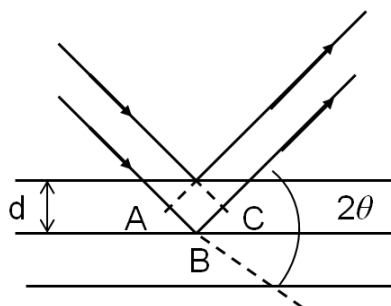
II.1.3. Dyfraktometria rentgenowska

Dyfraktometria rentgenowska (XRD, *ang. X-ray diffraction*) jest metodą badania ciała stałego opartą o zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej. Podczas badania na próbkę pada monochromatyczna wiązka promieniowania (tzw. wiązka pierwotna) i następnie ulega rozproszeniu we wszystkich kierunkach na warstwach atomów. Promieniowanie wtórne ma różne fazy, co spowodowane jest różnicą w przebytej drodze przez promienie rozpraszane przez warstwy atomów w głębi kryształu. W wyniku interferencji fal, może dojść do wzmocnienia (kiedy opóźnienie jest równe całkowitej wielokrotności długości fali) albo wygaszenia (kiedy opóźnienie jest nieparzystą wielokrotnością połowy długości fali). W przypadku pośrednim, gdy opóźnienie jest równe niecałkowitej krotności fali, ma miejsce osłabienie.

Jak to zostało zobrazowane na rysunku 18, wzmocnienie ma miejsce, gdy zostaje spełnione równanie Bragga:

$$Nd = 2d \cdot \sin \theta \quad (4)$$

N - liczba całkowita, λ – długość fali, d – odległość między płaszczyznami, θ – kąt między wiązką pierwotną a wybraną płaszczyzną atomową (tzw. kąt Bragga). Zatem, monokryształ działając jak siatka dyfrakcyjna, ugina wiązkę pierwotną promieniowania o długości λ , wtedy, gdy pada ona pod kątem θ na płaszczyzny oddalone od siebie o d .



Rys. 18. Odbicie Bragga od płaszczyzn o wzajemnych odległościach równych d .

Na podstawie widma XRD można określić nie tylko typ struktury krystalicznej dla badanej próbki, ale również wielkość krystalitów oraz skład fazowy materiału. Wielkość krystalitów (d) można oszacować na podstawie równania Scherrera [152]:

$$d[\text{rad}] = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

gdzie k stanowi czynnik kształtu (przyjmuje wartość najczęściej 0,89) a β [rad] to szerokość w połowie wysokości głównego pikę zlokalizowanego przy θ . Równanie Scherrera jest ograniczone do nanocząstek i nie może być stosowane do krystalitów większych niż 100 nm. Należy również pamiętać, iż na poszerzenie pikę mają wpływ inne czynniki poza wielkością krystalitu, takie jak np. czynnik instrumentalny. Kiedy pozostałe czynniki mają swój udział w szerokości pikę, wtedy wielkość krystalitów obliczona na podstawie równania Scherrera jest zaniżona.

Dane krystalograficzne pozwalają również na oszacowanie składu fazowego badanej próbki. W przypadku ditlenku tytanu skład fazowy materiału można obliczyć na podstawie intensywności głównego pikę anatazu oraz rutylu [153, 154]:

$$f_A = \frac{1}{1 + 1,256 \frac{I_{R(210)}}{I_{A(200)}}} \quad (6)$$

gdzie f_A stanowi ułamek wagowy anatazu, $I_{R(210)}$ to intensywność pikę rutylu odpowiadająca płaszczyźnie (210) a $I_{A(200)}$ – intensywność pikę anatazu odpowiadającego

¹⁵² A.L. Patterson, Phys. Rev. 56 (1939) 978.

¹⁵³ R.A. Spurr, H. Myers, Anal. Chem. 29 (1957) 760.

¹⁵⁴ K. Sakurai, M. Muzusawa, Anal. Chem. 82 (2010) 3519.

płaszczyźnie (200). Główny pik anatazu zlokalizowany jest dla $2\theta = 25,281^\circ$, a pik rutylu przy $2\theta = 27,437^\circ$ [155].

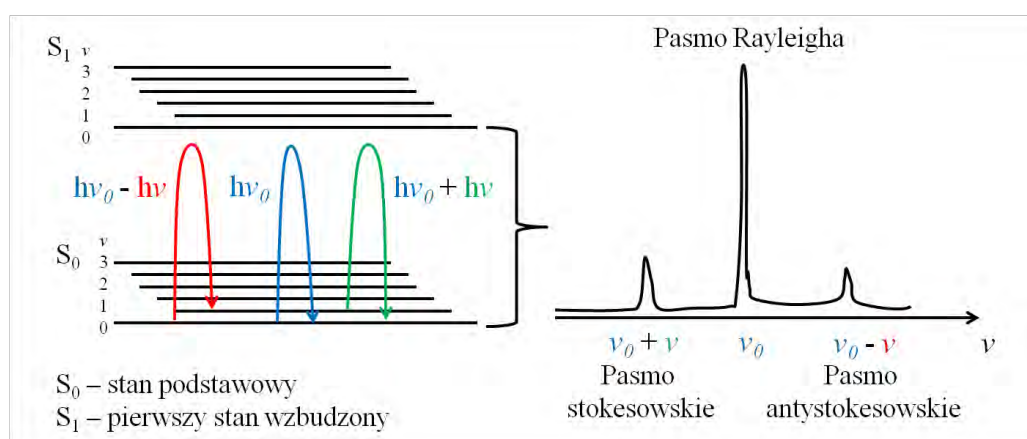
II.1.4. Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana należy do technik badania widm oscylacyjnych materiałów [147]. Podczas badania próbka jest naświetlana promieniowaniem widzialnym lub nadfioletowym o jednej długości fali i rejestruje się promieniowanie rozproszone pod kątem prostym do kierunku wiązki padającej. Fale elektromagnetyczne oddziałujące z cząsteczką powodują przesunięcie elektronów w stosunku do jąder, co generuje moment dipolowy μ .

Moment dipolowy jest proporcjonalny do wytwarzającego go natężenia pola elektrycznego E oraz polaryzowalności molekuly α , co można zapisać:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (7)$$

Zmienność w czasie wektora natężenia pola prowadzi do oscylacji momentu dipolowego. W takim przypadku dipol staje się źródłem promieniowania o częstotliwości ν_0 . Jednakże oprócz światła o częstotliwości ν_0 , którym naświetlana jest próbka, uzyskuje się kwanty o energii zmniejszonej lub zwiększonej o wielkość $h\nu$ (patrz rys. 19) Otrzymane widmo jest funkcją promieniowania rozproszonego od częstości promieniowania próbkującego. Rejestrowane promieniowanie rozproszone można podzielić na trzy składowe: rayleighowską, stokesowską i antystokesowską.



Rys. 19. Składowe promieniowania rozproszonego w widmie Ramana wraz z odpowiadającymi im przejściami między poziomami oscylacyjnymi (według [147]).

¹⁵⁵ Komputerowa baza danych XRD dla dyfraktometru Philips X'Pert

– *Składowa Rayleigha* - powstająca na skutek oddziaływania fotonów padającego promieniowania o częstości ν_0 , nie pasujących do poziomów energetycznych cząsteczki. Promieniowanie rozproszone ma taką samą częstotliwość jak promieniowanie padające na próbkę.

– *Składowa stokesowska* - gdy cząsteczka po oddziaływaniu z promieniowaniem przenosi się na wyższy poziom oscylacyjny i rozproszony foton ma energię mniejszą o różnicę energii poziomów oscylacyjnych $h\nu$. Rejestrowana częstotliwość jest mniejsza niż częstotliwość promieniowania padającego: $\nu_0 - \nu$.

– *Składowa antystokesowska* - jeśli przed oddziaływaniem z promieniowaniem molekula znajdowała się na wzbudzonym poziomie oscylacyjnym, to oddziaływanie przenosi ją na podstawowy poziom oscylacyjny. Energia rozproszonego fotonu jest większa o różnicę energii poziomów oscylacyjnych $h\nu$ i rejestrowana częstotliwość jest większa niż częstotliwość promieniowania padającego: $\nu_0 + \nu$.

Pasmo antystokesowskie pojawia się w widmie Ramana po przeciwnej stronie, co pasmo stokesowskie w stosunku do pasma Rayleigha. Pasma te mają zwykle niższą intensywność niż pasma stokesowskie.

Ze względu na małe natężenie promieniowania rozproszonego, do pomiaru stosowane są silne źródła promieniowania (lasery) lub lampy z monochromatorem.

II.1.5. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X

Technika XPS (XPS, *ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy*) jest jedną z dwóch metod spektroskopii fotoelektronów wykorzystywanych do analizy chemicznej związków [156] (ESCA, *ang. Elektron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Polega ona na naświetlaniu próbki promieniami X o znanej energii kwantów $h\nu$. Zwykle stosuje się linię Al K α o energii 1486,6 eV lub Mg K α o energii 1253,6 eV. W wyniku zjawiska fotoelektrycznego z próbki zostają wybite elektrony (zazwyczaj z wewnętrznych orbitali). Energia kwantu $h\nu$ zostaje zużyta na energię wiązania E_w oraz energię kinetyczną fotoelektronu E_k :

$$h\nu = E_w + E_k \quad (8)$$

¹⁵⁶A. Oleś, *Metody Doświadczalne Fizyki Ciała Stałego*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998

Znając energię $h\nu$ i mierząc energię E_k , można wyznaczyć energię wiązania E_w . W przypadku próbek metalicznych energia E_k będzie pomniejszona o pracę wyjścia ładunku elektrycznego z metalu. Ze względu na niepowtarzalną budowę atomu każdego pierwiastka, pomiar energii wiązania jednego lub dwóch orbitali elektronowych wystarcza, by zidentyfikować pierwiastek występujący w próbce. Energia elektronu dla głównej liczby kwantowej równej n wyrażona jest zależnością:

$$E_w = \frac{m}{2\hbar} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \quad (9)$$

Wielkość ta wyznaczana jest w metodzie XPS doświadczalnie. Badania XPS odnoszą się do najbardziej zewnętrznych warstw próbki, ponieważ fotoelektrony przechodząc przez ciało stałe są rozpraszane na elektronach wiążących i tracą część swojej energii. W procesie nieelastycznego rozpraszania mogą być generowane kolektywne wzbudzenia elektronów walencyjnych (plazmony), zatem elektrony wybijane z powierzchni próbki mają znaczące prawdopodobieństwo opuszczenia próbki z energią $E_k = h\nu - E_w$. Elektrony, które utraciły znaczną część swojej energii kinetycznej, są rejestrowane w spektrometrze na poziomie tła. Grubość warstwy poddawanej analizie różni się z zależności od materiału: dla próbek organicznych jest to 3 - 10 nm, dla nieorganicznych 1 - 3 nm, w przypadku metali 0,5 - 2 nm.

II.1.6. Spektroskopia absorpcji promieniowania X

(ang. *X-ray absorption spectroscopy*, XAS)

Promieniowanie rentgenowskie jest promieniowaniem elektromagnetycznym w zakresie od około 100 eV do 500 keV. W tym zakresie foton promieniowania jest absorbowany przez elektron z jednej z wewnętrznych powłok atomu. Gdy padająca wiązka ma energię odpowiadającą energii wiązania, następuje gwałtowny wzrost absorpcji zwany krawędzią absorpcji. Nazwy krawędzi absorpcji są analogiczne do nazw powłok elektronowych (patrz tabela 4).

Tabela 4. Krawędzie absorpcji odpowiadające poszczególnym poziomom rdzeniowym (według [157]).

Wzbudzony poziom rdzeniowy	Nazwa krawędzi absorpcji	Wzbudzony poziom rdzeniowy	Nazwa krawędzi absorpcji
1s	K	3s	M ₁
2s	L ₁	3p _{1/2}	M ₂
2p _{1/2}	L ₂	3p _{3/2}	M ₃
2p _{3/2}	L ₃	3d _{3/2}	M ₄
		3d _{5/2}	M ₅

Energie wiązania poszczególnych poziomów różnią się dla różnych pierwiastków, dlatego absorpcja rentgenowska jest selektywna ze względu na typ atomu. Badanie krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego ma bardzo szerokie zastosowanie w badaniach strukturalnych ciała stałego [158, 159].

W metodzie XAS mierzy się całkowity współczynnik absorpcji fotoelektrycznej μ , który jest sumą współczynników poszczególnych powłok:

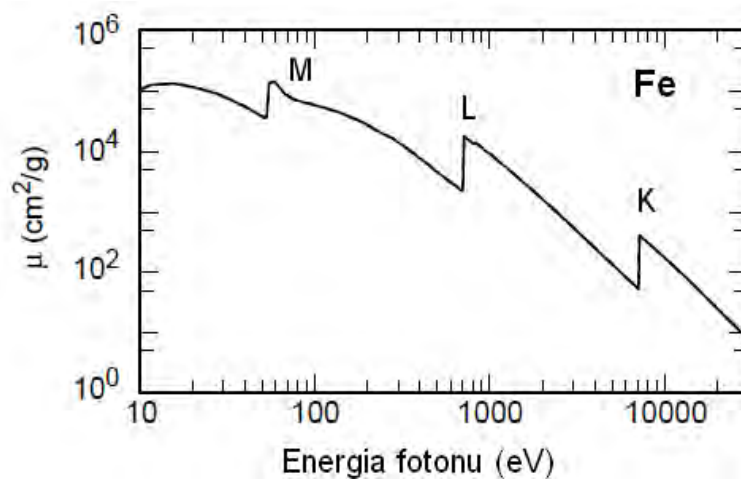
$$\mu = \mu_K + \mu_{L1} + \mu_{L2} + \mu_{L3} + \mu_{M1} + \dots \quad (10)$$

Współczynnik absorpcji promieniowania elektromagnetycznego charakteryzuje się występowaniem tak zwanych krawędzi absorpcji K, L itd. Krawędź absorpcji to gwałtowny wzrost współczynnika absorpcji, tłumaczony skokowym zwiększeniem prawdopodobieństwa wyrwania fotoelektronu z danego poziomu. Pomiędzy dwiema krawędziami absorpcji μ maleje wraz ze wzrostem energii fotonów. Rysunek 20 przedstawia zależność współczynnika absorpcji od energii fotonów dla atomu żelaza.

¹⁵⁷ X-ray Data Booklet: <http://www.physics.uwo.ca/~lgonchar/courses/p9826/xdb.pdf>

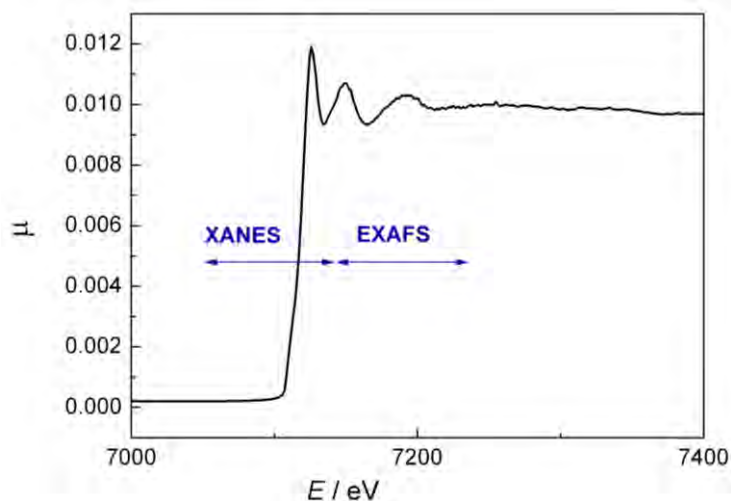
¹⁵⁸ P. Eisenberger, M. Kincaid, Science 200 (1978) 1441.

¹⁵⁹ P.W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003, s. 433 – 441.



Rys. 20. Zależność współczynnika absorpcji od energii fotonu dla atomu Fe (według [157]).

W kształcie widma absorpcji $\mu(E)$ (patrz rys. 21) wyróżnić można dwa charakterystyczne obszary: obszar struktury przykrawędziowej (struktura XANES), tzw. obszar Kossela i obszar struktury oscylacyjnej (struktura EXAFS), tzw. obszar Kröniga.

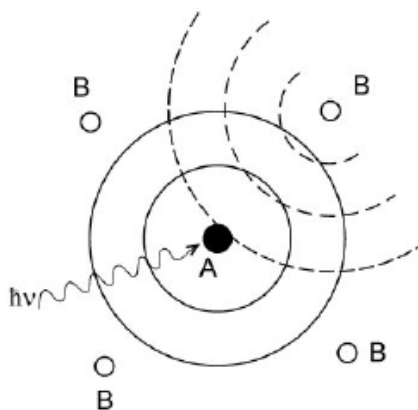


Rys. 21. Widmo absorpcji promieniowania rentgenowskiego.

Subtelna struktura absorpcji promieniowania X

EXAFS (*ang. Extended X-ray Absorption Fine Structure*)

W przypadku wyższych energii, znajdujący się w obszarze Kröniga współczynnik absorpcji posiada słabą strukturę o charakterze oscylacyjnym. Jest to subtelna struktura absorpcji promieniowania X, czyli EXAFS [158, 160]. W metodzie EXAFS rejestruje się przebieg krzywej współczynnika absorpcji w zależności od energii, tuż powyżej progu absorpcji. Zasadniczą rolę odgrywają fotoelektrony i ich interferencja. Rysunek 22 przedstawia przykładową krzywą z pomiaru EXAFS. Obserwowane oscylacje są związane z interferencją fal fotoelektronów i stanowią obszar zainteresowania metody EXAFS. Fotoelektron wyzwany przez padający kwant ma energię kinetyczną $E = h\nu - E_K$, gdzie E_K jest energią wiązania na orbicie K. Elektronowi odpowiada określona długość fali, która rozchodząc się w próbce, napotyka sąsiednie atomy, od których doznaje odbicia (patrz rys. 22). Odbita fala elektronu interferuje z falą biegnącą, czego wynikiem jest jej wzmocnienie (interferencja konstruktywna) bądź osłabienie (interferencja destruktywna), w zależności od odległości sąsiednich atomów. Odpowiednio absorpcja promieniowania (emisja fotoelektronów) jest wzmacniana lub osłabiana.



Rys. 22. Ilustracja rozproszenia fotoelektronu; A - atom absorbujący, B - atomy sąsiednie; linie ciągłe obrazują fotoelektron wychodzący, linie przerywane – fotoelektron rozproszony (według [158]).

Długość fali fotoelektronu zależy od energii kwantu ($h^2k^2/2m = h\nu - E_K$), więc zmiana energii kwantów padającego promieniowania X powoduje kolejne wzmocnienia

¹⁶⁰ A. Kisiel, *Synchrotron Radiation in Natural Science*, 5 (2006) 145.

i osłabienia przechodzącego promieniowania - stąd zafalowania na krzywych absorpcji. Fala elektronu rozprasza się nie tylko na najbliższych sąsiadach, ale również na atomach z dalszych sfer koordynacyjnych, dla których obserwuje się analogiczny, lecz szybko malejący z odległością efekt. Dla różnych sfer koordynacyjnych przy danej długości fali efekt interferencyjny będzie różny. Zmiana długości fali padającego promieniowania X , a zatem i zmiana długości fali fotoelektronów, powoduje pojawienie się na krzywej absorpcji dodatkowych zafalowań. Oscylacje słabe pochodzące z dalszych sfer koordynacyjnych nakładają się na oscylacje wywołane przez atomy najbliższe. W drobnych oscylacjach współczynnika absorpcji zawarta jest zatem informacja o przestrzennym rozkładzie atomów [156, 158].

Analiza danych eksperymentalnych EXAFS

Całkowity współczynnik absorpcji powyżej krawędzi można zapisać jako:

$$\mu(k) = \mu_0(k) \cdot [1 + \chi(k)] \quad (11)$$

gdzie:

μ_0 – współczynnik absorpcji wynikający z efektu fotoelektrycznego dla atomu swobodnego,

k – liczba falowa fotoelektronu:

$$k = \left(\frac{2m(\hbar\omega - E_k)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$\chi(k)$ – całkowita fala rozproszona:

Funkcja $\chi(k)$ może być przedstawiona następująco:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{-N_j |f_j(k, \pi)|}{kR_j^2} \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(-2dR_j) \sin[2kR_j + \vartheta_j(k)] \quad (13)$$

gdzie:

N_j – liczba atomów rozpraszających w odległości R_j od absorbującego atomu,

$|f_j(k, \pi)|$ – amplituda wstecznie rozpraszanego elektronu od atomu j -tego,

$\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ – czynnik Debye'a-Wallera odpowiedzialny za drgania termiczne lub statystyczny nieporządek (przy czym σ_j^2 oznacza średnią kwadratową fluktuację odległości wzajemnego położenia atomów centralnego i rozpraszającego),

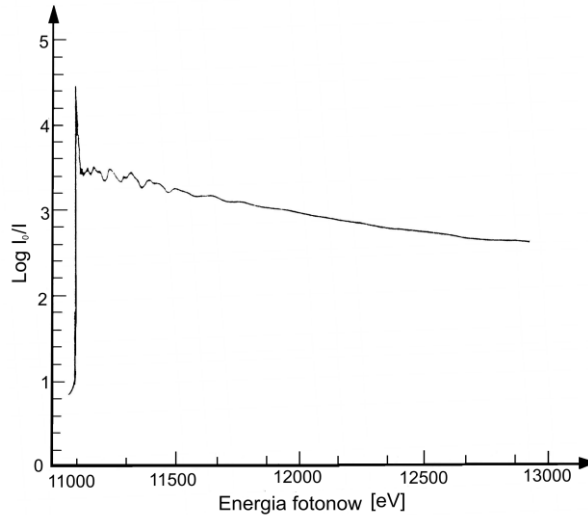
$\exp(-2dR_j)$ – czynnik odpowiedzialny za straty fotoelektronów na skutek nieelastycznych rozproszeń, gdzie d oznacza odwrotność średniej drogi swobodnej, $\sin[2kR_j + \mathcal{G}_j(k)]$ – czynnik interferencyjny a ($\mathcal{G}_j(k)$ jest przesunięciem fazowym).

Zgodnie z równaniem 13 oscylacyjna część współczynnika absorpcji jest sumą fal sinusoidalnych o okresie $2kR_j$ dla j -tej sfery i amplitudzie zależnej od liczby atomów w j -tej sferze. Na wypadkową amplitudę fali składają się amplitudy rozpraszania elektronów na atomach j -tej sfery. Oscylacje tłumione są czynnikiem typu Debye'a-Wallera oraz czynnikiem spowodowanym nieelastycznym rozpraszaniem. O ile $2kR_j$ odzwierciedla różnicę faz padającego i rozpraszanego elektronu swobodnego, o tyle dodatkowe przesunięcie $\mathcal{G}_j(k)$ jest konsekwencją obecności atomu centralnego i atomu rozpraszającego falę elektronu.

W wyrażeniu na $\chi(k)$, jako poprawkę stosuje się współczynnik redukcji amplitudy (AFAC, *ang. amplitude reduction factor*) [161], oznaczany często jako s_o^2 . Dotyczy on relaksacji pozostałych elektronów w atomie absorbującym promieniowanie. Zazwyczaj AFAC przyjmuje wartości pomiędzy 0,7 a 1. Współczynnik ten jest bezpośrednio związany z amplitudą wstecznie rozpraszanego elektronu, ma więc silny związek z liczbą koordynacyjną.

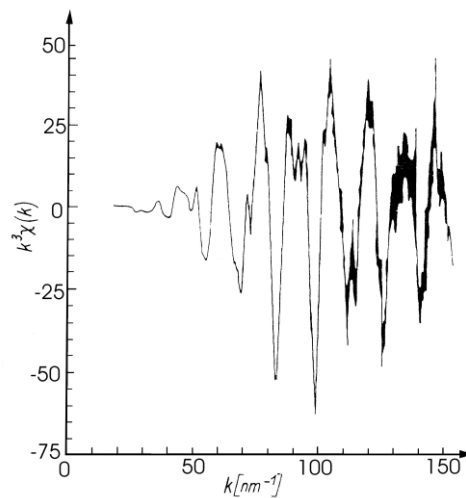
Trudność interpretacji polega na wyodrębnieniu z danych eksperymentalnych informacji o $\mathcal{G}_j(k)$, R_j oraz N_j . Schemat postępowania uwidaczniają rysunki: 23, 24, 25. Na rysunku 23 przedstawione jest widmo otrzymane dla sproszkowanego germanu.

¹⁶¹ *Metal Oxide Catalysis*, ed. S.D. Jackson, J.S.J. Hargreaves, Wiley, Weinheim 2009, tom 2, s. 302.



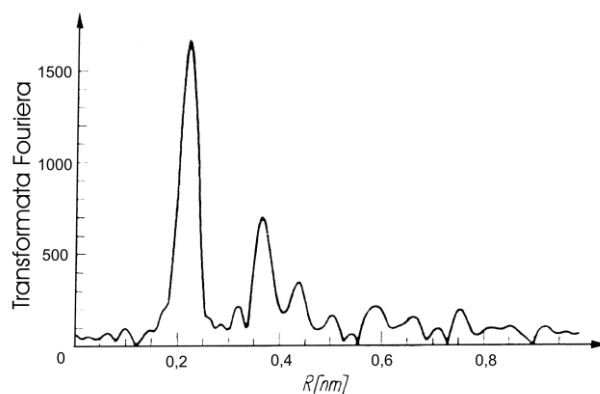
Rys. 23. Widmo absorpcji promieniowania X dla sproszkowanego Ge (według [158]).

Po odjęciu tła, dokonuje się przejścia z energii kwantów promieni X na wektor falowy k fotoelektronów. Uzyskane oscylacje współczynnika absorpcji podzielone przez tło mnoży się przez k^3 . Wynik jest pokazany na rysunku 24. Mnożenie przez k^3 jest uzasadnione tym, że amplituda rozpraszania $|f_j(k, \pi)|$ zawiera w sobie zależność typu k^{-2} .



Rys. 24. Widmo absorpcji Ge w funkcji k (oś X) po odjęciu ciągłego gładkiego tła i pomnożeniu przez k^3 (według [158]).

Następny krok, to transformata Fouriera danych z rysunku 24. Na tym etapie pomija się przesunięcie fazowe $\mathcal{G}_j(k)$. Wynik jest przedstawiony na rysunku 25.



Rys. 25. Transformata Fouriera danych z rys. 24 (według [158]).

Widoczne pierwsze duże maksimum związane jest z obecnością najbliższych sąsiadów, zaś kolejne maksima zawierają informację o kolejnych sąsiadach. Dalsze opracowanie polega na wyizolowaniu efektów pochodzących od poszczególnych sfer i wyznaczeniu przesunięć fazowych $\mathcal{G}_j(k)$. Przy wyznaczeniu $\mathcal{G}_j(k)$, korzysta się z danych teoretycznych lub z pomiarów próbki o znanej strukturze [156].

Opracowanie i interpretacja danych pomiarowych pozwala uzyskać informację o odległości atomów R_j od atomu określonego pierwiastka, podaje liczbę koordynacyjną atomu N_j , wyznacza rodzaj atomów na danej odległości, jak również daje średnie kwantowe odchylenie σ_j od odległości R_j .

II.2. Metody analizy powierzchni

II.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, *ang. Scanning Electron Microscopy*) jest techniką pozwalającą na obrazowanie powierzchni z bardzo wysoką rozdzielczością, a w połączeniu z techniką EDX możliwa jest analiza jakościowa i ilościowa materiału w badanym miejscu.

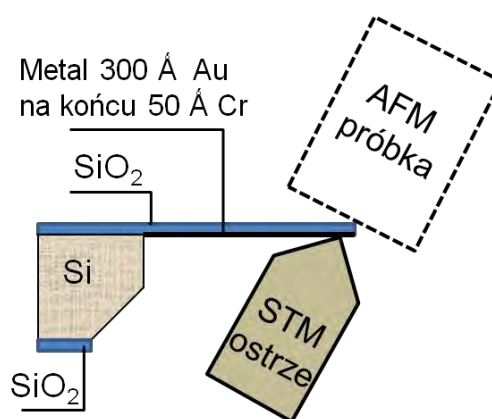
W mikroskopach skaningowych generowana wiązka elektronów bombarduje próbkę, skanując jej powierzchnię linia po linii. Elektrony wiązki, wnikaące w próbkę na niewielką głębokość, częściowo z powrotem z niej wychodzą, ulegając tzw. wstecznemu rozproszeniu; większość z nich jednak pozostaje w próbce, tracąc energię w różnego rodzaju oddziaływaniach, czemu towarzyszy emisja elektronów wtórnych, elektronów

Augera, promieni rentgenowskich, światła i in. Wybite elektrony są rejestrowane za pomocą odpowiednich detektorów, a następnie przetwarzane na obraz próbki. Obraz oglądany w skaningowej mikroskopii elektronowej nie jest obrazem topograficznym, ale wirtualnym, skonstruowanym na bazie sygnałów emitowanych przez próbkę. Praca SEM wymaga komory próżniowej, aby elektrony swobodnie przemieszczały się od źródła ich emisji w stronę warstwy i dalej w kierunku detektorów.

Za pomocą mikroskopu skaningowego można przeprowadzać obserwację powierzchni preparatów przewodzących elektrycznie, a materiały nieprzewodzące wymagają pokrycia cienką warstwą węgla lub metalu, celem zmniejszenia elektryzowania się preparatu oraz zwiększenia emisji elektronów wtórnych.

II.2.2. Mikroskopia sił atomowych

Mikroskopia sił atomowych (AFM, *ang. Atomic Force Microscopy*) umożliwia obrazowanie powierzchni, wykorzystując siły oddziaływania występujące pomiędzy atomami ostrza skanującego a badaną powierzchnią (patrz rys. 26) [156]. Igła znajduje się na mikrobелce, której odchylenia odzwierciedlają wielkość oddziaływań. Rejestrowana zmiana siły jest przetwarzana na obraz ukształtowania powierzchni. Tego typu obrazowanie pozwala na uzyskanie topografii materiału z dokładności do dziesiątych części Angstroma i w przeciwieństwie do mikroskopii SEM nie dochodzi do niszczenia badanej powierzchni.



Rys. 26. Schemat kontaktowego mikroskopu AFM (według [156]).

Ze względu na rodzaj sił wykorzystywanych do obrazowania powierzchni można wyróżnić:

Tryb kontaktowy – odległość między ostrzem a powierzchnią jest rzędu kilku Å, co powoduje powstawanie sił odpychających małego zasięgu między elektronami igły AFM a elektronami zewnętrznej warstwy materiału.

Tryb bezkontaktowy – ostrze jest wprowadzone w drgania i odległość między igłą a podłożem jest utrzymywana na poziomie 10 – 100 nm, co pozwala na badanie sił dalekiego zasięgu (magnetycznych, elektrostatycznych, Van der Waalsa).

Tryb przerywany – wysięgnik jest wprowadzony w takie drgania, że ostrze systematycznie dotyka powierzchni i oprócz sił dalekiego zasięgu znaczenie mają również oddziaływania krótkozasięgowe.

II.2.3. Izoterma adsorpcji wielowarstwowej BET

Izoterma BET, wprowadzona przez S. Brunnauera, P. Emmeta, E. Teller jest powszechnie stosowaną izotermą opisującą adsorpcję wielowarstwową [159]. Model zakłada, że cząsteczki adsorbowanego gazu dzięki oddziaływaniu z adsorbentem stabilnie osiadają na jego powierzchni. Przez oddziaływania międzycząsteczkowe tworzą się kolejne warstwy adsorbatu i wtedy ilość adsorbującej substancji nie jest ograniczona. Izoterma BET przewiduje adsorpcję wyższą niż obserwowana doświadczalnie i opisywana jest równaniem:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad (14)$$

$$z = \frac{p}{p^*} \quad (15)$$

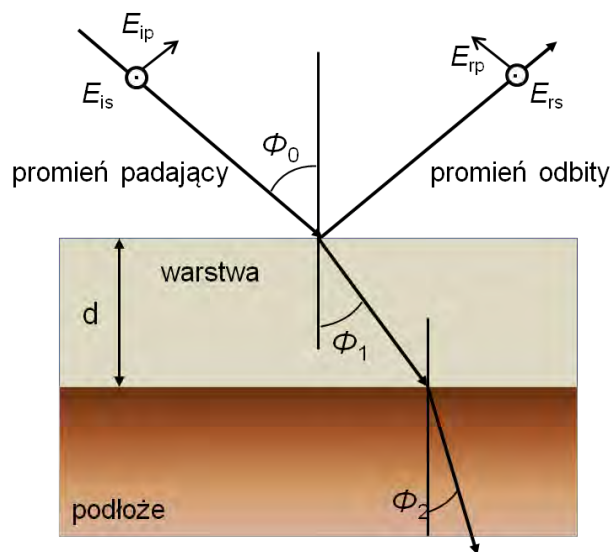
gdzie p^* oznacza prężność pary nasyconej nad warstwą adsorbatu, V i p – odpowiednio objętość i ciśnienie gazu, V_{mon} - objętość odpowiadająca pokryciu powierzchni monowarstwą, a c to wielkość stała.

Izoterma BET jest powszechnie stosowana do wyznaczania powierzchni rzeczywistej ciał stałych w postaci drobnoziarnistej.

II.2.4. Elipsometria

Elipsometria jest bardzo czułą techniką optyczną pozwalającą na wyznaczenie stałych optycznych i strukturalnych cienkich warstw [162]. Istotą metody jest pomiar elipsy polaryzacji światła odbitego albo przepuszczonego przez badany materiał. Interpretacja danych pomiarowych wymaga wprowadzenia modelu optycznego na podstawie, którego możliwe jest wyznaczenie takich parametrów, jak grubość warstwy czy współczynnik załamania światła.

Podczas wykonywania pomiaru, monochromatyczna, liniowo spolaryzowana wiązka światła ulega odbiciu od powierzchni badanej warstwy. Stan polaryzacji tej wiązki jest charakteryzowany przez wzajemną zależność między amplitudami oraz fazami dwóch fal płaskich [163]. Jedna fala - p leży w płaszczyźnie, a druga s jest prostopadła do tej płaszczyzny (patrz rys. 27). Odbicie prowadzi do różnicy faz i zmiany stosunku amplitud fal s oraz p . Efekt odbicia jest charakteryzowany przez zmianę fazy Δ oraz arc ctg współczynnika zmiany amplitud (Ψ).



Rys. 27. Odbicie światła spolaryzowanego od warstwy znajdującej się na podłożu (według [163]).

¹⁶² H.G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, Springer Science & Business 2005, s. 237.

¹⁶³ M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett films, An introduction*, Cambridge University Press, 1996, s. 168.

Modelowanie prowadzi do określenia kątów Δ oraz Ψ pomiędzy którymi istnieje zależność:

$$\operatorname{tg}\Psi \exp(i\Delta) = F(n_1, n_2, \bar{n}_3, \Phi_0, \Phi_1, \Phi_2, \lambda, d) \quad (16)$$

gdzie:

Ψ – współczynnik zmiany amplitud,

Δ – zmiana fazy,

n_1 – współczynnik załamania ośrodka (powietrza),

n_2 – współczynnik załamania warstwy dielektrycznej,

\bar{n}_3 – zespolony współczynnik załamania podłoża,

Φ_0 – kąt padania,

Φ_1 – kąt załamania w warstwie,

Φ_2 – kąt załamania w podłożu,

λ – długość fali światła padającego na próbkę,

d – grubość warstwy dielektrycznej.

II.2.5. Pomiary grubości warstw za pomocą profilometru

Pomiar grubości za pomocą profilometru polega na rejestrowaniu profilu badanej warstwy wzdłuż wyznaczonej poziomej linii. Możliwy jest pomiar grubości filmu oraz chropowatości materiału za pomocą metody kontaktowej oraz bezkontaktowej.

Metoda kontaktowa pracy polega na obrazowaniu profilu za pomocą diamentowej igły, która rysuje powierzchnię wzdłuż wyznaczonego poziomego toru. Szybkość skanowania i długość toru jest ściśle określona. Zmiany wysokości igły są rejestrowane i następnie przetwarzane na obraz. Chropowatość warstwy jest obliczana na podstawie otrzymanego profilu.

Profilometr pracujący w trybie bezkontaktowym dokonuje pomiaru struktury powierzchni przez optyczne skanowanie powierzchni za pomocą światła lub lasera. W tym celu wykorzystuje się różne techniki jak np. laserową triangulację, mikroskopię konfokalną, interferometrię o niskiej koherencji czy cyfrową holografię.

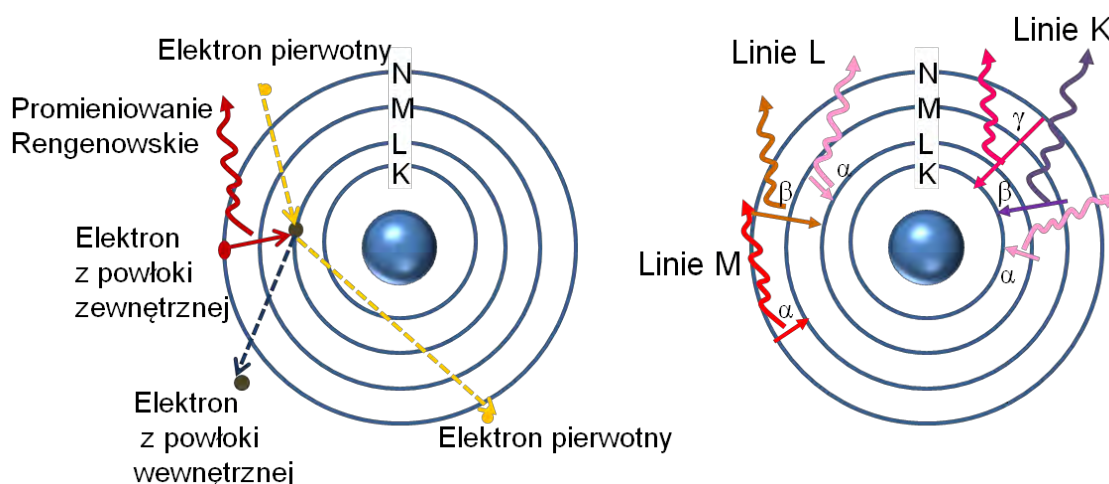
Większość profilometrów dostarcza dwuwymiarowe obrazy powierzchni lub tylko liniowy profil warstwy. Wykorzystując profilometr pracujący w trybie bezkontaktowym możliwy jest również obraz trójwymiarowy badanej warstwy.

II.3. Metody analizy składu i własności termicznych

II.3.1. Mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii

Mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii (EDX, *ang. Energy Dispersive X-ray Microanalysis*) pozwala na analizę ilościową i jakościową składu, jednakże podczas badania ma miejsce niszczenie materiału (metoda destruktywna).

Zasada przeprowadzenia mikroanalizy polega na bombardowaniu próbki elektronami, co prowadzi do wybicia elektronów zlokalizowanych na wewnętrznych powłokach elektronowych (np. z powłoki K lub L) [156]. Puste miejsce jest następnie wypełniane przez elektrony z wyższych powłok, czemu towarzyszy emisja fotoelektronu o energii charakterystycznej dla danego pierwiastka. Na rysunku 28 przedstawiono schematycznie dwa etapy powstawania linii emisyjnej.



Rys. 28. Powstawanie serii linii widmowych K, L, M podczas pomiaru techniką mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii.

Fotony promieniowania X o specyficznej energii trafiają do detektora. Na podstawie sygnałów o charakterystycznych energiach oraz ich intensywności można określić jakościowy oraz ilościowy skład badanej próbki. Analiza ilościowa nie jest w przypadku tej metody łatwa i wymaga pomiarów próbek standardowych (kalibracyjnych) przy takich samych warunkach jak pomiar próbki badanej. Ilościowe oznaczanie pierwiastków lekkich jest również bardzo trudne, a dla litu i wodoru niemożliwe.

Serie linii emisyjnych oznacza się według symboliki Siegbahna literami, np. K dla przejść na powłokę o głównej liczbie kwantowej $n = 1$. Dla poszczególnych przejść, linie

widmowe oznacza się symbolem serii oraz literą grecką, i tak np. α dla $\Delta n = 1$. Dla linii $K\alpha$ o niskiej energii ($< 0,7$ eV) niezbędna jest duża korekta absorpcji, stąd możliwe błędy w oznaczaniu ilościowym pierwiastków lekkich

Jeśli badana próbka nie przewodzi, to w celu przeprowadzenia badania metodą EDX należy ją pokryć warstwą przewodzącą, by nie dopuścić do ładowania się powierzchni.

II.3.2. Rengenowska analiza fluorescencyjna

Metoda rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej (XRF, *ang. X-ray Fluorescence*) jest nieniszczącą techniką, która pozwala na bardzo szybkie określenie składu pierwiastkowego próbki. Metoda ta jest szczególnie stosowana w przypadku analizy składu obiektów zabytkowych, dzieł sztuki czy innych przedmiotów o dużej wartości, gdyż nie wymaga pobrania próbki z badanego materiału.

Zasada fizyczna XRF jest bardzo podobna do EDX, jednakże zamiast bombardowania elektronami, próbkę naświetla się promieniowaniem rentgenowskim, co również prowadzi do wybicia elektronów zlokalizowanych na wewnętrznych powłokach elektronowych [156]. Puste miejsce jest następnie zapełniane przez elektrony z wyższych powłok, czemu towarzyszy emisja promieniowania rentgenowskiego o energii charakterystycznej dla danego pierwiastka.

Serie linii emisyjnych oznacza się tu również symboliką Siegbahna literami, tak jak ma to miejsce w przypadku techniki EDX. Na widmie XRF widoczne są tylko te linie, które odpowiadają przejściom elektronowym zgodnym z regułami wyboru. Intensywność linii na otrzymanym widmie zależy nie tylko od liczby atomowej pierwiastka, ale też od energii promieniowania wzbudzającego oraz cech próbki, takich jak skład czy morfologia. Źródłem promieniowania jest lampa rentgenowska, ale dzięki zastosowaniu filtrów oraz przy odpowiednim doborze napięcia lampy, pierwiastki mogą być wzbudzone grupami, co ogranicza ilość nakładających się linii i znacznie ułatwia analizę.

II.3.3. Spektroskopia masowa jonów wtórnych

Spektroskopia masowa jonów wtórnych (SIMS, *ang. Secondary Ion Mass Spectroscopy*) [156] jest metodą, w której jony pierwotne (Ar^+ , Cs^+ , O^- , O^{2+}) o określonej energii bombardują próbkę. W wyniku interakcji z badanym materiałem następuje emisja:

elektronów, fotonów, neutralnych atomów i grup atomów, dodatnich i ujemnych jonów zarówno atomowych jak i grup atomów. Wyzwolone jony wtórne są poddawane analizie pod względem stosunku masy do ładunku (m/z). W przypadku zastosowania analizatora kwadrupolowego, analiza jest przeprowadzana oddzielnie dla jonów ujemnych i dodatnich. Jony bombardujące posiadają energię rzędu keV. Z analizy masowej jonów wtórnych otrzymuje się informacje o składzie chemicznym monowarstwy powierzchniowej. Podczas bombardowania jonami przeprowadzanego przez dłuższy czas, bada się kolejno głębsze warstwy próbki, co pozwala śledzić stężenia poszczególnych pierwiastków przez całą grubość próbki. Zaletą tej metody jest również duża czułość (granica wykrywalności jest rzędu ppb), możliwość detekcji jonów zbudowanych przez grupy atomów, możliwość rejestracji wodoru i jego związków. Podstawą analizy ilościowej jest zmiana natężenia jonów wtórnych opisane są równaniem:

$$I_A = I_P \cdot T_A \cdot Y_{tot} \cdot \alpha_A^q \cdot c_A \quad (17)$$

gdzie:

I_A – natężenie jonów wtórnych,

I_P – natężenie jonów pierwotnych,

T_A – transmisja spektrometru,

Y_{tot} – całkowita wydajność rozpylania jonowego,

α_A^q – współczynnik jonizacji,

c_A – stężenie pierwiastka A,

$Y_{tot} = \frac{N_S}{N_P}$ – liczba jonów wtórnych N_S przypadająca na liczbę jonów pierwotnych N_P .

II.3.4. Atomowa spektroskopia absorpcyjna

Podstawą analizy jakościowej atomowej spektroskopii absorpcyjnej (AAS, *ang. Atomic Absorbtion Spectrometry*; czasem używa się skrótu ASA) jest zjawisko emisji promieniowania elektromagnetycznego charakterystycznego dla danego pierwiastka.

W metodzie AAS wykorzystuje się promieniowanie związane z przejściem elektronu walencyjnego ze stanu podstawowego na pierwszy (najniższy poziom wzbudzony). Jest to tzw. linia rezonansowa, a najniższy stan wzbudzony nazywany jest tu stanem rezonansowym. Zasada pomiarów metodą AAS polega na tym, że linia rezonansowa oznaczanego pierwiastka o natężeniu I_0 , emitowana ze źródła

promieniowania przechodzi przez atomizer, w którym jest absorbowana przez obecne tam wolne atomy. Ta część promieniowania (linii rezonansowej), która nie została pochłonięta przez wolne atomy, dociera poprzez monochromator do detektora, który mierzy jej natężenie (I). Zlogarytmowana wartość ilorazu I i I_0 daje absorbancję (18) proporcjonalną do stężenia oznaczanego pierwiastka:

$$A = \log(I_0 / I) \quad (18)$$

gdzie: I_0 – natężenie wiązki promieniowania padającego, I – natężenie wiązki promieniowania po przejściu przez ośrodek zawierający wolne, oznaczane atomy.

W pracy przedstawiono wyniki oznaczeń za pomocą aparatu, który pozwala na jednoczesną analizę ilości węgla, wodoru, azotu, siarki (CHNS). Podstawową zasadą analizy ilościowej CHNS jest wysokotemperaturowe utleniające spalanie próbek. Gazowe produkty spalania są oczyszczane, rozdzielane na kolumnach absorpcyjnych na poszczególne składniki: N_2 , CO_2 , SO_2 , H_2O i wykrywane w celi pomiarowej detektora TCD (detektor przewodności cieplnej).

II.3.5. Analiza termiczna

Istotą analizy termicznej jest pomiar zmian własności fizykochemicznych badanego materiału w funkcji temperatury [156]. W zależności od tego, która wielkość fizyczna jest mierzona rozróżnia się cztery główne typy analizy:

a) *różnicowa analiza termiczna (DTA, ang. Differentia Thermal Analysis)*

W tej metodzie rejestrowana jest w funkcji temperatury różnica temperatur pomiędzy badaną próbką a materiałem stanowiącym odniesienie. Dzięki dużej dokładności i szybkości pomiaru, metoda ta znalazła zastosowanie np. do wykrywania zanieczyszczeń na podstawie zmian w przebiegu krzywej ΔT rejestrowanej w czasie topnienia.

b) *analiza termomechaniczna (TMA, ang. Thermo-Mechanical Analysis)*

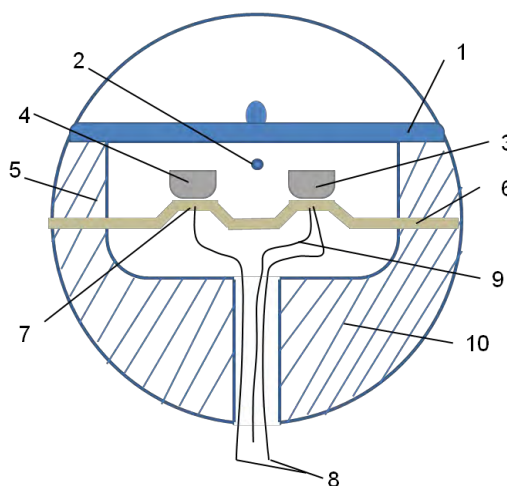
Analiza termomechaniczna polega na pomiarze zmian liniowych rozmiarów próbki w zależności od temperatury. Dzięki odpowiednim rozwiązaniom aparaturowym możliwy jest pomiar pod naciskiem, przy ciągnięciu czy też przy zmianie objętości badanego materiału.

c) *analiza termograwimetryczna (TGA, ang. Thermo-Gravimetric Analysis)*

W trakcie analizy termograwimetrycznej rejestrowana jest zmiana masy próbki podczas podwyższania jej temperatury. Nawet niewielkie zmiany masy są rejestrowane dzięki

precyzyjnemu układowi wagowemu wyposażonemu w fotodiody i fotodetektory. Metodę stosuje się najczęściej do badań procesów oddziaływania próbki z gazem oraz chemicznego rozkładu w trakcie podgrzewania.

d) *różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC, ang. Differential Scanning Calorimetry)*
Różnicowa kalorymetria skaningowa polega na pomiarze strumienia ciepła oddanego bądź pobranego przez materiał w odniesieniu do substancji standardowej w funkcji temperatury. Istotną rolę w tej metodzie odgrywa krążek termoelektryczny, który jednocześnie dostarcza ciepło do badanej próbki i materiału odniesienia (patrz rys. 29). Do miejsc, w których znajdują się oba materiały przymocowane są końce termopary. Różnica temperatur na tych spójniach jest wprost proporcjonalna do różnicy przepływu ciepła. Druga termopara znajdująca się przy tygielku z badaną próbką, określa jej temperaturę.



Rys. 29. Przekrój komory do kalorymetrycznych pomiarów różnicowych (DSC): 1 – pokrywa, 2 – wlot gazu, 3 – próbka, 4 – materiał odniesienia, 5 – pierścień ze srebra, 6 – krążek z konstantanu, 7 – złącze termopary, 8 – drucik chromowy, 9 – drucik aluminiowy, 10 – blok ogrzewania (według [156]).

Dla układu symetrycznego różnicę strumieni ciepła (dq/dt) można zapisać jako:

$$dq/dt = \Delta T / R \quad (19)$$

gdzie ΔT to różnica temperatur obu spojeń, a R jest oporem termicznym pomiędzy piecykiem tygielkiem z próbką lub odniesieniem.

Zazwyczaj pomiaru dokonuje się podczas podgrzewania materiału (0,1 – 100 mg) od temperatury pokojowej do 1500°C, którego czułość może być poniżej 20 $\mu\text{V}/\text{MW}$. Krzywe DSC służą najczęściej do wyznaczenia ciepła przemiany bądź ciepła właściwego. Ponadto, posługując się metodą DSC można zlokalizować temperaturę, przy której

dochodzi do modyfikacji związków chemicznych czy wykryć pojawienie się odmiany polimorficznej.

W celu otrzymania kompletu informacji, najczęściej analiza termogravimetryczna jest uzupełniona o różnicową kalorymetrią skaningową. Ponadto w nowoczesnych aparatach przeznaczonych do TG-DSC, odrywające się od badanej próbki ugrupowania atomów są analizowane za pomocą spektroskopii masowej. Metodę tą najczęściej oznacza się skrótem TG-DSC-MS.

II.3.6. Spektroskopia masowa

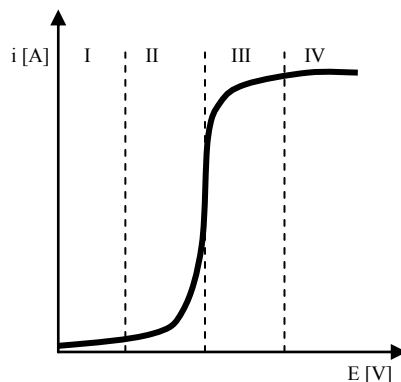
Spektroskopia masowa (MS, *ang. Mass Spectroscopy*) jest metodą badania składu próbek za pomocą widm mas atomów lub ugrupowań atomów budujących związek chemiczny. Istota metody polega na doprowadzeniu związku chemicznego do jonizacji i rozpadu na fragmenty obdarzone ładunkiem [164]. Dla danego związku chemicznego otrzymuje się charakterystyczny zestaw jonów różniących się stosunkiem masy do ładunku (m/z). Naładowane ugrupowania bądź atomy są przyspieszane w polu elektrycznym i następnie rozdzielane według ich masy. Ostatnim etapem jest pomiar natężenia prądu jonowego opowiadającego poszczególnym jonom. Wynik pomiaru otrzymuje się w postaci widma z poszczególnymi pikami, których położenie odpowiada stosunkowi masy jonu do jego ładunku, a wysokość - natężeniu prądu jonowego. Zazwyczaj widmo masowe jest przedstawiane w postaci znormalizowanej, gdzie wysokość pików o największej intensywności (tzw. pik główny) stanowi 100 %.

¹⁶⁴ E. de Hofmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry, Principles and Applications*, wyd.II, Wiley 2001.

II.4. Elektrochemiczne metody badawcze

II.4.1. Metody polaryzacyjne

Typowa krzywa polaryzacyjna z liniowo zmieniającym się potencjałem (E) w czasie została przedstawiona na rysunku 30. Szybkość zmian potencjału gwarantuje zachowanie warunków stacjonarnych na elektrodzie.



Rys. 30. Krzywa polaryzacyjna przedstawiająca zależność prądu reakcji od potencjału.

obszar I - prąd praktycznie nie przepływa, ponieważ przyłożone napięcie nie przekroczyło jeszcze wartości SEM wynikającej ze zmiany entalpii swobodnej tworzenia ΔG^0 badanego elektrolitu, a niewielki wzrost prądu w tym obszarze wynika z ładowania podwójnej warstwy elektrycznej.

obszar II - obszarem kontroli przez szybkość przeniesienia ładunku. Znaczny wzrost prądu w tym obszarze jest wynikiem intensywnego przebiegu reakcji przeniesienia ładunku na elektrodzie.

obszar III - szybkość reakcji elektrodowych wzrasta na tyle, że szybkość procesów transportu (migracji i dyfuzji) staje się porównywalna z szybkością reakcji.

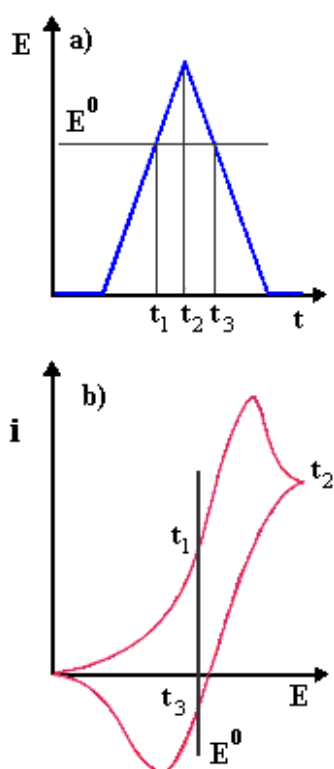
obszar IV - szybkość procesu elektrodowego jest znacznie większa od szybkości transportu masy do elektrod i każdy jon docierający do elektrody ulega natychmiastowej reakcji elektrodowej. Dalszy wzrost napięcia nie powoduje wzrostu prądu, dlatego obserwowaną wartość nazywa się prądem granicznym, który jest proporcjonalny do stężenia molowego badanej substancji [165].

¹⁶⁵ A. Kiswa: *Elektrochemia. Elektrodyka II – wykłady z chemii fizycznej*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2001, s. 230.

II.4.1.1. Chronowoltamperometria

W metodzie chronowoltamperometrycznej (*cv*) potencjał elektrody wskaźnikowej zmienia się liniowo w czasie a rejestrowany jest prąd narastający między tą elektrodą a elektrodą pomocniczą [165]. Za pomocą tej metody możemy badać kinetykę procesów elektrodowych, jak również badać skład roztworów.

Rysunek 31 przedstawia krzywą otrzymaną metodą woltamperometrii cyklicznej. Kiedy potencjał osiągnie wartość odpowiadającą potencjałowi utleniania substancji w roztworze, wartość prądu anodowego szybko wzrasta. W momencie, gdy potencjał zaczyna maleć (t_2), następuje gwałtowna zmiana prądu wywołana przez nagromadzone w pobliżu elektrody cząsteczki powstałe na skutek reakcji elektrodowej. Jeśli zachodząca na elektrodzie reakcja utleniania jest odwracalna, gdy potencjał zbliży się do wartości odpowiadającej redukcji substancji, na krzywej zaobserwujemy szybki wzrost prądu katodowego. Maksymalne natężenia prądu na krzywej leżą po obu stronach standardowego potencjału redukcyjno-oksydacyjnego E^0 badanej substancji, zatem na podstawie położenia tych maksimów można wyznaczyć wartość E^0 i na w ten sposób zidentyfikować substancję obecną w roztworze [159].



Rys. 31. Krzywe przedstawiające metodę woltamperometrii cyklicznej: a) zmiana potencjału w czasie oraz b) odpowiadająca jej krzywa $i = f(E)$ (według [159]).

Wartość prądu reakcji elektrodowej $Ox + ne^- \rightarrow Red$ w metodzie chronowoltamperometrycznej dla procesu odwracalnego opisuje równanie Randlesa-Sevčika [165]:

$$I_p = 2,7 \cdot 10^5 n^{3/2} A v^{1/2} D^{1/2} c^0 \quad (20)$$

gdzie:

I_p – prąd pikowy reakcji faradajowskiej,

c^0 – stężenie postaci elektroaktywnej w roztworze,

A – powierzchnia elektrody,

D – współczynnik dyfuzji reagenta,

n – ilość elektronów potrzebnych do redukcji formy utlenionej,

v – szybkość polaryzacji.

Równanie 20 dotyczy procesów odwracalnych (kontrolowanych dyfuzją), które zachodzą na elektrodzie płaskiej. Ze względu na prostą zależność między prądem pikowym reakcji a stężeniem depolaryzatora, woltamperometrię można wykorzystać jako narzędzie analityczne, niezależnie od tego czy proces jest kontrolowany dyfuzyjnie czy kinetycznie.

Jak wspomiano, powyższe zależności dotyczą substancji elektroaktywnej obecnej w elektrolicie. W przypadku materiału, jakim jest ditlenek tytanu, pomiary techniką woltamperometrii cyklicznej są prowadzone, kiedy elektrodę wskaźnikową stanowi podłoże przewodzące (Pt [166], Ti [167], ITO [168], FTO [169]) pokryte warstwą TiO_2 . Poniżej przywołuje się kilka opracowań dotyczących pomiarów woltamperometrycznych dla elektrod TiO_2 w kontakcie z elektrolitem wodnym.

Woltamperometria ditlenku tytanu w elektrolicie wodnym

Cechą charakterystyczną woltamperogramów rejestrowanych dla warstw ditlenku tytanu jest obszar między ok. -0,5 a +0,5 vs. NEK, w którym nie obserwuje się aktywności faradajowskiej (patrz rys. 32 a i b). Ze względu na to, że w stosowanych elektrolitach ($NaCl$, KCl , Na_2SO_4) nie ma składnika dającego odpowiedź faradajowską, obserwowany prąd stanowi tzw. prąd ładowania, który jest związany z kilkoma

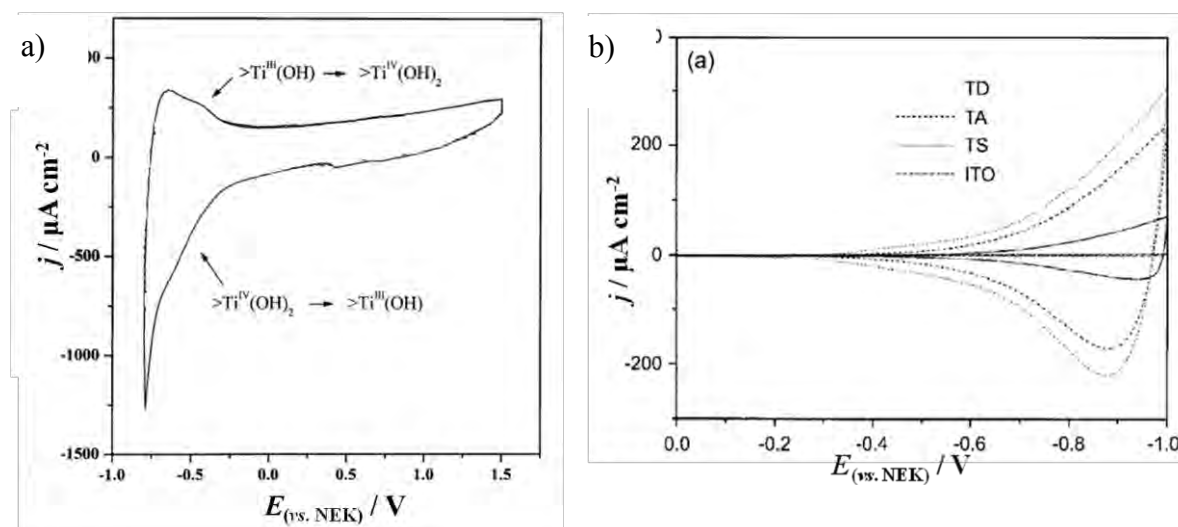
¹⁶⁶ S. Daniele, D. Battistel, R. Gerbasi, F. Benetollo, S. Battiston, Chem. Vap. Deposition 13 (2007) 644.

¹⁶⁷ I. Mintsouli, N. Philippidis, I. Poullos, S. Sotiropoulos, J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 463.

¹⁶⁸ X. Cui, Z. Jiang, J. Chin. Chem. Soc. 50 (2003) 1003.

¹⁶⁹ R.E. Davila-Martinez, L.F. Cueto, E.M. Sanchez, Surf. Sci. 600 (2006) 3427.

elementami pojemnościowymi (pojemność warstwy sztywnej, pojemność ładunku przestrzennego, pojemność warstwy rozmytej) lub prąd redukcji protonu znajdującego się w roztworze [170].



Rys. 32. a) Krzywa woltamperometryczna dla Ti/TiO₂ zanurzonej w 0,1 M NaCl (pH = 4,7), szybkość polaryzacji 100 mV s⁻¹ (według [171]); b) Krzywa cyklowoltamperometryczna dla ITO/TiO₂ w 0,1 M KCl (pH = 6), szybkość polaryzacji 25 mV s⁻¹; oznaczenia TA, TD, TS dotyczą różnych grubości filmu TiO₂ (według [170]).

Stopniowo wzrastający prąd po stronie katodowej odnosi się do wypełniania powierzchniowych stanów poniżej pasma przewodnictwa [172]. Według pracy Kavana i współpr., ten obszar na krzywej *cv* jest interpretowany jako efekt pojemnościowy związany z tworzeniem warstwy wzbogaconej odnoszącej się do powierzchniowej reakcji redoksovej $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ [173].

Charakterystyka elektrochemiczna TiO₂ domieszkowanego węglem, azotem oraz siarką została zaprezentowana w pracy Reddy'ego i współpr. [174]. Krzywe woltamperometryczne przedstawiono na rysunku 33. W przeciwieństwie do czystego TiO₂, na krzywych *cv* dla domieszkowanego TiO₂ pojawiają się nowe sygnały (oznaczone jako **II** i **III**), które odpowiadają procesom redukcji oraz utlenienia atomów domieszek znajdujących się w ugrupowaniach powierzchniowych. Pik **I** przypisuje się reakcji redukcji Ti^{4+} do Ti^{3+} , która jest procesem elektrochemicznie nieodwracalnym a chemicznie odwracalnym.

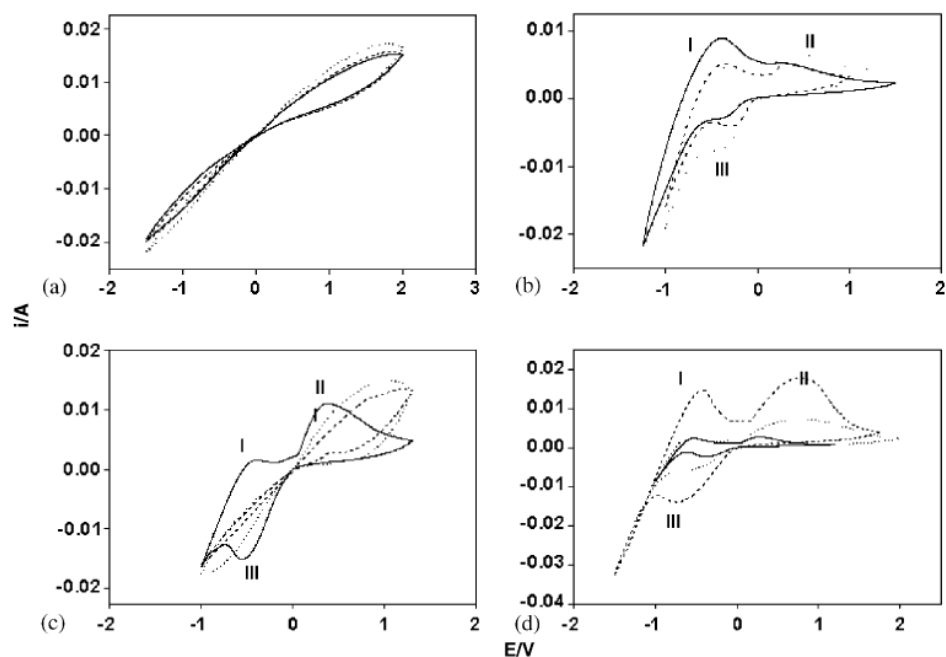
¹⁷⁰ M.S. Lee, I.C. Cheon, Y.I. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. 24 (2003) 1155.

¹⁷¹ F.Y. Oliva, L.B. Avalle, O.R. Camara, J. Electroanal. Chem. 534 (2002) 19.

¹⁷² A. Kay, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 98 (1994) 952.

¹⁷³ L. Kavan, M. Grätzel, J. Rathousky, A. Zukal, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 349.

¹⁷⁴ K.M. Reddy, B. Baruwati, M. Jayalakshimi, M. Mohan Rao, S.V. Manorama, J. Solid State Chem. 178 (2005) 3352.



Rys. 33. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$, c) $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, d) $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ w elektrolitach o różnym pH: linia ciągła pH = 2, linia kreskowana pH = 6,5, linia kropkowana pH = 10. Elektrolit: 10 % roztwór etanolu z H_2SO_4 lub KOH jako regulatorami pH, REF: $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ M KCl}$ (według [174]).

Warte uwagi prace poświęcone aktywności elektrochemicznej ditlenku tytanu w ciemności jak również pod wpływem oświetlenia są publikowane przez J. Augustyńskiego i współpracowników. Dotyczą one procesów redukcji warstw powierzchniowych dla tlenków [175], aktywności ugrupowań nadtlenkowych na powierzchni TiO_2 [176] czy też transportu nośników ładunku w porowatej warstwie TiO_2 [177].

II.4.1.2. Chronopotencjometria

Chronopotencjometria jest metodą galwanostatyczną. Polega na polaryzowaniu elektrody wskaźnikowej ustalonym prądem $i = \text{const.}$ i rejestrowaniu jej odpowiedzi jako zmiany potencjału w czasie [165]. Podczas pomiaru stały prąd przepływa przez elektrodę wskaźnikową w obwodzie z elektrodą pomocniczą, na skutek czego dochodzi do zmiany potencjału na elektrodzie wskaźnikowej, co jest rejestrowane względem nieobciążonej przepływem prądu elektrody odniesienia.

¹⁷⁵ J. Augustyński, *Electrochem. Acta* 38 (1993) 43.

¹⁷⁶ M. Ulmann, N.R. de Tacconi, J. Augustyński, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6523.

¹⁷⁷ A. Wahl, J. Augustyński, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 7820.

Podstawowe równanie opisujące zależność między czasem przejścia τ , gęstością prądu elektrolizy J_c oraz stężeniem początkowym depolaryzatora zostało c_o^0 , to tzw. równanie Sanda:

$$J_c \sqrt{\tau} = \mp \frac{nFAD^{1/2} \pi^{1/2} c_o^0}{2} \quad (21)$$

gdzie F – stała Faradaya, A – pole powierzchni, D – współczynnik dyfuzji depolaryzatora, n – liczba elektronów biorąca udział w reakcji elektrodowej.

II.4.1.3. Chronoamperometria

W metodzie chronoamperometrycznej (*Cha*) potencjał elektrody wskaźnikowej jest ustalony na stałym poziomie $E = const.$, a rejestrowaną jest prąd w czasie [165]. Krzywa chronoamperometryczna może mieć różny kształt w zależności od rodzaju etapu najwolniejszego.

W niniejszej pracy wykorzystano technikę chronoamperometrii do rejestrowania w czasie zmian prądu dla elektrod z domieszkowanym i czystym ditlenkiem tytanu (rozdz. IV.3.2. i rozdz. IV.6.) oraz filmów kompozytowych pEDOT:PSS/TiO₂ w różnych warunkach naświetlenia (rozdz. IV.4.3).

II.4.2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna (EIS, *ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy*) jest metodą zmiennoprądową służącą do pomiaru właściwości elektrycznych elektrolitów stałych. Pozwala ona wyznaczyć parametry: przewodnictwa ziaren, przewodnictwa procesów międzyziarnowych i poszczególnych faz, kinetyki procesów elektrodowych, właściwości pojemnościowych elektrycznej warstwy podwójnej i granic ziaren oraz wielu innych wielkości.

Impedancja jest cechą układu elektrycznego liniowego. Układ jest liniowy, jeśli pod wpływem pobudzenia elektrycznego $x(t)$ o częstości ω wytwarza odpowiedź $y(t)$

(prądową lub napięciową) wyłącznie o tej samej częstotliwości. Formalnie można powiedzieć, że układ taki charakteryzuje równanie różniczkowe liniowe [178]:

$$\begin{aligned} c_n \frac{d^n y(t)}{dt^n} + c_{n-1} \frac{d^{n-1} y(t)}{dt^{n-1}} + \dots + c_1 \frac{dy(t)}{dt} + c_0 y(t) \\ = a_m \frac{d^m x(t)}{dt^m} + a_{m-1} \frac{d^{m-1} x(t)}{dt^{m-1}} + \dots + a_1 \frac{dx(t)}{dt} + a_0 x(t) \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie c_i i a_i są stałymi współczynnikami.

Dla szeregowego połączenia trzech idealnych elementów – opornika o rezystancji R , kondensatora o pojemności C i cewki posiadającej indukcyjność L , równanie (23) (równanie Kirchhoffa) przyjmie postać:

$$R \cdot i + \frac{1}{C} \int i dt + L \frac{di}{dt} = u(t) \quad (23)$$

Charakterystyczną właściwością elektrycznego układu liniowego jest to, że w odpowiedzi na sinusoidalne pobudzenie $x(t) = A \sin \omega t$ powstaje odpowiedź sinusoidalna $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$. φ jest przesunięciem fazowym sygnału odpowiedzi względem sygnału pobudzenia. Jeśli amplituda pobudzenia będzie stała i niezależna od częstotliwości ω , to B i φ będzie zależało od częstotliwości w sposób charakterystyczny dla danego obwodu lub próbki materiału. Stosunek sygnału odpowiedzi do sygnału pobudzenia definiuje funkcję przenoszenia układu. Funkcja przenoszenia jest impedancją Z , jeżeli pobudzenie jest prądem $i = i_0 e^{j\omega t}$, a odpowiedź napięciem $u = u_0 e^{j(\omega t + \varphi)}$.

$$Z = \frac{u_0}{i_0} e^{j\varphi} = Z_0 e^{j\varphi} \quad (24)$$

Natomiast, jeśli sytuacja jest odwrotna – pobudzenie jest napięciem, a odpowiedź prądem, to mamy do czynienia z admitancją Y :

$$Y = \frac{i_0}{u_0} e^{j\psi} = Y_0 e^{j\psi} \quad (25)$$

¹⁷⁸ W. Bogusz, F. Krok, *Elektrolity Stałe, Właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*, Wydawnictwa Naukowe SA, Warszawa 1995.

Impedancja ma cechy wektora, moduł i kierunek lub składowe rezystancję: $R = Z_0 \cos\varphi$ i reaktancję: $X = Z_0 \sin\varphi$. Admitancja z kolei składa się z konduktancji: $G = Y_0 \cos\psi$ oraz zależnie od znaku pojemności lub indukcyjności: $B = Y_0 \sin\psi$ [178].

Impedancja naczynka elektrochemicznego [165]

Każda impedancja jest wielkością zespoloną i składa się z części rzeczywistej Z' i urojonej Z'' :

$$Z = Z' - iZ'' \quad (26)$$

gdzie $i = \sqrt{-1}$ – jednostka urojona.

Impedancja naczynka elektrochemicznego mierzona jest między elektrodą wskaźnikową (spolaryzowaną do pewnego potencjału względem elektrody odniesienia) a elektrodą pomocniczą i jest równa sumie impedancji elektrody wskaźnikowej Z_{WE} , impedancji roztworu elektrolitu Z_e oraz impedancji elektrody pomocniczej Z_{CE} :

$$Z = Z_{WE} + Z_e + Z_{CE} \quad (27)$$

Tak złożona wartość jest trudna do interpretacji, dlatego doświadczenie musi być prowadzone tak, aby mierzona wielkość była sumą impedancji elektrody wskaźnikowej i impedancji roztworu elektrolitu, mającą tylko część rzeczywistą równą oporności elektrolitu. Oporność elektrolitu można skutecznie zmniejszyć, dodając nadmiar elektrolitu podstawowego. Impedancja elektrody pomocniczej zależy od pojemności C tej elektrody, a zatem i od jej rozmiaru. Minimalny opór i dużo większa powierzchnia elektrody pomocniczej, idealnie polaryzowalnej gwarantuje zachowanie warunku $Z_{CE} \gg Z_{REF}$. Moduł jej impedancji wynosi:

$$|Z| = \frac{1}{\omega C_{CE}} \quad (28)$$

gdzie ω – częstość kątowa zależna od częstości użytego prądu zmiennego ν ; $\omega = 2\pi\nu$.

Zatem, wpływ impedancji elektrody pomocniczej będzie tym mniejszy, im większa będzie częstość użytego sygnału pobudzającego oraz jej pojemność C . Przy odpowiednich warunkach eksperymentu, impedancja naczynka elektrochemicznego będzie równa sumie oporności elektrolitu oraz impedancji elektrody wskaźnikowej zawierającej pojemność podwójnej warstwy elektrycznej i równoległa do niej impedancję procesu elektrodowego.

Impedancja faradajowska [165]

Impedancja związana z faradajowskim procesem elektrodowym zawiera impedancję przeniesienia ładunku o charakterze oporności (oporność przeniesienia ładunku R_p), impedancję związaną z dyfuzją depolaryzatora zwaną w najprostszym przypadku impedancją Warburga oraz impedancje sprzężone z procesem elektrodowym, jak adsorpcja czy homogeniczne reakcje chemiczne poprzedzające lub następujące.

Impedancja przeniesienia ładunku [165]

Impedancja przeniesienia ładunku zawiera tylko część rzeczywistą, ponieważ w zakresie małych nadpotencjałów zależność między nadpotencjałem η (do 50 mV) a prądem procesu elektrodowego jest liniowa.

$$Z_p = R_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{1}{j_0} \frac{RT}{nF} \quad (29)$$

Z równania (29) wynika, że wyznaczenie impedancji przeniesienia ładunku Z_p umożliwia obliczenie gęstości prądu wymiany, a tym samym standardowej stałej szybkości procesu elektrodowego.

Elektryczny obwód zastępczy próbki przewodnika superjonowego [178]

Z pomiarów impedancyjnych otrzymujemy przebieg funkcji impedancyjnej. Do danego kształtu wykresu należy dobrać model fizyczny, a następnie model elektryczny. Model elektryczny ma postać układu elektrycznego równoważnego próbce, czyli dającego taką samą odpowiedź na pobudzenie elektryczne, co próbka. Układ elektryczny o takich właściwościach nazywany jest elektrycznym układem zastępczym próbki (EQVC, *ang. Electric Equivalent Circuit*). Na podstawie dopasowania numerycznego (algorytm Marquard-Levenberg [179]) możliwe jest wyznaczenie wartości poszczególnych elementów EQVC.

¹⁷⁹ J.R. MacDonald, J. Schoonman, A.P. Lehen, J. Electroanal. Chem. 131 (1982) 77.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna jako narzędzie do badania warstw porowatych ditlenku tytanu

Wykorzystując szerokie spektrum możliwości EIS, technika elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej jest często stosowana do badań warstw porowatych ditlenku tytanu. Widma impedancyjne są rejestrowane w funkcji przyłożonego potencjału, pH, w ciemności oraz w obecności światła. Kiedy porowata elektroda TiO_2 znajduje się w kontakcie z elektrolitem, jej odpowiedź elektrochemiczna ulega zmianie w zależności od przyłożonego potencjału czy natężenia padającego promieniowania elektromagnetycznego. Spowodowane jest to zmianami ilości nośników ładunku w fazie TiO_2 , co znacznie wpływa na takie parametry, jak rezystancja czy aktywność warstwy porowatej [180]. W oparciu o elektryczny obwód zastępczy możliwe jest wyznaczenie parametrów charakteryzujących porowatą warstwę TiO_2 , takich jak: pojemność warstwy podwójnej między elektrodą a elektrolitem, rezystancja transportu elektronów, rezystancja przeniesienia ładunku czy też elementu pojemnościowego związanego z ładowaniem warstwy porowatej [181].

Szczególnie warte uwagi prace doświadczalne i teoretyczne dotyczące impedancji warstw porowatych ditlenku tytanu są publikowane w grupie J. Bisqueta [181, 182, 183], a także przez A. Hagfeldta i współpr. [184], Kytina i współpr. [185] oraz Barama i współpr. [186].

II.4.3. Zastosowanie technik elektrochemicznych do wyznaczenia potencjału pasma płaskiego

Kiedy elektroda, którą stanowi materiał półprzewodnikowy typu n lub p zostanie zanurzona w elektrolicie, to dochodzi do uporządkowania ładunku, zarówno w półprzewodniku jak i na granicy faz elektroda/elektrolit. Prowadzi to do zagięcia pasm

¹⁸⁰ F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 334.

¹⁸¹ J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N.S. Ferriols, P. Bogdanoff, E.C. Pereira, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 2287.

¹⁸² J. Bisquert, M. Grätzel, Q. Wang, F. Fabregat-Santiago, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 11284.

¹⁸³ F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 758.

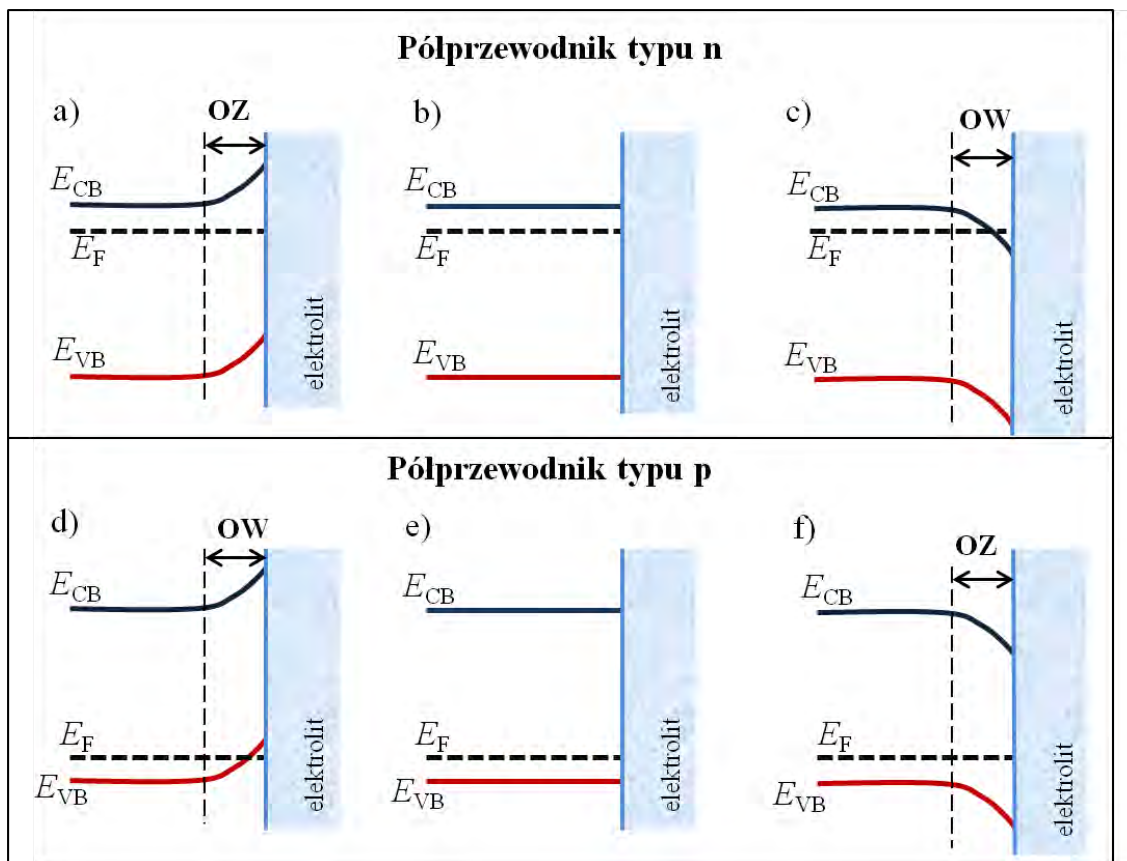
¹⁸⁴ A. Hagfeldt, U. Björkstén, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8045.

¹⁸⁵ V. Kytin, A. Petrov, Y.Y. Timoshenko, V. Parkhutnik, P.K. Kashkarov, J. Weidmann, F. Koch, Th. Dittrich, Phys. Stat. Sol. (a) 197 (2003) 487.

¹⁸⁶ N. Baram, Y. Ein-Eli, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 9781.

energetycznych i utworzenia obszaru zubożonego (OZ) lub obszaru wzbogaconego (OW) (patrz rys. 34) [187].

Przy pewnym potencjale, poziom Fermiego E_F przyjmuje wartość odpowiadającą potencjałowi pasma płaskiego. Wielkość E_F półprzewodnika należy rozumieć jako potencjał pasma niezaburzonego żadnym potencjałem. Jest to wielkość, która analogicznie do E_{PZC} dla metalu, charakteryzuje dany materiał półprzewodnikowy. Nie obserwuje się przeniesienia ładunku, a pasma przewodnictwa i walencyjne nie zginają się (patrz rys. 34 b i e). Potencjał ten odpowiada potencjałowi pasma płaskiego E_{fb} [188]. W przypadku półprzewodnika typu n, przy potencjale wyższym od potencjału pasma płaskiego dochodzi do zagięcia pasm i utworzenia obszaru zubożonego. Dla półprzewodników typu p sytuacja taka ma miejsce, gdy potencjał przyłożony do elektrody jest niższy od E_{fb} .



Rys. 34. Położenie poziomów energetycznych w półprzewodniku typu n oraz typu p zanurzonego w elektrolicie w zależności od potencjału E przyłożonego do elektrody: a) i d) $E > E_{fb}$, b) i e) $E = E_{fb}$, c) i f) $E < E_{fb}$, (OZ – obszar zubożony, OW – obszar wzbogacony) (według [188]).

¹⁸⁷ A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemistry Methods*, John Wiley & Sons 2001, Nowy York, str. 746.

¹⁸⁸ A.W. Bott, *Current Separations* 17 (1998) 87.

Odpowiednio, przy potencjałach niższych od E_{fb} dla półprzewodnika typu n występuje nadmiar nośników większościowych (elektronów) w obszarze ładunku przestrzennego, co określa się obszarem wzbogaconym. Obszar wzbogacony dla półprzewodników typu p pojawia się przy potencjałach wyższych od E_{fb} .

Potencjał pasma płaskiego E_{fb} może zostać wyznaczony:

a) na podstawie pomiarów za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej i zastosowaniu zależności Motta-Schottky'ego

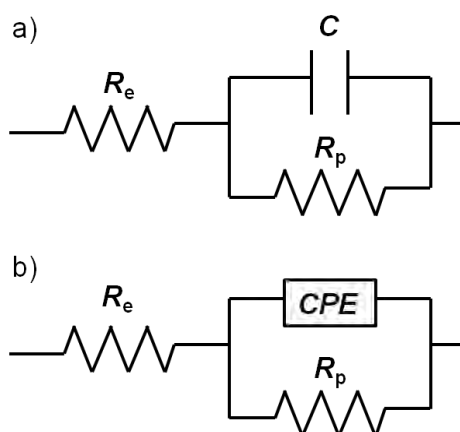
oraz

b) z relacji fotoprąd - potencjał dla małych zakrzywień pasm.

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

W celu przeprowadzenia doświadczenia należy przygotować elektrodę wskaźnikową, którą najczęściej stanowi podłoże metaliczne pokryte warstwą półprzewodnika. Widmo impedancyjne rejestrowane jest w zadanym zakresie częstotliwości sygnału sinusoidalnego. Kolejny pomiary przeprowadza się przy innym potencjale przyłożonym do elektrody wskaźnikowej.

Dla widm impedancyjnych należy dobrać się elektryczny obwód zastępczy jak np. na rysunku 35, który obrazuje impedancję granicy faz próbka/elektrolit, kiedy próbkę stanowi elektroda zanurzona w elektrolicie.



Rys. 35. Elektryczny obwód zastępczy wykorzystywany do interpretacji widm impedancyjnych, gdzie R_e - rezystancja elektrolitu, R_p – rezystancja polaryzacyjna:

a) normalny obwód Randlesa,

b) zmodyfikowany obwód Randlesa z elementem stało fazowym CPE zamiast pojemności C .

W takim obwodzie C^{-1} jest równe ($C_{sc}^{-1} + C_H^{-1}$). Kiedy pojemność ładunku przestrzennego C_{sc} jest znacznie mniejsza od pojemności warstwy Helmholtza (C_H), to w przybliżeniu C można uznać za C_{sc} .

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

$$C_{sc}^{-2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D s^2} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (30)$$

gdzie:

C_{sc} - pojemność ładunku przestrzennego,

e - ładunek elektronu,

N_D - stężenie domieszki donorowej,

ϵ - względna przenikalność półprzewodnika,

ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni,

E - potencjał przyłożony do elektrody wskaźnikowej,

T - temperatura w K,

k - stała Boltzmana,

s - powierzchnia elektrody.

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

Analiza Motta-Schottky'ego jest często utrudniona przez dyspersję częstotliwościową impedancji, która wynika z mikropowatości oraz / lub amorficznej natury filmu. Często wyznaczanie potencjału pasma płaskiego opiera się na bezpośrednim obliczaniu pojemności ładunku przestrzennego z jednej lub kilku częstotliwości widma impedancyjnego (np. dla 1, 5, 10 kHz [189, 190]). Alternatywnym sposobem jest właśnie wykorzystanie elektrycznego obwodu zastępczego, którego widmo odpowiada uzyskanym wynikom eksperymentalnym, a każdy jego element reprezentuje oddzielny proces,

¹⁸⁹ L. Kavan, M. Grätzel, *Electrochem. Acta* 40 (1995) 643.

¹⁹⁰ J. Akikusa, S.U.M. Khan, *Int. J. Hydrogen Energy* 22 (1997) 875.

np. przeniesienie elektronu czy dyfuzję jonów. Tworzenie modelu elektrycznego wymaga przyjęcia modelu fizycznego granicy faz.

Zastąpienie w obwodzie pojemności C elementem stałofazowym jest właściwe ze względu na dyspersję częstotliwościową impedancji. Na rysunku 35 b) pokazano zmodyfikowany EQVC, gdzie wprowadzono element CPE :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (31)$$

gdzie ω to częstotliwość kątowna (rad s^{-1}). Kiedy α wynosi 1, element stałofazowy upraszcza się do pojemności C , a gdy $\alpha = 0$, to CPE staje się rezystancją.

W literaturze istnieją dwa różne sposoby wyznaczenia pojemności z elementu CPE : według Bruga i współpr. [191] oraz według Hsu i Mansfeldta [192]. Brug i współpr. zaproponowali wyrażanie oparte na funkcji rozkładu rozwiniętej przez Fuossa i Kirkwooda [193], co daje następujący wzór:

$$C = Q^{1/\alpha} (R_S^{-1} + R_P^{-1})^{(\alpha-1)/\alpha} \quad (32)$$

Wyrażenie na C podane przez Hsu i Mansfeldta zostało wyprowadzone na podstawie obserwacji, że maksimum w elemencie urojonym impedancji występuje przy tej samej wartości krytycznej częstotliwości ω_C niezależnie od wartości α :

$$C = Q(\omega_C)^{\alpha-1} \quad (33)$$

Oba z nich odnoszą się do EQVC, gdzie rezystancja elektrolitu jest szeregowo połączona z układem równoległym rezystancji polaryzacyjnej i elementem stałofazowym.

b) Wyznaczenie E_{fb} na podstawie pomiaru fotopotencjału

Materiał bada się w postaci zawiesiny w elektrolicie, do którego wprowadza się w niewielkiej ilości (1 mM) substancję (parę redoksowo-oksydacyjną) pełniącą funkcję akceptora elektronów (np. dichlorek 1,1'-dimetylo-4,4'-bipirydyniowy zwany powszechnie wilogenem metylu – MV [194]). Elektrode wskaźnikową stanowi najczęściej

¹⁹¹ G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbachm, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 176 (1984) 275.

¹⁹² H. Hsu, F. Mansfeld, Corrosion (Houston) 57 (2001) 747.

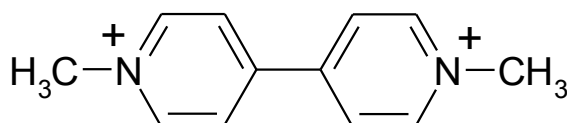
¹⁹³ R.M. Fuoss, J.G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 385.

¹⁹⁴ S. Kim, S.J. Hwang, W. Choi, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24260.

czysta platyna. Podczas pomiaru zawiesina jest intensywnie mieszana i naświetlana promieniowaniem (np. lampą halogenową o mocy 1000 W).

W wyniku wzbudzenia cząstek dochodzi do rozszczepienia poziomu Fermiego na dwa „quasi-Fermi” poziomy, jeden dla dziur a drugi dla elektronów $E_F(e^-)$, który praktycznie przylega do pasma przewodnictwa materiału. W obecności jonów MV^{2+} (patrz rys. 36.), $E_F(e^-)$ będzie na równi z poziomem Fermiego pary redoksowej MV^{2+}/MV^+ [195]:

$$E_F(e^-) = E_f(MV^{2+}/MV^+) \quad (34)$$



Rys. 36. Wzór strukturalny jonu MV^{2+} .

Wiedząc, że E_f zmienia się z pH a $E_F(e^-) \approx E_{CV} \approx E_{fb}$ można zapisać:

$$E_{fb} = E_{fb}(pH = 0) - K \cdot pH \quad (35)$$

gdzie K jest wartością stałą.

Zatem, dla każdej wartości pH prawdziwe jest równanie:

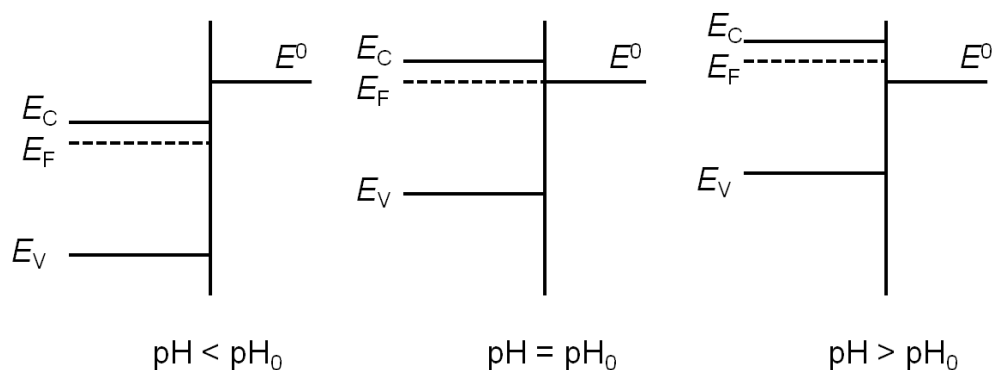
$$E_{fb}(pH = 0) - K \cdot pH = E_{(MV^{2+}/MV^+)}^0 + 0,059 \cdot \log[(MV^{2+})/(MV^+)] \quad (36)$$

gdzie $E_{(MV^{2+}/MV^+)}^0 = -0,445$ V (vs. NHE).

W przypadku, gdy potencjał pary oksydacyjno-redukcyjnej jest niezależny od pH, jakkolwiek zmiana potencjału pod wpływem światła w zależności od wartości pH, będzie spowodowana przesunięciem się poziomów energetycznych względem potencjału standardowego pary redoksowej E^0 (patrz rys. 37) [196].

¹⁹⁵ A.M. Roy, G.C. De, N. Sasmal, S.S. Bhattacharyya, Int. J. Hydrogen Energy 20 (1995) 627.

¹⁹⁶ M.D. Ward, J.R. White, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 27.



Rys. 37. Względne położenie pasm energetycznych półprzewodnika typu n oraz E^0 potencjału standardowego pary redoksowej w zależności od pH elektrolitu (według [196]).

Redukcja MV^{2+} ma miejsce, kiedy poziom Fermiego E_F znajduje się powyżej $E_{(MV^{2+}/MV^+)}^0$. Dla $E_F = E_{(MV^{2+}/MV^+)}^0$ obserwuje się pojawienie fopotencjału. Jest to potencjał odpowiadający potencjałowi pasma płaskiego. Wtedy elektron z pasma przewodnictwa półprzewodnika redukuje MV^{2+} i generuje siłę elektromotoryczną między elektrodą wskaźnikową a elektrodą odniesienia [195]:

$$E = E_{REF} + 0,059 \log[(MV^{2+})/(MV^+) - E_{(MV^{2+}/MV^+)}^0] \quad (37)$$

E_{REF} – potencjał elektrody wskaźnikowej względem NHE, np. gdy elektrodą wskaźnikową jest NEK to $E_{REF} = + 0,241$ V (vs. NHE).

Zatem, uwzględniając potencjał standardowy reakcji redoksowej dla wiologenu metylu:

$$\log(MV^{2+})/(MV^+) = (0,6865 - E) / 0,059 \quad (38)$$

Z powyższego równania wyznacza się wartość $\log(MV^{2+})/(MV^+)$.

W celu otrzymania E_{fb} należy wykonać wykres, gdzie $0,059 \log(MV^{2+})/(MV^+)$ reprezentuje oś rzędnych, a na osi odciętych znajduje się wartość pH [197]. Punkt przecięcia wykresu z osią pH pozwala wyznaczyć wartość E_{fb} (pH = 0), a wartość K – z nachylenia prostej.

¹⁹⁷ D. Duonghung, J. Ramsden, M Grätzel. J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2977.

Wpływ pH na położenie pasma płaskiego

Zależność potencjału pasma płaskiego od wartości pH opiera się na równowadze reakcji dysocjacji [198] na granicy faz powierzchnia elektrody – roztwór elektrolitu:



gdzie Ti-O^{2-} jest powierzchniowym ugrupowaniem TiO_2 , H^+ to proton w głębi elektrolitu a Ti-OH^- to protonowany element sieci krystalicznej. Na granicy faz przewodzących obowiązuje warunek równowagi potencjałów elektrochemicznych.

Rozważania termodynamiczne dotyczące równowagi dysocjacji prowadzą do następującego wyrażenia [199]:

$$\mu_{\text{Ti-O}^{2-}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ti-O}^{2-}} - 2F\Phi_e + \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}^+} + F\Phi_s = \mu_{\text{Ti-OH}^-}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ti-OH}^-} - F\Phi_e \quad (40)$$

gdzie:

$\mu_{\text{Ti-O}^{2-}}^{\circ}$ oraz $\mu_{\text{Ti-OH}^-}^{\circ}$ to odpowiednio standardowy potencjał chemiczny Ti-O^{2-} i Ti-OH^- ,

$a_{\text{Ti-O}^{2-}}$ oraz $a_{\text{Ti-OH}^-}$ to odpowiednio aktywność powierzchniowa Ti-O^{2-} i Ti-OH^- ,

Φ_e oraz Φ_s są to odpowiednio potencjały powierzchni elektrody oraz roztworu elektrolitu.

Zatem różnica potencjałów $\Delta\Phi (= \Phi_e - \Phi_s)$ na granicy faz TiO_2 – elektrolit wyraża się jako:

$$\Delta\Phi = K + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ti-O}^{2-}}}{a_{\text{Ti-OH}^-}} - \frac{2,3RT}{F} pH \quad (41)$$

gdzie K stanowi stałą równowagi reakcji.

Zakładając, że drugi człon równania 41 nie zależy silnie od pH elektrolitu, potencjał elektrodowy TiO_2 zmienia się o 59 mV (w temperaturze pokojowej), kiedy pH zmniejsza się o jednostkę. Jeśli jednak miałyby miejsce rozpuszczanie TiO_2 w elektrolicie, to drugi człon równania 41 miałby duży udział w wielkości $\Delta\Phi$.

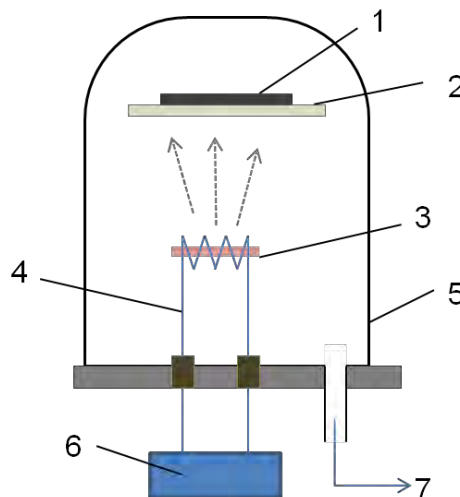
¹⁹⁸ A. Fujishima, A. Sakamoto, K. Honda, Seisan Kenkyu 450 (1969) 21.

¹⁹⁹ T. Watanabe, A. Fujishima, O. Tatsuoki, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jap. 49 (1976) 8.

II.5. Metody wytwarzania cienkich warstw

II.5.1. Termiczne naporowywanie próżniowe

Istotą metody termicznego naporowania w próżni (*ang. Vacuum Thermal Evaporation*) jest podgrzanie materiału znajdującego się w specjalnej łódce lub spirali do momentu jego odparowania. Opary substancji osiadają na podłożu umieszczonym dokładnie nad miejscem, w którym znajduje się podgrzewany materiał (patrz rys. 38). Cały proces jest przeprowadzany w próżni na poziomie $10^{-6} \div 10^{-4}$ Pa, by zapobiec reakcji między wytworzona parą i atmosferą. Pod tak niskim ciśnieniem, średnia swobodna droga odparowanych atomów jest tego samego rzędu, co wymiary komory próżniowej, zatem cząsteczki przemieszczają się w linii prostej od źródła materiału do podłoża.



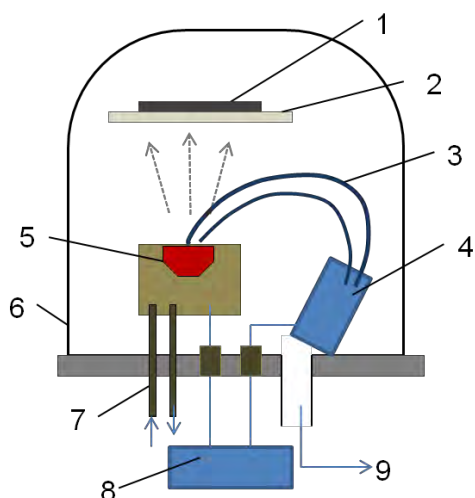
Rys. 38. Schemat układu do termicznego naporowania próżniowego: 1 – podłoże, 2 – maska, 3 – pręcik metalu, 4 – spirala grzejna, 5 – komora próżniowa, 6 – zasilanie, 7 – połączenie z układem próżniowym.

Czystość otrzymanej warstwy zależy ściśle od składu materiału oraz od wielkości próżni utrzymywanej w urządzeniu.

II.5.2. Próżniowe napylenie z odparowaniem materiałów wiązką elektronów

Naporowanie warstwy za pomocą wiązki elektronów (*e-beam ang. Elektron Beam Evaporation*) jest bardzo podobne do termicznego naporowania, ale podgrzanie materiału

znajdującego się w chłodzonej łożdce następuje tu za pomocą wiązki elektronów (patrz rys. 39).



Rys. 39. Schemat układu do naporowania próżniowego za pomocą wiązki elektronów: 1 – podłoga, 2 – maska, 3 – wiązka elektronów ugięta w polu magnetycznym, 4 – działko elektronowe, 5 – tygiel z próbką, 6 – komora próżniowa, 7 – woda chłodząca, 8 – zasilanie wysokonapięciowe, 9 – połączenie z układem próżniowym.

Wiązka elektronów jest generowana przez działko elektronowe (*ang. elektron gun*), który wykorzystuje termojonową emisję elektronów wytworzonych przez rozżarzone ostrze (katoda). Wyemitowane elektrony są przyspieszane w kierunku anody w polu elektrycznym (1 – 10 kV). Tygiel, w którym znajduje się próbka stanowi anodę. Jednocześnie, obecne pole magnetyczne powoduje zagięcie toru ruchu elektronów, co pozwala na umieszczenie źródła elektronów poniżej obszaru, w którym będą znajdowały się opary. Dzięki temu, że elektrony mogą uformować skupioną wiązkę, możliwe jest lokalne podgrzanie materiału z mocą rzędu kilku kW. Pozwala to kontrolę szybkości odparowania i daje możliwość odparowania materiałów o wysokiej temperaturze topnienia (W, Ta, C, Pt).

Tworzenie cienkich warstw z wykorzystaniem wiązki elektronów jest techniką, w której cały proces tworzenia się warstwy można precyzyjnie kontrolować [200]. Wymaga to jednak zaawansowanej technicznie i kosztownej aparatury.

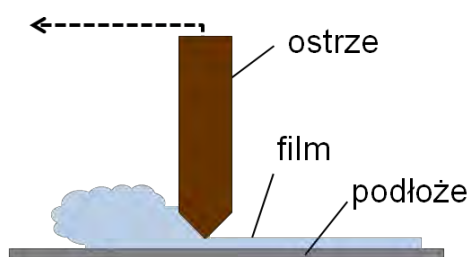
²⁰⁰ <http://www.oxford-vacuum.com>

II.5.3. Technika listwy zbierającej

Technika listwy zbierającej (*ang. doctor-blade*) jest szeroko stosowaną metodą wytwarzania cienkich warstw na podłożach o dużej powierzchni. Początkowo technikę wykorzystywano w celu otrzymania cienkich filmów z materiałów piezoelektrycznych i ceramicznych [201, 202].

W procesie ‘*doctor-blade*’, dobrze wymieszana zawiesina cząstek razem ze składnikami pomocniczymi (np. substancję stabilizującą dyspersję czy nadające odpowiednią lepkość) jest nałożona na podłoże przed ostrzem (patrz rys. 40). Kiedy ostrze jest przesuwane ze stałą prędkością, pasta rozsmarowywana jest po podłożu tworząc cienką warstwę [203].

Stosując metodę listwy zbierającej, można wytwarzać warstwy z prędkością kilku metrów na minutę i pokrywać powierzchnię o sporej szerokości filmami o grubości rzędu 0,1 μm do nawet setek μm .



Rys. 40. Schemat wykorzystania techniki ‘*doctor - blade*’ do otrzymania cienkiej warstwy.

Najczęściej stosowane są dwa rodzaje urządzeń wykorzystujące technikę listwy zbierającej:

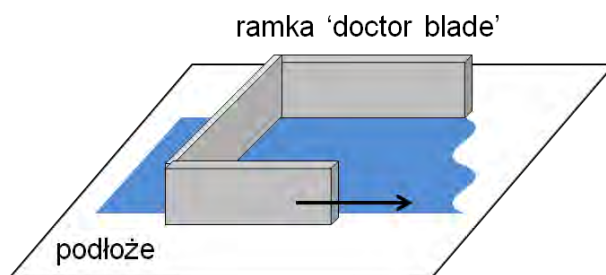
a) *metoda ramkowa tworzenia warstwy (ang. frame doctor-blade)*

Ostrze wyposażone jest z jednej strony w pojemnik, z którego dozowana jest na podłoże pasta (patrz rys. 41). Warstwa jest tworzona w wyniku ruchu ramki lub ruchu podłoża.

²⁰¹ R. Runk, M. Andrejco, A. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975) 199.

²⁰² G. Howatt, R. Breckenridge, J. Brownlow, *Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors*, J. Am. Ceram. Soc. 30 (1947) 327.

²⁰³ F.C. Krebs, Sol. Energ. Mater Sol. Cells 93 (2009) 394.

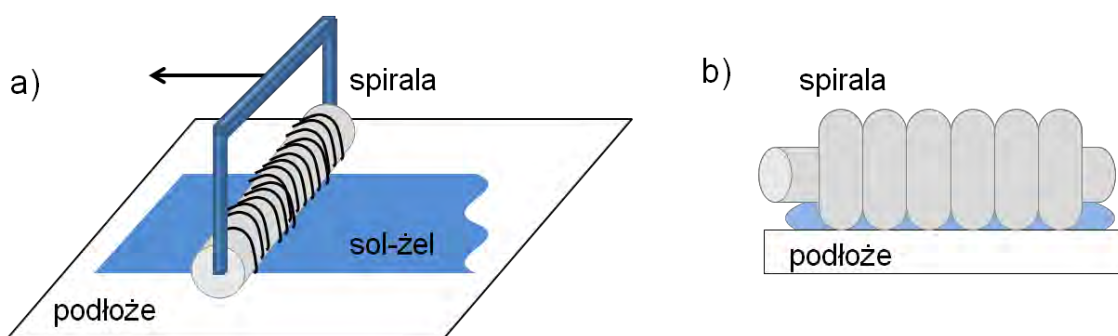


Rys. 41. Metoda ramkowa tworzenia warstwy techniką listwy zbierającej.

Odpowiednią grubość warstwy otrzymuje się przez regulację odległości między ostrzem a podłożem.

b) *metoda spiralowa tworzenia warstwy (ang. spiral doctor-blade)*

Walek o kształcie spirali (patrz rys. 42 a) jest najczęściej stosowany do nałożenia warstw na elastycznych podłożach. Dzięki użyciu spiralnego aplikatora, nierówne podłoże jest przyciśnięte i rozprostowane (patrz rys. 42 b).



Rys. 42. Schematyczne przedstawienie działania (a) techniki listwy zbierającej ze spiralnym aplikatorem (b).

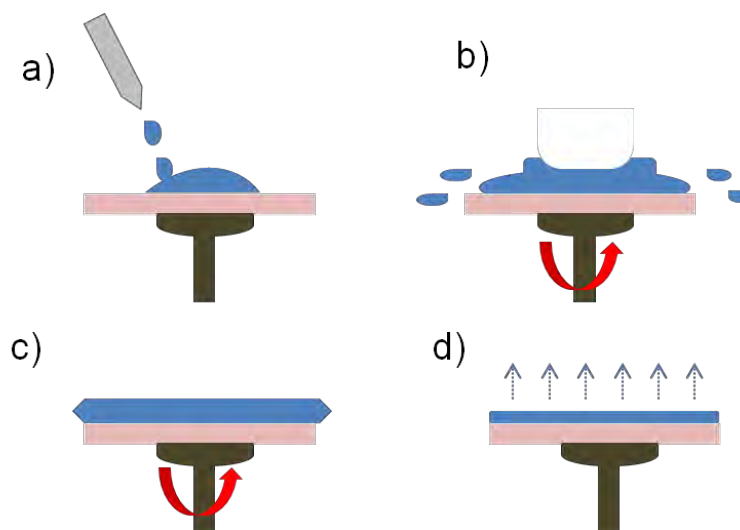
Grubość warstwy jest kontrolowana przez geometrię oraz rozmiar przerw między kolejnymi zwojami. Należy również mieć na uwadze, że na grubość ma wpływ lepkość i wilgotność pasty.

II.5.4. Technika rozwijania wirowego

Technika rozwijania wirowego (*ang. spin-coating*) jest metodą umożliwiającą nakładanie bardzo cienkich warstw na niewielkie, płaskie powierzchnie [204]. Jest ona najczęściej stosowana w mikroelektronice do otrzymywania filmów związków organicznych dla ogniw fotowoltaicznych lub tranzystorów polowych, czy do pokrywania podłoży krzemowych w pierwszym etapie procesu litograficznego [205].

Nałożenie warstwy metodą ‘*spin-coating*’ można podzielić na cztery etapy (patrz rys. 43):

- a) nałożenie roztworu na oczyszczone podłoże, tak by pokrywał dokładnie całą powierzchnię,
- b) rozpoczęcie wirowania, aż do osiągnięcia stałej prędkości obrotowej, (w tym czasie następuje największa utrata naniesionego roztworu),
- c) obracanie się podłoża ze stałą szybkością przez określony przedział czasu, co prowadzi do stopniowego zmniejszania się grubości warstwy,
- d) odparowanie rozpuszczalnika przy stałej prędkości wirowania.



Rys. 43. Cztery etapy procesu nakładania cienkiej warstwy metodą ‘*spin-coating*’: a) nałożenie roztworu, b) etap przyspieszania, c) zmniejszanie grubości warstwy, d) odparowanie pozostałego rozpuszczalnika.

²⁰⁴ A. Mihi, M. Ocana, H. Miguez, *Adv. Mat.* 18 (2006) 2244.

²⁰⁵ D.B. Hall, P. Underhill, J.M. Torkelson, *Polym. Engin. Sci.* 38 (1998) 2039.

Gdy grubość warstewki roztworu osiągnęła swoje minimum, zaczyna dominować odparowanie rozpuszczalnika. W tym etapie lepkość rośnie i roztwór zamienia się w żel, co umożliwia przywieranie substancji do podłoża [206].

Grubość warstwy d może zostać oszacowana wg równania [207]:

$$d = (1 - \rho_A / \rho_{A_0}) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot e}{2\rho_{A_0} \cdot \omega^2} \right)^{1/3} \quad (42)$$

gdzie:

ρ_A – gęstość nakładanego roztworu,

ρ_{A_0} - wartość ρ_A przed rozpoczęciem wirowania,

η – lepkość roztworu

ω – prędkość wirowania,

e - szybkość odparowania rozpuszczalnika.

Kiedy wirowanie zostanie zatrzymane, w zależności od dalszego zastosowania warstwy, często poddawane są one obróbce termicznej w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika czy utrwalenia warstwy na podłożu.

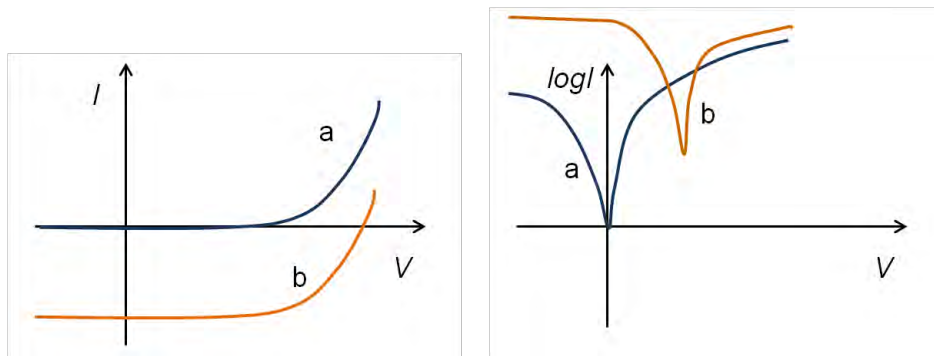
²⁰⁶ <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>

²⁰⁷ D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3993.

II.6. Metody badań ogniw fotowoltaicznych

II.6.1. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa fotowoltaicznego bez i w obecności światła

Informacja dotycząca wydajności konwersji światła na energię może zostać otrzymana przez analizę charakterystyki prądowo-napięciowej wykonanej w ciemności i w obecności światła słonecznego (patrz rys. 44) [208].



Rys. 44. Charakterystyka prądowo napięciowa ogniwa w ciemności (a) i w obecności światła (b); po prawej przedstawiono charakterystykę z logarytmiczną osią prądową.

W idealnym ogniwie, całkowity prąd I jest równy różnicy między prądem generowanym przez efekt fotowoltaiczny I_l i prądem ogniwa I_c rejestrowanym w ciemności zgodnie z równaniem [209]:

$$I = I_l - I_c = I_l - I_0(\exp(eV/kT) - 1) \quad (43)$$

gdzie I_0 jest prądem nasycenia diody, e – ładunek elementarny, k – stała Boltzmanna, T – temperatura (K), a V to napięcie wytworzone lub przyłożone do diody.

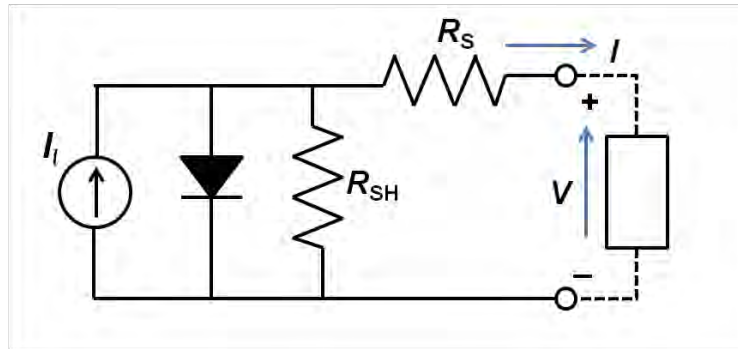
Rozwijając równanie 43 otrzymuje się uproszczony model zastępczy obwodu elektrycznego diody (patrz rys. 45), który można opisać równaniem, gdzie uwzględnia się współczynnik idealności n (mający wartość między 1 a 2):

$$I = I_l - I_0 \left(\exp \left(\frac{q(V + I \cdot R_S)}{nkT} \right) - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_S}{R_{SH}} \quad (44)$$

²⁰⁸ M. Chengaar, Z. Ouennoughi, F. Guechi, H. Langueur, J. Electr. Dev. 2 (2003) 17.

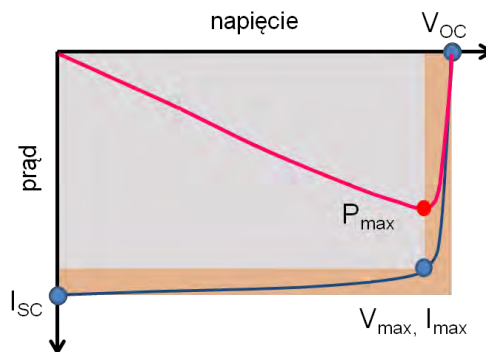
²⁰⁹ <http://zone.ni.com/devzone/cda/tut/p/id/7230>

gdzie R_S – to rezystancja szeregowa a R_{SH} – rezystancja bocznikowa.



Rys. 45. Uproszczony elektryczny obwód zastępczy ogniwa fotowoltaicznego.

Na rysunku 46 przedstawiono charakterystykę I - V ogniwa słonecznego w IV ćwiartce. Na podstawie krzywej prądowo-napięciowej możliwe jest wyznaczenie parametrów ogniwa takich jak: prąd zwarcia, napięcie obwodu otwartego, współczynnik wypełnienia, rezystancja bocznikowa i szeregowa, moc maksymalna, wydajność fotokonwersji [210].



Rys. 46. Charakterystyka prądowo-napięciowa naświetlanego ogniwa fotowoltaicznego oraz wykres zależności mocy ogniwa od przyłożonego napięcia.

Gęstość prądu zwarcia J_{sc}

J_{sc} jest to wielkość prądu zarejestrowana, kiedy napięcie przyłożone do ogniwa wynosi 0 V i stanowi jednocześnie maksymalną wartość w IV ćwiartce. Dla idealnego ogniwa, ta maksymalna wartość prądu stanowi całkowity prąd wytworzony przez ogniwo podczas naświetlenia.

²¹⁰ German Solar Energy Society, *Planning and Installing Photovoltaic Systems: A Guide for Installers, architects and Engineers*, Earthscan 2008.

Napięcie obwodu otwartego V_{oc}

V_{oc} jest to wartość napięcia w chwili, gdy prąd nie przepływa przez ogniwo. Jednocześnie jest to maksymalna wartość napięcia zarejestrowana w obszarze IV ćwiartki.

Moc maksymalna ogniwa P_{MAX}

Moc elektryczna wytworzona przez ogniwo może być obliczona na podstawie prostej zależności $P = J \cdot V$. W punktach J_{sc} oraz V_{oc} moc wynosi 0 i P_{MAX} znajduje się między tymi dwoma punktami. Moc maksymalną można wyznaczyć z położenia maksimum na wykresie moc vs. napięcie (patrz rys. 46). Napięcie i natężenie prądu odpowiadające maksymalnej mocy oznacza się jako V_{MP} oraz J_{MP} .

Współczynnik wypełnienia FF

Współczynnik FF jest miarą jakości ogniwa fotowoltaicznego. Oblicza się go na podstawie porównania maksymalnej mocy z mocą teoretyczną P_T :

$$FF = \frac{P_{MAX}}{P_T} = \frac{J_{MP} \cdot V_{MP}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (45)$$

Parametr ten może zostać również przedstawiony graficznie jako stosunek prostokątnych obszarów pokazanych na rysunku 46 (obszar niebieski i obszar pomarańczowy). Im większa jest wartość FF , tym kształt charakterystyki prądowo-napięciowej jest coraz bliższy kształtowi kwadratu. Zazwyczaj wartość FF jest w granicach od 0,5 do 0,82.

Wydajność fotokonwersji PCE

Wydajność pracy ogniwa jest to iloraz wytworzonej mocy elektrycznej P_{out} oraz mocy światła padającego na ogniwo P_{in} . Wartość P_{out} może zostać wyznaczona jako P_{MAX} kiedy ogniwo fotowoltaiczne pracuje z maksymalną mocą dając maksymalną wydajność:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (46)$$

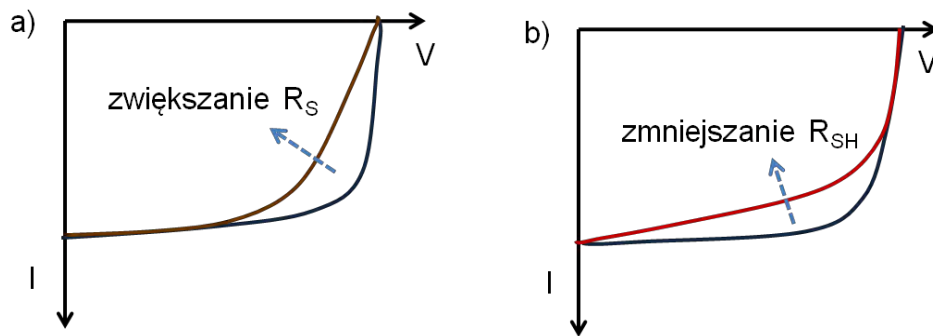
P_{in} może być podawany jako natężenie padającego światła (W/m^2) lub w 'słońcach' ($1000 W/m^2$) biorąc pod uwagę powierzchnię aktywną ogniwa (m^2).

Na wydajność maksymalną ogniwa (P_{MAX}) podczas jego oświetlenia wpływa nie tylko konstrukcji urządzenia, ale również temperatura, natężenie, jak i zakres spektralny padającego promieniowania. Z tego powodu, zalecane jest testowanie ogniwa w tych samych warunkach oświetlenia i temperatury.

Rezystancja bocznikowa R_{SH} i rezystancja szeregową R_S

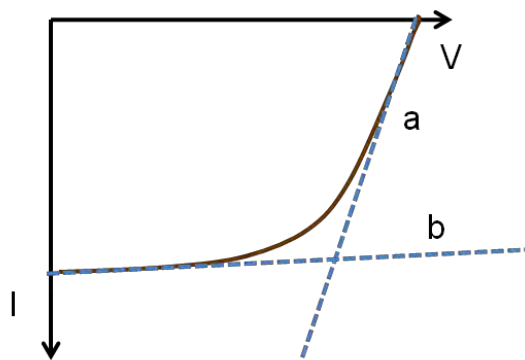
Wydajność ogniwa fotowoltaicznego jest ograniczana przez rozproszenie mocy na wewnętrznej rezystancji, która można zamodelować jako rezystancję bocznikową (R_{SH} , ang. *shunt resistance*) oraz rezystancję szeregową (R_S , ang. *series resistance*).

Dla idealnego ogniwa, wartość R_{SH} dąży do nieskończoności, co nie pozwala na alternatywny przepływ prądu, a R_S jest bliskie 0, co hamuje spadek napięcia. Zatem, zmniejszenie wartości R_{SH} i jednocześnie wzrost R_S będzie powodował zwiększenie współczynnik wypełnienia i mocy maksymalnej, co przedstawiono graficznie na rysunku 47.



Rys. 47. Wpływ R_S i R_{SH} na zmianę kształtu charakterystyki prądowo-napięciowej.

Możliwe jest oszacowanie wartości R_S i R_{SH} z nachylenia krzywej I-V odpowiednio w punkcie V_{oc} (rys. 48, a) i I_{sc} (rys. 48, b).



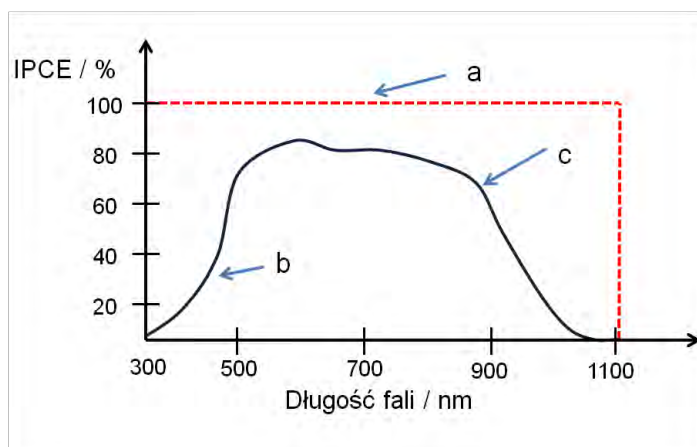
Rys. 48. Wyznaczanie R_S (a) i R_{SH} (b) na podstawie odwrotności nachylenia stycznej do krzywej I-V w punkcie V_{oc} oraz I_{sc} .

II.6.2. Wydajność kwantowa

W zależności od wykorzystanych materiałów oraz technologii w ogniwach fotowoltaicznych, z różną wydajnością energia promieniowania elektromagnetycznego jest przetwarzana na energię elektryczną dla danej długości fali. Wydajność kwantowa (*QE*, ang. *Quantum Efficiency*) zwana też wydajnością generowania elektronów (*IPCE*, ang. *Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency*) opisuje zakres spektralny, w którym ogniwo efektywnie pracuje.

Jeśli wszystkie fotony przy danej długości fali zostaną zaadsorbowane przez warstwy ogniwa fotowoltaiczne i następnie przetworzone na nośniki prądu elektrycznego to wydajność kwantowa wynosi 100 %.

Wydajność generowania elektronów jest przedstawiana w formie wykresu zależności wydajności od długości fali promieniowania padającego na ogniwo (patrz przykład na rysunku 49).



Rys. 49. Przykładowa krzywa wydajności kwantowej ogniwa fotowoltaicznego w zależności od długości fali: a – wydajność kwantowa idealnego ogniwa, b – wydajność dla krótkich fal jest zmniejszona z powodu rekombinacji powierzchniowej, c – wydajność maleje z powodu mniejszej absorpcji.

Wyróżnia się dwa typy wydajności spektralnej:

a) *zewnętrzna wydajność kwantowa (EQE, ang. External Quantum Efficiency)* – iloraz liczby elektronów do liczby fotonów o danej energii, które padają na ogniwo fotowoltaiczne. Uwzględnia ona utratę światła powstałą tylko wyniku transmisji przez ogniwo oraz odbicie.

b) *wewnętrzna wydajność kwantowa (IQE, ang. Internal Quantum Efficiency)* – iloraz liczby elektronów do liczby fotonów o danej energii, które padają na ogniwo fotowoltaiczne i są przez nie absorbowane.

Pomiar *IPCE* polega na oświetlaniu ogniwa fotowoltaicznego wiązką o jednej długości fali w warunkach napięcia obwodu otwartego. Monochromatyczne światło uzyskuje się dzięki układowi lampy posiadającej szeroki zakres spektralny promieniowania z monochromatorem. Ponadto między monochromatorem a lampą umieszcza się filtry optyczne w celu wyeliminowania krótszych długości fali z wiązki, np. fala o długości 800 nm jest ‘zanieczyszczona’ światłem o długości 400 nm. Współcześnie układy lampa – filtr – monochromator są sterowane komputerowo, co znacznie ułatwia pomiar. Przed rozpoczęciem każdej serii pomiarowej należy przeprowadzić kalibrację promieniowania, która polega na pomiarze widma spektralnego lampy dla każdego z zastosowanych filtrów optycznych.

Iloraz prądu generowanego przez ogniwo do mocy promieniowania daje odpowiedź ogniwa, która jest następnie konwertowana na *QE* w oparciu o równanie:

$$IPCE = \frac{I_{SC} \cdot h \cdot c}{P_{in} \cdot \lambda_{in}} \quad (47)$$

gdzie *h* jest stałą Plancka, *c* jest prędkością światła, *P_{in}* jest mocą promieniowania padającego na urządzenie o długości fali *λ*.

III. CEL I ZAKRES PRACY

Cel pracy

Obszar zastosowań czystego ditlenku tytanu jest ograniczony przez zdolność materiału do absorpcji promieniowania jedynie z zakresu ultrafioletu. W celu przesunięcia aktywności TiO_2 stronę światła widzialnego, bardzo często przeprowadza się modyfikację półprzewodnika przez wprowadzenie się do struktury TiO_2 atomów niemetalu. Domieszkowany niemetalami ditlenek tytanu jest z powodzeniem stosowany jako fotokatalizator do rozkładu zanieczyszczeń organicznych, w fotokatalizie wody czy usuwaniu bakterii pod wpływem oświetlenia promieniowaniem z zakresu widzialnego. W trakcie realizacji pracy doktorskiej, pojawiły się również doniesienia literaturowe dotyczące również zastosowania domieszkowanego niemetalami TiO_2 w ogniwach fotowoltaicznych. Celowe było zatem prowadzenie prac badawczych w obszarze syntezy domieszkowanego TiO_2 , który wykazywałby aktywność w świetle widzialnym, a jego właściwości fizykochemiczne oraz elektryczne umożliwiałyby zastosowanie w urządzeniach do konwersji oraz magazynowania energii.

Celem pracy było opracowanie metody otrzymywania i charakterystyka domieszkowanego niemetalami (azotem, jodem, siarką) ditlenku tytanu. Ideą syntezy było wykorzystanie kompleksów $\text{TiCl}_4(\text{ACN})_2$, $[\text{TiI}_2(\text{ACN}_2)]_3$ oraz $\text{TiCl}_4(\text{DMSO})_2$, gdzie atom domieszki znajduje się w bezpośrednim otoczeniu tytanu. Proponowane podejście miało pozwolić na otrzymanie materiału domieszkowanego w całej objętości, a nie tylko na powierzchni. Wprowadzenie domieszki do struktury TiO_2 ma na celu otrzymanie stabilnego materiału o zwiększonej absorpcji w zakresie światła widzialnego.

W celu sprawdzenia stabilności chemicznej domieszkowanych materiałów w kontakcie z elektrolitem wodnym przeprowadzono systematyczne badania metodami polaryzacyjnymi. Powodem podjęcia badań dla nowych materiałów w kontakcie z elektrolitem wodnym za pomocą elektrochemicznych metod badawczych w różnych warunkach oświetlenia było zbadanie właściwości fotoelektrycznych domieszkowanego TiO_2 .

Aplikacyjnym celem pracy jest wykorzystanie nowych materiałów: N- TiO_2 , I- TiO_2 , S- TiO_2 do budowy ogniw fotowoltaicznych. Powodem zastosowania domieszkowanego TiO_2 w urządzeniach do konwersji energii słonecznej na elektryczną (złącza p-n, organiczne oraz barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne), było pokazanie, w jaki sposób

użycie nowego materiału wpłynie na działanie urządzeń. Postanowiono sprawdzić, czy obecność atomów domieszki będzie prowadzić do wzrostu wydajności dzięki absorpcji światła z zakresu widzialnego czy też będą one działać jak centra rekombinacji dla wygenerowanych nośników ładunku i wydajność będzie niższa niż w urządzeniu, w którym zastosowano czysty ditlenek tytanu.

Celem pracy było również wykorzystanie rozwiniętej powierzchni zsyntezowanych materiałów w układach organiczno-nieorganicznych (złącza p-n) do magazynowania energii. W przypadku złącz p-n połączenie dwóch materiałów (organiczny polimer oraz tlenek metalu) miało na celu wykorzystanie unikalnych właściwości każdego z nich. Polimer o wysokim przewodnictwie elektrycznym oraz znacznej pojemności elektrycznej stanowi matrycę dla domieszkowanego ditlenku tytanu.

W związku z wykazywaną aktywnością w świetle widzialnym, postanowiono przeprowadzić wstępne badania dotyczące zastosowania domieszkowanego niemetalami TiO_2 do fotoelektrokatalizy wybranych związków nieorganicznych. Przeprowadzenie doświadczeń w kierunku fotoelektrokatalizy miało na celu sprawdzenie czy nowe materiały w postaci warstwy są zdolne do katalizowania rozkładu organicznych zanieczyszczeń w obecności światła.

Zakres pracy:

1. Opracowanie metody otrzymywania ditlenku tytanu domieszkowanego azotem, jodem oraz siarką (N-TiO_2 , I-TiO_2 , S-TiO_2).
2. Charakterystyka N-TiO_2 , I-TiO_2 , S-TiO_2 za pomocą metod badań struktury (spektroskopia UV-vis, FTIR-ATR, Raman, XRD), powierzchni (SEM, AFM) oraz stabilności termicznej (TG-DSC-MS).
3. Zbadanie składu materiałów za pomocą:
 - analizy elementarnej,
 - EDX,
 - XPS,
 - XRF,
 - EXAFS.

4. Charakterystyka otrzymanych materiałów za pomocą technik elektrochemicznych takich jak:

- woltamperometria cykliczna,
- chronopotencjometria,
- spektroskopia impedancyjna (wyznaczenie potencjału pasma płaskiego).

5. Opracowanie sposobu otrzymywania oraz charakterystyka złącz organiczno/nieorganicznych (złącze p-n), gdzie rolę elementu n pełni domieszkowany ditlenek tytanu (S-TiO₂, I-TiO₂), a polimer przewodzący (PEDOT:PSS) stanowi element p:

- charakterystyka warstw organiczno/nieorganicznych (grubość warstwy, morfologia, skład) za pomocą techniki SIMS, mikroskopu SEM oraz profilometru,
- charakterystyka złącz organiczno-nieorganicznych za pomocą metod polaryzacyjnych (woltamperometria cykliczna, chronopotencjometria) w różnych warunkach naświetlania.

6. Zastosowanie zsyntezowanych materiałów w ogniwach słonecznych:

- a) ogniwach fotowoltaicznych o strukturze objętościowego hetero-złącza,
 - b) organicznych ogniwach fotowoltaicznych o odwróconej strukturze,
 - c) barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych,
- oraz zbadanie charakterystyki prądowo-napięciowej urządzeń w ciemności i w obecności światła oraz wyznaczenie parametrów ogniwa (J_{sc} , V_{oc} , FF , PCE).

7) Zbadanie właściwości fotoelektrokatalitycznych dla warstw S-TiO₂, I-TiO₂ oraz czystego TiO₂ na podłożu platynowym w obecności wybranych substancji organicznych (metanol, octan sodu, szczawian sodu) w elektrolicie podstawowym (0,5 M Na₂SO₄) w różnych warunkach naświetlenia (promieniowanie z zakresu vis oraz UV-vis).

IV. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

IV.1. Stosowane odczynniki i aparatura

Odczynniki:

Nazwa	Czystość	Firma
Aceton (do mycia)	99 %	Xilab
pEDOT:PSS (Baytron® P)	1,3 % w H ₂ O	Baytron
Chlorek potasu	≥ 99,5 %	Fluka
Chloroform	99,4 %	Aldrich
1,2-dichlorobenzen	99 %, bezwodny	Aldrich
Dimetylosulfotlenek (warstwy I-OPV)	≥ 99,8 %	Fluka
Dimetylosulfotlenek (synteza S-TiO ₂)	99 %	POCH
Ditlenek tytanu	99,7 %	Aldrich
Etanol (do sporządzania roztworu N3)	99,5 %	Aldrich
Etanol (do mycia)	96 %	Xilab
EDOT	98 %	Adrich
FTO	15 ohm	Kintec
Glikol polietylenowy PEG1400	MW. 1400	Aldrich
Glikol polietylenowy PEG20000	MW. 20 000	Aldrich
ITO	10 ohm	Kintec
Izopropanol (do mycia)	99 %	Xilab
Jodek amonu	99%	Lancaster

Kwas siarkowy	95 %	POCH
Metanol	99,8 %	POCH
N3	99 %	Solaronix
Nadmanganian potasu	czda	POCH
Octan sodu	czda	POCH
P3HT	99,9 %	Rieke Metals
PCBM	> 99,5 %	Solaris
PSS	MW. 70 000	Aldrich
Siarczan sodu	czda	Eurochem BGD
Szczawian sodu	czda	POCH
Tetrachlorek tytanu	≥ 98,0%	Fluka
Tetrajodek tytanu	≥ 99 %	Fluka
Tlenek molibdenu	99,999 %	CERAC
Triton X-100	MW. 625 CMC: 0,2-0,9 mM (20 - 25°C)	Aldrich
Tytan (granulki)	99,99 %	International Enzymes Limited
Tytan (folia)	99,7 %, d = 0,127 mm	Aldrich
Wodorotlenek potasu	czda	Stanlab
Wodorotlenek sodu	98,8%	POCH
Z-50 (elektrolit do DSSC)	50 mM Γ/I_3^- w 3-metoksypropionitrylu	Solaronix

Aparatura

A) Aparatura wykorzystana w badaniach strukturalnych

Odbiciowa spektroskopia dyfuzyjna - przeprowadzona była za pomocą spektrofotometru UV-vis (PerkinElmer Lambda 10) wyposażonego w przystawkę do odbiciowej spektroskopii dyfuzyjnej (Labsphere, NorthSutton).

Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-vis – pomiar przeprowadzony za pomocą spektrofotometru UV mc^2 z przystawką umożliwiającą pomiary absorbancji dla cienkich warstw nałożonych na podłoże szklane lub półprzewodzące (jako odniesienie zastosowano odpowiednio czyste podłoże szklane lub półprzewodzące).

Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera – pomiar przeprowadzony przy użyciu spektrometru Nicolet 8700 (Thermo Elektron Corporation) z jednodobiciową przystawką ATR z kryształem diamentu (przystawka Golden Gate firmy SPECAC). Temperatura stabilizowana automatycznym kontrolerem temperatury firmy SPECAC. Widma zebrane przez około 250 skanów z rozdzielczością 4 cm^{-1} w zakresie $500 - 4500\text{ cm}^{-1}$.

Dyfraktometria rentgenowska – Badanie próbek proszkowych było przeprowadzone za pomocą dyfraktometru Philips X'Pert wykorzystującego promieniowanie Cu-K α ($\alpha = 0,154178\text{ nm}$). Widma dyfrakcyjne były rejestrowane w zakresie 2θ : 20 – 60 przez krokowe skanowanie, dla stałego czasu zliczania sygnału of 2 s na krok i kroku 2θ wynoszącego 0,02. Poszerzenie linii wynikające z pracy aparatu zostało obliczone metodą Warrena–Averbacha i wyeliminowane podczas wyznaczania wielkości krystalitu. Pomiar widm rentgenowskich został przeprowadzony przez *Prof. Marię Gazda* z Politechniki Gdańskiej.

Spektroskopia Ramana – widma Ramana zebrane były za pomocą konfokalnego spektrometru mikro-Ramana Renishaw 1000. Źródłem promieniowania był laser o długości fali 785 nm. Wykorzystana moc lasera to 5 %. Rejestrowane widmo było

uśrednieniem 5 kolejnych skanów. Pomiar widm został wykonany przez *Dr inż. Mirosława Sawczaka* z Instytutu Maszyn Przepływowych w Gdańsku.

Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X – Pomiar został wykonany przez *Dr Vitaliję Jasulaitienę* z Instytutu Chemii w Wilnie za pomocą spektrofotometru ESCALAB MKII VG Scientific (UK), przy użyciu promieniowania Mg K α (anoda Mg, 14 kV, 20 mA, 1253,6 eV, bez monochromatora). Próżnia w komorze analitycznej aparatu wynosiła $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Widma XPS były rejestrowane dla stałej energii analizatora 20 eV z krokiem 0.1 eV. Skala energetyczna spektrometru została skalibrowana przy użyciu linii fotoemisyjnej złota (Au 4f $_{7/2}$ = 83,8 eV), srebra (Ag 3d $_{5/2}$ = 368,0 eV) i miedzi (Cu 2p $_{3/2}$ = 932,4 eV). Dokładność energii wiązania wynosi $\pm 0,1$ eV. Czulość w wyznaczeniu składu wynosi 0,1 at. %. Analiza rozkładu widm, opierająca się na metodzie matematycznej sum funkcji gaussowsko-lorentzowskiej, programem UNIFIT, dokonana została również przez *Dr Vitaliję Jasulaitienę*.

Subtelna struktura absorpcji promieniowania X – pomiary wykonane w synchrotronie Diamond Light Source w stacji pomiarowej I18 (eksperyment nr SP1785 w czasie od 04.03. do 08.03.2010). Podczas pomiaru proszek I-TiO $_2$ był przyklejony do przezroczysta taśma do podłoża. Średnica wiązki promieniowania była równa ~ 50 μ m. Każdy próg absorpcji mierzono 5-krotnie, po każdym skanie pomiarowym wiązka była przesuwana, aby zminimalizować niszczenie próbki. Pomiar wykonany dzięki współpracy z *Prof. A. Robertem Hillmanem* oraz *Prof. Stevenem J. Gurmanem* z Uniwersytetu w Leicester, w Wielkiej Brytanii. Analiza wyników dokonana była przez *Prof. Stevena J. Gurmana* przy użyciu programu DL-EXCURV.

B) Aparatura wykorzystana w badaniach powierzchni

Skaningowy mikroskop elektronowy – obrazy SEM wykonane były wykonane za pomocą mikroskopu EVO-40 (Zeiss) przez *Prof. Anatola Jaworka* oraz *Mgr Arkadiusza Sobczyka* z Instytutu Maszyn Przepływowych.

Mikroskop sił atomowych – obrazy AFM warstw TiO₂, N-TiO₂, I-TiO₂, S-TiO₂ nałożonych na podłoże szklane lub ITO zostały wykonane za pomocą mikroskopu Veeco di nova (Bruker) przez *MSc. Mélanie Devynck* z Bordeaux Institute of Technology.

Analiza izoterm adsorpcji azotu – wykonano za pomocą analizatora Gemini V (model 2365). Proszkowe próbki zostały odgazowane w 200°C przed pomiarem adsorpcji azotu. Powierzchnię rzeczywistą wyznaczoną metodą wielopunktową BET wykorzystując dane dotyczące izoterm dla zakresu względnego ciśnienia (P/P_0) 0,05 – 0,3. Analiza została wykonana przez *Mgr inż. Michała Nischk* z Politechniki Gdańskiej

Elipsometria – pomiary dla cienkich warstw wykonano za pomocą elipsometru Nanofilm. Pomiary oraz wyznaczenie grubości zostało wykonane przez *Dr Galię Dubachevą* z Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux.

Profilometr – pomiary grubości wykonano za pomocą Profilometru Alpha Step IQ (Kla Tencor). Długość skanowania wynosiła 500 µm, a szybkość skanowania 50 µm/s lub 20 µm/s.

C) Aparatura wykorzystana do analizy składu i własności termicznych

Mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii (EDX) – analizy wykonane były za pomocą mikroskopu elektronowego EVO-40 (Zeiss) wyposażonego w spektrometr EDX. Pomiary zostały wykonane przez *Prof. Anatola Jaworka* oraz *Mgr Arkadiusza Sobczyka* z Instytutu Maszyn Przepływowych w Gdańsku.

Rentgenowska analiza fluorescencyjna – pomiary przeprowadzone przy użyciu przenośnego spektrometru XRF skonstruowanego w Zakładzie Fotofizyki Instytutu Maszyn Przepływowych. W celu przeprowadzenia pomiarów proszek I-TiO₂ sprasowano ($P = 50$ kN) w formie pastylki o średnicy 1 cm. Pomiary zostały wykonane przez *Dr inż. Mirosława Sawczaka* z Instytutu Maszyn Przepływowych w Gdańsku.

Spektroskopia masowa jonów wtórnych (SIMS) – pomiar SIMS przeprowadzony został aparatem Cameca IMS5F przez *Dr Stefana Flege* z Technische Universität Darmstadt. Jony bombardujące stosowane podczas pomiaru: O²⁺ o energii rzędu 10 keV.

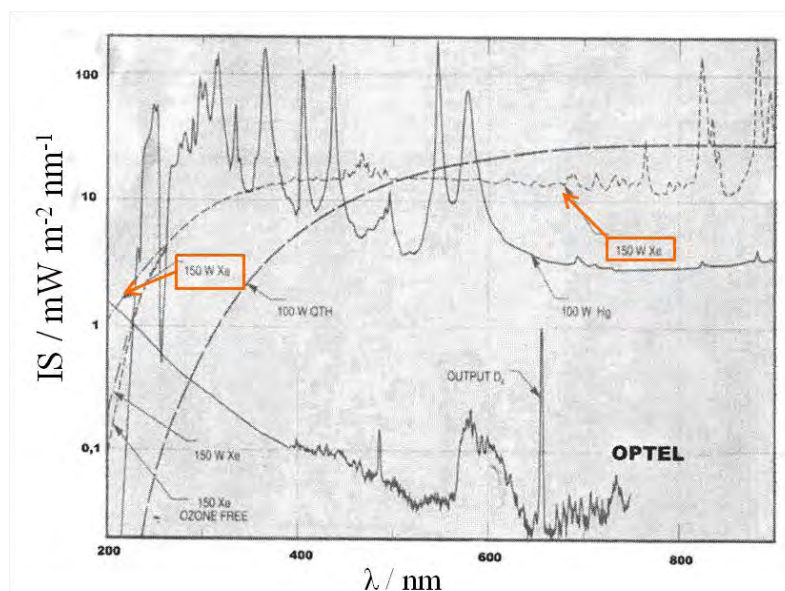
Analiza elementarna – przeprowadzona była za pomocą analizatora elementarnego Vario El Cube firmy Elementar. Podstawową zasadą ilościowej analizy CHNS jest wysokotemperaturowe, utleniające spalanie próbek. Gazowe produkty spalania są oczyszczane, rozdzielane w kolumnach absorpcyjnych na poszczególne składniki (azot, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, parę wodną) i identyfikowane w celi pomiarowej detektora TCD. Analiza proszku N-TiO₂ była przeprowadzona przez *Dr Dorotę Burską* z Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego. Analiza proszku S-TiO₂ została wykonana przez *Dr Danutę Augustin-Nowacką* z Zespołu Pracowni Fizyko-Chemicznych Uniwersytetu Gdańskiego

Analiza termiczna – wykonana za pomocą urządzenia NETZSCH STA449F3, gdzie możliwa była jednoczesna analiza termogravimetryczna i różnicowa kalorymetria skaningowa sprzężona ze spektroskopią masową (TG-DSC-MS). Próbka proszkowa znajdowała się w tygielku α -Al₂O₃. Układ do analizy termicznej pracował trybie ciągłego przepływu argonu 0,02 dm³ min⁻¹, a badana próbka była podgrzewana od 25 do 850°C z szybkością 10 K min⁻¹. Pomiar został przeprowadzony przez *Dr Esterę Hebanowską* z Zespołu Pracowni Fizyko-chemicznych Uniwersytetu Gdańskiego

D) Aparatura wykorzystana w pomiarach technikami elektrochemicznymi

Pomiary elektrochemiczne w układzie trójelektrodowym przeprowadzone były za pomocą potencjostatu-galwanostatu AutoLab PGStat10 z modulem FRA oraz PGStat302N, przy użyciu oprogramowania GPES 4.9 (techniki: woltamperometria, chronopotencjometria, chronoamperometria) FRA 4.9 (spektroskopia impedancyjna). Elektroda wskaźnikową była elektroda Pt lub z węgla szklanego (GC). W elektrolitach wodnych elektrodą odniesienia była elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl/0,1 M KCl. Rolę elektrody pomocniczej pełniła siatka platynowa powierzchni około 10 cm² lub wstążka tytanowa o powierzchni około 10 cm². Podczas omawiania wyników informacja o elektrodzie odniesienia znajduje się w treści jak i na wykresie. Naczynka termostатовano w temperaturze 22°C przy wykorzystaniu termostatu Julabo (model F 12), a wartość pH była kontrolowana za pomocą pH metru (Schott, model Lab850).

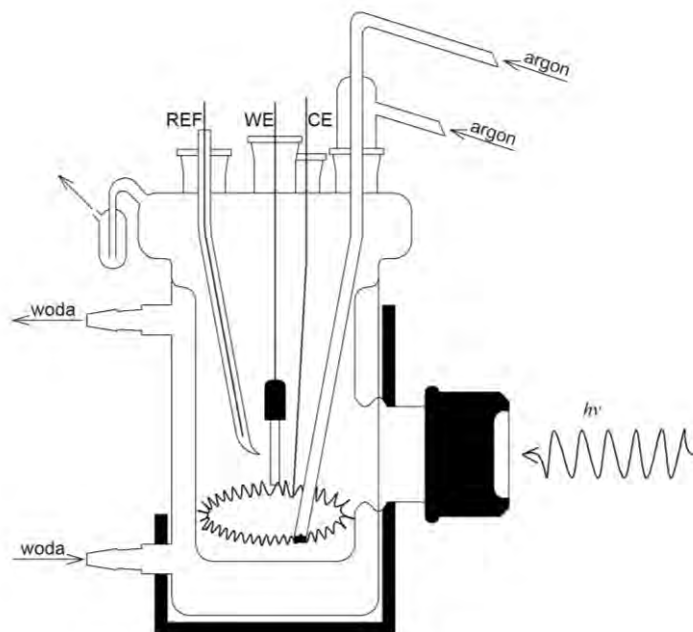
Do pomiarów elektrochemicznych w obecności światła, jako źródło światła wykorzystano lampę ksenonową (Optel, XBO150, moc 150 W) wyposażoną w filtr wodny odcinający promieniowanie podczerwone oraz dodatkowy filtr optyczny, który eliminował promieniowanie ultrafioletowe. Na rysunku 50 przedstawiono widmo iradiacji spektralnej lampy ksenonowej XBO 150 w odległości 50 cm od źródła światła.



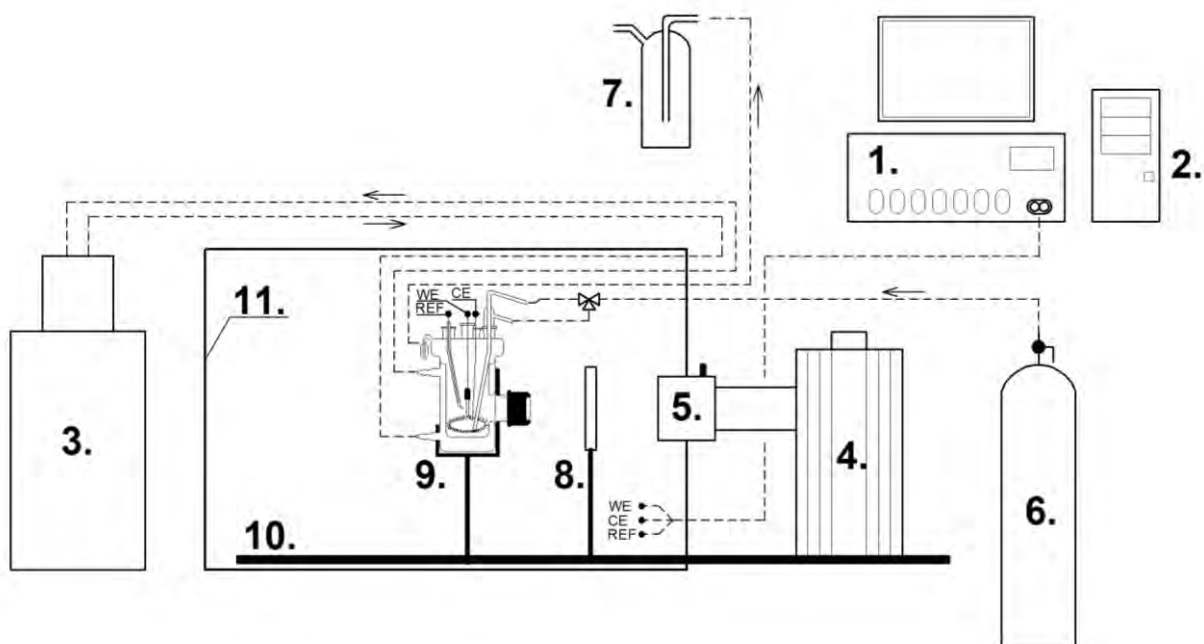
Rys. 50. Widmo iradiacji spektralnej (IS) dla lampy ksenonowej XBO 150 (kolor pomarańczowy). Oś y odpowiada natężeniu promieniowania w odległości 0,5 m od lampy bez układu optycznego.

W celu przeprowadzenia pomiarów elektrochemicznych w obecności światła zaprojektowano naczynko elektrochemiczne z wbudowanym okienkiem kwarcowym o średnicy 20 mm oraz płaszczem chłodzącym (patrz rys. 51). Naczynko termostатовano w temp. 22°C przy wykorzystaniu termostatu Julabo (model F 12).

Żeby wyeliminować wpływ oświetlenia zewnętrznego oraz zestawić w jednym miejscu potrzebne urządzenia (termostat, galwanostat-potencjostat, lampa ksenonowa), zaprojektowano i zbudowano stanowisko przeznaczone dla doświadczeń elektrochemicznych w obecności światła (patrz rys. 52).



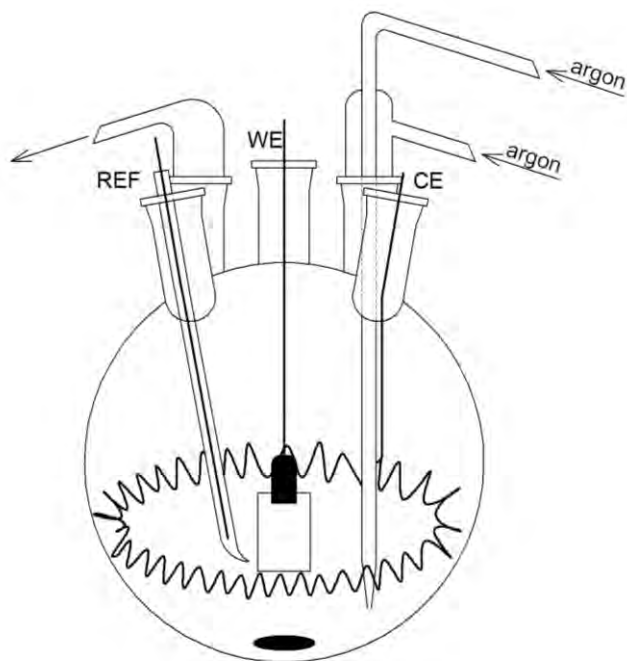
Rys. 51. Schemat naczynka elektrochemicznego przeznaczonego do pomiarów w obecności światła.



Rys. 52. Stanowisko do pomiarów elektrochemicznych w obecności światła:

1. Potencjostat-galwanostat, 2. Komputer, 3. Termostat, 4. Lampa ksenonowa, 5. Filtr wodny, 6. Butla z argonem, 7. Płuczka, 8. Filtr optyczny, 9. Naczynko elektrochemiczne, 10. Ława optyczna, 11. Obudowa.

Zaprojektowano również okrągłodenne naczynie elektrochemiczne przeznaczone do nakładania warstw hetero-złącz organiczno-nieorganicznych. Schemat naczynia przedstawiono na rysunku 53.



Rys. 53. Schemat naczynia elektrochemicznego przeznaczonego do osadzania hetero-złącz organiczno-nieorganicznych.

**E) Aparatura do wytwarzania cienkich warstw
(Laboratorium IMS, Uniwersytet w Bordeaux)**

Termiczne naporowywanie próżniowe – Naporowanie warstwy tlenku molibdenu oraz srebra wykonano przy użyciu napyłarki termicznej Sigma zainstalowanej wewnątrz komory rękawicowej (glove-box UNIlab MBrown).

Próżniowe napylenie z odparowaniem materiałów wiązką elektronów – Napylenie warstwy aluminium wykonano za pomocą e-beam PLASSYS MEB 550 (TELEMARK) zainstalowanego w komorze rękawicowej (glove-box UNIlab MBrown). Podczas naporowywania panowała próżnia $3,4 \cdot 10^{-7}$ mBa.

Technika rozwijania wirowego – Nałożenie cienkich warstw pEDOT:PSS (Baytron®) wykonano za pomocą ‘spin-coatera’ P6700 (Pi-Kem LTD) znajdującego się pod wyciągiem. Do nałożenia cienkich warstw ditlenku tytanu, P3HT oraz P3HT:PCBM wykorzystano ‘spin-coater’ G3-8 (Pi-Kem LTD) znajdujący się w komorze rękawicowej (glove-box UNIlab MBrown).

F) Aparatura wykorzystana w badaniach ogniw fotowoltaicznych (Laboratorium IMS, Uniwersytet w Bordeaux)

Charakterystyka prądowo – napięciowa:

– za pomocą symulatora słonecznego (100 mW cm^{-2}) sprzężonego z dwoma multimetrami KEITHLEY 2400 oraz KEITHLEY 2700. Moc lampy przed każdą serią pomiarów została kalibrowana za pomocą radiometru IL 1400BL (International light). Podczas pomiarów ogniwo znajdowało się w komorze rękawicowej (glove-box MB200B MBrown) z przezroczystym okienkiem, przez które padało promieniowanie.

Układ ten był wykorzystany do badań organicznych ogniw fotowoltaicznych o odwróconej strukturze oraz hybrydowych ogniw fotowoltaicznych.

– za pomocą symulatora słonecznego (100 mW cm^{-2}) sprzężonego z multimetrem KEITHLEY 2400. Moc lampy przed każdą serią pomiarów była kalibrowana za pomocą radiometru IL 1400BL (International light).

Układ ten był wykorzystany do badań barwnikowych ogniw fotowoltaicznych.

Pomiary wydajności fotogeneracji elektronu – źródłem światła była lampa ksenonowa wyposażona w monochromator sterowany komputerowo.

Przed każdą serią pomiarów ma miejsce rejestracja natężenia światła dla każdej długości fali. Układ ten był wykorzystany do badań barwnikowych ogniw fotowoltaicznych.

G) Aparatura pomocnicza

Obróbka termiczna:

– dla warstw ITO/pEDOT:PSS – w suszarce próżniowej Bioblock Scientific w temperaturze 110°C przez 1 h,

– hybrydowych ogniw fotowoltaicznych – na płycie grzejnej znajdującej się w komorze rękawicowej (glove-box MBrown MB 200B).

Czyszczenie podłoży półprzewodzących za pomocą promieniowania UV – przeprowadzone przez umieszczenie płytek ITO bądź FTO w komorze z lampą UV (UVO Cleaner, model 42-220, Jelight Company).

Suszenie warstw Pt/X-TiO₂ – suszarka próżniowa Büchi (model B-520) z kontrolowaną temperaturą.

Procesy kalcynacji:

– proszków - przeprowadzane w piecu z rurą kwarcową (średnica: 19 mm) ze swobodnym wlotem powietrza.

Piec został wykonany przez *inż. Wacława Janickiego* z Politechniki Gdańskiej według oryginalnego projektu. Temperatura w piecu była kontrolowana za pomocą termopary typu K (NoCr-NiAl),

– płytek FTO/X-TiO₂ – piec Nabertherm (model LE 2/11) z kontrolowaną temperaturą i wlotem powietrza.

Czyszczenie podłoży platynowych – podłoża zanurzone w 95 % kwasie siarkowym i poddano działaniu ultradźwięków (Myjka ultradźwiękowa Getidy KDC-200B) przez 15 min. Następnie podłoża przepłukano wodą destylowaną i poddano działaniu ultradźwięków przez 5 min. Procedurę płukania powtarzano pięciokrotnie. Na koniec blaszki wypalano w płomieniu redukującym palnika.

Czyszczenie podłoży tytanowych – podłoża zanurzone w 95 % kwasie siarkowym i poddano działaniu ultradźwięków (Myjka ultradźwiękowa Getidy KDC-200B) przez 5 min. Następnie podłoża przepłukano wodą destylowaną i poddano działaniu ultradźwięków. Procedurę płukania wodą powtarzano pięciokrotnie, a później płytki Ti umieszczono w etanolu i poddano działaniu ultradźwięków przez 15 min. Na koniec podłoża tytanowe osuszono zimnym strumieniem powietrza.

IV.2. Synteza i charakterystyka ditlenku tytanu domieszkowanego niemetalami

IV.2.1. Ditlenek tytanu domieszkowany azotem

IV.2.1.1. Synteza

Domieszkowany azotem proszek TiO_2 został otrzymany metodą opisaną w zgłoszeniu patentowym [211], w której substratami są: tetrachlorek tytanu, acetonitryl, roztwór substancji utleniającej oraz roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego.

Zgodnie z literaturą [212, 213], rozpuszczanie TiCl_4 w nadmiarze acetonitrylu prowadzi do powstania kompleksu $\text{TiCl}_4(\text{ACN})_2$. Molekuły acetonitrylu pełnią rolę liganda, gdzie atom azotu z ACN łączy się z centrum tytanowym [214]. Bezpośrednie wiązanie tytan - atom domieszki może ułatwić otrzymywanie materiału domieszkowanego objętościowo.

Hydroлизę przeprowadzono za pomocą nadtlenu wodoru w środowisku zasadowym (*reakcja Radziszewskiego* [215]). Reakcja prowadzi do powstania amidu i wydzielenia się gazowego tlenu, a zastosowanie środowiska alkalicznego znacznie zwiększa wydajność reakcji [216]. Należy mieć na uwadze, że występowanie obok siebie kationów metalu alkalicznego oraz anionów chlorkowych prowadzi do wytrącania się soli. Obecność chlorku metalu alkalicznego (Li, Na, K, Cs) powoduje ograniczenie wzrostu krystalitów ditlenku tytanu [217, 218]. Ponadto, według Yin i współpr. obecność NaCl czy KCl wspomaga pojawienie się fazy krystalicznej rutyłu [219]. Zgodnie z tą obserwacją, w literaturze można znaleźć wiele przypadków, kiedy otrzymywany ditlenek tytanu posiada strukturę krystaliczną rutyłu [220, 221].

²¹¹ A. Lisowska-Oleksiak, K. Szybowska, Zgłoszenie Patentowe nr P387329.

²¹² H.J. Coerver, C. Curran, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 3522.

²¹³ E.G. Il'in, G.B. Nikiforov, Y.A. Buslaev, Doklady Chem. 386 (2002) 280.

²¹⁴ E. Gauch, H. Hoppe, J. Strähle, J. Organometall. Chem 593-594 (2000) 175.

²¹⁵ L. McMaster, F.B. Lanoreck, J. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 103.

²¹⁶ G.B. Payne, P.H. Deming, P.H. Williams, J. Org. Chem. 26 (1960) 659.

²¹⁷ S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret, Chem. Mater. 16 (2004) 6.

²¹⁸ M. Salari, S.M. Mousavi khoie, P. Marashi, M. Rezaee, J. Alloys Comp. 469 (2009) 386.

²¹⁹ H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, T. Sumida, Y. Hasegawa, S. Yanagida, J. Mater. Chem. 12 (2002) 378.

²²⁰ X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 5115.

²²¹ L. Guang-Lai, W. Guang-Hou, H. Jian-Ming, J. Mater. Sci. Lett 18 (1999) 1243.

Pierwszy etap syntezy polega na otrzymaniu $\text{TiCl}_4(\text{ACN})_2$ w acetonitrylu. W tym celu wprowadzono TiCl_4 do ACN. Ze względu na wysoką reaktywność TiCl_4 w atmosferze powietrza z parą wodną, wkraplanie tetrachlorku tytanu przeprowadzono w atmosferze suchego argonu. Zgodnie z treścią zawartą w zgłoszeniu patentowym, do otrzymanego żółtego roztworu dodano 4,5 - 5,5 M roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego i 10 – 30 % H_2O_2 .

Mieszanina reakcyjna po umieszczeniu w łaźni chłodzącej (woda z lodem) była intensywnie mieszana. Po 21 godzinach odparowano fazę ciekłą, a pozostały osad kalcynowano w 350°C przez 1,5 h w atmosferze powietrza. Otrzymany materiał przemywano roztworem etanol - woda (80:20) i odwirowano przez 10 min. z prędkością 12500 RPM. Procedura płukania była powtarzana kilkakrotnie aż do usunięcia anionów chloru i kationów metalu z supernatantu (chlorki identyfikowano za pomocą azotanu srebra). Ostatecznie proszek suszono przez 2 h w temperaturze 100°C . Wydajność reakcji wynosiła 61 % w przeliczeniu na ilość tytanu.

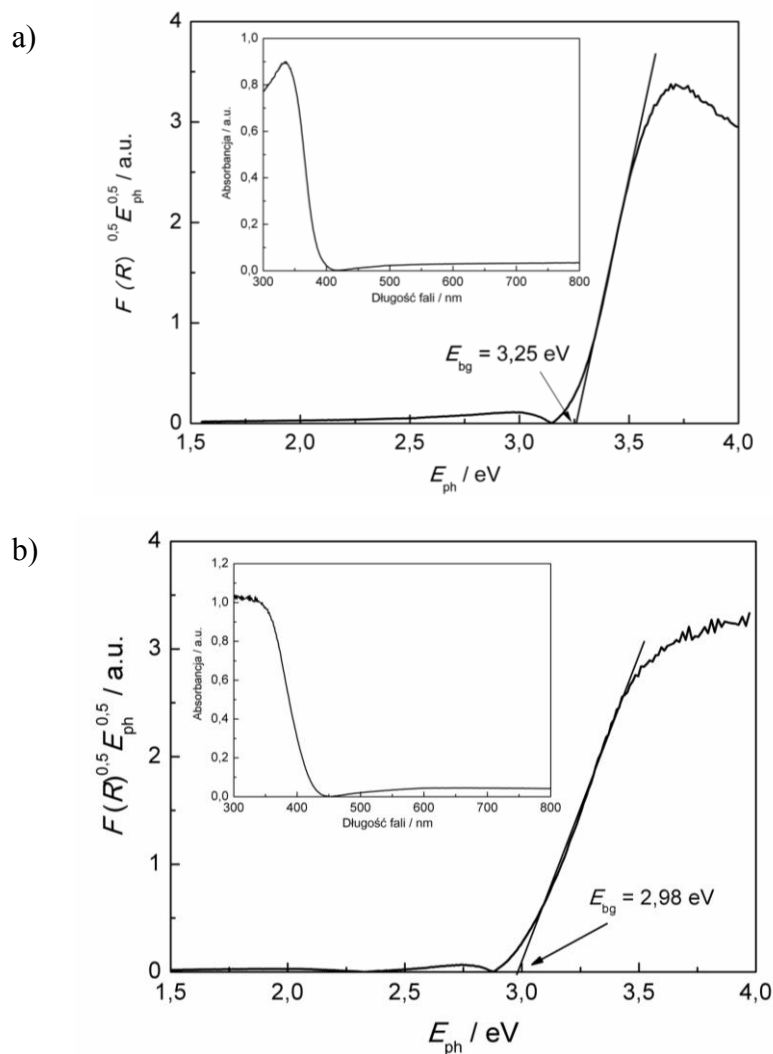
IV.2.1.2. Charakterystyka materiału

Odbiciowa spektroskopia dyfuzyjna

Funkcję Kubelki-Munka $F(R)$ obliczono zgodnie ze wzorem 3 (rozdział II.1.1.) Na wykresie 54 przedstawiającym zależność transformacji funkcji Kubelki-Munka $F(R)^{0,5}E_{\text{ph}}^{0,5}$ od energii promieniowania wzbudzającego obserwuje się przesunięcie maksimum dla domieszkowanego azotem proszku w odniesieniu do czystego TiO_2 . Dla czystego ditlenku tytanu (Aldrich) przerwa energetyczna wynosi 3,25 eV, a dla domieszkowanego proszku ma ona wartość w przybliżeniu 2,98 eV. Mamy zatem do czynienia ze zwężeniem przerwy o 0,27 eV. Otrzymana wartość E_{bg} jest porównywalna do wyników otrzymanych przez Kisch i współpr. [222]. Taka zmiana wartości przerwy

²²² S. Sakthivel, H. Kisch, An European J. Chem. Phys. Phys. Chem. 4 (2003) 487.

energetycznej ma miejsce podczas wprowadzenia atomów azotu do struktury tlenku tytanu [223].

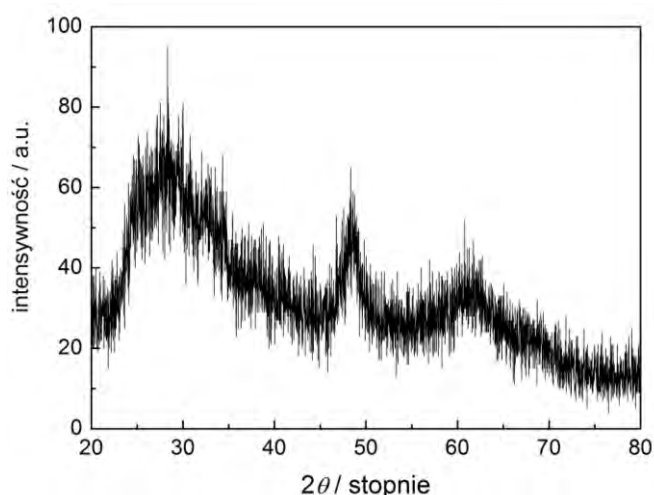


Rys. 54. Wykres transformacji funkcji Kubelki-Munka dla a) czystego TiO_2 (Aldrich) oraz b) TiO_2 domieszkowanego azotem.

Dyfraktometria rentgenowska

Na podstawie widma XRD (patrz rys. 55) można stwierdzić, że próbka ma charakter amorficzny. Jednak przy pewnych wartościach kąta Bragga można zauważyć wzrost intensywności sygnału.

²²³P. Górską, A. Zaleska, E. Kowalska, T. Klimczuk, J.W. Sobczak, E. Skwarek, W. Janusz, J. Hupka, App. Catal. B 84 (2008) 440.



Rys. 55. Widmo XRD dla domieszkowanego azotem TiO₂.

Piki przy kącie Bragga 2θ równym ok. 25, 48 oraz 62 odpowiadają fazie krystalicznej anatazu, a obserwowany wzrost intensywności sygnału przy 28 przypisuje się fazie krystalicznej rutylu. Ze względu na duży udział fazy amorficznej, szacowanie wielkości krystalitu obarczone byłoby dużym błędem.

Spektroskopia Ramana

W zależności od fazy krystalicznej, ditlenek tytanu posiada sześć bądź cztery pasma aktywne na widmie Ramana. W tabeli 5 podano położenie pików z odpowiednimi oznaczeniami modów charakterystycznych dla trzech faz krystalicznych TiO₂, a na rysunku 56 b) przedstawiono widmo dla materiału odniesienia, którym był czysty anataz.

Tabela. 5. Pasma aktywne anatazu, rutylu i brukitu w spektroskopii Ramana.

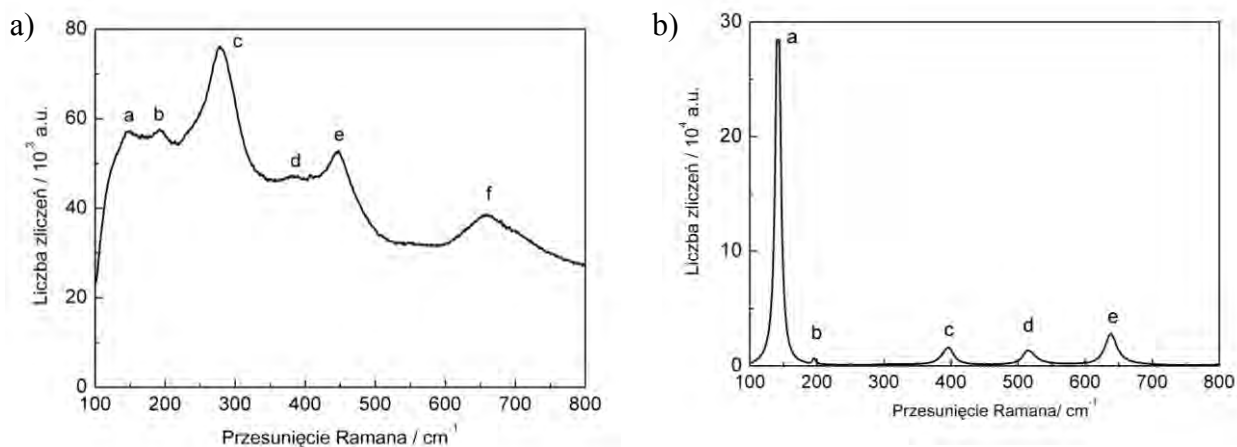
anatyz	144 cm ⁻¹ (E _{g(1)}), 197 cm ⁻¹ (E _{g(2)}), 399 cm ⁻¹ (B _{1g}), 515 cm ⁻¹ (A _{1g}), 519 cm ⁻¹ (B _{1g}), 639 cm ⁻¹ (E _{g(3)})	[224]
rutyl	143 cm ⁻¹ (B _{1g}), 447 cm ⁻¹ (E _g), 612 cm ⁻¹ (A _{1g}), 826 cm ⁻¹ (B _{2g})	[225]
brukit	156 cm ⁻¹ (A _{1g}), 245 cm ⁻¹ (A _{1g}), 287 cm ⁻¹ (B _{3g}), 320 cm ⁻¹ (B _{1g}), 365 cm ⁻¹ (B _{2g}), 637 cm ⁻¹ (A _{1g})	[226]

²²⁴ X. Chen, S.S. Mao, Chem. Rev. 107 (2007) 2891.

²²⁵ C.A. Chen, Y.S. Huang, W.H. Chung, D.S. Tsai, K.K. Tiong, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 20 (2009) S303.

²²⁶ J.G. Li, T. Ishigaki, X.D. Sun, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 4969.

Widmo Ramana dla N-TiO₂ przedstawiono na rys. 56. a). Można na nim wyróżnić sześć pików (a – f). Niewielkie piki: **a** przy 144,5 cm⁻¹, **b** przy 195,2 cm⁻¹ oraz **d** przy 393,4 cm⁻² mogą zostać odpowiednio przypisane do modów E_{g(1)}, E_{g(2)} oraz B_{1g} anatazu. Szerokie, intensywne pasmo **e** zlokalizowane przy 445,6 cm⁻¹ odpowiada głównemu drganiu E_g w rutylu. Wiedząc, że materiał zawiera dwie fazy krystaliczne: anataz i rutyl, należy mieć na uwadze, iż pasmo przy ok. 144 cm⁻¹ może wynikać z nałożenia sygnału od obu faz.



Rys. 56. Widmo Ramana dla a) N-TiO₂ oraz b) czystego TiO₂ (anataz, Aldrich).

Powołując się na pracę Yoshitake'go i współprac. [227], silny sygnał obecny przy 278,3 cm⁻¹ można zinterpretować jako obecność fazy rutylu. Pasma pojawiające się w tym miejscu jest określane jako dwu-fononowe [225]. Znaczenie szerokiego sygnału, którego maksimum znajduje się przy 651,7 cm⁻¹, nie jest do końca jednoznaczne. Można go zinterpretować jako mod E_{g(3)} anatazu, ale różnica w stosunku do wartości literaturowej wynosi aż 12,7 cm⁻¹. Jednakże, powołując się na prace Maiyalagana i współprac. [228], sygnał dla TiO₂ można również zarejestrować przy 649,54 cm⁻¹ lub jak podaje Whang i współprac. [229] czy Mantzila i współprac. [230] przy 653 cm⁻¹. Z drugiej strony, według Kima i współprac. [231], szerokie pasmo przy 650 cm⁻¹ powinno zostać przypisane amorficznej strukturze ditlenku tytanu.

²²⁷ H. Yoshitake, D. Abe, Micropor. Mesopor. Mater 119 (2009) 267.

²²⁸ T. Maiyalagan, B. Viswanathan, U.V. Varadaraju, Bull. Mater. Sci. 29 (2006) 705.

²²⁹ C.M. Whang, S.S. Lim, Bull. Korean Chem. Soc. 21 (2000) 1181.

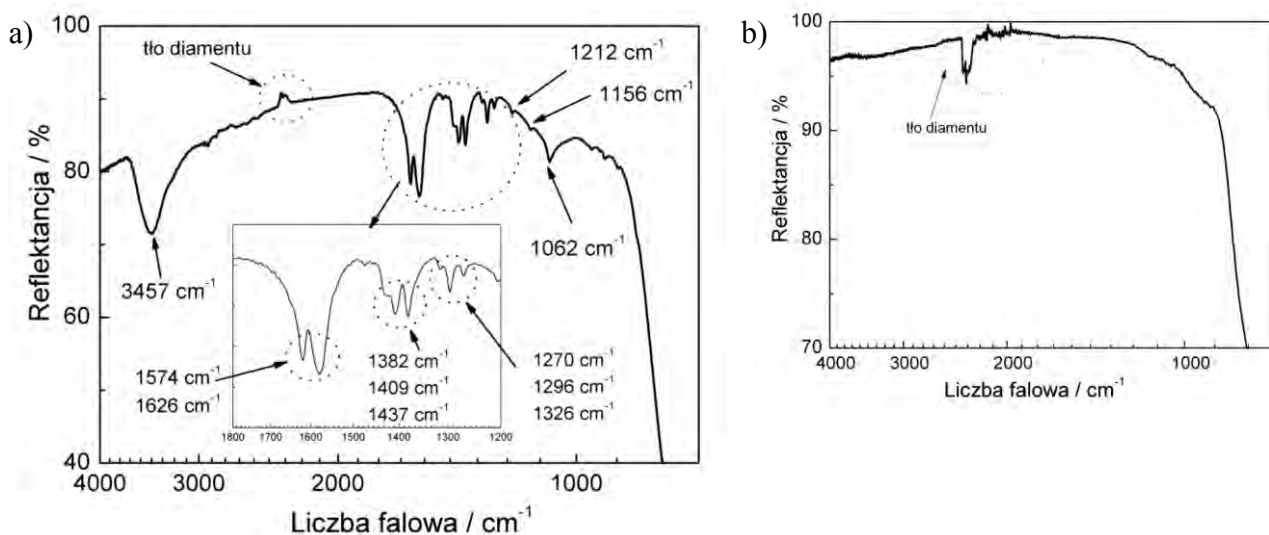
²³⁰ A.G. Mantzila, M.I. Prodromidis, Electrochim. Acta 51 (2006) 3537.

²³¹ H.S. Kim, J. Elam, Z. Wu, P.C. Stair, abstrakt: *Resonance Raman Spectroscopy of Catalysts and Supports*, 15th International Congress on Catalysis, Munich 2012.

Podsumowując, dane uzyskane z widma Ramana wskazują, że w materiale znajdują się dwie fazy krystaliczne: rutil i anataz. Nie można też wykluczyć występowania fazy amorficznej.

Spektroskopia całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Rysunek 57 przedstawia widma w podczerwieni dla czystego TiO₂ (Aldrich) oraz domieszkowanego azotem tlenku tytanu. Widma FTIR - ATR dostarczają informacji o grupach funkcyjnych obecnych na powierzchni materiału. Widmo nowego materiału charakteryzuje się szerokim, ciągnącym się pasmem w zakresie 500 - 700 cm⁻¹, które przypisywane jest drganiom rozciągającym Ti-O oraz rozciągającym modom mostkowym Ti-O-Ti [232], co również jest charakterystyczne dla czystego TiO₂. W porównaniu do niedomieszkowanego ditlenku tytanu, obraz FTIR - ATR zsyntezowanego materiału wyróżnia się wieloma nowymi pikami: 1062 cm⁻¹, 1156 cm⁻¹, 1212 cm⁻¹, 1270 cm⁻¹, 1296 cm⁻¹, 1326 cm⁻¹, 1382 cm⁻¹, 1409 cm⁻¹, 1437 cm⁻¹, 1574 cm⁻¹, 1626 cm⁻¹ oraz 3457 cm⁻¹. Zgodnie z danymi literaturowymi, pierwszy z nich, zlokalizowany przy 1062 cm⁻¹, wskazuje, że niektóre z atomów azotu zastąpiły tlen w sieci TiO₂ [233]. Wystąpienie pików przy takiej wartości częstotliwości promieniowania może zostać przypisane drganiom rozciągającym w układzie N-Ti-O [21, 47, 234,].



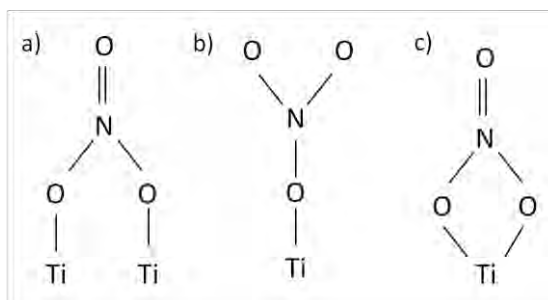
Rys. 57. Widmo FTIR – ATR dla: a) domieszkowanego azotem TiO₂ oraz b) czystego TiO₂ (Aldrich).

²³² D. Huang, S. Liao, S. Quan, L. Liu, Z. He, J. Wan, W. Zhou, J Non-Crystal Solids 354 (2008) 3965.

²³³ Y. Li, G. Ma, S. Peng, G. Lu, S. Li, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6831.

²³⁴ J.A. Navio, C. Cerrillos, C. Real, Surf. Interf. Anal. 24 (1996) 355.

Obszar pomiędzy 1625 a 1200 cm^{-1} jest typowy dla ugrupowań NO_3^- koordynowanych na powierzchni dwutlenku tytanu [235]. Pasma obserwowane przy 1626 cm^{-1} przypisuje się przyłączonym mostkowo ugrupowaniom NO_3^- a piki obecne przy 1212 cm^{-1} oraz 1574 cm^{-1} odpowiadają grupie NO_3^- w układzie dwukleszczowym [236,237]. Sposób połączenia ugrupowań z powierzchnią TiO_2 przedstawiono na rysunku 58. Obecność pasma przy 1626 cm^{-1} może również wynikać z obecności powierzchniowych grup hydroksylowych [238].



Rys. 58. Sposób łączenia ugrupowań NO_3^- z powierzchnią TiO_2 , połączenie: a) mostkowe, b) jednokleszczowe oraz c) dwukleszczowe (według [236]).

Znajdujące są blisko siebie trzy pasma: 1270, 1296 oraz 1326 cm^{-1} występują w obszarze charakterystycznym dla symetrycznego drgania $\nu_s(\text{NO}_2)$ [239]. Pik przy 1296 cm^{-1} identyfikuje się również z jednokleszczowym połączeniem ugrupowania NO_3^- z powierzchnią TiO_2 [236]. Kolejne ugrupowanie trzech pasm: 1437, 1409 i 1382 cm^{-1} zlokalizowane jest w zakresie typowym dla drgań asymetrycznych $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ [239]. Pasma przy 1156 cm^{-1} interpretuje się ogólnie jako drganie rozciągające N–O ugrupowania NO^- [240,235].

Szerokie pasmo przy 3457 cm^{-1} jest charakterystyczne dla grup hydroksylowych związanych z powierzchnią TiO_2 wiązaniem wodorowym [232]. Zatem, widmo wykonane w podczerwieni potwierdza obecność ugrupowań zawierających atomy azotu oraz grup hydroksylowych pełniących ważną rolę w procesach fotokatalitycznych. Obecność drgań N–Ti–O pośrednio może potwierdzić wprowadzenie atomów azotu do struktury sieci krystalicznej TiO_2 .

²³⁵ K. Hadjiivanov, V. Bushev, M. Kantcheva, D. Klissurski, *Langmuir* 10 (1994) 464.

²³⁶ C. Sun, J. Zhu, Y. Lv, L. Qi, B. Liu, F. Gao, K. Sun, L. Dong, Y. Chen, *Appl. Catal.* 130 (2011) 206.

²³⁷ M. Kantcheva, *J. Catal.* 204 (2001) 479.

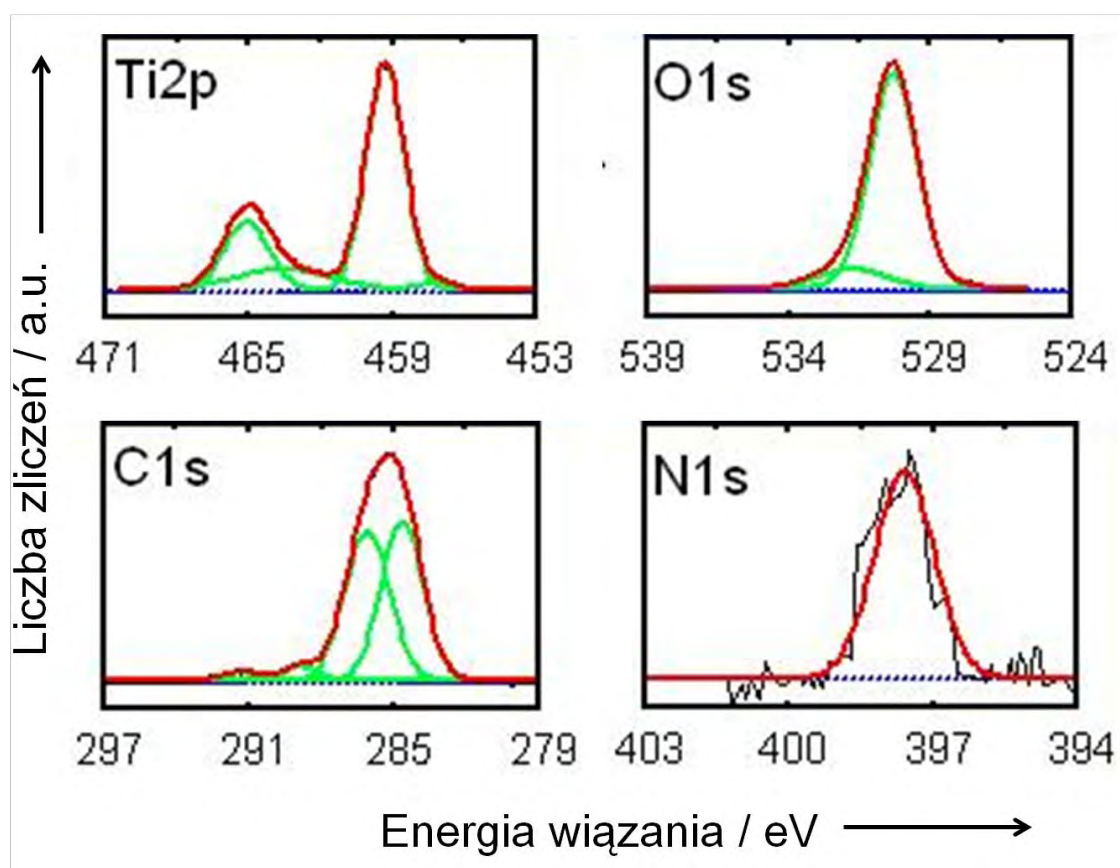
²³⁸ L.G. Devi, K.E. Rajeshkhar, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 60 (2011) 144.

²³⁹ D.V. Pozdnjakov, V.N. Filimonov, *Kinet. Katal.* 14 (1973) 760.

²⁴⁰ K. Hadjiivanov, H. Knozinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2803.

Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X

W analizowanej próbce zidentyfikowano za pomocą techniki XPS cztery pierwiastki: tytan, tlen, węgiel, a ich widma przedstawiono na rysunku 59. Dla pasma reprezentującego orbital $Ti2p$ otrzymano dwa piki składowe. Najwyższy, zlokalizowany przy $E_w = 458,61$ eV odpowiada standardowym danym dla krystalicznie czystej fazy anatazu ($E_w = 458,60$ eV) [241]. Położenie drugiego piku przy $E_w = 456,76$ eV można przypisać do tytanu w układzie TiO_xN_y [242]. Tytan w strukturze cienkiego filmu TiN daje sygnał na widmie XPS przy 455,3 eV, natomiast Ti^{4+} obecny w warstwie czystego ditlenku tytanu pojawia się przy 458,9 eV [243].



Rys. 59. Zarejestrowane widma XPS (kolor czarny) z dopasowanymi pikami składowymi (kolor zielony) dla poszczególnych pierwiastków obecnych w próbce proszkowej N-TiO₂. Kolorem czerwonym pokazano sumę pików składowych.

²⁴¹ <http://srdata.nist.gov/xps/>.

²⁴² Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ueda, T. Ohshima, *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 162.

²⁴³ Y.K. Kim, S. Park, K.J. Kim, B. Kim, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 18618.

Nawiązując do analizy Glasera i współprac. [244] oraz Nambu i współprac. [245], można podsumować, że wprowadzenie powstawanie wiązań Ti–N w sieci prowadzi do przesunięcia energii wiązania tytanu do niższych wartości.

Obecność tlenu jest opisywana przez orbital $O1s$, dla którego zarejestrowane widmo zostało rozłożone na dwa maksima widoczne przy $E_w = 530,01$ eV oraz $E_w = 531,30$ eV, którym odpowiada stosunek znormalizowanych pól powierzchni 4,14 : 1. Pierwsze maksimum odpowiada tlenowi połączonemu z tytanem Ti–O [246] (530 eV), a drugie przypisuje się tlenowi w układzie Ti–O–N [46] (531,40 eV).

Sygnał azotu $N1s$ jest zlokalizowany przy 397,88 eV. Obecność pików o takiej energii przypisuje się wiązaniu Ti–N, gdy azot zastępuje tlen w sieci krystalicznej. Według pracy Penga i współprac. taki sygnał dla azotu rejestruje się w zakresie 396,5 – 398,0 eV [247]. Obecny jest również węgiel, którego pik $C1s$ rozłożono na trzy maksima: 282,61 eV, 284,93 eV oraz 287,15 eV. Pierwszy można zinterpretować jako węgiel, który jest związany z atomem tytanu [248]. Za obecność pozostałych dwóch pików odpowiada węgiel, który pozostał z roztworu prekursora (pik przy 284,93 eV) oraz przypadkowe zanieczyszczenie węglem (pik przy 287,15 eV) [249].

Na podstawie widma XPS, które zarejestrowano po usunięciu zewnętrznej warstwy (przedmuchiwanie argonem), obliczono skład atomowy materiału, który przedstawiono w tabeli 6. Biorąc pod uwagę węgiel, próbka zawiera 1,21 % at. azotu, co daje iloraz N/Ti równy 0,045. Zawartość azotu w N-TiO₂ jest znacznie wyższa niż w domieszkowanym TiO₂, do którego syntezy wykorzystano nieorganiczne źródło azotu: azotan amonu i wodę amoniakalną [46].

²⁴⁴ A. Glaser, S. Turner, F.P. Netzer, N. Fateh, G.A. Fontalvo, C. Mitterer, Surf. Sci. 601 (2007) 1153.

²⁴⁵ A. Nambu, J. Graciani, J.A. Rodriguez, Q. Wu, E. Fujita, J. Fdez Sanz, J. Chem. Phys. 125 (2006) 094706.

²⁴⁶ J.A. Rengifo-Herrera, K. Pierzchała, A. Sienkiewicz, L. Forro, J. Kiwi, J.E. Moser, C. Pulgarin, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 2717.

²⁴⁷ F. Peng, Y. Li, H.J. Wang, H. Yu, Y. Yang, Chin. J. Chem. Phys. 23 (2010) 437.

²⁴⁸ H. Sun, Y. Bai, Y. Cheng, W. Jin, N. Xu, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 4971.

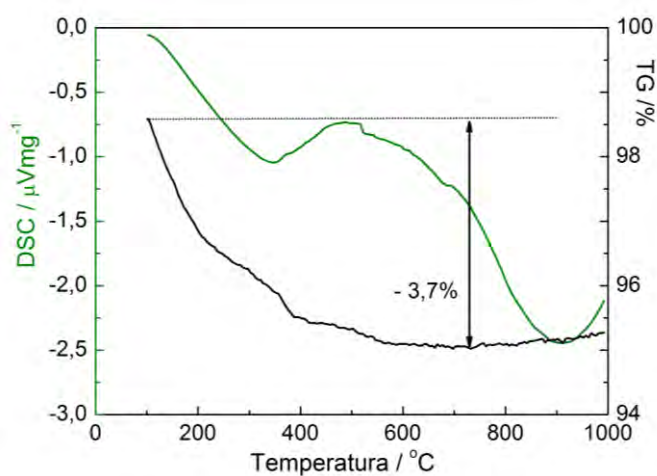
²⁴⁹ X. Qian, N. Zhang, M. Xu, C. Chen, J. Mater. Sci. 46 (2011) 1147.

Tabela 6. Zestawienie położenia pików obserwowanych na widmie XPS dla N-TiO₂ oraz skład atomowy bez i z uwzględnieniem węgla.

Nazwa piku	Ti2p	O1s	C1s	N1s
Obserwowane piki	456,76	530,01	282,61	397,88
E_w / eV	458,61	531,3	284,93	
			287,15	
Atomowy %	26,79	65,25	6,75	1,21
Atomowy % (bez uwzględniania C)	28,73	69,97	0	1,30

Analiza termiczna sprzężona ze spektroskopią masową

W celu określenia stabilności termicznej materiał poddano analizie TG-DSC-MS. Krzywa termogravimetryczna pokazuje (patrz rys. 60), że w zakresie od temperatury pokojowej do 500°C próbka utraciła 4,7 % swojej początkowej masy. Ubytek masy może być spowodowany desorpcją wody i dwutlenku węgla z powierzchni próbki [250]. Hipotezę tę potwierdza przebieg krzywej DSC na rysunku 60.

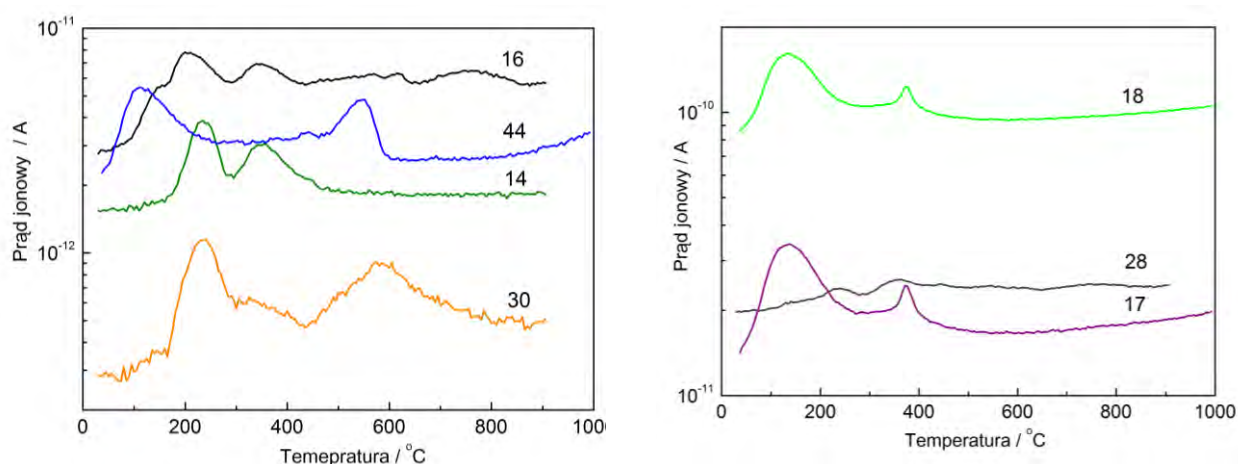


Rys. 60. Krzywe TG i DSC dla proszkowej próbki N-TiO₂.

Endotermiczne szerokie pasmo zostało zarejestrowane w tym samym zakresie, gdzie ma miejsce największy ubytek masy. Kolejne trzy piki na krzywej DSC znajdują się przy około 374°C, 489°C oraz 696°C. Każdy z nich ma charakter egzotermiczny, a pierwszy z nich odpowiada znacznemu zmniejszeniu masy (- 0,37 %), kiedy dla drugiego

²⁵⁰ T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, M. Matsumoto, S. Sugihara, Appl. Catal. B 42 (2003) 403.

z nich zmiana masy jest o połowę mniejsza (- 0,18 %). Pik przy 696°C, który nie koreluje z żadną zmianą masy, odpowiada prawdopodobnie przejściu fazowemu z anatazu do rutylu [153].



Rys. 61. Prąd jonowy zarejestrowany dla wybranych ilorazów masy do ładunku przypisany odpowiednim jonom (patrz Tabela 7).

Zmiany w przebiegu prądów jonowych dla wybranych jonów zostały przedstawione na rysunku 61. Dane zaprezentowane w tabeli 7 pokazują, jakie wzory sumaryczne jonów zostały przyporządkowane do wybranych ilorazów masy do ładunku, na które został nastawiony detektor.

Tabela 7. Ilorazy masy do ładunku z przyporządkowanymi wzorami sumarycznymi jonów.

<i>m/z</i>	jon	<i>m/z</i>	jon
14	N ⁺	28	N ₂ ⁺ , CO ⁺
16	O ⁺	30	NO ⁺
17	OH ⁺ , NH ₃ ⁺	44	N ₂ O ⁺ , CO ₂ ⁺
18	H ₂ O ⁺		

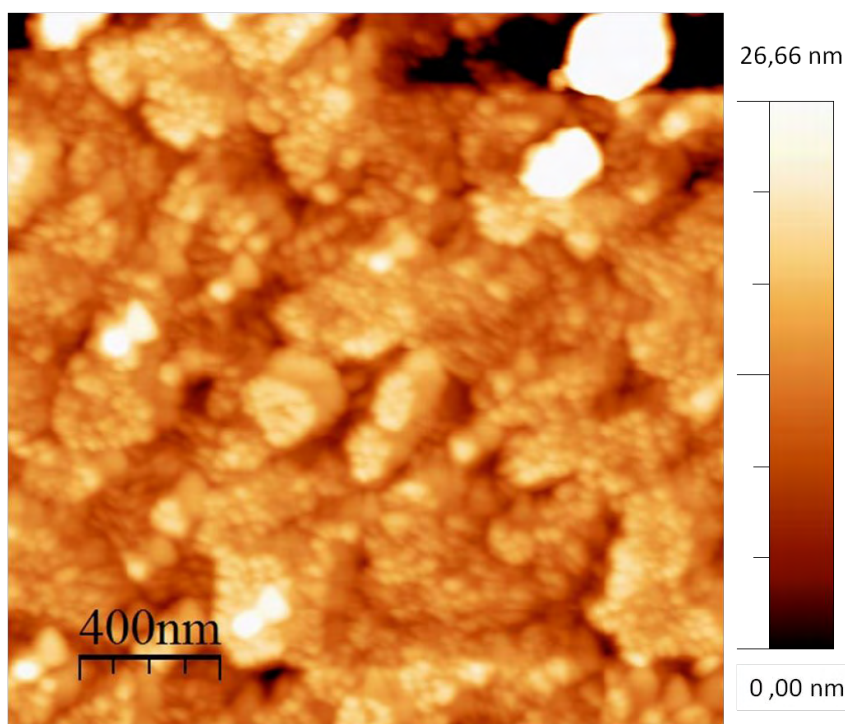
Porównanie przebiegów prądów jonowych z krzywymi TG-DSC daje nam informację o indywidualach chemicznych, które opuściły próbkę w danym zakresie temperatur. Podczas zmiany temperatury od pokojowej do 200°C proszek traci głównie wodę, odrywają się grupy hydroksylowe i dwutlenek węgla. Wzrost prądu jonowego przy około 200°C zaobserwowany dla ilorazów *m/z* równych: 14, 16, 30, sugeruje, że przy tej temperaturze dochodzi prawdopodobnie do utraty azotu, tlenu i tlenku azotu. Korelacja pomiędzy egzotermicznym pikiem zlokalizowanym przy 374°C i prądami jonowymi dla *m/z* = 14, 16, 17, 18, 28 i 30 daje nam informację o tym, że wewnątrz materiału lub/i na

jego powierzchni dochodzie do zrywania wiązań. Występowanie głównego pików na krzywej DSC przy 489°C można połączyć ze wzrostem prądu jonowego dla $m/z = 30$ oraz 44. Opisana zależność wskazuje, że przy tej temperaturze ma miejsce usuwanie NO i N₂O. Proces ten przebiega w wysokiej temperaturze, można więc przypuszczać, że jest on związany ze zrywaniem wiązań wewnątrz sieci. Podany opis zmian w przebiegu prądów jonowych i ich korelacja z krzywą DSC można uznać za pośrednie potwierdzenie obecności atomów azotu na powierzchni jak i wewnątrz sieci krystalicznej.

Analiza powierzchni i składu

Powierzchnia właściwa oszacowana na podstawie izotermy adsorpcji BET wynosi 132 m³/g.

Poniżej przedstawiono zdjęcie cienkiej warstwy N-TiO₂ otrzymane za pomocą mikroskopu AFM. Wysoka rozdzielczość pozwala na opisanie zsyntezowanego N-TiO₂ jako materiału tworzonego przez nanocząstki o średnicy ok. 20 nm.



Rys. 62. Zdjęcie AFM warstwy N-TiO₂ nałożonej na podłoże szklane z zawiesiny wodnej proszku.

Zawartość azotu potwierdzono za pomocą analizy elementarnej. Z analizy CHN otrzymano następujący skład próbki N-TiO₂ (w % wag): C - 0,197 %, H - 1,586 % oraz N - 0,874 %.

IV.2.2. DITLENEK TYTANU DOMIESZKOWANY JODEM

(większość wyników badań oraz ich interpretacja została opublikowana w artykule:
A. Lisowska-Oleksiak, K. Szybowska, V. Jasulajtiené, *Electrochimica Acta* 55 (2010)5881)

IV.2.2.1. Synteza

Domieszkowany jodem proszek TiO_2 został otrzymany metodą opisaną w zgłoszeniu patentowym [251], gdzie substratami syntezy I- TiO_2 są: tetrajodek tytanu, acetonitryl roztwór substancji utleniającej oraz kwas chlorowodorowy.

Zgodnie z literaturą, podczas rozpuszczania TiI_4 w nadmiarze acetonitrylu tworzy się kompleks $[\text{TiI}_2(\text{ACN})_4]\text{I}_3$ [252]. Cząsteczki acetonitrylu pełnią rolę liganda, gdzie atom azotu z ACN łączy się z centrum tytanowym [253]. Przypadek ten jest bardzo podobny do syntezy N- TiO_2 , jednakże dla otrzymywania I- TiO_2 nie przeprowadzono reakcji Radziszewskiego.

Pierwszy etap syntezy polega na rozpuszczeniu TiI_4 w acetonitrylu, co prowadzi do powstania ciemno-brązowego roztworu. Zgodnie z treścią zawartą w zgłoszeniu patentowym, roztwór kompleksu w acetonitrylu poddano kwasowej hydrolizie kwasem chlorowodorowym w obecności substancji utleniającej. Stosunek objętościowy roztworu TiI_4 w ACN, kwasu i środka utleniającego wynosił: 25 : 6 : 5. Sporządzony roztwór był intensywnie mieszany przez 20 h. Po upływie tego czasu, przeprowadzano odpędzanie nadmiaru jodu z mieszaniny reakcyjnej do układu dwóch płuczek. Najpierw opary trafiały do płuczki zawierającej wodę z etanolem, a następnie do płuczki wypełnionej 0,1 M roztworem wodorotlenku sodu. Otrzymany po odparowaniu osad poddano oczyszczaniu z produktów ubocznych przez płukanie wodą destylowaną i odwirowywanie przez 10 min. z szybkością 12000 RPM. Procedurę powtórzono sześć razy. Po oczyszczeniu, materiał poddaje się kalcynacji w temperaturze 400°C przez 1,5 h. Kalcynowany proszek był ponownie dwa razy płukany mieszaniną etanol : woda (80 : 20). Ostatnim etapem jest dokładne suszenie proszku, aż do uzyskania stałej wagi. Wydajność reakcji wynosiła 58 % względem tytanu.

²⁵¹ A. Lisowska-Oleksiak, K. Szybowska, F. Szyler, W. Szyszko, Zgłoszenie patentowe nr P392161.

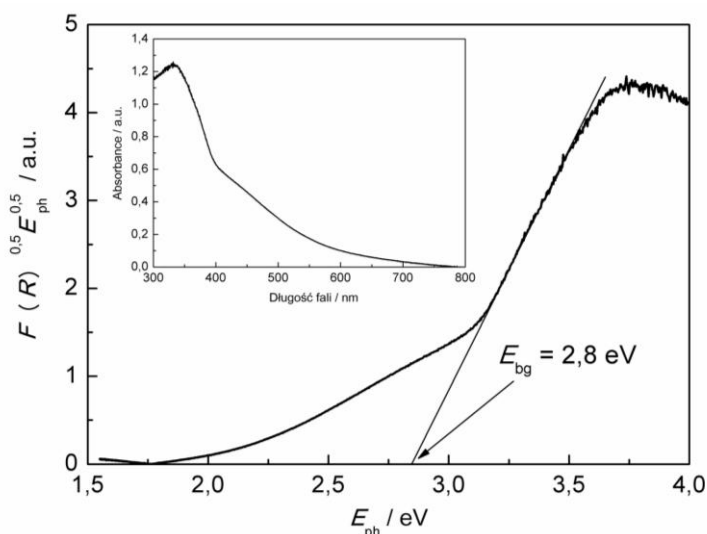
²⁵² G.J. Leigh, J.R. Sanders, P.B. Hitchcock, J.S. Fernandes, M. Togrou, *Inorg. Chim. Acta* 330 92002) 197.

²⁵³ E.G. Il'in, G.B. Nikforov, Y.A. Buslaev, *Doklady Chem.* 375 (2000) 242.

IV.2.2.2. Charakterystyka materiału

Odbiciowa spektroskopia dyfuzyjna

Krzywa absorbancji i przebieg transformacji funkcji Kubelki-Munka [254] zostały przedstawione na rysunku 63. Można zauważyć, że nie ma tu nagłego spadku absorpcji jak w przypadku czystego TiO_2 , tylko absorpcja promieniowania łagodnie maleje w zakresie 400 – 700 nm. Rysując styczną do krzywej $F(R)^{0,5}E_{\text{ph}}^{0,5}$, która przecina oś energii, otrzymujemy wartość przerwy energetycznej dla I- TiO_2 równą 2,8 eV. Przesunięcie wartości przerwy energetycznej w porównaniu do czystego TiO_2 ($E_g = 3,25$ eV) sugeruje, że domieszkowany jodem TiO_2 będzie wykazywał wyższą fotoaktywność w świetle widzialnym niż czysty ditlenek tytanu. Warto zaznaczyć, że wyznaczona wartość przerwy energetycznej 2,8 eV jest taka sama jak przewidywana przez teoretyczne wyliczenia prezentowane w pracy Yanga i współpr. [56].



Rys. 63. Wykres transformacji funkcji Kubelki-Munka w zależności od energii fotonu (E_{ph}) dla I- TiO_2 ; w środku: widmo absorbancji dla I- TiO_2 .

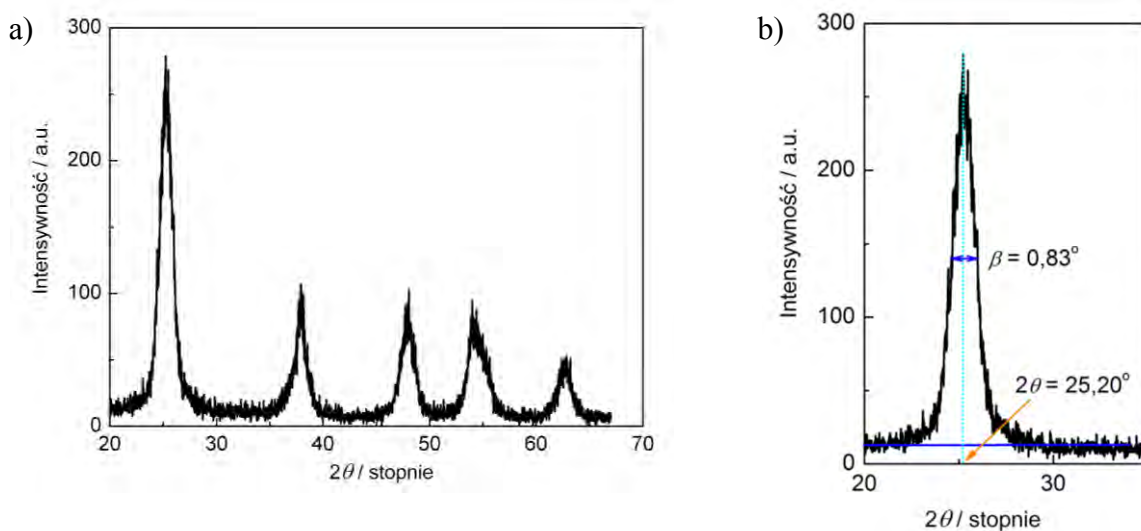
²⁵⁴ A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, J. Phys. Chem. B 103(1999) 3120.

Dyfraktometria rentgenowska

Widmo dyfrakcji promieni rentgenowskich przedstawiono na rysunku 64 a). Badany proszek I-TiO₂ został zidentyfikowany jako anataz [255]. Biorąc pod uwagę położenie i szerokość w połowie wysokości głównego piksu anatazu (patrz rys. 64 b) oraz podstawiając otrzymane wartości do równania Scherrera (patrz rozdział II.1.3), oszacowano średni rozmiar krystalitu:

$$d = \frac{0,89 \cdot 0,15418}{\frac{0,83 \cdot \pi}{180} \cdot \cos \frac{25,20 \cdot \pi}{180}} = 9,5 \text{ nm} \quad (48)$$

Podobne wyniki uzyskano dla I-TiO₂ zsyntezowanego przez Liu i współpr. [61] oraz Su i współpr. [57].



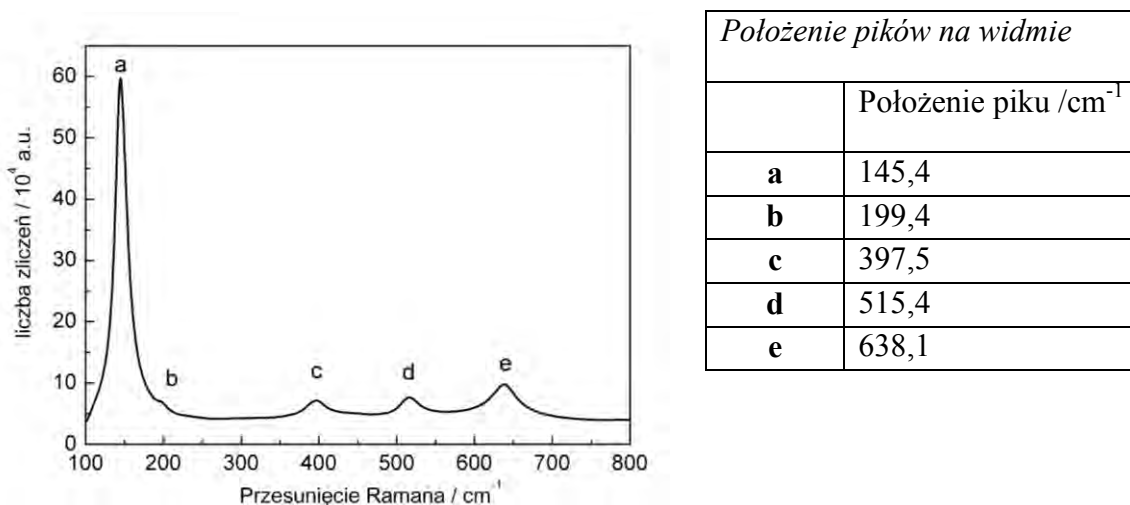
Rys. 64. a) Widmo XRD dla domieszkowanego jodem TiO₂, b) Powiększenie głównego piksu na podstawie, którego wyznaczono wielkość krystalitów I-TiO₂.

Spektroskopia Ramana

Widmo Ramana zarejestrowane dla I-TiO₂ przedstawiono na rysunku 65, a w tabeli obok podano położenie kolejnych maksimów na widmie. Wszystkie pasma odpowiadają modom charakterystycznym dla fazy krystalicznej anatazu. Nie można jedynie wyodrębnić piksu przy 519 cm⁻¹, co może być związane z pokrywaniem się modów A_{1g} oraz B₁. Należy jednak zwrócić uwagę na niezacne przesunięcia w porównaniu z wartościami

²⁵⁵ H. Shin, H.S. Jung, K.S. Hong, J.K. Lee, J. Solid State Chem. 178 (2005) 15.

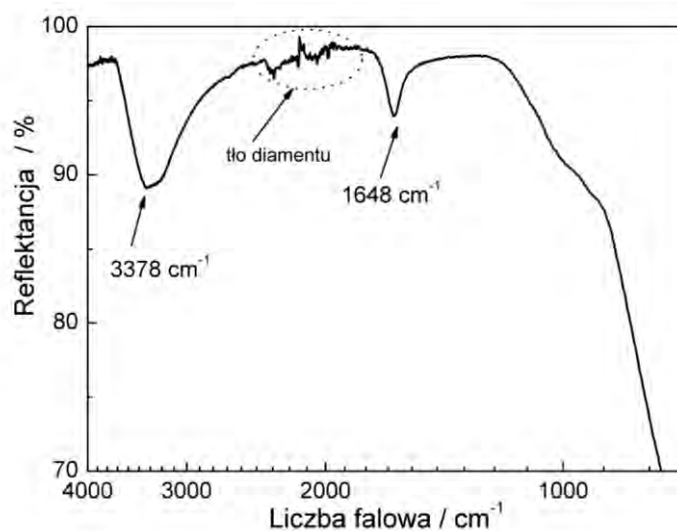
literaturowymi (patrz tabela 5, str. 117). Niewielkie przesunięcie pików **a** w stronę większych liczb falowych może być spowodowane mniejszym rozmiarem ziaren niż dla materiału odniesienia .



Rys. 65. Widmo Ramana dla I-TiO₂; w tabelce po prawej podano położenie poszczególnych pików.

Spektroskopia całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Widmo FTIR - ATR dla I-TiO₂ zostało przedstawione na rysunku 66. Zmodyfikowany TiO₂, podobnie jak czysty ditlenek tytanu, charakteryzuje się obecnością głównego, szerokiego pasma w zakresie 400 - 700 cm⁻¹, które odpowiada drganiom rozciągającym Ti-O i modom zginającym układu Ti-O-Ti.

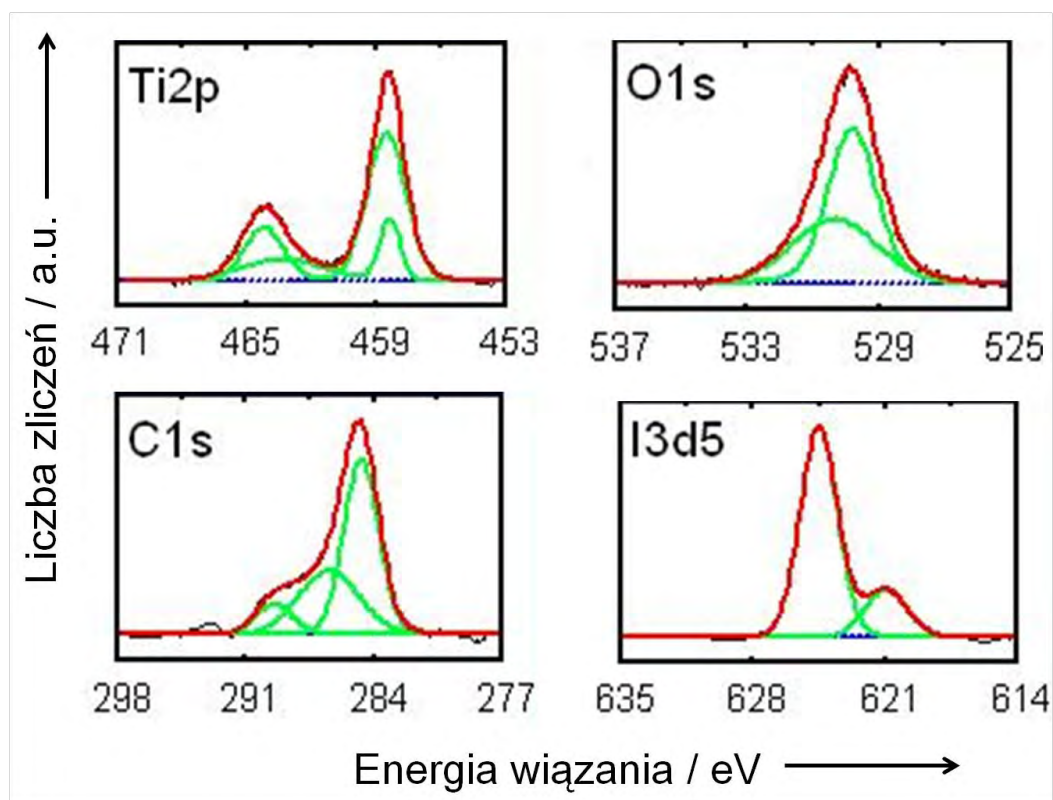


Rys. 66. Widmo FTIR – ATR zarejestrowane dla proszku I-TiO₂.

Warto zwrócić uwagę na pasma w pobliżu 3378 cm^{-1} i 1648 cm^{-1} . Pierwsze, szerokie pasmo jest interpretowane jako Ti–OH oraz cząsteczki wody przyłączone do powierzchni wiązaniem wodorowym. Pik zlokalizowany przy 1648 cm^{-1} przypisuje się deformacyjnym drganiom wibracyjnym wiązań H–O–H zaadsorbowanej fizycznie wody [232]. Oba obserwowane piki uważa się za bardzo ważne czynniki wpływające na aktywność fotokatalityczną [256, 257]. Można zauważyć, że piki te obserwowane dla domieszkowanego TiO_2 są znacznie intensywniejsze w porównaniu do tych na widmie czystego TiO_2 (patrz rys. 57).

Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X

Zgodnie z widmami XPS przedstawionymi na rysunku 67, badany proszek zawierał jedynie atomy Ti, O, C oraz I na analizowanej powierzchni.



Rys. 67. Zarejestrowane widma XPS (kolor czarny) z dopasowanymi pikami składowymi (kolor zielony) dla pierwiastków: Ti, O, C, I obecnych w próbce proszkowej I-TiO₂. Kolorem czerwonym pokazano sumę pików składowych.

²⁵⁶ Z. Dong, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 4815.

²⁵⁷ N.R. Machado, V.S. Santana, Catal. Today 107–108 (2005) 595.

Energie wiązań oraz skład dla I-TiO₂ został zebrany w tabeli 8. Procent atomowy jodu na badanej powierzchni proszku I-TiO₂ wynosi 3,21 %.

Obecność atomów węgla może zostać przypisana pozostałościom po substratach, przypadkowo zarejestrowanym węglowodorom z XPS czy fizycznie zaadsorbowanemu CO₂ [59]. Jednakże, atom węgla w widmie XPS zarejestrowanym dla I-TiO₂ przez Su i współpr. [57] nie był wzięty pod uwagę przy szacowaniu składu atomowego. Jeśli węgiel zostanie pominięty, atomowa zawartość procentowa jodu wynosi 3,52 % (patrz tabela 8).

Tabela 8. Zestawienie pików obserwowanych na widmie XPS dla I-TiO₂ oraz skład atomowy bez i z uwzględnieniem węgla.

Nazwa piku	Ti2p	O1s	C1s	I3d5
Obserwowane piki E_w / eV	458,36	529,81	284,68	620,95
	458,52	530,36	286,46	624,50
			289,46	
Atomowy %	22,55	65,39	9,85	3,21
Atomowy % (bez uwzględniania C)	24,74	71,74	0	3,52

Obecność tlenu jest reprezentowana przez dwa piki O1s. Większy, zlokalizowany przy 530,36 eV odnosi się do tlenu wbudowanego w strukturę (O²⁻), a ten mniejszy przy 529,81 eV potwierdza obecność powierzchniowo związanych grup hydroksylowych (-OH) [62]. Stosunek $O_{powierzch.OH^-} / O_{obj.O^{2-}}$ wynosi 0,68, co jest wartością wyższą w porównaniu do I-TiO₂, otrzymanego przez Tojo i współpr. [62].

Atomy jodu obecne w materiale są reprezentowane przez dwa sąsiadujące piki dla I3d5 przy 620,95 eV i 624,5 eV. Pierwszy z nich jest znacznie słabszy i odpowiada ujemnie naładowanemu atomowi jodu (I⁻) [241]. Drugi z nich jest zlokalizowany bardzo blisko energii wiązania I3d_{5/2} w HIO₄ wynoszącej 624,8 eV [241]. Pik ten, opisywany przez Liu i współpr. [258], przypisuje się obecności atomu jodu w sieci krystalicznej TiO₂. Zgodnie z Su i współpr. [57], pik przy 624,5 eV może wskazywać, że stopień utlenienia

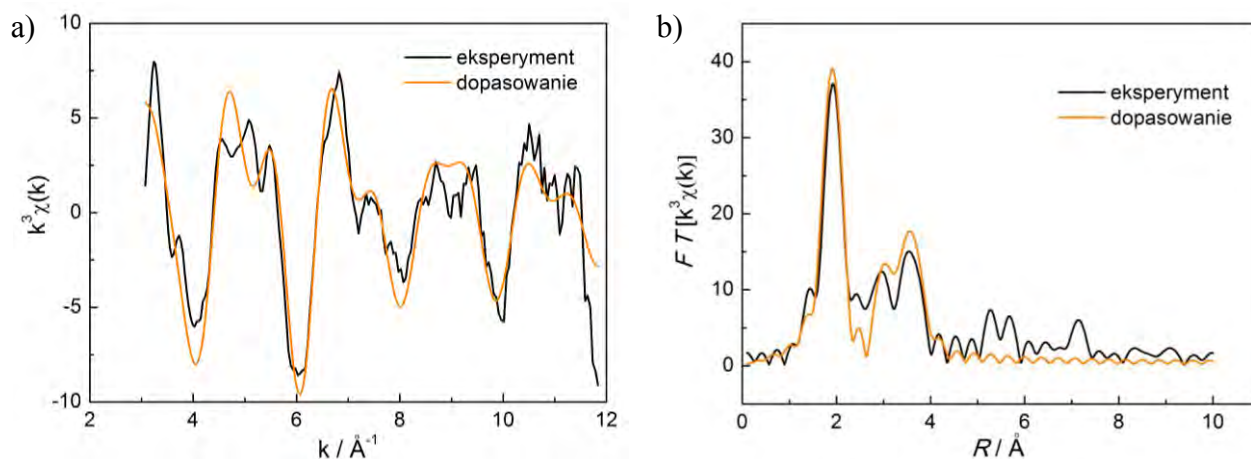
²⁵⁸ G. Liu, C. Sun, X. Yan, L. Cheng, Z. Chen, X. Wang, L. Wang, S. Smith, G. Lu, H. Cheng, J. Mater. Chem. 19 (2009) 2822.

domieszki jodu wynosi I^{7+} . Z drugiej strony, Liu i współpracownicy [258] pik przy 624,5 eV przypisują I^{5+} i formułują tezę, że jod zastępuje w sieci Ti^{4+} , co daje układ wiązań I–O–Ti. Taka konfiguracja jest również energetycznie uprzywilejowana, ponieważ oba jony mają podobny promień jonowy 0,62 i 0,64 nm odpowiednio dla I^{5+} i Ti^{4+} [59]. Bardziej jednoznaczne wnioski dotyczące walencyjności atomów domieszki i dokładna struktura I-TiO₂ może zostać przedstawiona po określeniu najbliższego otoczenia atomu metalu wykorzystując na przykład technikę EXAFS.

Subtelna struktura absorpcji promieniowania X

(dopasowanie teoretyczne oraz interpretacja wyników jest autorstwa Prof. S. Gurmana)

Na rysunku 68 a) przedstawiono widmo absorpcji zmierzone na progu K tytanu dla proszku I-TiO₂ w funkcji k po odjęciu ciągłego gładkiego tła i pomnożeniu przez k^3 , a w części b) transformatę Fouriera (FT) sygnału, który znajduje się na rysunku 68 a.



Rys. 68. a) Widmo absorpcji zmierzone na progu K tytanu I-TiO₂, b) FT widma przedstawionego na rys. a).

Widoczne na wykresie $FT[k^3 \chi(k)]$ maksima związane są z obecnością najbliższych sąsiadów wokół atomu tytanu. Transformata Fouriera widma krawędzi K Ti ukazuje trzy wyraźne piki przy 1,95, 3,06 oraz 3,58 \AA . Pierwszy z nich odpowiada atomowi tlenu, a pozostałe dwa - atomom tytanu. Parametry strukturalne anatazu i rutylu według danych w bazie ICSD zebrano w tabeli 9, a parametry otrzymane z dopasowania razem z wartością współczynnika Debeya – Wallera zostały umieszczone w tabeli 10.

Tabela 9. Parametry strukturalne rutylu i anatazu (według bazy ICSD [259]).

RUTYL			ANATAZ		
Liczba koordynacyjna N	Otoczenie dla K Ti	Odległość R / pm	Liczba koordynacyjna N	Otoczenie dla K Ti	Odległość R / pm
6	O	197	6	O	198
8	O	352	8	O	390
2	Ti	298	4	Ti	308
8	Ti	358	4	Ti	384

Tabela 10. Parametry strukturalne I-TiO₂ obliczone na podstawie badań EXAFS.

Liczba koordynacyjna N	Otoczenie	Odległość R / pm	$\sigma^2 / 2 \text{ pm}^2$
krawędź absorpcji K atomu Ti (AFAC = 0,6)			
6	O	195 ± 2	50 ± 10
2	Ti	306 ± 3	70 ± 40
8	Ti	358 ± 3	150 ± 60
krawędź absorpcji L3 atomu I (AFAC = 0,9)			
3	O	196	70 ± 15
3	O	234	95 ± 30
8	Ti	366	80 ± 15

Odległości między dwoma atomami tytanu oraz tytanem i tlenem uzyskane według procedury dopasowania odpowiadają strukturze krystalicznej rutylu, mimo, że na podstawie widma XRD oraz Ramana stwierdzono jednoznacznie, iż I-TiO₂ to anataz (co zostanie dalej szerzej omówione). Współczynniki Debeya-Wallera mają odpowiednie wartości. Jednakże uzyskane liczby koordynacyjne budzą wątpliwości, że względu na niską wartość współczynnika redukcji amplitudy (AFAC). Wartość AFAC = 0,6 sugeruje, że dla próbki I-TiO₂ mamy do czynienia z pewną niejednorodnością. Zastosowanego tutaj układu liczb koordynacyjnych, na którym opiera się dopasowanie, nie można traktować ostatecznie. Kolejne próby przeliczenia modelu dla liczb koordynacyjnych 6 + 4 + 4, dawały lepsze dopasowanie niż zaproponowany układ 6 + 2 + 8. Nie ulega jednak wątpliwości, że ma miejsce zniekształcenie oktaedru TiO₆.

Badanie EXAFS przeprowadzono również dla krawędzi absorpcji L3 atomu jodu. Najlepsze dopasowanie otrzymano, kiedy w zaproponowanym modelu atom jodu został

²⁵⁹ <http://icsd.ill.eu/icsd/>

umieszczony w miejscu tytanu w komórce krystalicznej. W otoczeniu jodu znajduje się sześć atomów tlenu, które można podzielić na dwie grupy (patrz tabela 10). Pierwsze trzy atomy tlenu są odległe od atomu jodu o 196 pm, a druga trójka atomów tlenu o 234 pm, co daje średnią odległość 215 pm. Otrzymane długości wiązań I-O są do siebie zbliżone, ale krótsze niż ma to miejsce w jodanach. Można zauważyć również, że wiązanie I-Ti jest dłuższe o 6 pm niż wiązanie Ti-Ti. Wartość współczynnika redukcji amplitudy (0,9) mieści się w dopuszczalnym zakresie $0,7 \div 1$.

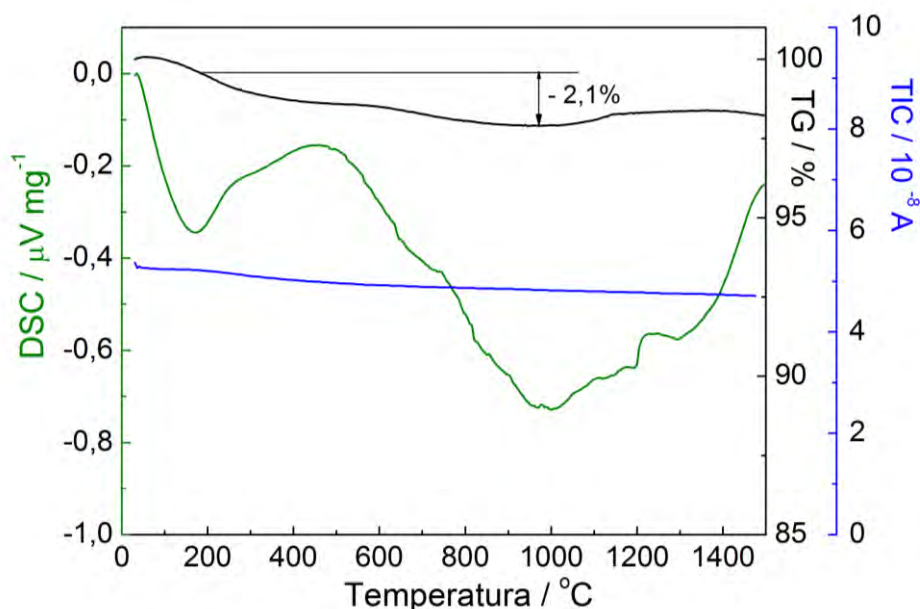
Warto przyjrzeć się bliżej rozbieżności między określeniem struktury za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej i badania Ramana oraz wynikającej z badań subtelnej struktury promieniowania X. Podobny przypadek miał miejsce dla badań EXAFS dotyczących ditlenku tytanu domieszkowanego niobem [260], tzn. pomiary XRD oraz EXAFS dawały sprzeczne informacje o strukturze krystalicznej. Według Li i współpr., zniekształcenie lokalnej struktury może dotyczyć kątów lub długości wiązań. W anatazie, dwa aksjalne i cztery ekwatorialne tleny w oktaedrze TiO_6 tworzą dla centralnego atomu tytanu pierwszą tlenową powłokę z lokalną symetrią D_{2d} . W komórce rutyłu, symetria wiązań Ti-O zmienia się do D_{2h} . Po wprowadzeniu atomu jodu (podobnie jak w przypadku niobu [260]), miejscowa struktura przybiera formę rutyłu. Jak wynika z dopasowań, gdy jony jodu zajmą miejsce jonów tytanu w komórce elementarnej, dochodzi do zwiększenia odległości międzyatomowych. Taka koncepcja potwierdza również hipotezę dotyczącą interpretacji widma XPS (patrz str. 130), według której możliwe jest zastąpienie Ti^{4+} przez I^{5+} . Podstawienie tytanu przez jod pociąga za sobą wiele korzyści. Na przykład, może to prowadzić do zwiększenia fotoaktywności przez absorpcję światła z zakresu *vis* jak również przez aktywną separację nośników ładunku [260].

Analiza termiczna sprzężona ze spektroskopią masową

W celu zbadania stabilności domieszkowanego jodem ditlenku tytanu, dokonano pomiaru utraty wagi w funkcji temperatury. Krzywa termogravimetryczna (patrz rys. 69) wskazuje, że w zakresie od temperatury pokojowej aż do 1500°C, próbka traci jedynie 2,1 % swojej początkowej masy. Dla badanej próbki, utrata masy może być związana z odparowaniem zaadsorbowanej wody [250]. To uzasadnienie jest potwierdzone obecnością endotermicznego piku zlokalizowanego przy około 100°C na krzywej DSC.

²⁶⁰ W. Li, A.I. Frenkel, J.C. Woicik, C. Ni, S. Ismat Shah, Phys. Rev. B 72 (2005) 155315.

Przy 450°C obserwuje się znaczny egzotermiczny pik, który osiąga maksimum przy 1000°C i jest prawdopodobnie związany z przejściem fazowym z czystego anatazu w formę rutyłu. Obniżenie się temperatury przejścia fazowego dla I-domieszkowanego TiO₂ w porównaniu do czystego TiO₂ (około 750°C) sugeruje, że obecność jodu w strukturze powoduje przyspieszenie tego procesu. Zgodnie z pracą Tojo [62], domieszkowanie jodem może powodować niestabilność struktury TiO₂, co pociąga za sobą zniekształcenie sieci krystalicznej i osłabienie wiązań. Z drugiej strony, całkowity prąd jonowy (TIC, ang. *Total Ion Current*) w całym zakresie temperaturowym jest pomijalnie mały, co świadczy o stabilności domieszkowania i potwierdza obecność atomów jodu w sieci TiO₂ nawet w bardzo wysokiej temperaturze.



Rys. 69. Krzywe TG-DSC dla I-TiO₂ wraz z całkowitym prądem jonowym (TIC).

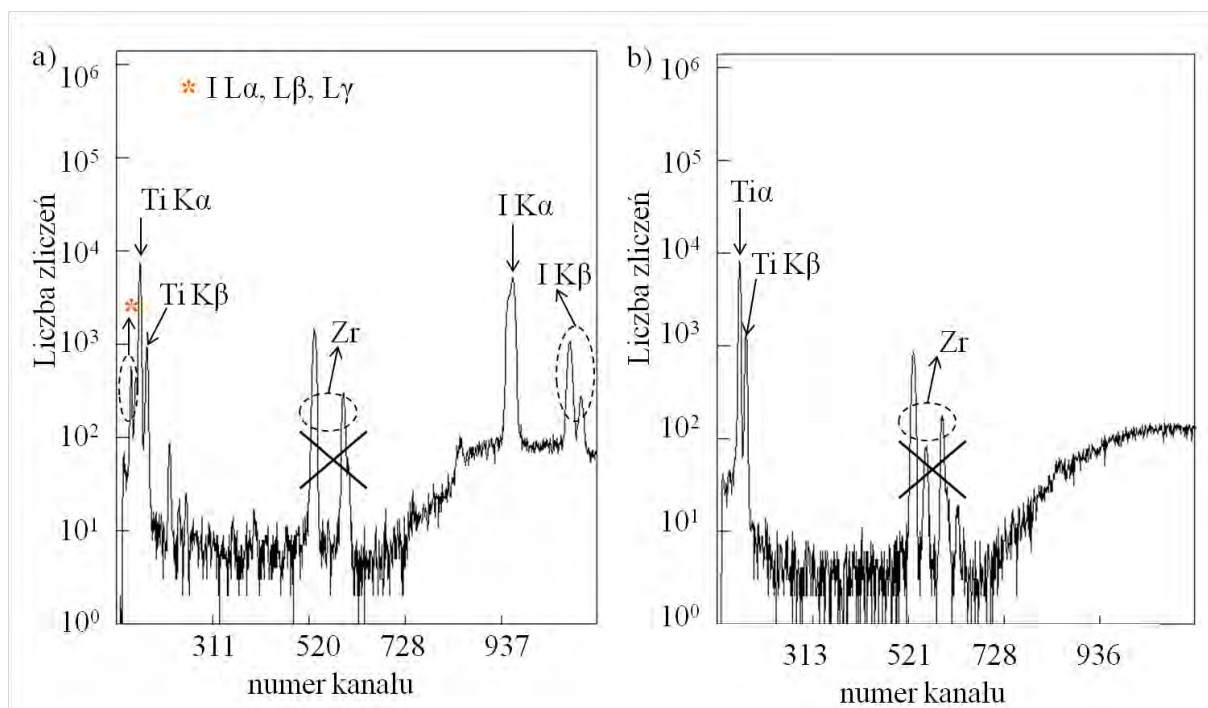
Analiza składu

W celu potwierdzenia obecności atomów jodu, otrzymany proszek I-TiO₂ w postaci pastylki poddano rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej. Na rysunku 70 przedstawiono widma XRF zarejestrowane dla ditlenku tytanu domieszkowanego jodem oraz dla porównania dla czystego ditlenku tytanu. Linie Zr pochodzą od wewnętrznego kolimatora jako tło detektora. W części a) rysunku 70 widoczne są linie charakterystyczne dla jodu.

Zgodnie z krzywą kalibracyjną procent atomowy jodu wynosi 3,24 %. Uzyskana wartość jest bardzo bliska procentowi atomowemu jodu wyznaczonemu z danych XPS (3,21 %).

Jak zauważono, pomiary zawartości jodu za pomocą techniki analizującej powierzchnię (XPS) oraz dostarczającej informacji o całym materiale (XRF) dają bardzo podobne wyniki, co może świadczyć o tym, że struktura ditlenku tytanu została zmodyfikowana w całej objętości.

Tego typu modyfikacja warta jest uwagi, gdyż wiele sposobów syntezy domieszkowanego TiO_2 prowadzi do otrzymania materiału impregnowanego powierzchniowo.

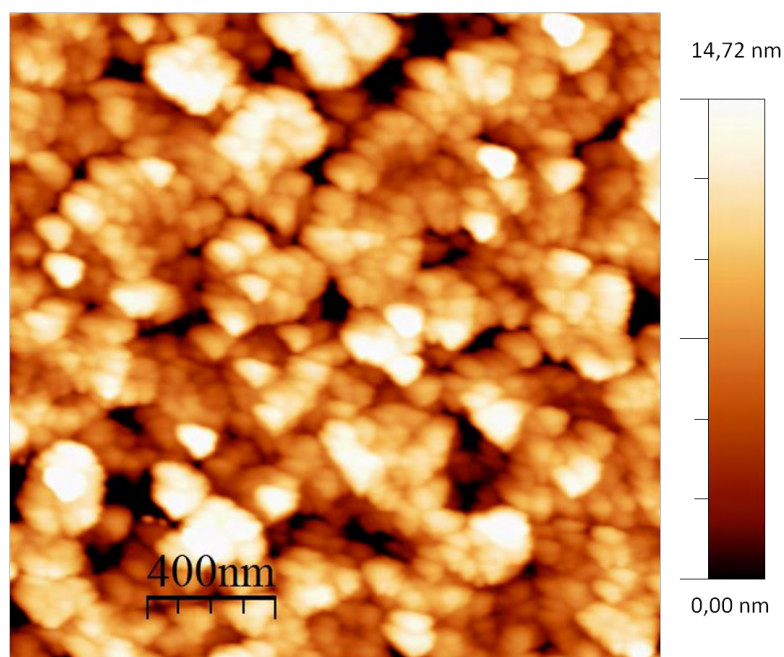


Rys. 70. Widmo XRF dla (a) I-TiO₂ oraz (b) czystego TiO₂.
(linie Zr pochodzą od wewnętrznego kolimatora jako tło detektora).

Morfologia powierzchni

Powierzchnia właściwa oszacowana na podstawie izotermi adsorpcji BET wynosi $185 \text{ m}^2/\text{g}$.

Na rysunku 71 przedstawiono zdjęcie cienkiej warstwy N-TiO₂ otrzymane za pomocą mikroskopu AFM. Obraz otrzymany z wysoką rozdzielczością pozwala na opisanie zsyntezowanego I-TiO₂ jako materiału tworzonego przez nanocząstki o średnicy ok. 35 nm.



Rys. 71. Zdjęcie cienkiej warstwy I-TiO₂ nałożonej podłoże szklane z zawiesiny wodnej proszku.

IV.2.3. Dytlenek tytanu domieszkowany siarką

IV.2.3.1. Synteza

Wykorzystywane w syntezie S-TiO₂ substraty to: tetrachlorek tytanu, dimetylosulfotlenek, woda destylowana.

Zgodnie z literaturą, molekuly dimetylosulfotlenku pełnią rolę liganda. Oznacza to, że podczas rozpuszczania TiCl₄ w DMSO tworzy się kompleks TiCl₄(DMSO)₂ [261, 262], gdzie DMSO łączy się przez atom tlenu z centrum tytanowym [263]. Podobnie, jak w syntezie Ni₃S₂ [264], CdS [265] czy Co₉S₈ [266] dimetylosulfotlenek stanowi tutaj źródło atomów domieszki, czyli siarki.

Pierwszy etap syntezy polega na otrzymaniu TiCl₄(DMSO)₂ w dimetylosulfotlenku. W tym celu zmieszano TiCl₄ do DMSO w stosunku objętościowym 15:100. Ze względu na wysoką reaktywność TiCl₄ w atmosferze powietrza z parą wodną, wkraplanie tetrachloru tytanu przeprowadzono w atmosferze suchego argonu. Roztwór o barwie żółto-brązowej poddano hydrolizie za pomocą wody destylowanej, w stosunku objętościowym wody do roztworu TiCl₄(DMSO)₂ w DMSO wynoszącym 1 : 5. Wytrącony osad jest oczyszczany z produktów ubocznych przez płukanie wodą destylowaną a następnie odwirowywany przez 10 min. z szybkością 12000 RPM w temperaturze pokojowej. Procedura oczyszczania jest powtarzana sześć razy. Otrzymany osad poddaje się kalcynacji w temperaturze 400°C przez 1,5 h. Wydajność reakcji wynosiła 52 % względem tytanu.

²⁶¹ M.C. Marschoff, C. Urribarri, P.J. Aragon, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 195.

²⁶² A. Lisowska, S. Białożór, Electrochem. Acta 27 (1982) 105.

²⁶³ E.G. Il'in, G.B. Nikforov, Y.A. Buslaev, Doklady Chem. 375 (2000) 242.

²⁶⁴ W. Wang, S.Y. Wang, Y.L. Gao, K.Y. Wang, M. Liu, Mater. Sci. Eng. B 133 (2006) 167.

²⁶⁵ M.E. Wankhede, S.K. Haram, Chem. Mater. 15 (2003) 1296.

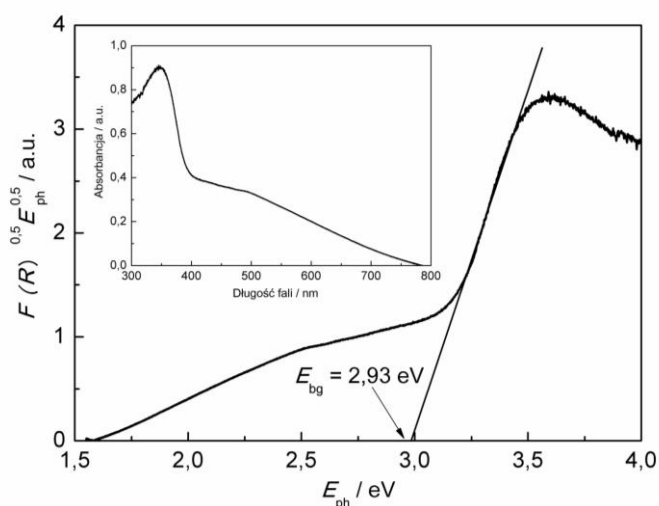
²⁶⁶ P.F. Yin, Y.L. Gao, S.Y. Wang, Bull. Mater. Sci 31 (2008) 593.

IV.2.3.2. Charakterystyka materiału

Odbiciowa spektroskopia dyfuzyjna

Krzywa absorbancji oraz przebieg transformacji funkcji Kubelki-Munka [254] zostały przedstawione na rysunku 72. Maksimum absorbancji materiału w porównaniu do czystego ditlenku tytanu jest przesunięte w stronę zakresu światła widzialnego, a zdolność pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego stopniowo maleje aż do 800 nm.

Traktując TiO_2 jako półprzewodnik skośny, można przez poprowadzenie stycznej do wykresu funkcji oszacować wielkość przerwy energetycznej dla zsyntezowanego materiału, która wynosi 2,93 eV.



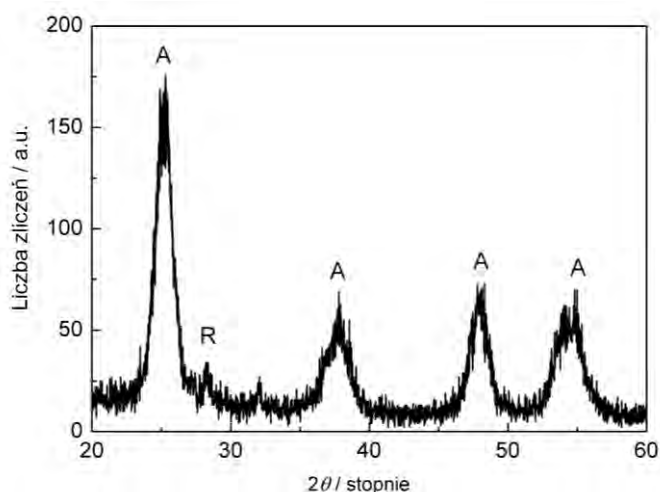
Rys. 72. Wykres transformacji funkcji Kubelki-Munka w zależności od energii fotonu (E_{ph}) dla S-TiO₂; w środku: widmo absorpcji dla S-TiO₂.

Zwężenie przerwy energetycznej w porównaniu do czystego TiO_2 ($E_{bg} = 3,25 \text{ eV}$) pozwala na stwierdzenie, że nowy materiał może wykazywać większą fotoaktywność w zakresie widzialnym promieniowania niż niedomieszkowany ditlenek tytanu.

Dyfraktometria rentgenowska

Na podstawie otrzymanego widma XRD (patrz rys. 73) próbkę zidentyfikowano jako anataz [56] ze średnim rozmiarem krystalitu 6,7 nm (oszacowany na podstawie równania Scherrera [255]). Jednakże przy $2\theta = 28,261^\circ$ zaobserwowano również słaby sygnał pochodzący od rutyłu. Piki obecne na widmie XRD są nieznacznie przesunięte w stosunku do położenia analogicznych pików dla czystego ditlenku tytanu. Może to być spowodowane lokalnym zaburzeniem w sieci krystalicznej przez obecność atomów siarki,

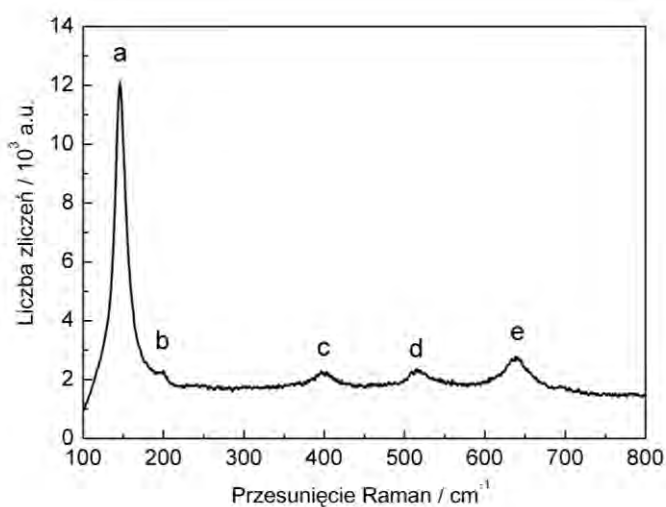
i tak np. główny pik (101) jest obserwowany przy $2\theta = 25,33^\circ$, podczas gdy dla czystego TiO_2 jego maksimum przypada na $25,28^\circ$.



Rys. 73. Widmo XRD dla domieszkowanego siarką TiO_2 A – anataz, R – rutil.

Spektroskopia Ramana

Wyniki pomiarów dokonanych za pomocą spektroskopii Ramana potwierdziły, że otrzymany materiał ma fazę krystaliczną typową dla anatazu. Widmo zarejestrowane dla domieszkowanego siarką TiO_2 (rys. 74) dość dobrze odpowiada danym literaturowym. Pasma zlokalizowane przy 519 cm^{-1} jest słabo widoczne ze względu na pokrywanie się modów A_{1g} i B_{1g} .



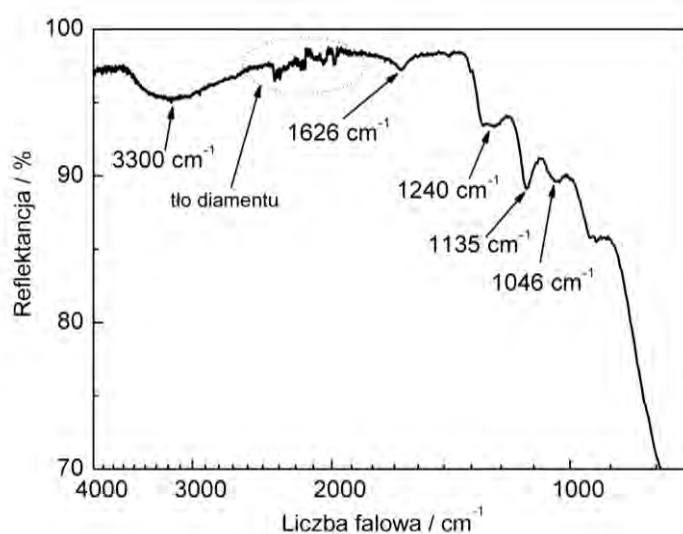
Położenie pików na widmie	
	Położenie pików / cm^{-1}
a	145,3
b	201,1
c	399,1
d	515,4
e	638,6

Rys. 74. Widmo Ramana dla domieszkowanego siarką TiO_2 ; w tabeli po prawej podano położenie poszczególnych pików.

Główny pik obserwowany przy $145,3\text{ cm}^{-1}$ dla S-TiO₂ jest przesunięty oraz szerszy w porównaniu do sygnału dla modu E_{1g} dla czystego TiO₂ (patrz rys. 56 b). Zmiana ta może być uzasadniona mniejszym rozmiarem krystalitów w domieszkowanej próbce [267] oraz może być skutkiem modyfikacji stałej siłowej dla powierzchniowej sieci Ti–O–Ti wynikającej z obecności atomów domieszki [258].

Spektroskopia całkowitego odbicia w podczerwieni

Dla widma FTIR - ATR (patrz rys. 75) dla domieszkowanego TiO₂, podobnie jak dla czystego ditlenku tytanu, wspólną cechą jest główne, szerokie pasmo rozciągające się w zakresie $400 - 700\text{ cm}^{-1}$, które przypisuje się drganiom w sieci krystalicznej TiO₂ [232]. Kolejne szerokie pasmo w okolicy 3300 cm^{-1} wskazuje na obecność ugrupowań Ti–OH oraz powierzchniowych molekuł wody [232]. Pik przy 1626 cm^{-1} odpowiada drganiom deformacyjnym układu H–O–H fizycznie zaadsorbowanej wody [232].



Rys. 75. Widmo FTIR – ATR dla proszku S-TiO₂.

Pasma, które dają informację o obecności grup zawierających atomy siarki (np. SO₄²⁻) są zlokalizowane w obszarze $1047 - 1120\text{ cm}^{-1}$ [267]. W tym zakresie znajdują się piki przy ok. 1240 cm^{-1} oraz 1135 cm^{-1} , które mogą być skutkiem odpowiednio

²⁶⁷ S.W. Kim, R. Khan, T.J. Kim, W.J. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. 29 (2008) 1217.

asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązania S=O. Pik obecny przy 1046 cm^{-1} odpowiada symetrycznym drganiom rozciągającym wiązania S–O [268]. Te trzy maksima mogą jednocześnie odnosić się do grup siarczanowych obecnych na powierzchni TiO_2 znajdujących się w układzie dwukleszczowym [269]. Ugrupowaniom siarczanowym przypisuje się funkcję wspierania wzrostu kryształów anatazu i jednocześnie ograniczenie rozmiarów powstających kryształów, co zostało potwierdzone przez Liu i współpr. [269].

Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X

Badanie *ex-situ* proszku za pomocą spektroskopii fotoelektronów promieniowania X zostało przeprowadzone w celu otrzymania informacji o walencyjności atomów obecnych w materiale. Rejestrowane widma zaprezentowane na rysunku 76, były analizowane względem atomów tytanu, siarki, tlenu oraz węgla.

Dla widma reprezentującego orbital $\text{Ti}2p$ otrzymano dwa składowe piki ($2\text{Ti}p_{3/2}$ oraz $2\text{Ti}p_{1/2}$). Najwyższy z nich, zlokalizowany przy $E_w = 458,93\text{ eV}$, jest przesunięty w porównaniu do danych standardowych dla krystalicznie czystej fazy anatazu ($E_w = 458,60\text{ eV}$) [241]. Drugi pik, którego pole powierzchni jest 2,5-raza mniejsze, jest obecny przy $E_w = 460,03\text{ eV}$. Takie przesunięcie w stronę wyższych wartości energii E_w ma miejsce dla niestechiometrycznych tlenków tytanu, co zaobserwowano dla warstw TiO_x naniesionych na metaliczne podłoże monokryształu tytanu [270].

Tlen jest opisywany przez orbital $\text{O}1s$, dla którego zarejestrowane widmo zostało rozłożone na trzy maksima widoczne przy $E_w = 529,99, 530,84$ oraz $532,80\text{ eV}$, którym odpowiada stosunek znormalizowanych pól powierzchni $1 : 4,2 : 3,3$. Tylko dwa pierwsze piki znajdują się bardzo blisko wartości literaturowej E_w dla $\text{O}1s$ w TiO_2 [271]. Ostatni z nich ($532,80\text{ eV}$) może odpowiadać tlenowi obecnemu w powierzchniowych grupach –OH [272] lub w zaadsorbowanych na powierzchni S- TiO_2 molekułach wody [76].

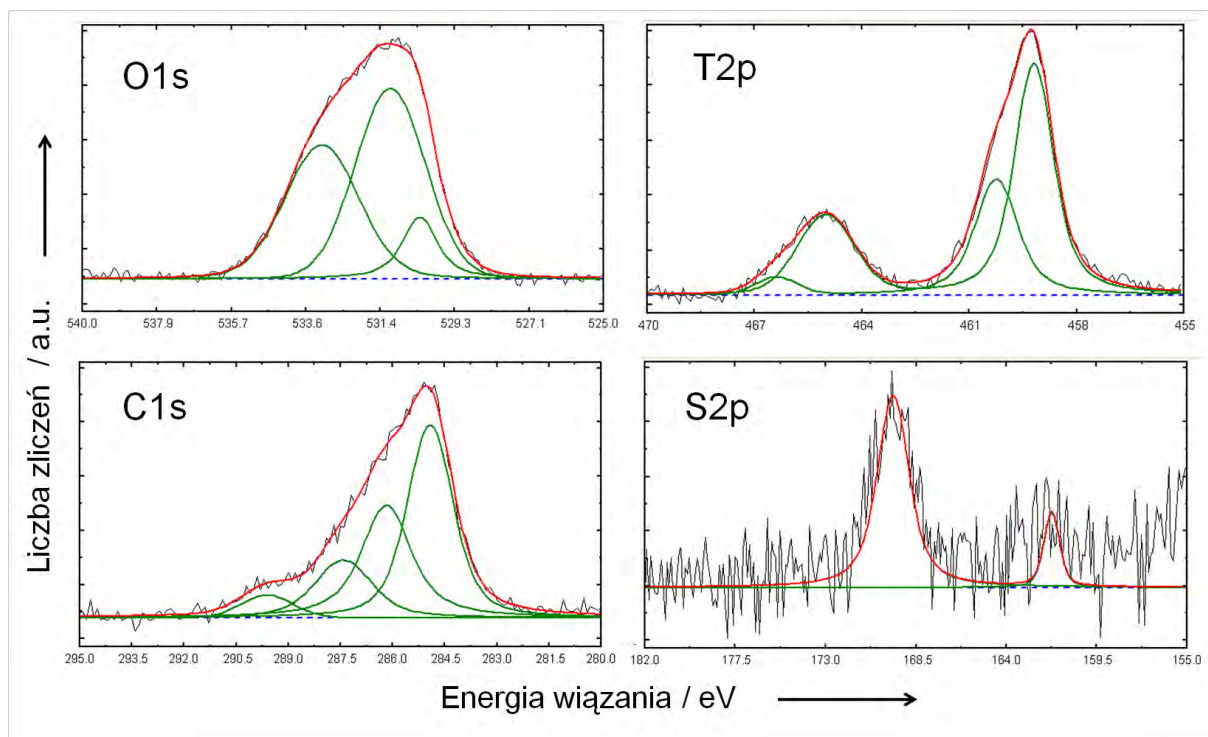
²⁶⁸ L.K. Noda, R.M. Aleida, L.F.D. Probst, N.S. Goncalves, J. Mol. Catal. A Chem. 225 (2005) 39.

²⁶⁹ Y. Liu, J. Liu, Y. Lin, Y. Zhang, Y. Wei, Ceram. Int. 35 (2009) 3061.

²⁷⁰ C. Ocal, S. Ferrer, Surf. Sci. 191 (1987) 147.

²⁷¹ W.E. Slinkard, P.B. Degroot, J. Catal. 68 (1981) 423.

²⁷² P. Liu, W. Cai, M. Fang, Z. Li, H. Zeng, J. Hu, X. Luo, W. Jing, Nanotechnology 20 (2009) 285707.



Rys. 76. Zarejestrowane widma XPS (kolor czarny) z dopasowanymi pikami składowymi (kolor zielony) dla poszczególnych pierwiastków obecnych w próbce proszkowej S-TiO₂. Kolorem czerwonym pokazano sumę pików składowych.

Atomy siarki zostały zidentyfikowane przez obecność dwóch maksimów reprezentujących dublet ($2Sp_{1/2}$ oraz $2Sp_{3/2}$) przy $E_w = 161,74$ i $169,34$ eV ze stosunkiem powierzchni pików 1 : 2,98. Podobne położenie, jak dla pierwszego pik $E_w = 161,70$ eV, zostało zarejestrowane dla S^{2-} chemicznie związanej z tytanem na stopniu utlenienia +4 w TiS₂ [273,258]. Według Hebenstreita i współpr. [274], siarka na stopniu utlenienia 2⁻ zajmuje miejsce tlenu w sieci krystalicznej TiO₂ i tworzy wiązanie Ti-S [67]. Główny sygnał odpowiada atomom siarki na wysokim stanie walencyjnym +6. Podobny wynik zaobserwował Ho i współpr. [273] oraz Liu i współpr. [275] dla domieszkowanego siarką TiO₂. Według Ohinishi i współpr. sygnał S2p znajdujący się między 166 a 170 eV powinien być przypisany siarce obecnej w powierzchniowo zaadsorbowanemu ditlenkowi siarki (SO₂) [276].

Widmo XPS zarejestrowane dla węgla C1s jest bardziej złożone i obserwowane są tu cztery maksima przy 284,64, 285,90, 287,10 oraz 289,20 eV ze stosunkiem pól

²⁷³ W. Ho, J.C. Yu, S. Lee., J. Solid State Chem. 179 (2006) 1171.

²⁷⁴ E.L.D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, U. Diebot, Surf. Sci. 470 (2001) 347.

²⁷⁵ S. Lu, X. Chen, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 48.

²⁷⁶ H. Ohnishi, T. Argua, C. Egawa, Y. Iwasawa, Surf. Sci 193 (1988) 33.

powierzchni pików wynoszącym 5,9 : 2,5 : 2,2 : 1. Nie zaobserwowano sygnału węgla charakterystycznego dla ditlenku węgla (291,90 eV) oraz węglika tytanu (Ti-C: 281,50 eV). Główne maksimum jest położone bardzo blisko sygnału typowego dla węgla w układzie: C-C [277]. Dokładnie taka sama energia wiązania 284,64 eV została zarejestrowana dla węgla elementarnego [278, 279]. Można zatem przypuszczać, że węgiel o hybrydyzacji sp^2 znajduje się głównie poza strukturą ditlenku tytanu jako jednorodnie rozmieszczony nanostrukturalny węgiel. Należy mieć również na uwadze, że proszek S-TiO₂ był przyklejony podczas pomiaru XPS do grafitowej taśmy i obszary grafitu nie pokryte materiałem mogą mieć swój udział w powstawaniu opisanego powyżej sygnału. Pik przy 295,90 eV może zostać przypisany powierzchniowym grupom węglowym zawierającym C=O [280], a kolejny, zlokalizowany przy $E_w = 287,10$ eV, reprezentuje prawdopodobnie węgiel w otoczeniu siarki C=S=C [281]. Najmniejszy sygnał przy 289,20 eV został rozpoznany jako węgiel wchodzący w skład grupy karbonylowej [282].

Na podstawie analizy XPS oraz biorąc pod uwagę powierzchnię pod odpowiednimi pikami oszacowano skład atomowy i zestawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Zestawienie pików obserwowanych na widmie XPS dla S-TiO₂ oraz skład atomowy bez i z uwzględnieniem węgla.

Nazwa piku	Ti2p	O1s	C1s	S2p
Obserwowane piki	458,93	529,99	284,64	161,74
E_w / eV	460,03	530,84	285,90	169,34
		532,80	287,10	
			289,20	
at %	6,25	41,41	51,12	1,21
at % (bez uwzględniania C)	12,79	84,72	0	2,47

²⁷⁷ F. Sol'a, O. Resto, A. Biaggi-Labiosa, L. F Fonseca, Nanotechnology 18 (2007) 405308.

²⁷⁸ B. Cao, B. Zhang, X. Jiang, Y. Zhang, C. Pan, J. Power Sources 196 (2011) 7868.

²⁷⁹ X.C. LeQuan, W.P. Kang, J.L. Davidson, B.K. Choi, Y. M. Wang, R. Barbosa, W. Lu, Diam. Relat. Mat. 18 (2009) 200.

²⁸⁰ W. Wurth, C. Schneider, R. Treichler, E. Umbach D. Menzel, Phys. Rev. B 35 (1987) 7741.

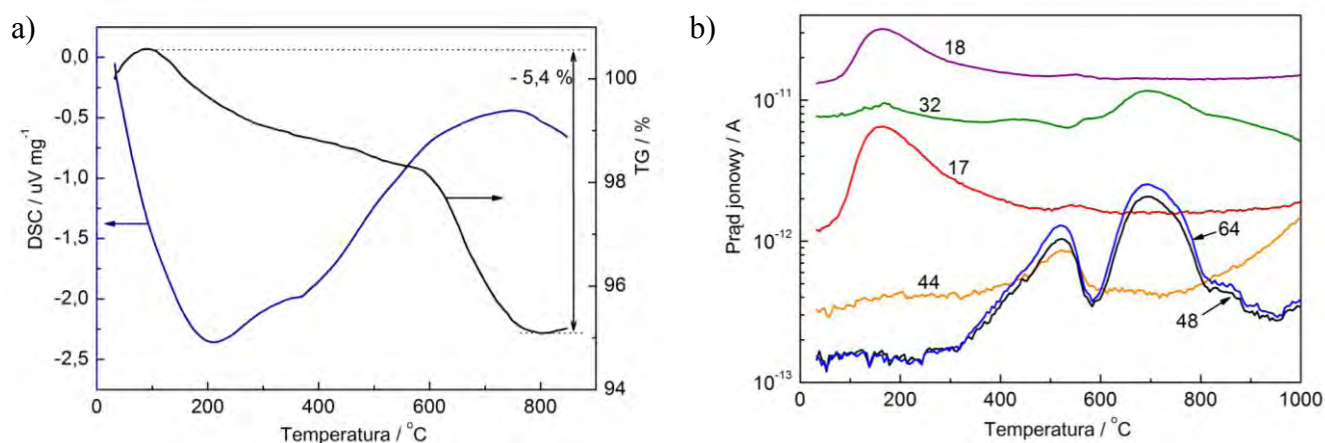
²⁸¹ U. Gelius, P.F. Heden, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siegbahn, Phys. Scripta 2 (1970) 70.

²⁸² J.S. Hammond, S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, Anal. Chem. 47 (1975) 2194.

Ze względu na to, że podłoże, na które przyklejono analizowany proszek, może mieć swój wkład do widma XPS, należy podejść krytycznie do podawanej ilości węgla. Stosunek zawartości procentowej atomowej tytanu do siarki wynosi 5,17. Dane zawarte w tabeli 11 powinny być jednak traktowane jako powierzchniowy skład, ponieważ technika XPS powala na badanie próbki na głębokość 10 Å.

Analiza termiczna sprzężona ze spektroskopią masową

Zarejestrowana krzywa termogravimetryczna, krzywa różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz przebiegi prądów jonowych dla wybranych jonów ($m/z = 17, 18, 32, 44, 48, 64$, patrz tabela 12) zostały przedstawione na rysunku 77. Kształt krzywej DSC wskazuje, że w badanym zakresie temperatur mają miejsce dwa procesy. Pierwszy ($25^\circ - 170^\circ\text{C}$) może odpowiadać desorpcji wody oraz grup hydroksylowych, którą potwierdza znaczny wzrost prądów jonowych dla $m/z = 18$ (H_2O^+) oraz 17 (OH^+) osiągających maksimum przy około 160°C .



Rys. 77. Analiza termiczna sprzężona ze spektrometrią masową: a) Widmo TG-DSC dla domieszkowanego siarką TiO_2 , b) Przebiegi prądów jonowych dla wybranych ilorazów m/z .

Obecność egzotermicznego pasma, rozpoczynającego się od 400°C i z maksimum przy 850°C jest zazwyczaj przypisywana przejściu fazowemu z formy anatazu do rutylu [270]. Ten efekt cieplny może być również spowodowany uwolnieniem węgla organicznego w postaci CO_2 przy ok. 500°C . Ponadto w tym samym zakresie temperaturowym zlokalizowane są maksima na przebiegach prądów jonowych dla $m/z = 64$ (SO_2^+), 48 (SO^+) odpowiednio przy 518°C i 702°C oraz dla $m/z = 32$ (S^+) przy

702°C. Zatem egzotermiczny pik może być także związany z uwolnieniem powierzchniowych grup siarczanowych [283].

Tabela 12. Ilorazy masy do ładunku z przyporządkowanymi wzorami sumarycznymi jonów.

<i>m/z</i>	jon	<i>m/z</i>	jon
17	OH ⁺	44	CO ₂ ⁺
18	H ₂ O ⁺	48	SO ⁺
32	S ⁺	64	SO ₂ ⁺

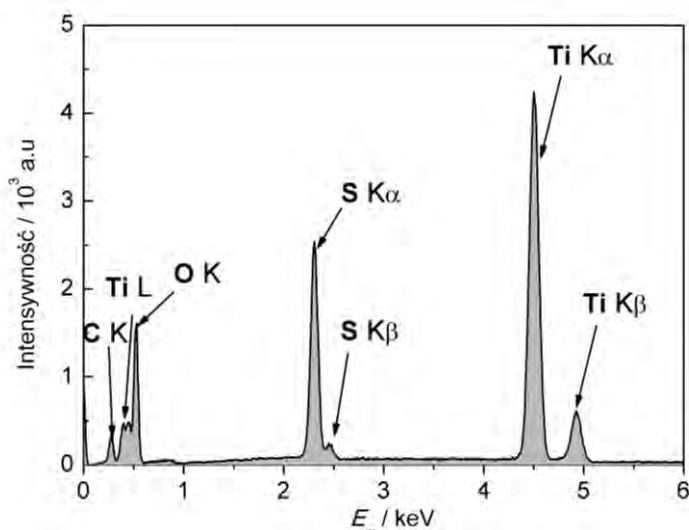
W celu określenia stabilności termicznej domieszkowanego siarką ditlenku tytanu, rejestrowana była również utrata masy podczas podgrzewania próbki. Krzywa termograwimetryczna (patrz rys. 77 a) pokazuje, że w zakresie od temperatury pokojowej do 850°C próbka traci jedynie 5,4 % swojej początkowej masy. Utrata masy jest przede wszystkim związana endotermicznym procesem desorpcji wody (25 – 162°C) [284].

Analiza składu

Na rysunku 78 przedstawiono widmo EDX dla zsyntezowanego materiału. Stosunek zawartości procentowej atomowej tytanu do siarki wynosi 5,82. Wielkość ta jest niewiele większa od stosunku zawartości procentowej atomowej tytanu do siarki otrzymanego na podstawie danych z XPS (%_{at}Ti/%_{at}S = 5,17). Jak wspomniano, analiza XPS daje informację o składzie warstwy powierzchniowej, podczas gdy za pomocą techniki EDX materiał analizowany jest na głębokość kilku mikrometrów. Większa wartość ilorazu zawartości procentowej atomowej tytanu do siarki otrzymana na podstawie danych EDX, pozwala na stwierdzenie, że wprowadzenie siarki można uznać za domieszkowanie objętościowe z nieznacznie większą ilością siarki na powierzchni obecnej np. w ugrupowaniach sulfonowych. Ze względu na to, że podczas pomiaru proszek był przyklejony do taśmy grafitowej, ilość węgla nie odnosi się jedynie do badanej próbki.

²⁸³ J. Mádarász, A. Brăileanu, M. Crişan, M. Răileanu, G. Pokol, J Therm Anal Calorim 97 (2009) 265.

²⁸⁴ C. Liu, X. Tang, C. Mo, Z. Qiang, J. Solid State Chem. 181 (2008) 913.



pierwiastek	At %	Wt %
Ti K	18,27	40,92
O K	54,65	40,91
S K	3,14	4,71
C K	23,94	13,45

Rys. 78. Widmo EDX dla S-TiO₂; po prawej tabela z zawartościami poszczególnych pierwiastków.

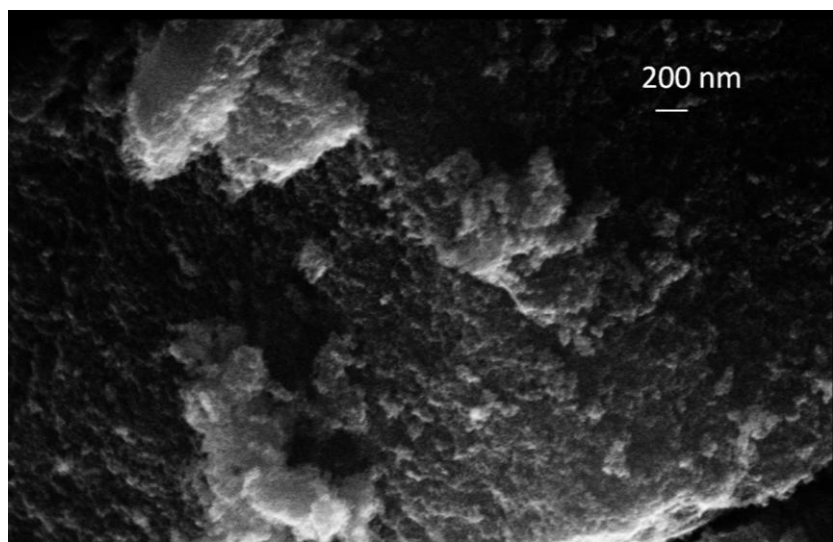
Nowy materiał został poddany również analizie elementarnej CHNS. Z analizy CHNS wykonanej dla S-TiO₂ otrzymano następujący skład próbki S-TiO₂ (w % wag): C – 2,30 %, H - 1,687 % , oraz S – 5,939 %.

Analiza powierzchni

Powierzchnia właściwa oszacowana na podstawie izotermy adsorpcji BET jest bardzo rozwinięta i wynosi 209 m³/g. Parametr ten jest szczególnie ważny dla materiałów stosowanych w fotokatalizie oraz barwnikowych ogniach fotowoltaicznych.

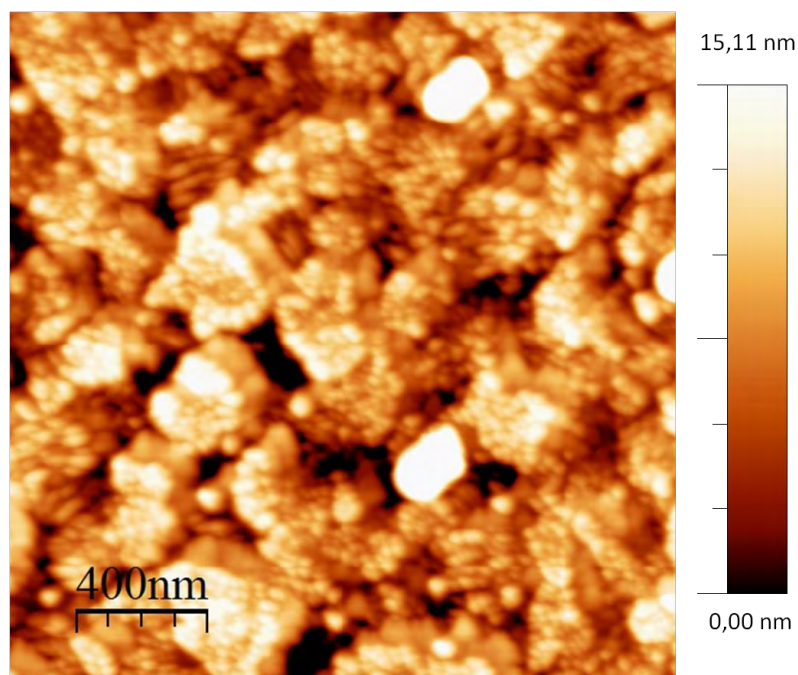
Morfologia

Obraz SEM (patrz rys. 79) otrzymany z wysokim powiększeniem pozwala na oszacowanie rozmiaru ziaren. Średnia średnica cząstek to 16 nm.



Rys. 79. Obraz SEM powierzchni S-TiO₂.

Na rysunku 80 przedstawiono zdjęcie cienkiej warstwy S-TiO₂ wykonane za pomocą mikroskopu AFM. Obrazy otrzymane za pomocą mikroskopów SEM i AFM pozwalają na opisanie zsyntezowanego S-TiO₂ jako materiału tworzonego przez nanocząstki. Wielkość cząstek oszacowana na podstawie zdjęcia AFM wynosi około 20 nm.



Rys. 80. Obraz AFM warstwy S-TiO₂ nałożonej na podłoże szklane z zawiesiny wodnej proszku.

IV.3. Domieszkowany niemetalami ditlenek tytanu jako materiał elektrodowy

IV.3.1. Otrzymywanie warstw elektrodowych

W celu przeprowadzenia badań elektrochemicznych wykonano cienkie warstwy z TiO_2 , N-TiO_2 , I-TiO_2 , S-TiO_2 na podłożu platynowym, które stanowiły elektrodę pracującą. Najpierw przygotowano jednorodną, gęstą pastę, ucierając ze sobą domieszkowany niemetalami TiO_2 (0,03 g), glikol polietylenowy (PEG 1400, 0,01 g) i niewielką ilość wody destylowanej (2 krople). Następnie na powierzchnię (5×5 mm) wydzieloną paskami taśmy (Scotch Magic, 3M, grubość taśmy 0,048 mm) nakładano niewielką ilość pasty i zbierano jej nadmiar za pomocą szpatułki. Suszenie odbywało się etapami, tak by nie dopuścić do pęknięcia warstwy. Etap pierwszy to odparowanie wody w temperaturze pokojowej. Następnie podłoża z naniesioną warstwą są suszone w suszarce próżniowej (Büchi, model B-520) najpierw w 40°C przez 30 min, potem 60°C przez 1 h, 80°C – 1 h. Ostatni etap suszenia przebiega w 110°C przez ok. 15 h. Następnie elektrody przeniesiono do pieca rurowego i poddano kalcynacji przez 1,5 h w temperaturze 350°C . Proces ten ma na celu usunięcie organicznych składników pasty.

Wprowadzam następujące oznaczenia:

- Pt/ TiO_2 – warstwa TiO_2 na podłożu platynowym,
- Pt/ N-TiO_2 – warstwa N-TiO_2 na podłożu platynowym,
- Pt/ I-TiO_2 – warstwa I-TiO_2 na podłożu platynowym,
- Pt/ S-TiO_2 – warstwa S-TiO_2 na podłożu platynowym.

IV.3.2. Badania stabilności materiału w kontakcie z elektrolitem wodnym metodami elektrochemicznymi

Pomiary woltamperometrii cyklicznej oraz spektroskopii impedancyjnej dla elektrod Pt/ TiO_2 , Pt/ N-TiO_2 , Pt/ I-TiO_2 oraz Pt/ S-TiO_2 były przeprowadzone w odtlenionym roztworze 0,5 M Na_2SO_4 (pH = 7,7). Elektrodę odniesienia stanowiła Ag/AgCl/0,1 M KCl , a elektrodą pomocniczą była wstążka tytanowa lub siatka platynowa (dla pomiarów impedancyjnych). Potencjały zostały przeliczone względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK).

Widma spektroskopii impedancyjnej były rejestrowane w zakresie częstotliwości od 20 kHz do 0,1 Hz z amplitudą wynoszącą 0,01. W przypadku, gdy potencjał, przy którym wykonywano pomiar impedancyjny był inny od potencjału spoczynkowego elektrody, to przed rejestracją widma, elektroda była kondycjonowana przez 300 s przy zadanym potencjale.

IV.3.2.1. Dytlenek tytanu domieszkowany azotem

Woltamperometria cykliczna Pt/N-TiO₂ oraz Pt/TiO₂

Na rysunku 81 przedstawiono krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla Pt/N-TiO₂ w zakresie - 0,53 ÷ + 0,47 vs. NEK z różnymi szybkościami polaryzacji (20 – 150 mV s⁻¹). Jest to zakres, w którym nie obserwuje się wzrostu natężenia prądu typowego dla reakcji przeniesienia ładunku. W przypadku, kiedy w roztworze nie są obecne składniki dające odpowiedź faradajowską, to rejestrowany prąd interpretuje się jako prąd ładowania, który jest proporcjonalny do pojemności ładunku przestrzennego C_{sc} , pojemności elektrycznej warstwy Helmholtza (sztywnej) C_H oraz pojemności warstwy rozmytej C_{dyf} [285, 286]. Zależność tę opisuje równanie [287]:

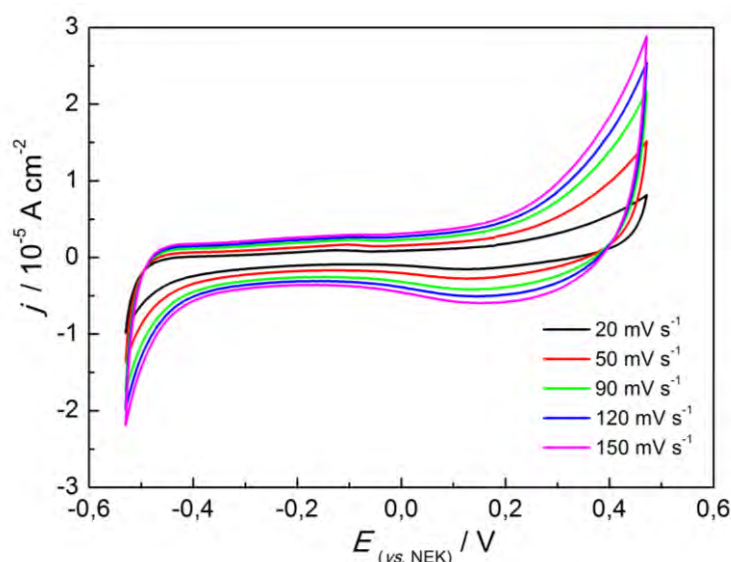
$$\frac{1}{C_c} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{dyf}} \quad (49)$$

gdzie C_c to pojemność całkowita. Ze względu na to, że wartość $C_{sc} \ll C_H$ oraz $C_{sc} \ll C_{dyf}$, to iloraz $1/C_{sc}$ stanowi największy wkład do wartości odwrotności pojemności [170].

²⁸⁵ S. Srinivasan, *Fuell Cells, From Fundamentals to Applications*, Springer 2006.

²⁸⁶ A.J. Bard, R. Memming, B. Miller, *Pure and Applied Chem.* 63 (1991) 569.

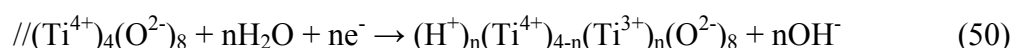
²⁸⁷ D. Qu, *J. Power Sources* 109 (2002) 403.



Rys. 81. Krzywe woltamperometryczne dla Pt/N-TiO₂ zarejestrowane w zakresie - 0,53 ÷ + 0,47 z różnymi szybkościami polaryzacji.

Krzywe woltamperometryczne zarejestrowano również w obszarze potencjałów - 0,12 ÷ + 0,97 V vs. NEK (patrz rys. 82). Przy ok. 0,05 V vs. NEK obecny jest szeroki pik, którego nie obserwuje się na krzywej *cv* dla czystej elektrody platynowej. Wzrost natężenia prądu przy ok. 0,15 vs. RHE (ok. - 0,1 vs. NEK) zarejestrowano dla elektrody, którą stanowiła warstwa rutylu zanurzona w odtlenionym 0,1 M NaOH [288]. Zgodnie z pracą Wahla i współpr., taką aktywność przypisuje się procesom redukcji tlenu zaadsorbowanego podczas wysokotemperaturowego procesu kalcynacji, który ma miejsce podczas przygotowania elektrody.

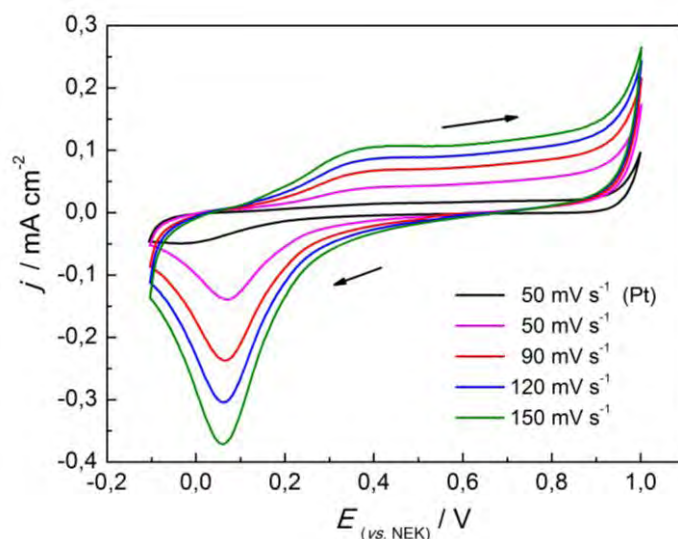
Warto również dodać, że podobny pik zarejestrowano dla elektrody TiO₂ zanurzonej w 0,1 M NaOH po uprzednim naświetleniu promieniowaniem z zakresu UV. Według Augustyńskiego [289], obecność pików w zakresie - 0,1 V ÷ + 0,1 V vs. NHE może być przypisana reakcji redukcji na powierzchni warstwy elektrodowej ditlenku tytanu.



gdzie // symbolizuje wakancję w oktaedrze. Oznacza to, że, gdy w elektrolicie nie są obecne żadne inne składniki, które mogą brać udział w procesie redukcji, to zasięg redukcji na powierzchni będzie ograniczony przez stopień pokrycia powierzchniowo związanych ugrupowań.

²⁸⁸A. Wahl, M. Ulmann, A. Carroy, B. Jermnn. M. Dolata, P. Kedzierzawski, C. Chatelain, A. Monnier, J. Augustynski, *J. Electroanal Chem.* 396 (1995) 41.

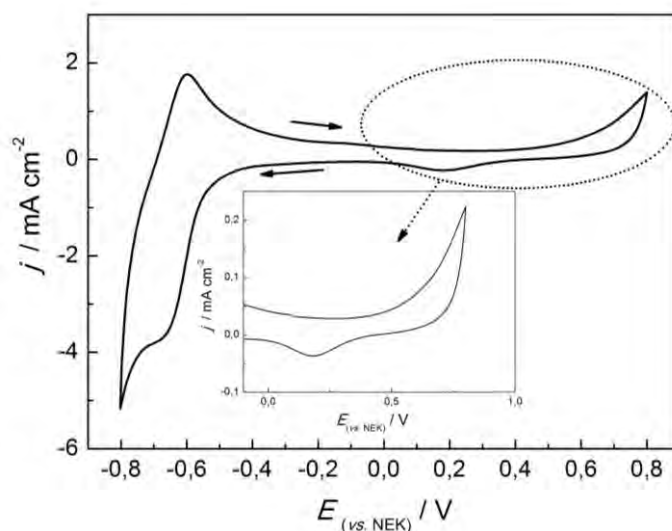
²⁸⁹J. Augustyński, *Solid Materials, Structure and Bonding*, 69 (1988) 1.



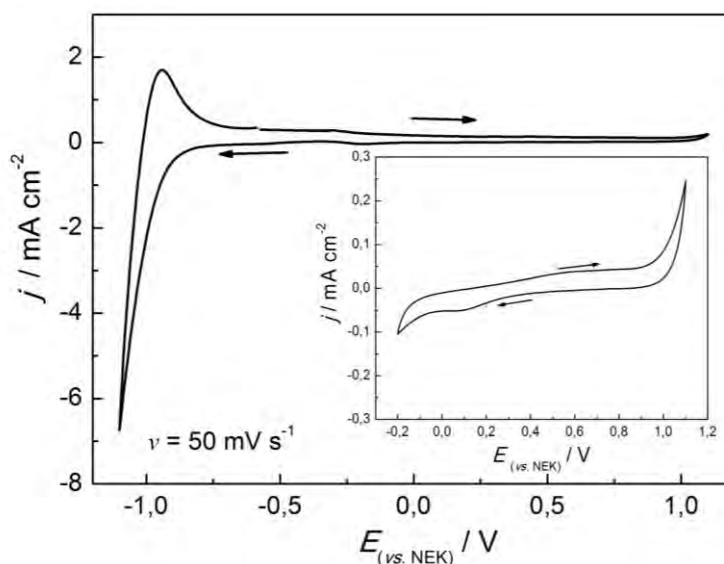
Rys. 82. Krzywe voltamperometryczne dla Pt/N-TiO₂ zarejestrowane w zakresie $-0,17 \div +0,93$ z różnymi szybkościami polaryzacji (czarnym kolorem oznaczono krzywą *cv* dla czystej elektrody Pt).

Kształt pików jest charakterystyczny dla procesów adsorpcji/desorpcji przeciwie do plateau oksydacyjnego. Należy się spodziewać, że spadek natężenia prądu po osiągnięciu maksimum oznacza, że cała ilość substancji, proporcjonalnie do stopnia pokrycia powierzchniowo związanych ugrupowań, została wykorzystana. Ładunek użyty w tym procesie, powinien być proporcjonalny do ładunku skonsumowanego w obszarze anodowym, gdzie obserwujemy plateau. Zaadsorbowane indywiduum chemiczne jest prekursorem wydzielania tlenu z cząsteczki wody w środowisku obojętnym. Zatem pik ten można przypisać procesowi redukcji elektroaktywnych ugrupowań powierzchniowych, które powstają w wyniku elektrosorpcji cząsteczek H₂O w procesie anodowym.

W celu porównania aktywności N-TiO₂ z czystym ditlenkiem tytanu, krzywe *cv* dla obu elektrod zarejestrowano w szerokim obszarze potencjałowym, co przedstawiono na rysunkach 83 oraz 84. Na krzywej *cv* zarejestrowanej w zakresie $-0,8 \div +0,8$ V vs. NEK dla Pt/N-TiO₂ obserwuje się opisany powyżej pik redukcji przy ok. $+0,1$ V vs. NEK, podczas, gdy na krzywej *cv* Pt/TiO₂ rejestrowanej w zakresie $-0,3 \div +1,1$ V vs. NEK jest on bardzo słabo widoczny.



Rys. 83. Krzywa woltamperometryczna dla Pt/N-TiO₂ zarejestrowane w zakresie - 0,8 ÷ + 0,8 V vs. NEK; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-2}$ (0,5 M Na₂SO₄).

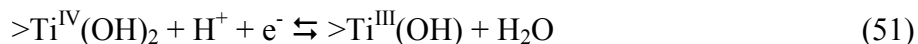


Rys. 84. Krzywa woltamperometryczna dla Pt/TiO₂ zarejestrowana w zakresie - 1,1 ÷ + 1,1 vs. NEK oraz - 0,2 ÷ 1,1 V vs. NEK, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (0,5 M Na₂SO₄).

Dla elektrody Pt/N-TiO₂ obserwuje się pik katodowy przy ok. - 0,65 V vs. NEK (analogicznie do wyników Koelscha i współpr. [290]) podczas, gdy na krzywej cv zarejestrowanej dla Pt/TiO₂ (patrz rys. 84) w tym obszarze nie rejestruje się sygnału katodowego. Pik ten można przypisać redukcji elektroaktywnych stanów powierzchniowych TiO₂ znajdujących się na granicy faz elektroda – elektrolit [290]. Podobna krzywa woltamperometryczna została zarejestrowane dla nanokrystalicznej

²⁹⁰ M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet, Thin Solid Films 403-404 (2002) 312.

elektrody Ti/TiO₂ w 0,1 M KCl (pH = 4,7) w obecności jonów H⁺ w elektrolicie [171]. Według Olivy i współpr. [171], sygnał ten odpowiada redukcji powierzchniowego Ti^{IV} związanego z grupą hydroksylową w kontakcie z elektrolitem wodnym do Ti^{III} również połączonego z grupą –OH:



Zgodnie z pracą Mintouli'ego i współpr. [167], intensywność obserwowanego piku zależy od rozwinięcia powierzchni i w przypadku małej powierzchni elektroaktywnej sygnał ten może być słabo widoczny, jak ma to miejsce dla warstwy czystego TiO₂.

Z drugiej strony, położenie piku jest bardzo zbliżone do potencjału standardowego $E^0(\text{Ti}^{3+/2+})$ równego -0,664 V vs. NEK [291, 292]. Sygnał ten można zatem zinterpretować również jako przebieg reakcji redukcji Ti³⁺ do Ti²⁺ zachodzącej na elektrodzie Pt/N-TiO₂.

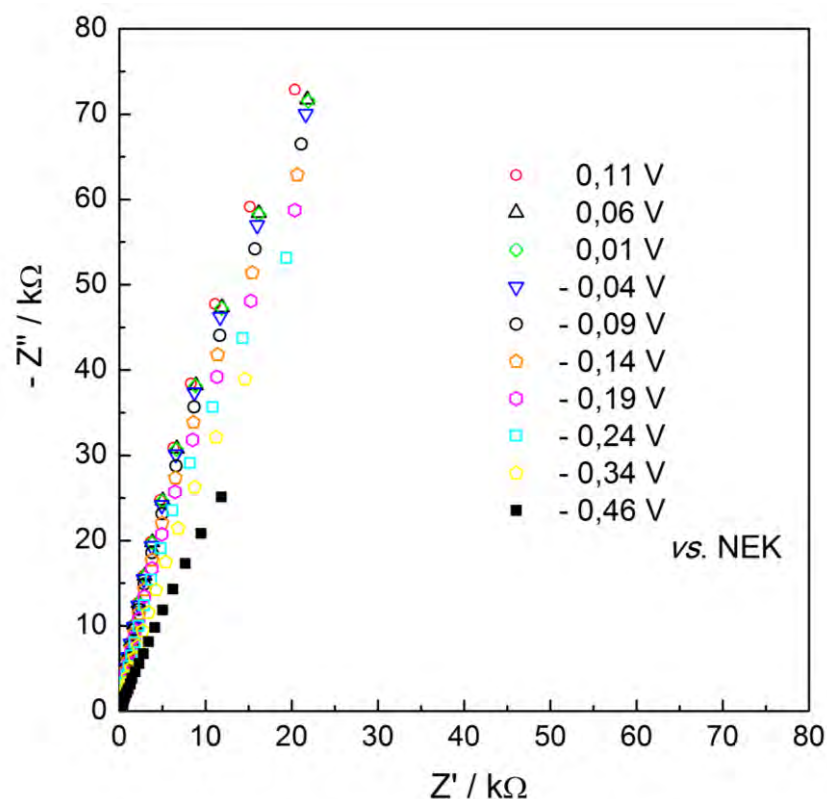
Weryfikacja postawionych hipotez wymaga przeprowadzenia badań *in-situ*, które dostarczyłyby informacji o procesach przebiegających na powierzchni materiału.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna Pt/N-TiO₂ oraz Pt/TiO₂

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna została wykorzystana w celu wyznaczenia pojemności ładunku przestrzennego (C_{sc}). Pomiary zostały przeprowadzone w zakresie potencjałowym, gdzie nie obserwowano procesów faradajowskich i pseudofaradajowskich w warunkach potencjodynamicznych (patrz rys. 81). Z tego powodu, widma impedancyjne były rejestrowane dla Pt/N-TiO₂ w zakresie -0,46 do +0,11 V vs. NEK. Ponadto, pomiary techniką spektroskopii impedancyjnej przeprowadzono również dla elektrody Pt/TiO₂ w obszarze od -0,43 do +0,1 V vs. NEK, co pozwoliło na weryfikację prawidłowości prowadzonych pomiarów. Na rysunku 85 przedstawiono widma zebrane dla elektrody Pt/N-TiO₂ przy różnych potencjałach.

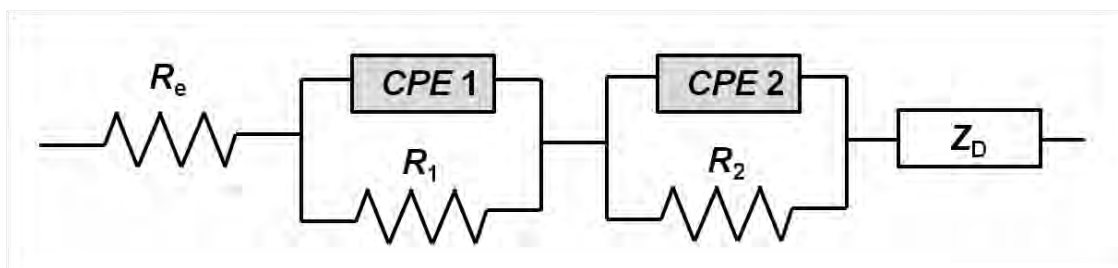
²⁹¹ D. Dobos, *Electrochemical data, A handbook for electrochemists in industry and universities*, Moskwa 1980, s. 230.

²⁹² M. Wang-Zhong, Z. Ting-an, D. Zhi-he, L. Guo-zhi, L. Yan, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21 (2011) 2078.



Rys. 85. Widma impedancyjne zarejestrowane przy różnych potencjałach dla elektrody Pt/N-TiO₂ w 0,5 M Na₂SO₄.

Dla zebranych widm dla obu elektrod: Pt/TiO₂ oraz Pt/N-TiO₂ zaproponowano elektryczny obwód zastępczy (EQVC, patrz rys. 86) i za pomocą programu EQIVCRT [293] przeprowadzono analizę zebranych widm.



Rys. 86. Elektryczny obwód zastępczy wykorzystany w procedurze dopasowywania dla elektrody Pt/N-TiO₂ oraz Pt/TiO₂.

Obwód ten jest złożony z sześciu elementów i jest podobny do proponowanego przez Muñoz i współpr. [294], Hosseini'ego i współpr. [295] oraz Xiao i współpr. [296].

²⁹³ B. Boukamp, Solid State Ionics 20 (1986) 31.

²⁹⁴ A.G. Muñoz, Q. Chen, P. Schmuki, J. Solid State Electrochem.11 (2007) 1077.

Składa się on z dwóch szeregowo połączonych ze sobą elementów (*RCPE*) oraz rezystancji elektrolitu R_e . Analiza EIS dla porowatych warstw bierze również pod uwagę dyfuzję wewnątrz porów [180]. Zatem, EQVC zawiera element impedancji dyfuzyjnej Z_D do elektrody blokującej odpowiadający transportowi jonowemu w porach będących w kontakcie z elektrolitem [297]:

$$Z_D(\omega) = A(j\omega)^{-1/2} \coth[B(j\omega)^{1/2}] \quad (52)$$

gdzie $C_L = B/A$ stanowi pojemność w porach, a $R_L = \frac{A \cdot B}{3}$ jest rezystancją. Parametry:

A i B przypisywane są fizycznym wymiarom próbki [298, 299].

Element R_e stanowi rezystancję elektrolitu i nie ulega zmianom pod wpływem potencjału. Z danych otrzymanych z dopasowania, R_e dla Pt/TiO₂ wynosi 10,7 Ω cm⁻², a dla Pt/N-TiO₂ wartość R_e to ok. 7,3 Ω cm⁻². Na wartość rezystancji R_1 ma wpływ potencjał (maleje katodowo), podczas gdy wartość R_2 utrzymuje się na stałym poziomie. Podobny wpływ potencjału elektrody na rezystancje: R_1 i R_2 obserwuje się dla elektrody Pt/TiO₂. Fizyczna natura R_1 prawdopodobnie jest związana przeniesieniem elektronu, a rezystancja R_2 może być przypisana rezystancji warstwy tlenkowej.

Procedura dopasowywania (nieliniowa metoda najmniejszych kwadratów, *NLLS*) daje zgodność χ^2 dla elektrody Pt/N-TiO₂ pomiędzy 2,84·10⁻⁵ a 3,96·10⁻⁵ zaś dla Pt/TiO₂ χ^2 mieści się w granicach 2,95·10⁻⁵ a 3,6·10⁻⁵. Na rysunkach 87 oraz 88 przedstawiono pojedyncze widmo impedancyjne odpowiednio dla elektrody Pt/N-TiO₂ oraz Pt/TiO₂ dla wybranego potencjału wraz z naniesionymi punktami otrzymanymi z dopasowania.

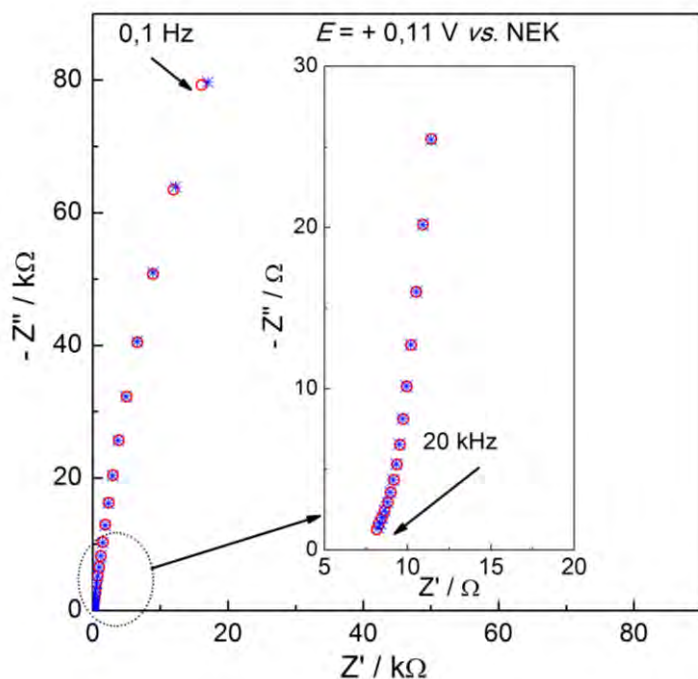
²⁹⁵ Z. Hosseini, N. Tagavinia, N. Sharifi, M. Rahman, F. Tajabadi, *Evaluation of a High Conductivity TiO₂/Ag Fibrous Electrode with EIS measurements*, 22nd Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, March 7-13, 2010, Brigels, Szwajcaria,

²⁹⁶ P. Xiao, Y. Zhang, B.B. Garcia, S. Sepehri, D. Liu, G. Cao, J. Nanosci Nanotech. 8 (2008) 1.

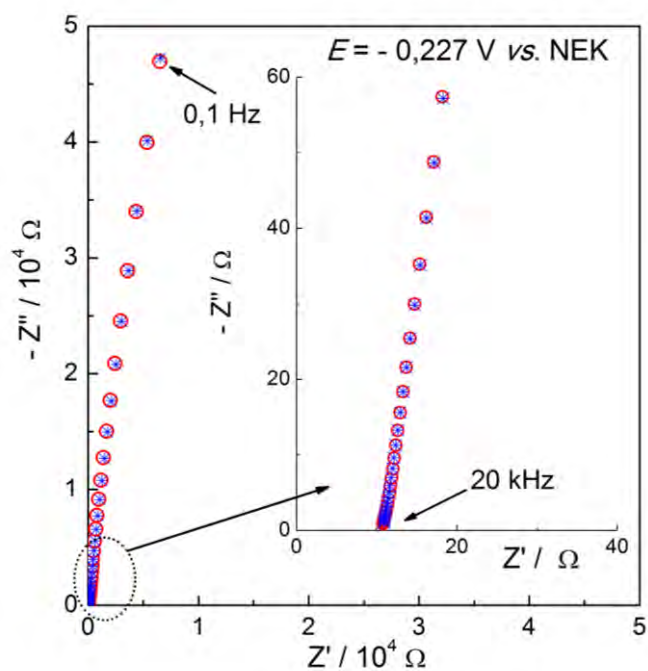
²⁹⁷ J. Bisquert, G. Gracia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L. O. Bulhoes, J. Electroanal. Chem. 452 (1998) 229.

²⁹⁸ C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 343.

²⁹⁹ P. Ferloni, M. Mastragostino, L. Meneghello, Electrochim. Acta 41 (1996) 27.



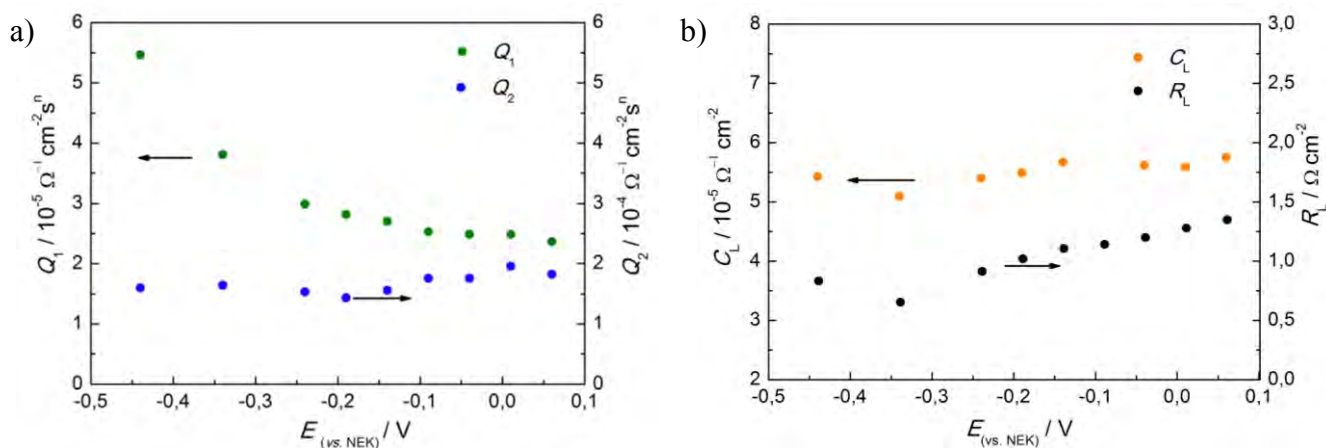
Rys. 87. Widmo impedancyjne zarejestrowane przy potencjale + 0,11 V vs. NEK razem wartościami otrzymanymi z dopasowania dla elektrody Pt/N-TiO₂.



Rys. 88. Widmo impedancyjne zarejestrowane przy potencjale - 0,227 V vs. NEK razem wartościami otrzymanymi z dopasowania dla elektrody Pt/TiO₂.

Zależność Q_1 (CPE 1), Q_2 (CPE 2), C_L oraz R_L od potencjału elektrody Pt/N-TiO₂ została przedstawiona na rysunku 89. Wartości Q_2 (CPE 2) mieszczą się w przedziale $(1,42 \div 1,93) \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ ($n_1 = 0,9732$), a wartość Q_1 (CPE 1) maleje wykładniczo od

$5,47 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ dla $E = -0,45 \text{ V}$ do $2,28 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ ($n_2 = 0,9764$) dla $E = +0,075 \text{ V vs. NEK}$. W przypadku zmian C_L oraz R_L nie zauważono wyraźniej zależności od potencjału w badanym zakresie. Wartość C_L wynosi ok. $5,5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$, a R_L przyjmuje wartości się między 0,8 a $1,5 \Omega \text{cm}^{-2}$.



Rys. 89. Zależność wartości Q_1 , Q_2 , R_L oraz C_L od potencjału wskaźnikowej Pt/N-TiO₂.

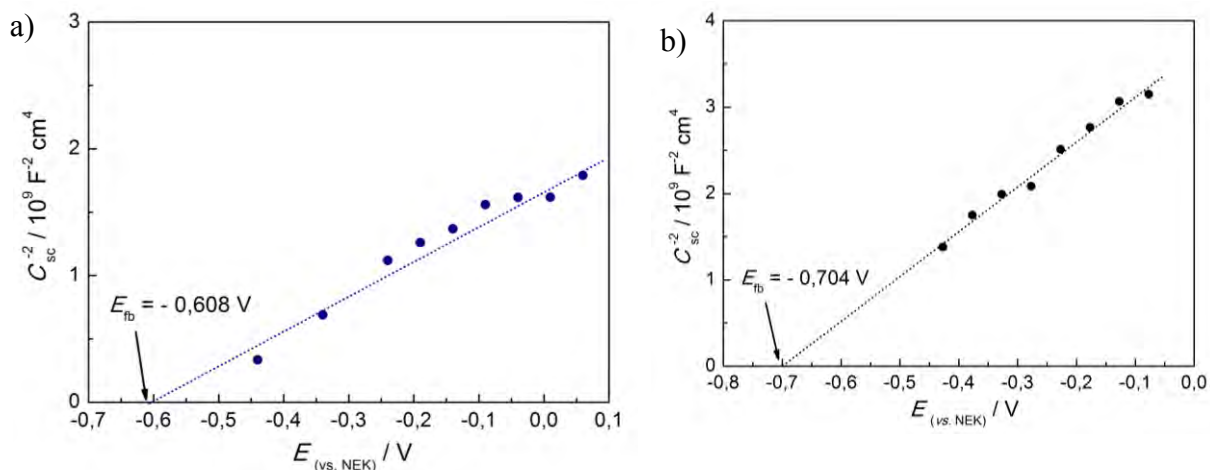
Dwa elementy pojemnościowe Q_2 oraz C_L otrzymane odpowiednio z *CPE* 2 oraz Z_D nie są związane z pojemnością ładunku przestrzennego C_{sc} . Trzeci element – Q_1 otrzymany z *CPE* 1 zostanie wykorzystany w analizie Motta-Schottky’ego, która opiera się na zależności C_{sc} od potencjału elektrody. Na rysunku 90 przedstawiono wykres funkcji Motta-Schottky’ego dla elektrody z (a) domieszkowanego azotem TiO₂ oraz (b) czystego ditlenku tytanu. Dla Pt/TiO₂ wartość potencjału pasma płaskiego wynosi $-0,704 \text{ V vs. NEK}$, co jest wielkością zbliżoną do danych literaturowych [300, 301]. W przypadku domieszkowanego azotem ditlenku tytanu potencjał pasma płaskiego wynosi $-0,608 \text{ V vs. NEK}$. Zatem przesunięcie E_{fb} dla N-TiO₂ względem E_{fb} dla czystego TiO₂ wynosi $0,096 \text{ V}$. Dotychczas wartość potencjału pasma płaskiego została wyznaczona w oparciu o elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną dla domieszkowanego azotem ditlenku tytanu na podstawie pojemności ładunku przestrzennego wyznaczonej bezpośrednio z pomiaru EIS dla jednej częstotliwości sygnału pobudzającego. Dla materiału TiN_{0,07}O_{1,93} (źródłem azotu była mieszanina gazów N₂-O₂ [302]) wartość $E_{fb} = -0,76 \text{ vs. NEK}$ (pH = 7), a dla N-TiO₂ otrzymanego przez Spadavecchia i współprac.

³⁰⁰ D. Zane, F. Decker, G. Razzini, *Electrochem. Acta* 38 (1993) 37.

³⁰¹ J. Premkumar, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3980.

³⁰² T. Hirai, I. Tari, J. Yamaura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 3057.

(źródłem azotu była trietyloamina) [303] $E_{fb} = -0,5$ vs. NHE ($-0,744$ V vs. NEK). Dla N-TiO₂ (źródłem azotu był mocznik), wartość E_{fb} wyznaczona w oparciu o pomiary napięcia obwodu otwartego w zależności od natężenia światła wynosi $-0,35$ vs. NHE (pH = 7, $-0,594$ vs. NEK) [304]. Można podsumować, że wyznaczone położenie potencjału pasma płaskiego dla zsyntezowanego materiału znajduje się w zakresie wartości uzyskanych dla N-TiO₂, które otrzymano różnymi metodami i przy wykorzystaniu nieorganicznych źródeł domieszki.



Rys. 90. Wykres Motta-Schottky'ego dla a) domieszkowanego azotem TiO₂ oraz b) czystego TiO₂.

Innym powszechnym sposobem na wyznaczenie E_{fb} jest bezpośrednie obliczanie wartości pojemności C_{sc} dla każdej częstotliwości i obliczenie funkcji Motta-Schottky'ego. Jednakże taka procedura daje często zbiór wartości E_{fb} : $-0,65 \div -0,75$ V vs. NEK dla zakresu częstotliwości od odpowiednio 0,1 Hz do 20 kHz. Wartość potencjału pasma płaskiego otrzymana zgodnie z procedurą dopasowania elektrycznego obwodu zastępczego do danych eksperymentalnych daje jeden wynik, który mieści się w podanym zakresie.

Zakładając, że różnica między położeniem pasma płaskiego a krawędzią pasma przewodnictwa dla półprzewodnika typu n jest niewielka, można przyjąć wartość $E_{CB} = -0,608$ eV vs. NEK. Dodając wielkość przerwy energetycznej ($E_{bg} = 2,98$ eV) do E_{CB} , można oszacować położenie pasma walencyjnego ($E_{CB} + E_{bg} \approx E_{VB}$) [305], które wynosi $E_{VB} = +2,372$ eV vs. NEK. Stosując taką samą procedurę dla czystego TiO₂, położenie pasma przewodnictwa oszacowano na $-0,704$ V vs. NEK, a pasma

³⁰³ F. Spadavecchia, G. Cappelletti, S. Ardizzone, M. Ceotto, L. Faciola, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 6381.

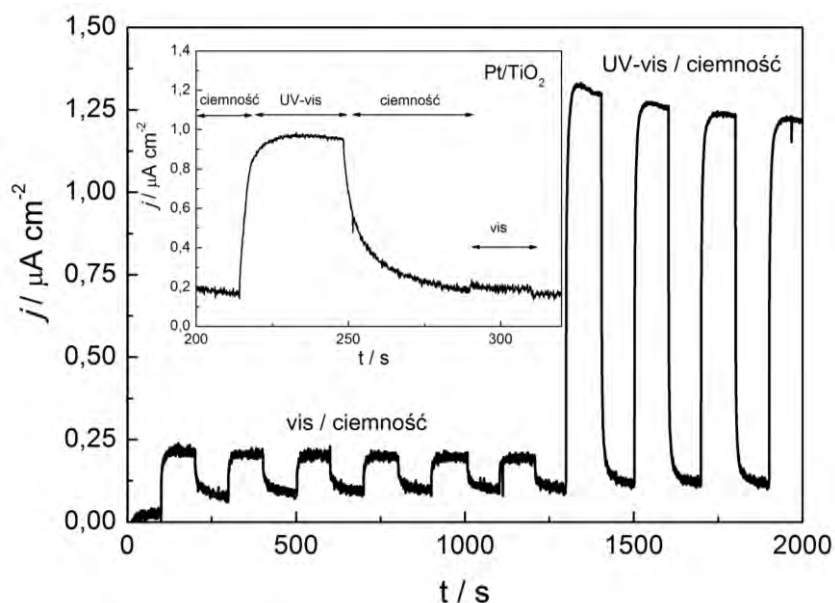
³⁰⁴ R. Beranek, H. Kisch, Electrochem. Comm. 9 (2007) 761.

³⁰⁵ K. Young, K. Dong-Wan, J. Suk, H. Sun, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 6148.

walencyjnego na + 2,546 vs. NEK. Obserwowane anodowe przesunięcie wartości potencjału pasma płaskiego stanowi potwierdzenie, że właściwości nowego materiału zostały zmienione w porównaniu do czystego TiO₂ w zamierzonym kierunku.

Chronoamperometria Pt/N-TiO₂ oraz Pt/TiO₂

Krzywa chronoamperometryczna otrzymana dla Pt/N-TiO₂ została przedstawiona na rysunku 91. Prąd był rejestrowany w ciemności, podczas naświetlania promieniowaniem vis oraz UV-vis w pewnych odstępach czasowych, gdy potencjał elektrody wynosił + 0,27V vs. NEK. Doświadczenie to dostarcza informacji o zdolności do fotokonwersji w różnych warunkach naświetlenia.

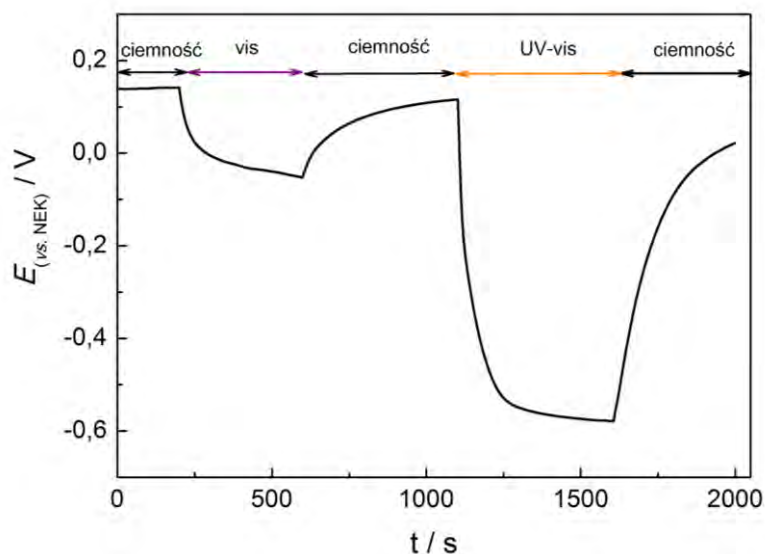


Rys. 91. Prąd zarejestrowany dla elektrody Pt/N-TiO₂ ($E = + 0,27$ V vs. NEK) w ciemności oraz pod wpływem naświetlenia promieniowaniem vis i UV-vis; w środku: aktywność zarejestrowana dla elektrody Pt/TiO₂.

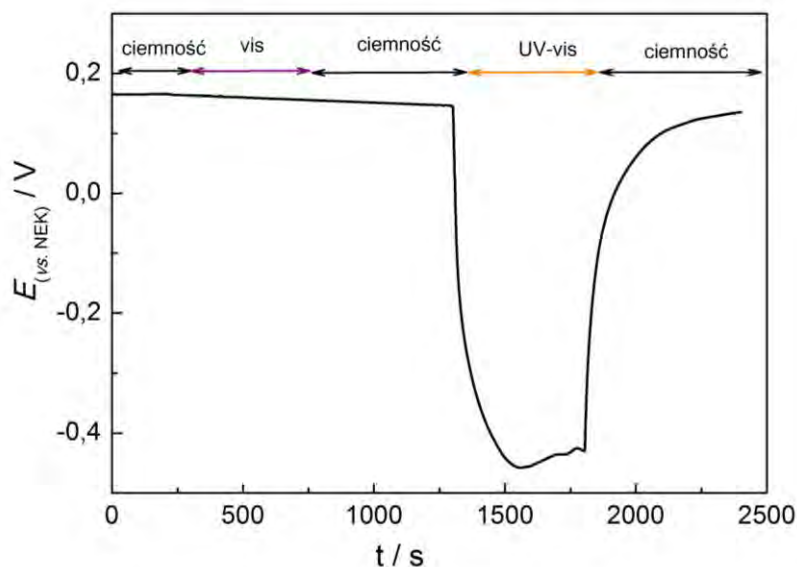
Wpływ światła widzialnego na wzmocnienie fotoprądu dla Pt/I-TiO₂ można oszacować na 6 % w porównaniu do aktywności w zakresie UV-vis, podczas gdy aktywność Pt/TiO₂ w zakresie vis jest pomijalnie mała. Ponadto, wzrost prądu dla Pt/N-TiO₂ jest wyższy, kiedy elektroda jest oświetlana promieniowaniem z zakresu UV-vis niż w przypadku Pt/TiO₂. Należy mieć na uwadze fakt, że gęstość prądu obliczono, biorąc pod uwagę powierzchnię geometryczną, a nie rzeczywistą. Zatem opisywana różnica może też wynikać z rozwinięcia powierzchni materiału domieszkowanego.

Chronopotencjometria Pt/N-TiO₂ oraz Pt/TiO₂

Napięcie układu otwartego zostało zmierzone bez przykładania zewnętrznego potencjału do elektrod Pt/N-TiO₂ oraz Pt/TiO₂ (patrz rys. 92 i rys. 93).



Rys. 92. Krzywa chronopotencjometryczna dla Pt/N-TiO₂ zarejestrowana w ciemności oraz podczas oświetlania elektrody promieniowaniem z zakresu vis oraz UV-vis.



Rys. 93. Krzywa chronopotencjometryczna dla Pt/TiO₂ zarejestrowana w ciemności oraz podczas oświetlania elektrody promieniowaniem z zakresu vis oraz UV-vis.

Dla elektrody wskaźnikowej Pt/N-TiO₂ Potencjał zmienia się katodowo podczas ekspozycji elektrody na światło widzialne z +0,142 V do -0,051 V vs. NEK, co daje zmianę potencjału $\Delta E = -0,193$ V. W ciemności, potencjał elektrody płynnie powraca do początkowej wartości, a w obecności światła z zakresu UV-vis, ponownie rejestruje się spadek, tym razem większy i zmiana potencjału sięga $\Delta E = -0,696$ V vs. NEK.

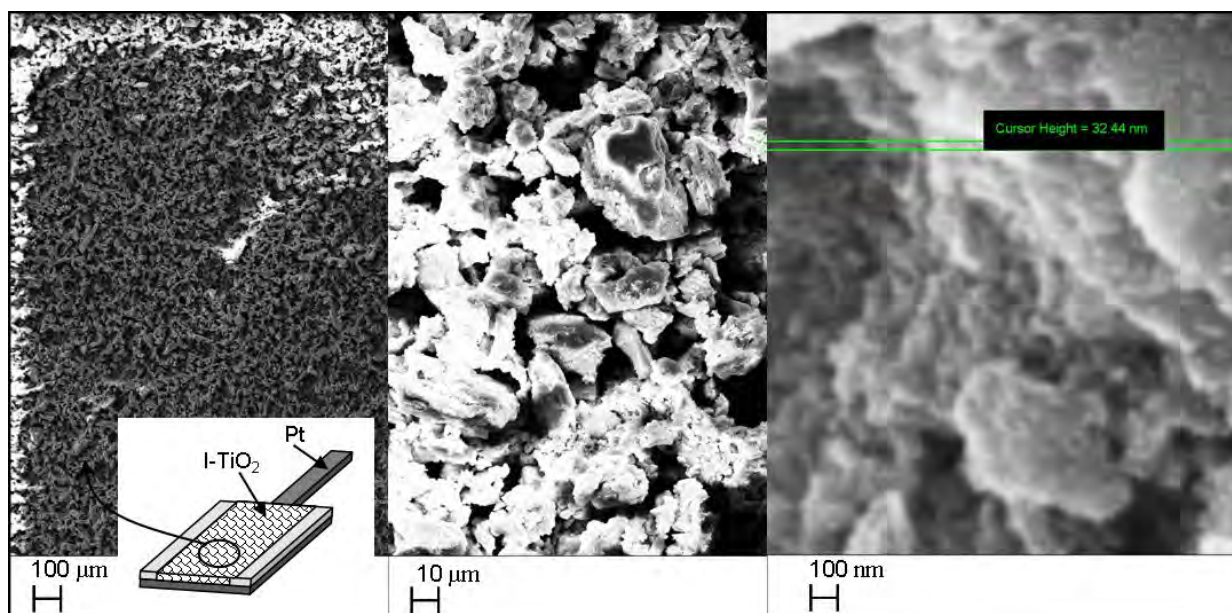
W przypadku elektrody Pt/TiO₂ nie obserwuje się zmiany potencjału podczas oświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego. Jedynie w obecności światła z zakresu UV-vis rejestrowana jest katodowa zmiana od +0,148 do -0,459 co daje $\Delta E = -0,459 \text{ V vs. NEK}$. Podobne obserwacje zostały opisane przez Cui i współprac. [144] dla elektrody Ti/TiO_{2-x}N_x oraz Ti/TiO₂.

IV.3.2.2. Dytlenek tytanu domieszkowany jodem

(większość wyników badań oraz ich interpretacja została opublikowana w artykułach:
A. Lisowska-Oleksiak, K. Szybowska, V. Jasulajtiené, *Electrochimica Acta* 55 (2010)5881,
K. Szybowska, A. Lisowska-Oleksiak, *Solid State Ionics* 188 (2011) 165)

Analiza powierzchni elektrody Pt/I-TiO₂

Zdjęcia skaningowym mikroskopem elektronowym otrzymanej warstwy I-TiO₂ na podłożu platynowym zostały wykonane w celu poznania morfologii powierzchni. Przedstawione obrazy na rysunku 94 potwierdzają, że otrzymane filmy są porowate a wykorzystanie polietylenoglikolu ma wpływ na ostateczny wygląd powierzchni warstwy naniesionej na platynowe podłoże. Badane warstwy nie posiadają widocznych pęknięć ani dziur. Największe powiększenie pozwala na oszacowanie rozmiaru ziarna. Średnicę zaznaczono na prawym zdjęciu na rysunku 94 i wynosi ona około 32 nm.

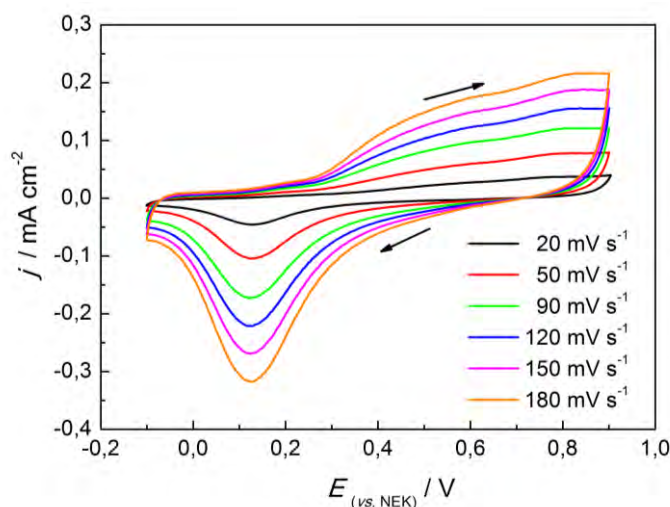


Rys. 94. Zdjęcia powierzchni elektrody Pt/I-TiO₂ wykonane mikroskopem SEM (kolejne zdjęcia przedstawiają coraz większe powiększenia tej samej elektrody).

Woltamperometria cykliczna Pt/I-TiO₂

Pomiary woltamperometrii cyklicznej zostały przeprowadzone w celu scharakteryzowania nowego materiału w kontakcie z neutralnym elektrolitem (0,5 M Na₂SO₄) w ciemności (patrz rys. 95) oraz przy naświetlaniu próbki promieniowaniem vis i UV-vis (patrz rys. 96). Elektroda wskaźnikowa była polaryzowana od potencjału spoczynkowego (+0,285 V vs. NEK) w kierunku anodowym do +0,90 V vs. NEK w odtlenionym elektrolicie. Fala anodowa, typowa dla półprzewodnika TiO₂, została

zarejestrowana z I_{\max} . Gęstość prądu anodowego zmierzona przy plateau wzrasta liniowo z szybkością polaryzacji, ν (patrz rys. 95).



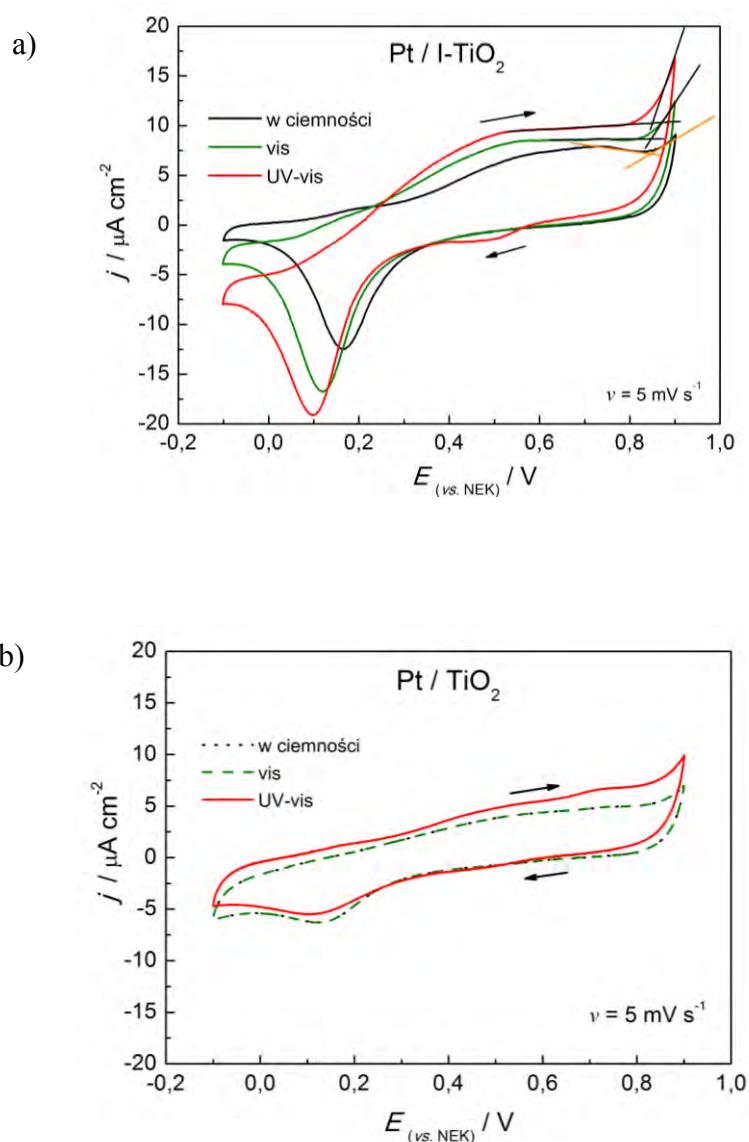
Rys. 95. Krzywe voltamperometryczne dla Pt/I-TiO₂ rejestrowane w ciemności z różnymi szybkościami polaryzacji.

Na części katodowej krzywej cv obserwuje się pik przy ok. 0,1 vs. NEK. W tym przypadku również mamy do czynienia z liniową zależnością gęstości prądu od szybkości polaryzacji, ν . Oba procesy, anodowy i katodowy, są ograniczone do powierzchni materiału. Pseudofaradajowska reakcja utlenienia może zostać przypisana do usuwania ładunku z grup hydroksylowych obecnych na powierzchni I-TiO₂. Nieznacznie przesunięte położenie pików redukcji dla Pt/I-TiO₂ w porównaniu do Pt/N-TiO₂ może wynikać z różnicy w aktywacji powierzchniowej oraz wielkości cząstek [306]. Podobny sygnał zarejestrowano dla elektrody TiO₂ zanurzonej w 0,1 M NaOH po uprzednim naświetleniu promieniowaniem z zakresu UV. Według Augustyńskiego [289], obecność pików może być przypisana reakcji redukcji (równanie 50, str. 151) na powierzchni warstwy elektrodowej ditlenku tytanu. Oznacza to, że, gdy w elektrolicie nie są obecne żadne inne składniki, które mogą brać udział w procesie redukcji, to zasięg redukcji na powierzchni będzie ograniczony przez stopień pokrycia powierzchniowo związanych ugrupowań.

Kształt pików jest charakterystyczny dla procesów adsorpcji/desorpcji przeciwieście do plateau oksydacyjnego. Można się spodziewać, że spadek natężenia prądu po osiągnięciu maksimum oznacza, że cała ilość substancji, proporcjonalnie do stopnia pokrycia powierzchniowo związanych ugrupowań, została wykorzystana. Ładunek użyty w tym

³⁰⁶ S. Shanmugam, A. Gedanken, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 18707.

procesie powinien być proporcjonalny do ładunku skonsumowanego w obszarze występowania plateau. Indywiduum chemiczne jest prekursorem wydzielania tlenu z cząsteczki wody w środowisku obojętnym. Zatem pik ten można przypisać procesowi redukcji elektroaktywnych ugrupowań powierzchniowych, które powstają w wyniku elektrosorpcji cząsteczek H₂O w procesie anodowym. Jednocześnie, cząsteczki wody mogą powodować modyfikację powierzchni podczas kolejnych cykli polaryzacyjnych. W tym doświadczeniu, produkty powstające z tej reakcji nie zostały chemicznie zidentyfikowane. Utlenione ugrupowania podlegają redukcji podczas powrotnej polaryzacji.



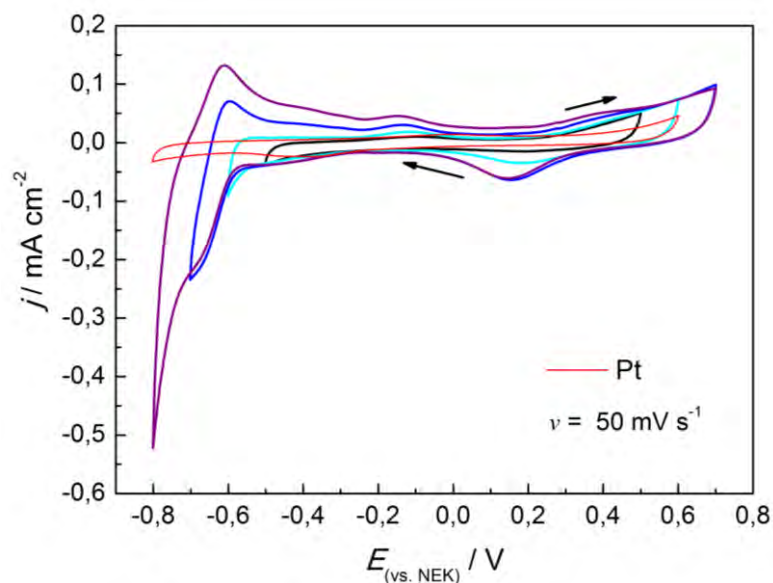
Rys. 96. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane dla a) Pt/I-TiO₂ oraz b) Pt/TiO₂ w ciemności oraz przy naświetleniu promieniowaniem vis i UV-vis (0,5 M Na₂SO₄).

Wpływ naświetlenia elektrody wskaźnikowej podczas procesów katodowych i anodowych w beztlenowym elektrolicie ilustruje przebieg linii oznaczonej jako vis oraz UV-vis (patrz rys. 96). Dla elektrody Pt/TiO₂ nie zaobserwowano różnicy między krzywą *cv* zarejestrowaną w ciemności i podczas naświetlenia promieniowaniem z zakresu widzialnego. Kiedy promieniowanie UV-vis padało na próbkę – gęstość prądowa wzrastała, co pozwala wnioskować, że E_{VB-TiO_2} odpowiada poziomowi LUMO pary redukcyjno-oksydacyjnej aktywnych ugrupowań znajdujących się na powierzchni. Jednakże, prąd katodowy jest nieznacznie niższy (patrz rys. 96 b), ze względu na niedopasowanie się pomiędzy E_{CB-TiO_2} i poziomem HOMO redoksowych ugrupowań powierzchniowych [307]. Naświetlany I-TiO₂, zarówno w świetle widzialnym jak i w całym zakresie promieniowania, daje wzmocnioną odpowiedź prądową w obszarze anodowym i katodowym. Ze wzrostem prądu, liczba utlenionych ugrupowań rośnie, powodując przesunięcie katodowego piku. Obserwowane zachowanie interpretuje się dwojako: przesunięcie może być spowodowane pojawieniem się powierzchniowo związanych molekuł również wewnątrz porów warstwy albo reorganizacją powierzchniowych ugrupowań [176].

Potencjał progowy utlenienia cząsteczki wody został znacznie przesunięty w stronę ujemnych potencjałów podczas naświetlania tak, że spełniona jest nierówność: $E_{th(w\text{ ciemności})} > E_{th(vis)} > E_{th(UV-vis)}$.

Dla elektrody Pt/I-TiO₂ zarejestrowano również krzywe voltamperometryczne w szerszych zakresach potencjałów, co przedstawiono na rysunku 97. Pierwsze przebiegi przeprowadzono w zakresie od -0,5 V do +0,5 V vs. NEK, a kolejne krzywe *cv* były stopniowo rejestrowane w poszerzonym obszarze potencjałów. Podobnie, jak na rysunku 96 a), pik redukcji pojawia się przy ok. +0,1 V vs. NEK, gdy skan *cv* rejestrowany z limitem potencjału do +0,6 V vs. NEK.

³⁰⁷ P. Salvador, C. Gutierrez, J. Phys. Chem. 88 (1984) 3696.



Rys. 97. Krzywe woltamperometryczne dla elektrody Pt/I-TiO₂ (0,5 M Na₂SO₄).

Dla elektrody Pt/I-TiO₂ obserwuje się zarys pików katodowych przy około -0,65 V vs. NEK. Pik ten można przypisać redukcji elektroaktywnych stanów powierzchniowych TiO₂ znajdujących się na granicy faz elektroda – elektrolit [290]. Podobna krzywa woltamperometryczna została zarejestrowana dla nanokrystalicznej elektrody Ti/TiO₂ w 0,1 M KCl (pH = 4,7) w obecności jonów H⁺ w elektrolicie [171]. Według Olivy i współpracowników [171] sygnał ten odpowiada redukcji powierzchniowego Ti^{IV} związanego z grupą hydroksylową w kontakcie z elektrolitem wodnym do Ti^{III} również połączonego z grupą OH (równanie 51, str. 156).

Z drugiej strony, położenie pików jest bardzo zbliżone do potencjału standardowego E^0 (Ti^{3+/2+}) równego -0,664 V vs. NEK [291]. Sygnał ten można zatem zinterpretować również jako przebieg reakcji redukcji Ti³⁺ do Ti²⁺ zachodzącej na elektrodzie Pt/I-TiO₂.

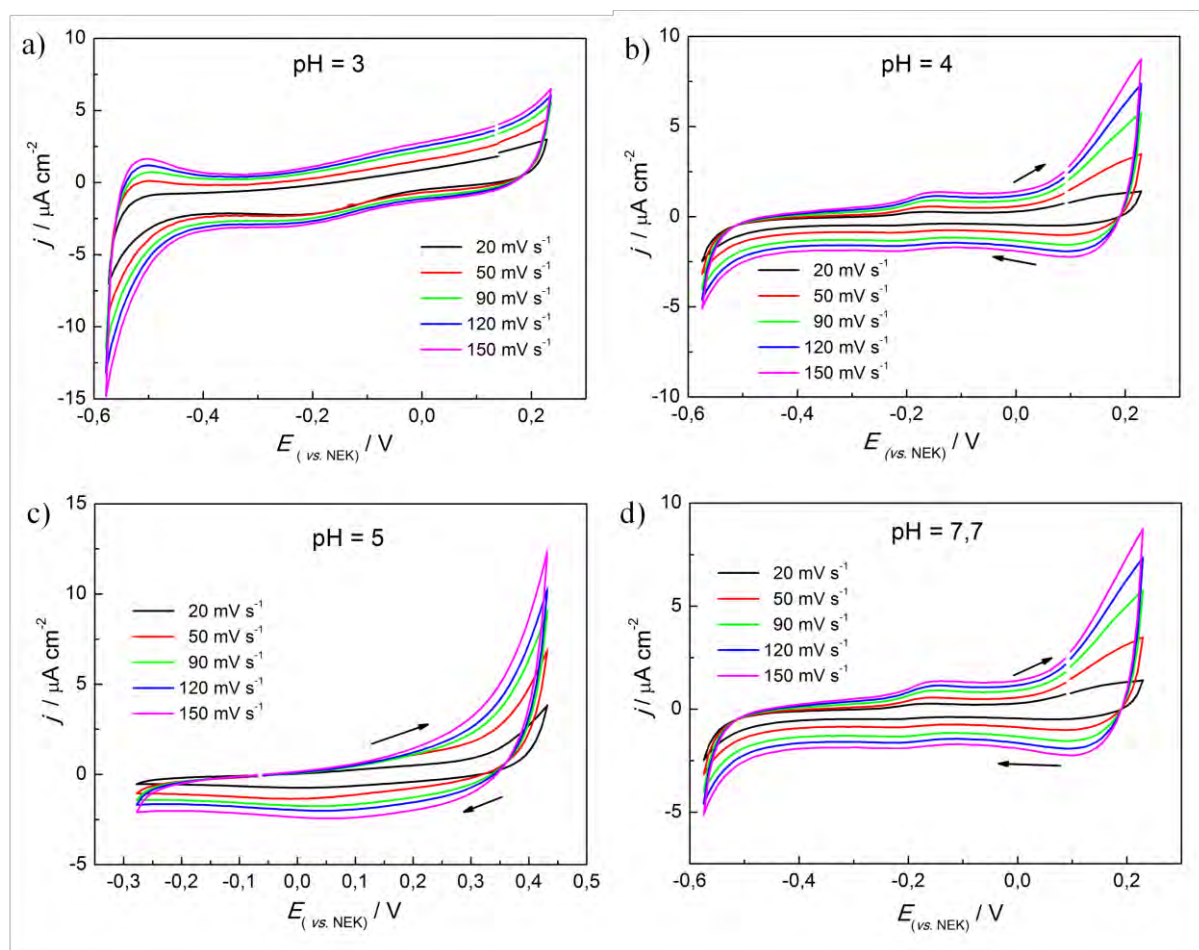
Podobnie, jak dla elektrody Pt/N-TiO₂, weryfikację postawionych hipotez można przeprowadzić za pomocą badań *in-situ*, które dostarczyłyby informacji o procesach przebiegających na powierzchni materiału w trakcie pomiarów woltamperometrycznych.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna Pt/I-TiO₂

Zastosowanie domieszkowanego TiO₂ w różnych elektrolitach wymaga stabilności materiału w trakcie polaryzacji oraz podczas dłuższego kontaktu elektrody z ciepłym elektrolitem. Obecność atomu domieszki może powodować zmiany na powierzchni, dlatego pomiary za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

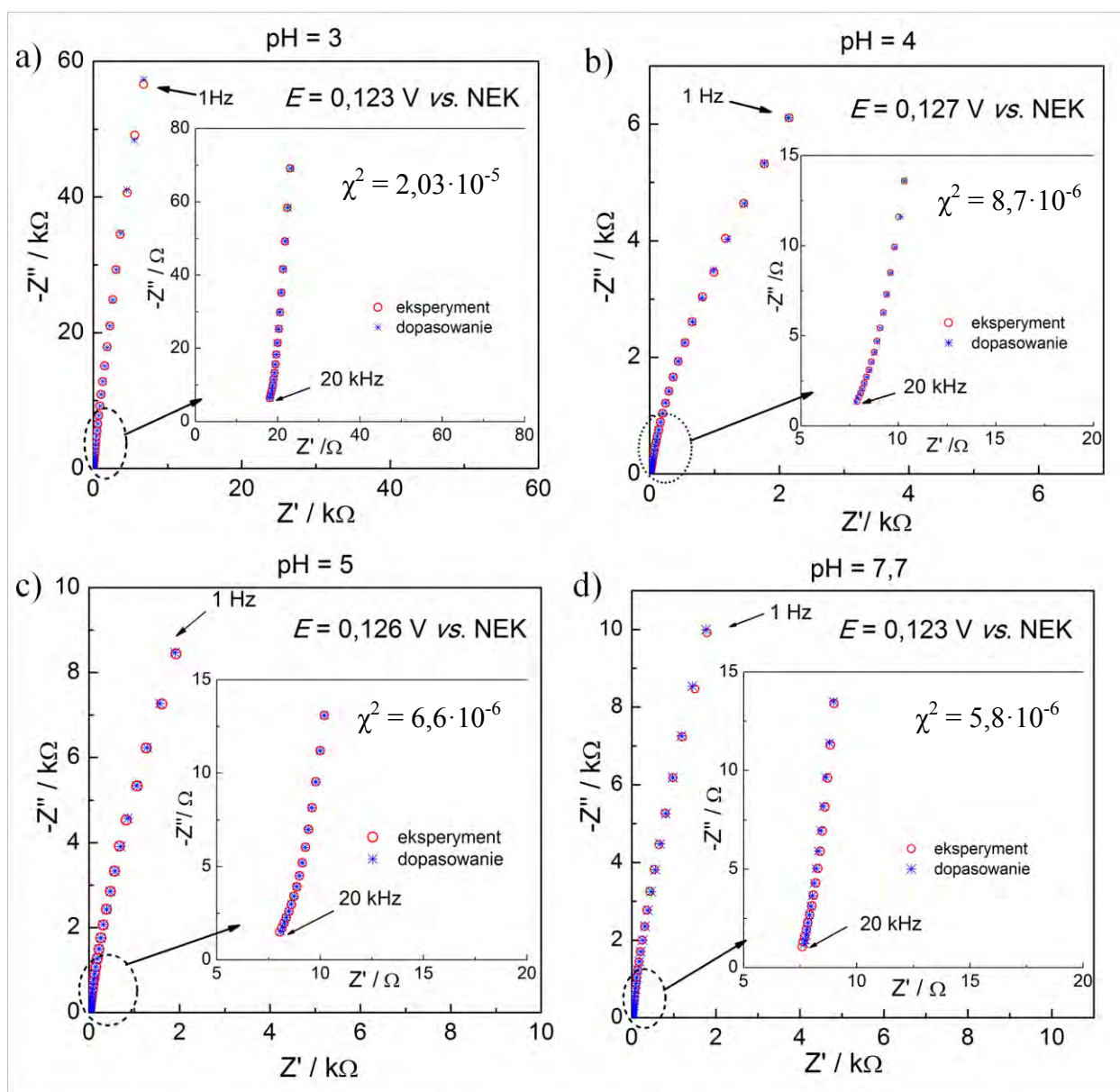
przeprowadzono w elektrolitach o różnym pH. Podstawowym elektrolitem był odtleniony 0,5 M Na₂SO₄ (pH = 7,7), a pH było regulowane za pomocą H₂SO₄. Roztwór nie był buforowany, ze względu na ewentualny wpływ składników buforu na zjawiska powierzchniowe. Podobnie jak w przypadku N-TiO₂, EIS wykorzystano do wyznaczenia pojemności ładunku przestrzennego (C_{sc}). Doświadczenia przeprowadzono w zakresie potencjałów, gdzie nie jest obserwowane procesów faradajowskich i pseudo-faradajowskich w warunkach potencjodynamicznych. Został on zdefiniowany dzięki przeprowadzonym pomiarom woltamperometrycznym (patrz rys. 98). Elektroda wskaźnikowa była polaryzowana od potencjału spoczynkowego w stronę anodową z różnymi szybkościami. Gęstość prądowa wzrasta liniowo z rosnącą szybkością polaryzacji v . Wskazuje to, że oba procesy, anodowy i katodowy dotyczą aktywności ugrupowań powierzchniowych.

W celu uniknięcia zmian właściwości materiału, widma impedancyjne były rejestrowane w ograniczonym obszarze od - 0,35 do + 0,1 vs. NEK.



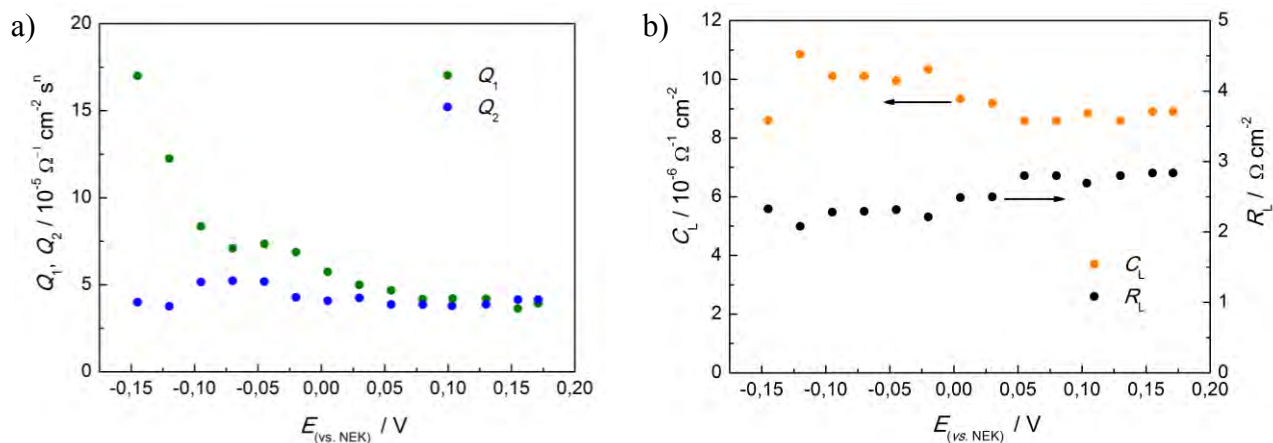
Rys. 98. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla elektrody Pt/I-TiO₂ w 0,5 M Na₂SO₄ o różnym pH.

Widma impedancyjne były analizowane w oparciu o elektryczny obwód zastępczy wykorzystany w interpretacji widm dla elektrody Pt/TiO₂ oraz Pt/N-TiO₂ (rys. 86). Obwód ten składa się z sześciu elementów: dwóch szeregowo połączonych ze sobą elementów (R CPE) i rezystancji elektrolitu R_e oraz impedancji dyfuzyjnej do elektrody blokującej Z_D , która odpowiada transportowi jonowemu w porach będących w kontakcie z elektrolitem [297]. Procedura dopasowywania, przeprowadzona za pomocą programu EQIVCRT dla Pt/I-TiO₂ daje zgodność χ^2 pomiędzy $8 \cdot 10^{-6}$ a $2 \cdot 10^{-5}$. Na rysunku 99 a - d przedstawiono przykładowe widmo otrzymane eksperymentalnie wraz z wynikami z dopasowania dla elektrody zanurzonej w elektrolitach o różnym pH.

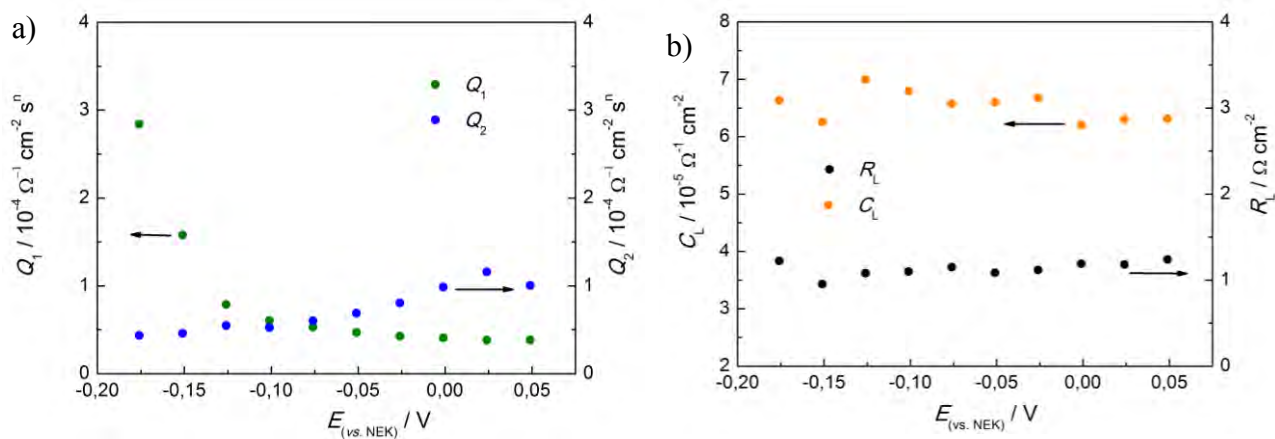


Rys. 99. Widma impedancyjne (a-d) dla elektrody Pt/I-TiO₂ zarejestrowane w 0,5 M Na₂SO₄ o różnym pH.

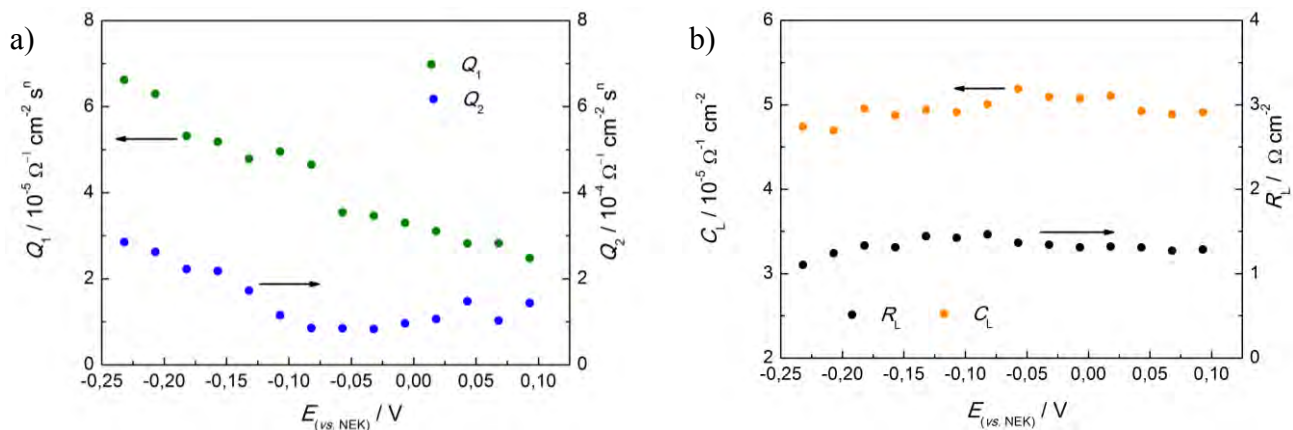
Na kolejnych rysunkach 101, 102, 103, 104 przedstawiono zależność Q_1 , Q_2 oraz C_L i R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej zanurzonej w elektrolicie o pH = 3, 4, 5 oraz 7,7.



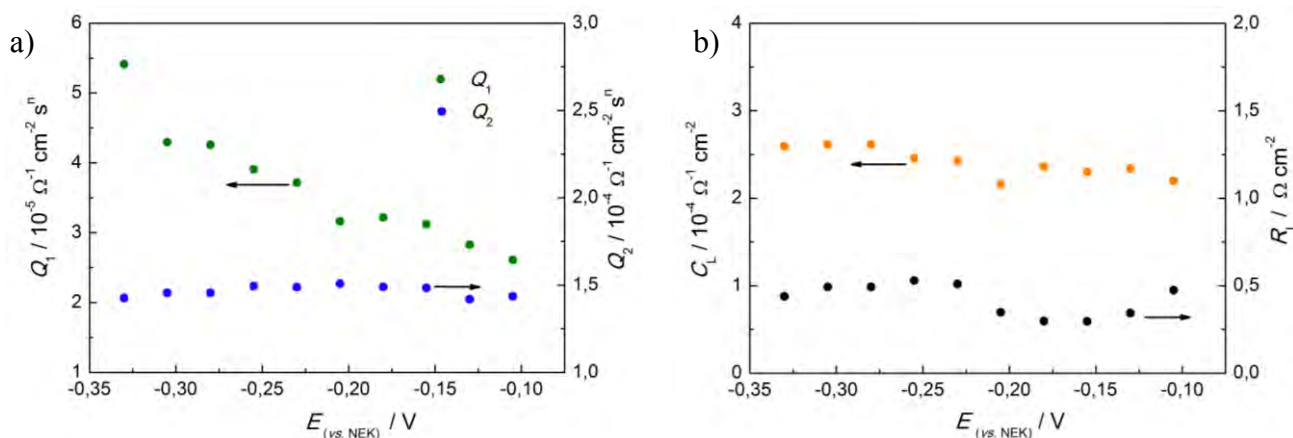
Rys. 100. Zależność Q_1 i Q_2 oraz C_L i R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ (pH = 3).



Rys. 101. Zależność Q_1 i Q_2 oraz C_L i R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ (pH = 4).



Rys. 102. Zależność Q_1 i Q_2 oraz C_L i R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ (pH = 5).



Rys. 103. Zależność Q_1 i Q_2 oraz C_L i R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ (pH = 7,7).

Rezystancja R_e – odpowiada rezystancji elektrolitu i jest zależna od pH – maleje ze wzrostem pH. Jednak zgodnie z oczekiwaniem, dla danego pH, R_e nie zmienia znacznie swojej wartości. Rezystancja R_1 zmienia się z pH i jest zależna od potencjału elektrody wskaźnikowej – maleje wraz z polaryzacją katodową. Na wartość rezystancji R_2 ma wpływ potencjał oraz pH roztworu. Fizyczna natura R_2 prawdopodobnie jest związana transportem jonowym pomiędzy elektrolitem a porowatym ciałem stałym. Jednakże prezentowane wyniki nie wykluczają innej interpretacji, że np. R_2 może być związane z granicą międzyziarnową.

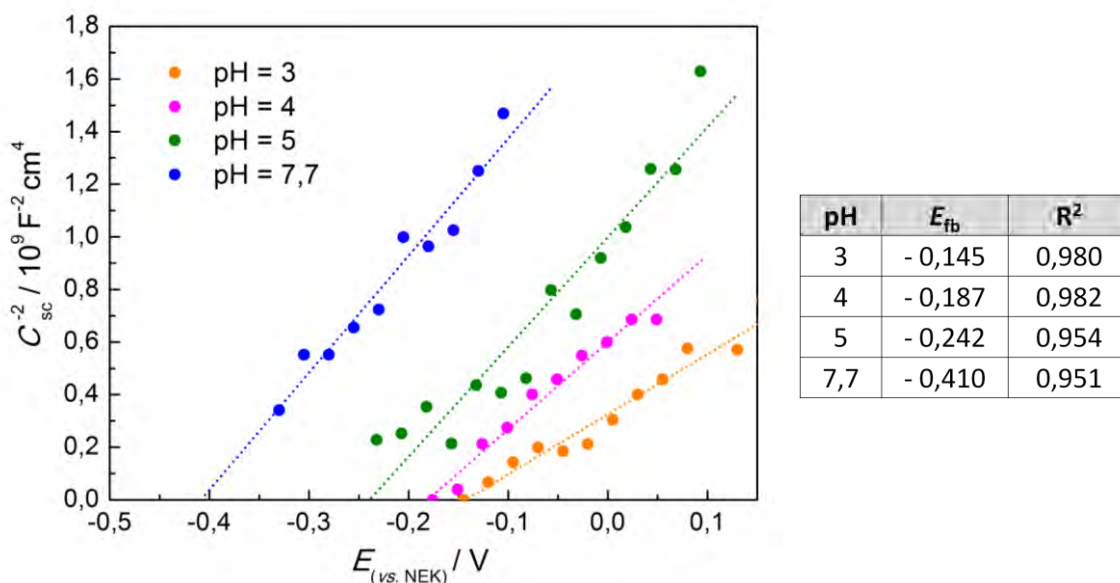
Jak można zaobserwować, rezystancja R_L jest niewielka i ze wzrostem pH elektrolitu jej wartości zmniejszają się od ok. 2,5 Ωcm^{-2} przy pH = 3,0 do ok. 0,5 Ωcm^{-2} przy pH = 7,7. Element pojemnościowy C_L dla badanej próbki maleje ze wzrostem pH,

jednak dla konkretnego pH wartość C_L nie ulega znacznym zmianom przy zmianie potencjału. Wzrost stężenia mobilnych jonów H_3O^+ powoduje wzrost wartości C_L . W przypadku pojemności Q_2 otrzymanej z elementu *CPE* 2, nie obserwuje się szczególnej zależności od potencjału elektrody badanej.

W celu wyznaczenia zależności pomiędzy elementem pojemnościowym reprezentowanym przez C_{sc} i kwasowością elektrolitu została przeprowadzona analiza Motta-Schottky'ego. Zachowanie się elementu stałofazowego *CPE* 1 (reprezentowanego przez parametr Q_1 i n_1) pozwala stwierdzić, że ten element odpowiada pojemności warstwy przestrzennej półprzewodnika. Wyznaczone parametry n_1 są bliskie jedności, co świadczy o niewielkiej dyspersji częstotliwościowej elementu *CPE*. Innymi słowy, nie ma różnicy w nachyleniu otrzymanego z wykresu funkcji Motta-Schottky'ego a wartościami C_{sc} (reprezentowane przez parametr Q_1) wyznaczanymi dla pojedynczych częstotliwości. Wartości Q_1 ($n_1 = 0,90 \div 0,97$) jako C_{sc} były wykorzystane do otrzymania funkcji Motta-Schottky'ego dla Pt/I-TiO₂ zanurzonego w elektrolitach o różnym pH (patrz rys. 104). Dla ditlenku tytanu domieszkowanego jodem w elektrolicie o pH = 7,7 potencjał pasma płaskiego wynosi -0,410 V vs. NEK. Wynika stąd, że przesunięcie w stronę katodową E_{fb} dla I-TiO₂ względem E_{fb} dla czystego TiO₂ jest równe 0,294. Zakładając, że różnica między położeniem pasma płaskiego a krawędzią pasma przewodnictwa dla półprzewodnika typu n jest niewielka, można przyjąć wartość $E_{CB} = -0,410$ eV vs. NEK. Dodając wielkość przerwy energetycznej ($E_{bg} = 2,80$ eV) do E_{CB} można oszacować położenie pasma walencyjnego ($E_{CB} + E_{bg} \approx E_{VB}$) [305], które wynosi $E_{VB} = +2,363$ eV vs. NEK.

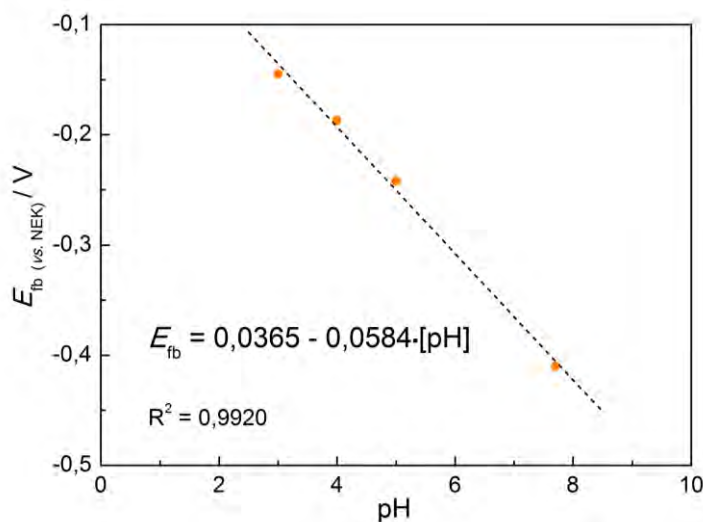
Wpływ pH na położenie potencjału pasma płaskiego został przedstawiony na rysunku 105. Wiadome jest, że ta zależność może zostać przypisana do zaadsorbowanych jonów wodorowych na powierzchni warstwy [308].

³⁰⁸ T. Wantanabe, A. Fujishima, O. Tatsuoki, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jap. 49 (1976) 8.



Rys. 104. Wykres funkcji Motta-Schottky'ego dla elektrody Pt/I-TiO₂ zanurzonej w elektrolitach o różnym pH, po prawej: tabela z wartościami E_{fb} oraz współczynnikiem regresji R^2 dla elektrody Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ o ustalonym pH.

Jony wodorowe obecne w roztworze o kwasowym pH protonują powierzchniowe ugrupowania Ti-O²⁻, co prowadzi do otrzymania Ti-OH⁻ (patrz równanie 39, str. 87). Podobnie, jak dla czystego TiO₂³⁰⁹, w przypadku I-TiO₂ obserwuje się liniową zależność E_{fb} od pH elektrolitu (patrz rys. 105). Nachylenie tej linii wynosi -58,4 mV/pH, co oznacza, że potencjał pasma płaskiego przesuwają się w stronę anodową, kiedy pH elektrolitu maleje.



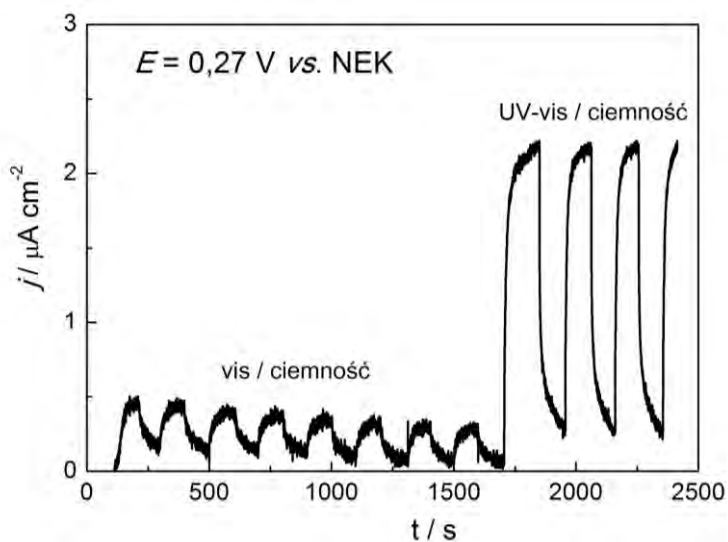
Rys. 105. Wykres zależności potencjału pasma płaskiego od pH elektrolitu dla elektrody Pt/I-TiO₂.

³⁰⁹ L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, K.J. Scheel, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 6716.

Nachylenie wykresu funkcji $E_{fb} = f(\text{pH})$ jest bardzo bliskie wyznaczanemu dla czystego TiO_2 . Takie zachowanie przypisuje się elektrochemicznej równowadze badanego materiału oraz stabilności materiału w kontakcie z elektrolitem [198].

Chronoamperometria Pt/I-TiO₂

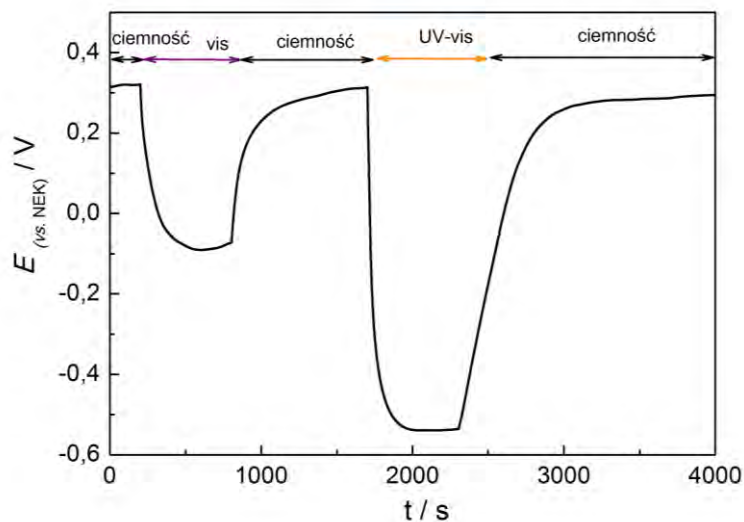
Krzywa chronoamperometryczna otrzymana dla Pt/I-TiO₂ została przedstawiona na rysunku 106. Prąd był rejestrowany w ciemności, podczas naświetlania promieniowaniem vis oraz UV-vis w pewnych odstępach czasowych. Wpływ światła widzialnego na wzmocnienie fotoprądu dla Pt/I-TiO₂ można oszacować na 21 % w porównaniu do aktywności w zakresie UV-vis.



Rys. 106. Prąd zarejestrowany dla elektrody Pt/I-TiO₂ ($E = +0,27 \text{ V vs. NEK}$) w ciemności oraz pod wpływem naświetlenia elektrody światłem widzialnym oraz promieniowaniem UV-vis.

Chronopotencjometria Pt/I-TiO₂

Napięcie układu otwartego zostało zmierzone bez przykładania zewnętrznego potencjału do badanej elektrody Pt/I-TiO₂ (patrz rys. 107).



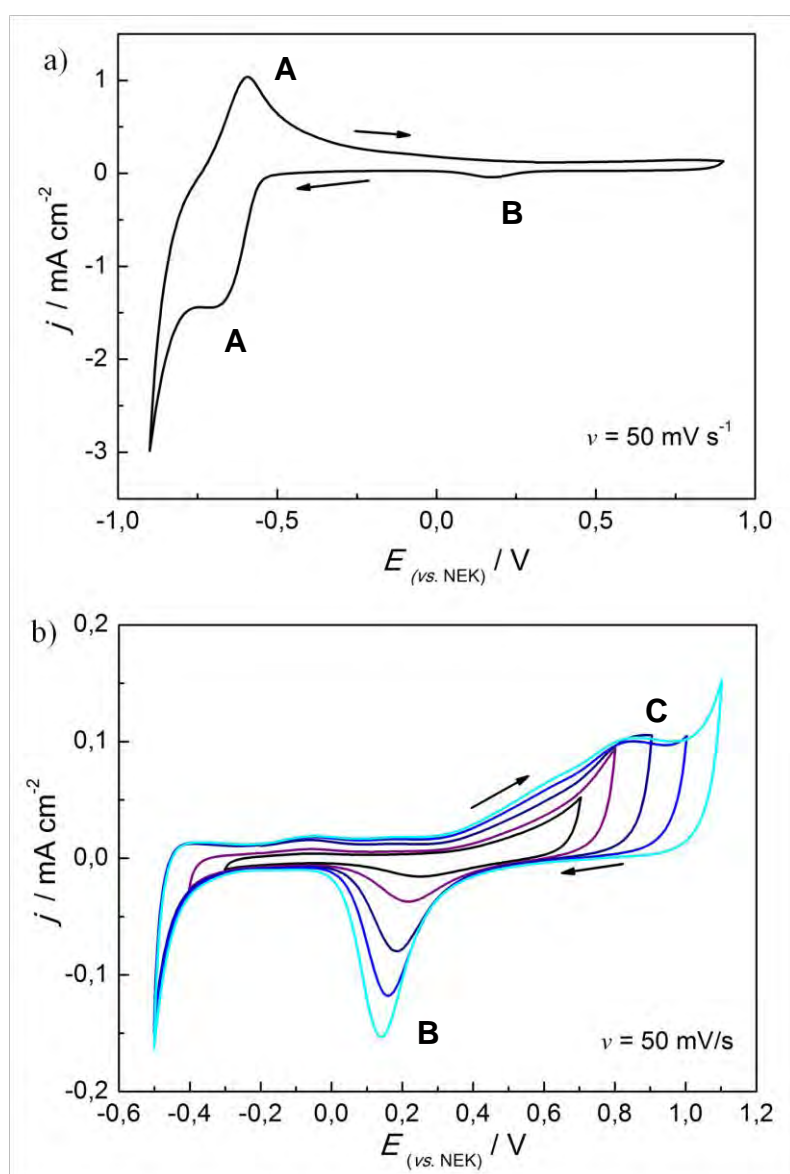
Rys. 107. Krzywa chronopotencjometryczna dla Pt/I-TiO₂ zarejestrowana w ciemności oraz podczas oświetlania elektrody promieniowaniem z zakresu vis oraz UV-vis.

Potencjał zmienia się katodowo podczas ekspozycji elektrody na światło widzialne z +0,321 V do -0,09 V vs. NEK, co daje zmianę potencjału $\Delta E = -0,411$ V. W ciemności, potencjał elektrody płynnie powraca do początkowej wartości, a w obecności światła z zakresu UV-vis ponownie rejestruje się spadek, tym razem większy i zmiana potencjału sięga $\Delta E = -0,859$ V vs. NEK. Wartość ΔE dla elektrody Pt/I-TiO₂ jest większa w porównaniu do ΔE zarejestrowanego dla Pt/TiO₂ ($\Delta E = -0,459$ V vs. NEK).

IV.3.2.3. Dytlenek tytanu domieszkowany siarką

Woltamperometria cykliczna Pt/S-TiO₂

Na rysunku 108 a) przedstawiono krzywą cv zarejestrowaną w zakresie $-0,9 \div +0,9$ V vs. NEK dla warstwy S-TiO₂ na podłożu platynowym zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄. W ujemnym zakresie potencjałów widoczne są maksima (pik anodowy i katodowy) oznaczone jako **A**. Na kolejnych rejestrowanych krzywych cv w tym szerokim zakresie potencjałowym prąd pików nieznacznie się zmniejsza.



Rys. 108. a) i b) Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w różnych zakresach potencjałowych dla Pt/S-TiO₂ w 0,5 M Na₂SO₄ (szybkość polaryzacji 50 mV s⁻¹).

Potencjał formalny oszacowany na podstawie położenia pików: anodowego oraz katodowego i w oparciu o wzór $(E_{pa}+E_{pc})/2$ wynosi - 0,650 V vs. SCE, co jest wartością bardzo zbliżoną do potencjału standardowego $E^0(\text{Ti}^{3+/2+})$ równego - 0,664 V vs. NEK [291]. Podobnie jak w przypadku Pt/N-TiO₂ oraz Pt/I-TiO₂, piki oznaczone literą **A** mogą zostać zidentyfikowane jako aktywność reakcji redoksowej $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{2+}$ zachodzącej na elektrodzie Pt/S-TiO₂ [174]. Zgodnie z pracą Koelscha i współpr. [290], pik ten można przypisać redukcji elektroaktywnych stanów powierzchniowych TiO₂ znajdujących się na granicy faz elektroda – elektrolit. Jak wcześniej wspomniano, podobna krzywa voltamperometryczna została zarejestrowana dla nanokrystalicznej elektrody Ti/TiO₂ w 0,1 M KCl (pH = 4,7) w obecności jonów H⁺ w elektrolicie [171]. Według Olivy i współpr. [171] sygnał ten odpowiada redukcji powierzchniowego Ti^{IV} związanego z grupą hydroksylową (będącego w kontakcie z elektrolitem wodnym) do Ti^{III} również połączonego z grupą –OH (patrz równanie 51, str. 154).

Krzywe *cv* dla elektrody Pt/S-TiO₂ zarejestrowane w różnych zakresach potencjałowych zostały przedstawione na rysunku 108 b). Pomiar były najpierw przeprowadzane w wąskim zakresie potencjałów, a potem stopniowo poszerzano obszar, w którym rejestrowano krzywe *cv*. Można tu zaobserwować dwa piki: anodowy **C** i katodowy **B**, informujące o aktywności elektrochemicznej. Maksima pojawiają się, gdy zakres potencjałów, w którym rejestrowane są krzywe *cv* zostaje rozszerzony do + 0,8 V vs. NEK. Podobny pik zarejestrowano dla elektrody TiO₂ zanurzonej w 0,1 M NaOH po uprzednim naświetleniu promieniowaniem z zakresu UV, a jego obecność została przypisana reakcji redukcji na powierzchni warstwy elektrodowej ditlenku tytanu [289] (patrz równanie 50, str. 151).

Kształt piku jest charakterystyczny dla procesów adsorpcji/desorpcji przeciwnie do plateau oksydacyjnego (**C**, patrz rys. 108 b). W przypadku Pt/S-TiO₂ również należy się spodziewać, że spadek natężenia prądu po osiągnięciu maksimum oznacza, że cała ilość substancji proporcjonalnie do stopnia pokrycia powierzchniowo związanych ugrupowań została wykorzystana. Ładunek użyty w tym procesie powinien być proporcjonalny do ładunku skonsumowanego w obszarze anodowym, gdzie obserwujemy plateau **C**. Zaadsorbowane indywiduum chemiczne jest prekursorem wydzielania tlenu z cząsteczki wody w środowisku obojętnym. Zatem, pik ten można przypisać procesowi redukcji elektroaktywnych ugrupowań powierzchniowych, które powstają w wyniku elektrosorpcji cząsteczek H₂O w procesie anodowym.

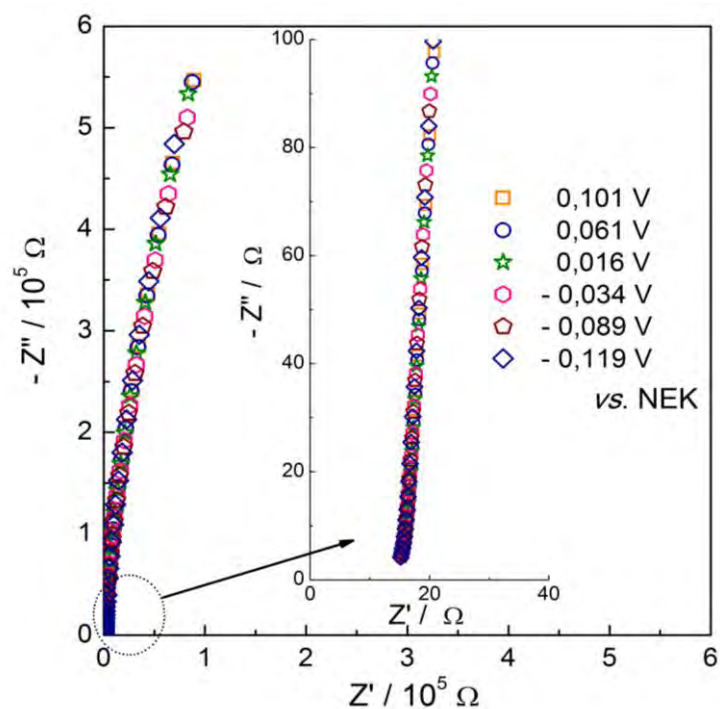
Podobnie jak w przypadku Pt/N-TiO₂ oraz Pt/I-TiO₂, pomiary *in-situ* pozwoliłyby weryfikację stawianych hipotez dotyczących możliwych procesów przebiegających na powierzchni materiału.

Polaryzacja w węższym zakresie potencjałów (maksymalnie do + 0,4 V vs. NEK) z limitem katodowym sięgającym do aktywności przy ok. - 0,67 V vs. NEK jest związana z ładowaniem i rozładowywaniem warstwy ładunku przestrzennego C_{sc} spełniającym warunek Motta-Schottky'ego dla półprzewodników typu n. Ze względu na to, że wartość ładunku przestrzennego C_{sc} jest znacznie mniejsza od pojemności warstwy sztywnej Helmholtza C_H oraz pojemności warstwy rozmytej C_{dyf} , to upraszczając (zgodnie z równaniem 49, str. 153), wartość C_{sc} odpowiada pojemności całkowitej.

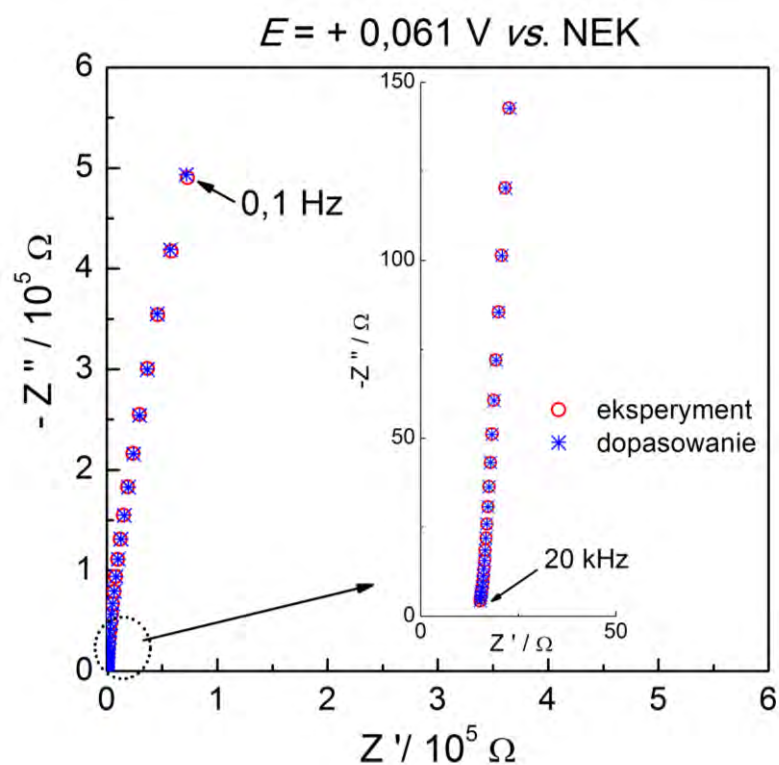
Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna Pt/S-TiO₂

Podobnie, jak dla wcześniej opisanych materiałów elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna została wykorzystana w celu wyznaczenia pojemności ładunku przestrzennego. Pomiary zostały przeprowadzone w zakresie potencjałowym, gdzie nie obserwowano procesów faradajowskich i pseudofaradajowskich na krzywych *cv*. Z tego powodu, pomiary dla Pt/S-TiO₂ zostały ograniczone do obszaru - 0,15 do + 0,25 V vs. NEK. Widmo impedancyjne było rejestrowane, co 0,025 V od potencjału spoczynkowego elektrody w kierunku katodowym. Na rysunku 109 przedstawiono sześć wybranych widm impedancyjnych zarejestrowanych w zakresie + 0,101 ÷ - 0,119 V vs. NEK.

Elektryczny obwód zastępczy (EQVC) dla elektrody Pt/S-TiO₂ składa się z sześciu elementów $R_e(R_1CPE_1)(R_2CPE_2)Z_D$. Wykorzystany tutaj EQVC jest analogiczny do wcześniej badanych elektrod Pt/N-TiO₂ czy Pt/I-TiO₂ (patrz rys. 86) i również uwzględnia element impedancji dyfuzyjnej Z_D , który odpowiada transportowi jonów wewnątrz porów do elektrody blokującej. Fizyczne znaczenie poszczególnych elementów zostało w miarę możliwości przybliżone w rozdziale IV.3.2.1. Procedura dopasowywania za pomocą programu EQIVCRT daje zgodność χ^2 pomiędzy $2,9 \cdot 10^{-6}$ a $4,2 \cdot 10^{-6}$. Widmo impedancyjne otrzymane na drodze eksperymentu oraz modelowania dla potencjału + 0,061 V vs. NEK przedstawiono na rysunku 110.

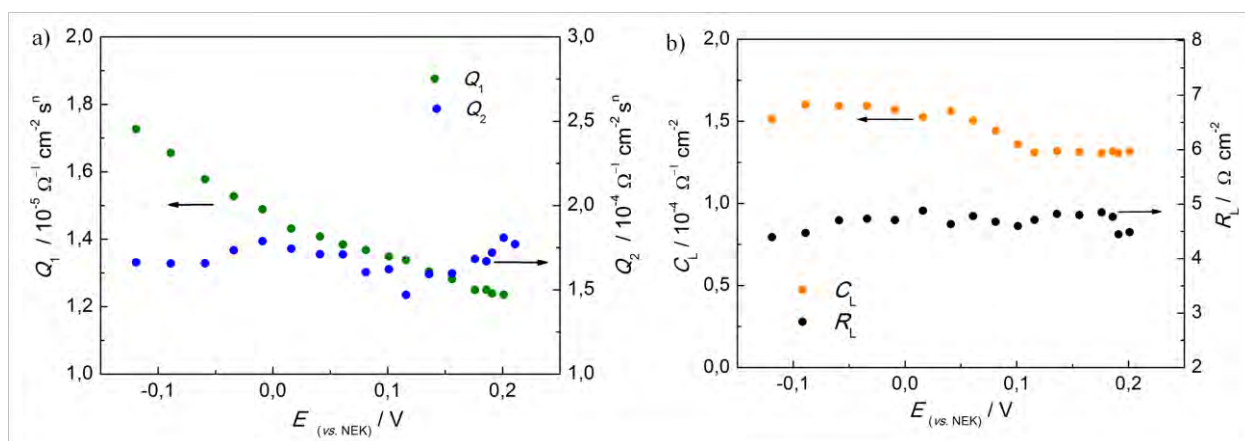


Rys. 109. Widma impedancyjne zarejestrowane przy różnych potencjałach dla elektrody Pt/S-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄.



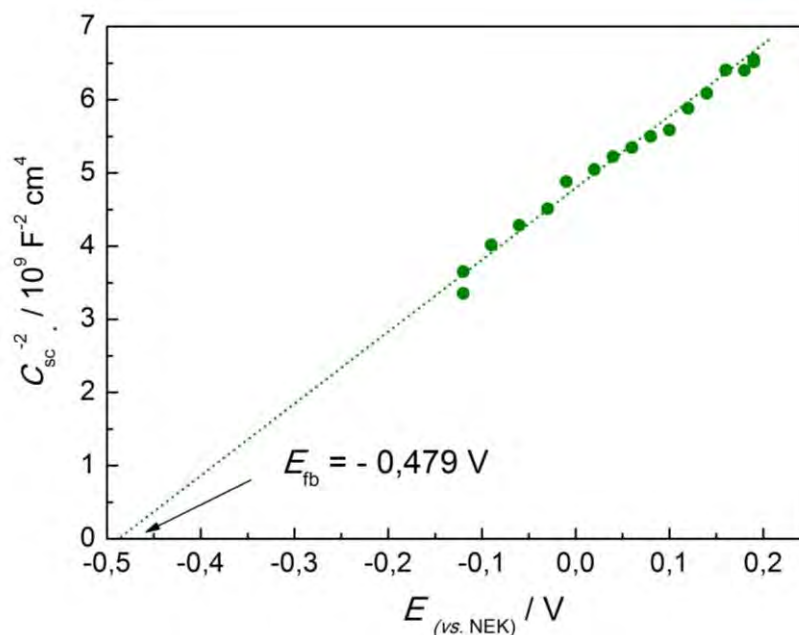
Rys. 110. Widmo impedancyjne dla elektrody Pt/S-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄, utworzone z danych eksperymentalnych i danych uzyskanych z procedury dopasowania.

Zależność Q_1 (*CPE 1*), Q_2 (*CPE 2*), C_L oraz R_L od potencjału przyłożonego do elektrody została przedstawiona na rysunku 111. Wartości Q_2 (*CPE 2*) leżą w przedziale $(1,5 \div 1,7) \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ ($n_2 = 0,9665 \div 0,9866$), a wartość Q_1 (*CPE 1*) systematycznie maleje od $1,75 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ do prawie $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ ($n_1 = 0,9430 \div 0,9764$). W przypadku zmian C_L oraz Z_D nie zauważono wyraźniej zależności od potencjału w badanym zakresie. Wartość C_L mieści się w zakresie $(1,25 \div 1,5) \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$, a R_L wynosi około $4,75 \Omega \text{cm}^{-2}$. Dwa elementy pojemnościowe Q_2 oraz C_L , otrzymane odpowiednio z *CPE 2* oraz Z_D , nie są związane z pojemnością ładunku przestrzennego. Trzeci element – Q_1 uzyskany dla elementu *CPE 1* został zastosowany w analizie Motta-Schottky’ego, która opiera się na zależności pojemności ładunku przestrzennego od potencjału elektrody wskaźnikowej.



Rys. 111. Zależność a) Q_1 i Q_2 oraz b) C_L oraz R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/S-TiO₂.

Wykres funkcji Motta-Schottky’ego dla Pt/S-TiO₂ został przedstawiony na rysunku 112. Potencjał pasma płaskiego E_{fb} dla badanej elektrody wynosi - 0,479 V vs. SCE.

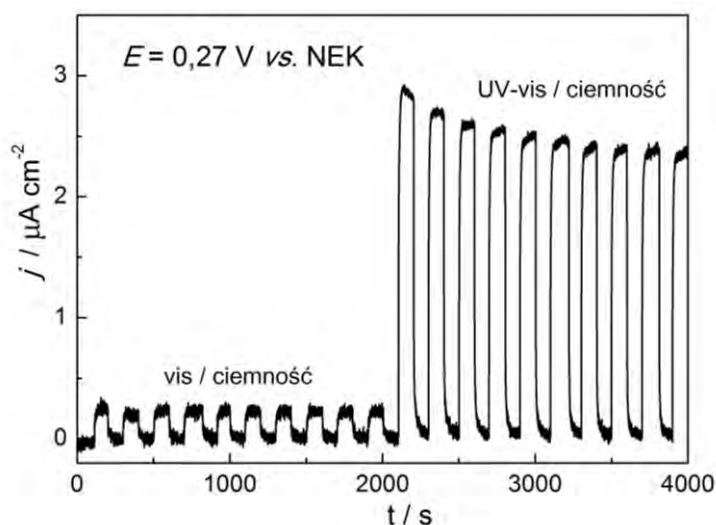


Rys. 112. Wykres funkcji Motta-Schottky’ego dla warstwy S-TiO₂ na podłożu platynowym.

Bezpośrednie obliczanie wartości pojemności C_{sc} dla każdej częstotliwości i obliczenie funkcji Motta-Schottky’ego, daje zbiór wartości E_{fb} : - 0,45 ÷ - 0,58 V vs. NEK dla zakresu częstotliwości od odpowiednio 0,1 Hz do 20 kHz. Wartość potencjału pasma płaskiego wyznaczona z procedury dopasowania elektrycznego obwodu zastępczego do danych eksperymentalnych daje jedną wartość E_{fb} , który mieści się w podanym zakresie. Obserwowane anodowe przesunięcie E_{fb} w porównaniu do wartości E_{fb} dla czystego TiO₂ jest dowodem na to, że elektryczne właściwości nowego materiału zostały zmienione w pożądanym kierunku. Zakładając, że różnica między położeniem pasma płaskiego a krawędzią pasma przewodnictwa jest niewielka, można przyjąć wartość $E_{CB} = - 0,479$ eV vs. NEK. Dodając wielkość przerwy energetycznej ($E_{fb} = 2,93$ eV) do E_{CB} można oszacować położenie pasma walencyjnego ($E_{CB} + E_{bg} \approx E_{VB}$) [305], które wynosi $E_{VB} = + 2,451$ eV vs. NEK.

Chronoamperometria Pt/S-TiO₂

Krzywa chronoamperometryczna dla elektrody Pt/S-TiO₂ przy potencjale +0,27 V vs. NEK jest przedstawiona na rysunku 113. Została ona zarejestrowana w ciemności, w obecności światła widzialnego i z całego zakresu promieniowania lampy. Gęstość prądu w obecności promieniowania vis osiąga wartość 0,27 $\mu\text{A cm}^{-2}$, a w obecności światła UV-vis sięga 2,88 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Zatem, wkład światła widzialnego we wzmożenie prądu można oszacować na około 10 % w porównaniu do aktywności, gdy na elektrodę pada promieniowanie z zakresu UV-vis.

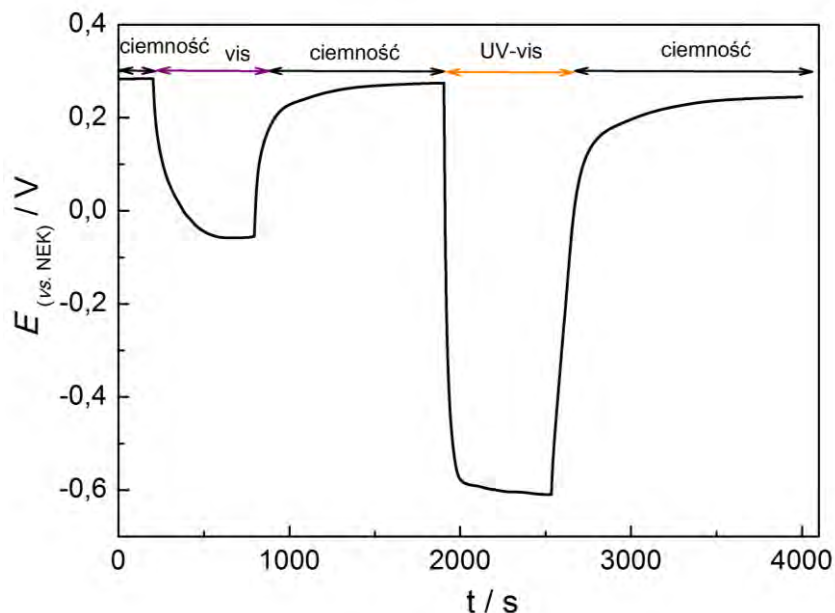


Rys. 113. Krzywa chronoamperometryczna dla Pt/S-TiO₂ przy 0,27 V vs. NEK w obecności promieniowania vis i UV-vis.

W porównaniu do elektrody Pt/TiO₂, wyższe wartości prądu są rejestrowane dla warstwy ditlenku tytanu domieszkowanego jodem podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-vis. Jednakże, należy mieć na uwadze fakt, że gęstość prądu została podana w przeliczeniu na powierzchnię geometryczną elektrody.

Chronopotencjometria Pt/S-TiO₂

Napięcie układu otwartego zostało zmierzone bez przykładania zewnętrznego potencjału do badanej elektrody (patrz rys. 114).



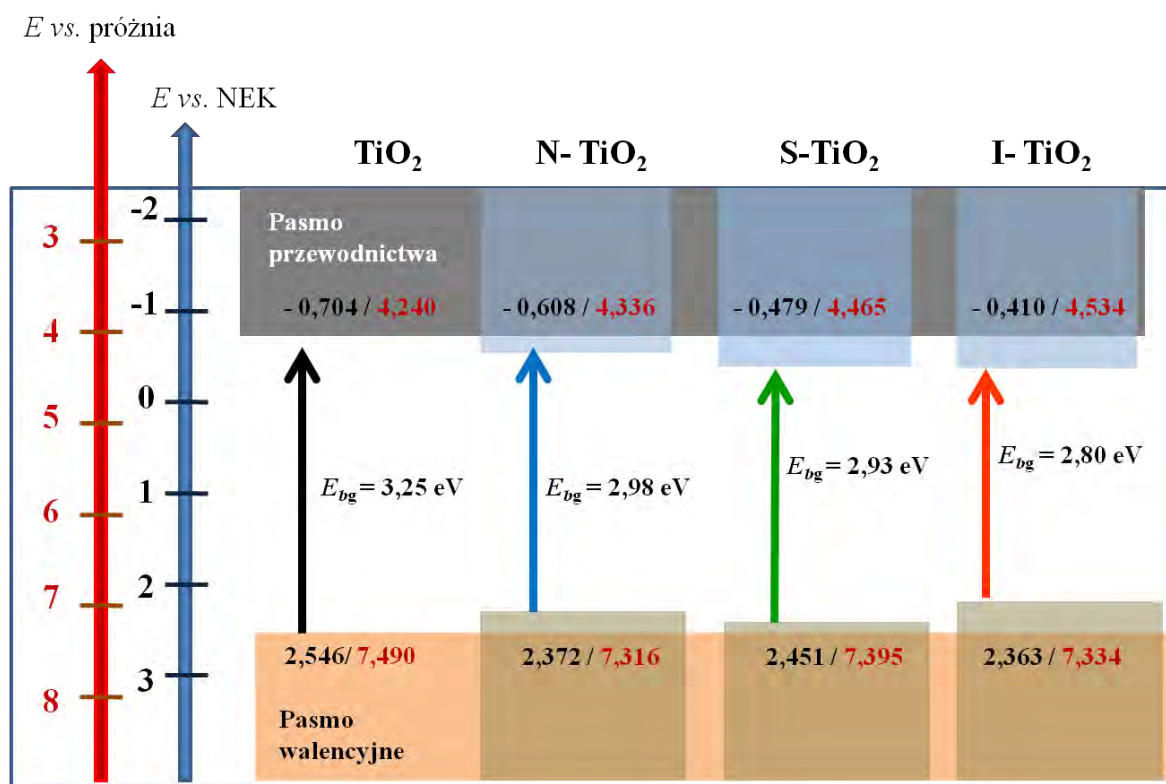
Rys. 114. Krzywa chronopotencjometryczna zarejestrowana dla elektrody wskaźnikowej Pt/S-TiO₂ w ciemności oraz podczas oświetlenia promieniowaniem z zakresu vis i UV-vis.

Potencjał zmienia się katodowo podczas ekspozycji elektrody na światło widzialne z +0,282 V do +0,056 V vs. NEK, co daje zmianę potencjału $\Delta E = -0,336$ V. W ciemności, potencjał elektrody płynnie powraca do początkowej wartości, a w obecności światła z zakresu UV-vis ponownie rejestruje się spadek, tym razem większy i zmiana potencjału sięga $\Delta E = -0,884$ V vs. NEK. Wartość spadku potencjału elektrody Pt/S-TiO₂ jest większa w porównaniu do ΔE zarejestrowanego dla Pt/TiO₂ ($\Delta E = -0,459$ V vs. NEK).

Diagram energetyczny czystego oraz domieszkowanego ditlenku tytanu

Na podstawie wartości potencjału pasma płaskiego oszacowano położenie pasm przewodnictwa, a następnie po dodaniu wielkości przerwy energetycznej wyznaczono położenie walencyjnego dla czystego TiO_2 , N-TiO_2 , S-TiO_2 oraz I-TiO_2 w odniesieniu do potencjału nasyconej elektrody kalomelowej (czcionka czarna), co zilustrowano na rysunku 115. Ze względu na to, że nowe materiały zostaną wykorzystane w budowie ogniw fotowoltaicznych, znajomość położenia pasm CB i VB względem próżni ułatwia utworzenie diagramu energetycznego dla całego urządzenia. Położenie pasm względem próżni (czcionka czerwona) zostało przeliczone uwzględniając zależności:

$E(\text{NHE})$ vs. próżnia = + 4,7 eV [310] oraz $E(\text{NEK})$ vs. NHE = + 0,244 eV [311],
skąd $E(\text{NEK})$ vs. próżnia = + 4,944 eV.



Rys. 115. Diagram energetyczny dla TiO_2 , N-TiO_2 , S-TiO_2 oraz I-TiO_2 , ilustrujący położenie pasm przewodnictwa oraz walencyjnego względem potencjału nasyconej elektrody kalomelowej oraz próżni.

³¹⁰ D.L. Rath, D.M. Kolb, Surf. Sci. 109 (1981) 641.

³¹¹ D.T. Sawyer, *Encyclopedia of Physical Science and Technology, Electrochemistry*, editor: R.A. Meyers, wyd. III, Elsevier 2001, s. 161.

IV. 4. Zastosowanie ditlenku tytanu domieszkowanego siarką i jodem

w hetero-złączach z polimerem przewodzącym

(większość wyników badań oraz ich interpretacja dotycząca układu (pEDOT:PSS+I-TiO₂) została opublikowana w artykule:

K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, *Functional Materials Letters* 2 (2011) 199)

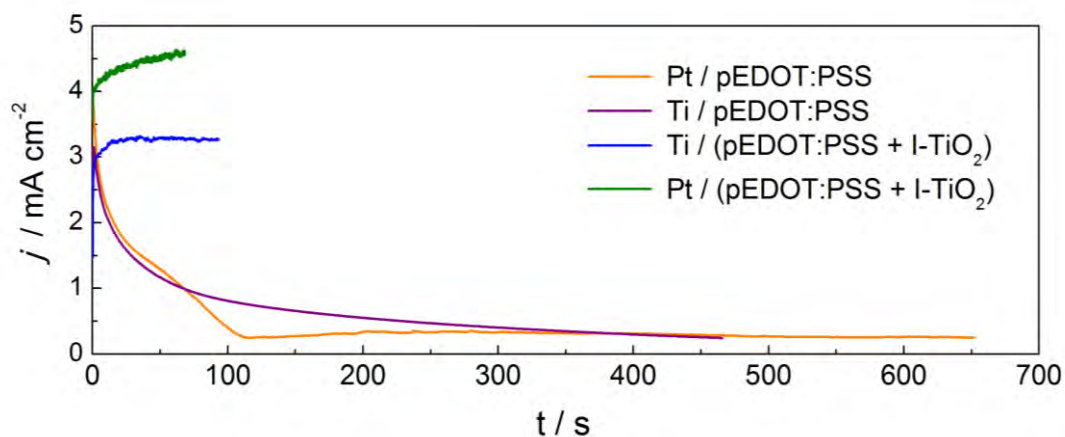
Hetero-złącze p-n stanowi układ organiczno-nieorganiczny, w którym rolę elementu p pełni polimer elektroaktywny: poli(3,4-etylenodioksytyofen) domieszkowany poli(4-styrenosulfonianem), a ditlenek tytanu domieszowany siarką lub jodem stanowi element typu n.

IV.4.1. Otrzymywanie złącz p-n

Elektrody zostały przygotowane przez potencjostatyczne osadzanie z odtlenionego elektrolitu zawierającego monomer 3,4-etylenodioksytyofen (EDOT, $c = 0,015 \text{ M}$), poli(4-styrenosulfonian sodowy) (NaPSS, M.W. ok. 70 000, $c = 0,1 \text{ M}$ przeliczone w odniesieniu do stężenia ugrupowań $-\text{SO}_2^{3-}$) oraz zawiesinę nanocząstek I-TiO₂ lub S-TiO₂ (odpowiednio: 0,1012 g i 0,1010 g na 100 cm³). Metoda otrzymywania złącz wymaga syntezy I-TiO₂ oraz S-TiO₂, której opis znajduje się w rozdziale IV.2.2. i IV.2.3.

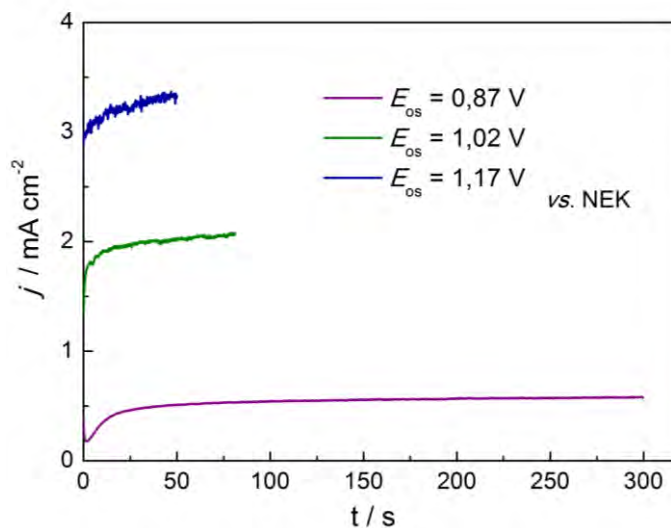
IV.4.1.1. Złącze (pEDOT:PSS + I-TiO₂)

W celu osadzenia złącza z zawiesiny, czyste podłoże platynowe lub tytanowe (powierzchnia geometryczna = 1 cm²) poddano polaryzacji anodowej umożliwiającej polimeryzację EDOT. Elektrolizer stanowiło naczynie okrągłym dnie (patrz rys. 53), a polimeryzacja odbywała się podczas ciągłego, równomiernego mieszania na mieszadle magnetycznym. W celu otrzymania materiału o optymalnych parametrach przetestowano warstwy różniące się ładunkiem oraz potencjałem osadzania złącza. Przykładowa krzywa osadzania czystego polimeru oraz materiału kompozytowego z I-TiO₂ na podłożu tytanowym i platynowym została przedstawiona na rysunku 116. Prąd rejestrowany podczas polimeryzacji czystego monomeru z przeciwjonem jest o wiele niższy niż prąd obserwowany podczas osadzania warstwy kompozytowej w warunkach hydrodynamicznych, jak tego oczekiwano. Mieszanie roztworu powoduje, że w pobliżu elektrody pracującej szybko pojawiają się cząsteczki monomeru, co skraca czas otrzymywania warstwy kompozytowej.



Rys. 116. Krzywe chronoamperometryczne osadzania czystego polimeru pEDOT:PSS bez mieszania elektrolitu oraz warstwy kompozytowej osadzonej podczas ciągłego mieszania przy $E_{os} = 1,17 \text{ V vs. NEK}$ ładunkiem 200 mC cm^{-2} .

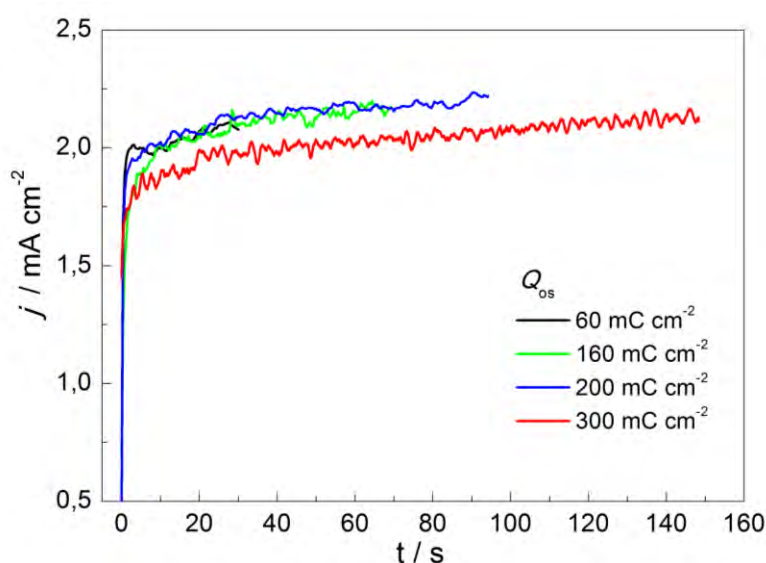
Na rysunku 117 przedstawiono krzywe chronoamperometryczne osadzania warstw (pEDOT:PSS + I-TiO₂) przy różnym potencjale. Im wyższy potencjał elektrody wskaźnikowej, tym wyższy prąd i tym szybciej kompozytowy film powstaje na metalicznym podłożu. Ze względu na mieszanie, w trakcie procesu osadzania na krzywej chronoamperometrycznej obecne są niewielkie wahania prądu, co spowodowane jest drganiem wywołanymi przez mieszanie roztworu.



Rys. 117. Krzywe chronoamperometryczne osadzania kompozytu (pEDOT:PSS +I-TiO₂) na podłożu Pt przy ładunku 160 mC cm^{-2} przy różnym potencjale $E_{os} = 0,87; 1,02$ i $1,17 \text{ vs. NEK}$.

IV.4.1.2. Złącze (pEDOT:PSS + S-TiO₂)

Warstwy (pEDOT:PSS + S-TiO₂) otrzymywano przez polimeryzację anodową przy potencjale $E_{os} = 1,07 \text{ V vs. NEK}$ na podłożu platynowym oraz tytanowym. Krzywe osadzania kompozytu pEDOT:PSS z nanocząstkami S-TiO₂ na podłożu tytanowym zostały zaprezentowane na rysunku 118. Podłoże Ti zastosowano ze względu na cenę oraz możliwość komercyjnego zastosowania.



Rys. 118. Krzywe chronoamperometryczne osadzania warstw kompozytowych (pEDOT:PSS + S-TiO₂) przy różnym ładunku na podłożu Ti przy potencjale $E_{os} = 1,07 \text{ V vs. NEK}$.

Dla ustalonego potencjału osadzania, krzywe różnią się jedynie długością (czasem trwania procesu osadzania), co przekłada się na otrzymywanie coraz grubszych filmów.

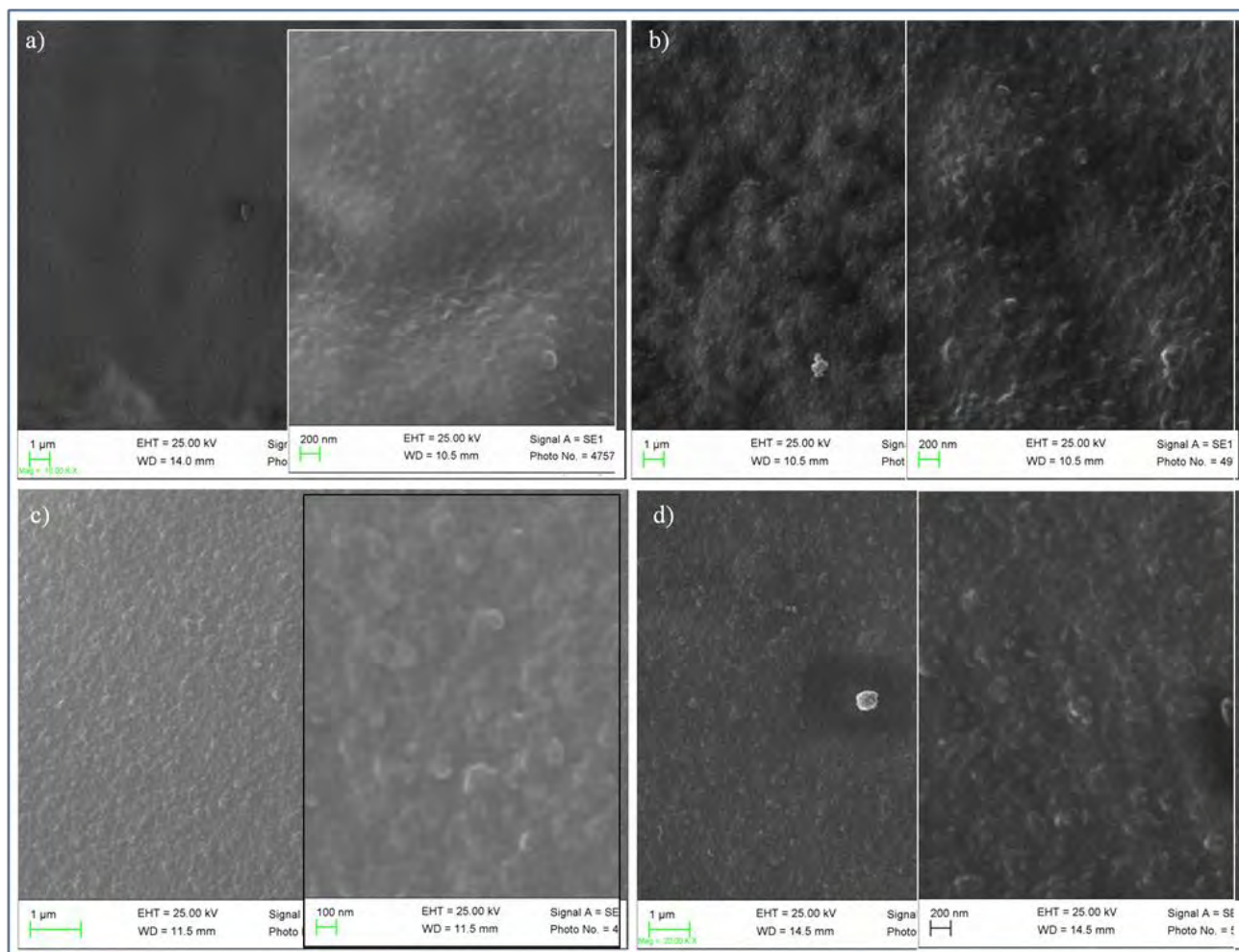
IV.4.2. Charakterystyka warstw

IV.4.2.1. Złącze (pEDOT:PSS + I-TiO₂)

Badania powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego

Na rysunku 119 umieszczono obrazy uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla czystego polimeru (pEDOT:PSS) oraz warstwy kompozytowej. Ładunek zużyty podczas elektrolizy potencjostatycznej wynosił $Q_{os} = 300 \text{ mC cm}^{-2}$ ($E_{os} = 1,17 \text{ V vs. NEK}$). Zdjęcia SEM pokazują, że nie mamy tu do

czynienia z widoczną aglomeracją cząstek I-TiO₂ w matrycy polimerowej, jak zaobserwowano np. dla układu TiO₂ + polianilina [312]. Otrzymane warstwy (pEDOT:PSS + I-TiO₂) były upakowane i pozbawione pęknięć. Można zauważyć, że morfologia warstw otrzymanych z zawiesiny jest bardzo podobna do warstw czystego polimeru. Badane układy były jednorodne, a na powierzchni nie zaobserwowano oddzielnych skupisk cząstek I-TiO₂.



Rys. 119. Obrazy SEM przedstawiające powierzchnię złącz:
a) Ti/pEDOT:PSS, b) Ti/(pEDOT:PSS + I-TiO₂), c) Pt/pEDOT:PSS, d) Pt/(pEDOT:PSS + I-TiO₂)
otrzymanych łądunkiem osadzania 300 mC cm⁻², wykonane z różnym powiększeniem.

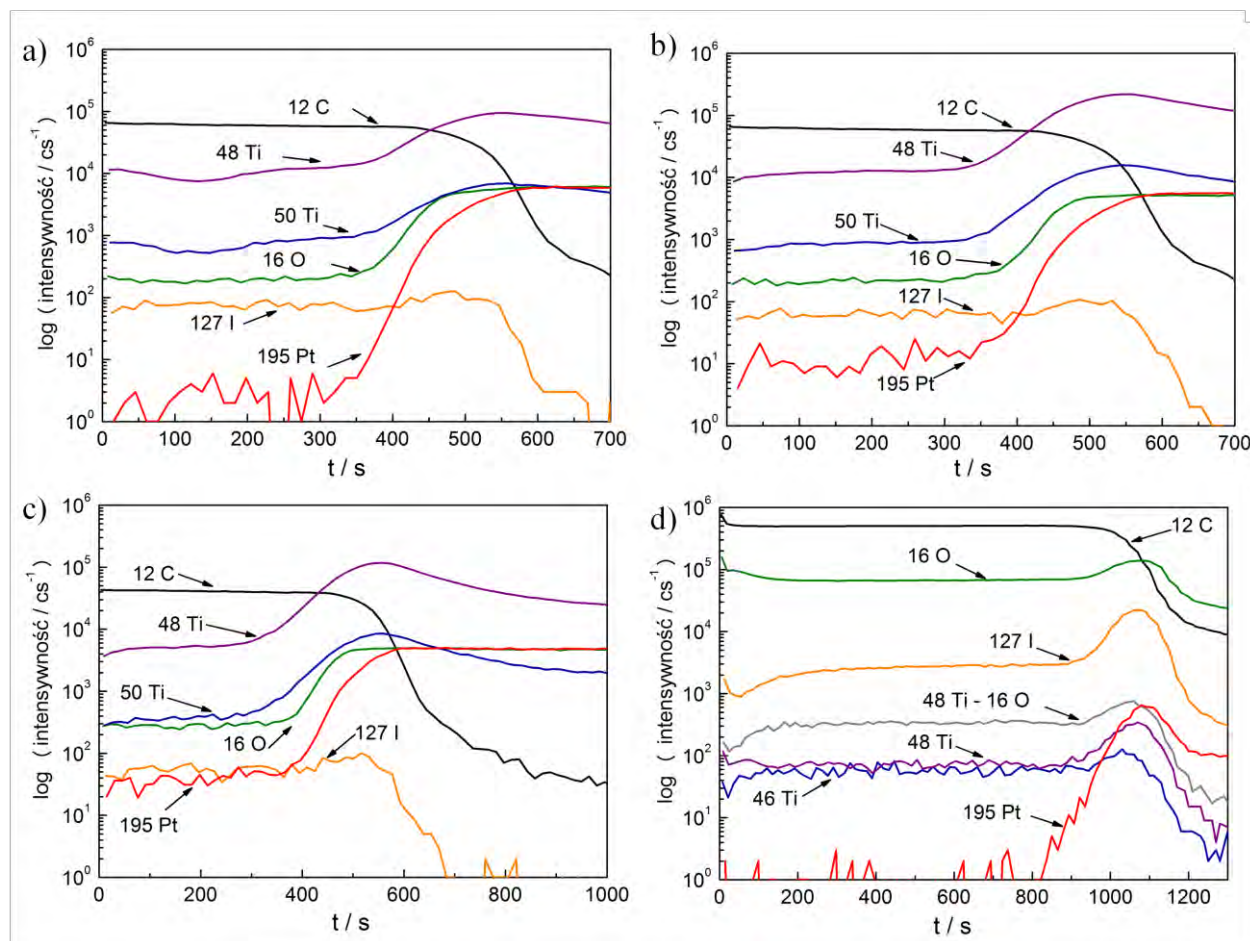
Ponadto, obrazy SEM dla warstw kompozytowych otrzymanych przy różnych potencjałach ($E_{os} = 0,8, 1,02$ i $1,7$ V vs. NEK) są do siebie bardzo podobne, niezależnie od potencjału osadzania w zakresie od 0,87 do 1,17 V vs. NEK, co wskazuje się

³¹² S.G. Pawar, S.L. Patil, M.A. Chougule, B.T. Raut, D.M. Jundale, V.B. Patil, Appl. Sci. Research 2 (2010) 194.

polimeryzacja jest kontrolowana w tym obszarze potencjałów przez dyfuzję, a prąd jest prądem granicznym. Można wnioskować, że E_{os} w zakresie 0,87 – 1,17 V vs. NEK nie ma wpływu na morfologię warstw. Na podstawie zdjęć otrzymanych z SEM, nie ma jednak dowodu na to, że nieorganiczne cząstki zostały wbudowane w matrycę polimerową.

Spektrometria masowa jonów wtórnych (SIMS)

W celu zbadania składu w głąb warstwy hetero-złącza osadzonego przy $E_{os} = 1,17$ V vs. NEK przy ładunku $Q_{os} = 160$ mC cm⁻² zastosowano technikę spektrometrii masowej jonów wtórnych. Eksperyment przeprowadzono, wykorzystując jony O⁻ jako pierwotną wiązkę próbkującą. Widma SIMS rejestrowane w czterech różnych punktach warstwy, przedstawiono na rysunku 120.



Rys. 120. Rozkład izotopów względem głębokości uzyskany metodą analizy SIMS w czterech różnych miejscach (a-d) hetero-złącza Pt/(pEDOT:PSS + I-TiO₂); obszar badany w jednym punkcie $A = 500 \times 500$ μm².

Śledząc przebieg widm, można zauważyć, że natężenie sygnałów pochodzących od jonów wtórnych: Ti, C, I, jest mierzone na tym samym poziomie od powierzchniowej do

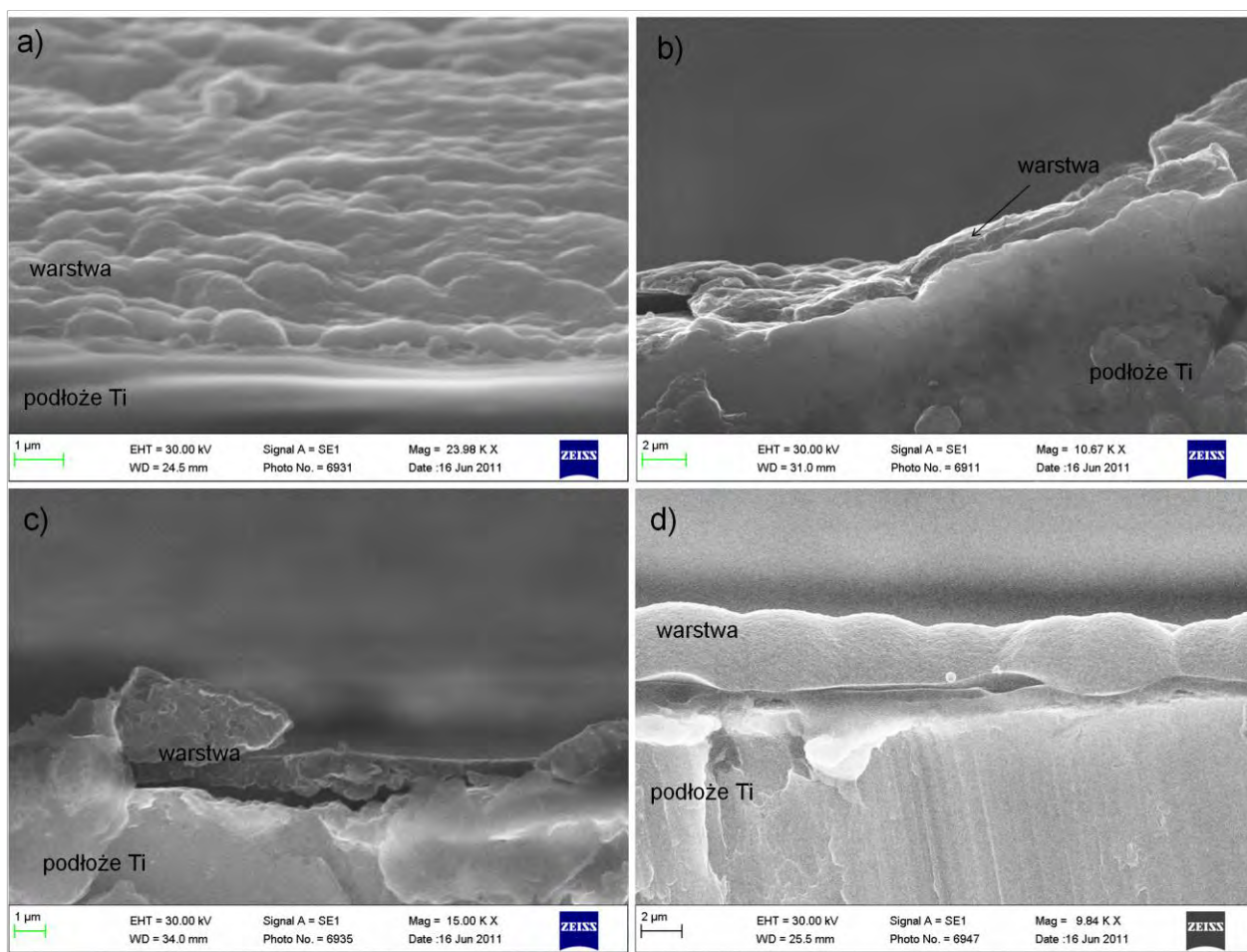
spodniej warstwy filmu. Powierzchnia metalicznego podłoża jest osiągnięta, gdy pojawia się sygnał 195 Pt razem ze wzmocnieniem sygnału pochodzącego od wiązki jonów pierwotnych O⁻. Należy mieć na uwadze, że natężenie sygnału jonów wtórnych jest proporcjonalne do natężenia wiązki jonów pierwotnych.

Rejestrowana intensywność sygnałów (zliczenia na sekundę) dla wybranych atomów jest na tym samym poziomie we wszystkich badanych miejscach. Jest to dowód na to, że I-TiO₂ jest nie tylko równomiernie rozmieszczony w głąb warstwy, ale wzdłuż całej powierzchni, tworząc jednorodne 3D hetero-złącze. Technika SIMS jest bardzo czuła i pozwoliła zweryfikować hipotezę o wbudowaniu nanocząstek I-TiO₂ w matrycę pEDOT:PSS. Zaproponowana technika osadzania, prowadzi zatem do otrzymania jednorodnych powłok organiczno-nieorganicznych, co może zostać wykorzystane w procesie technologicznym prowadzonym na większą skalę.

IV.4.2.2. Złącze (pEDOT:PSS + S-TiO₂)

Badania powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego

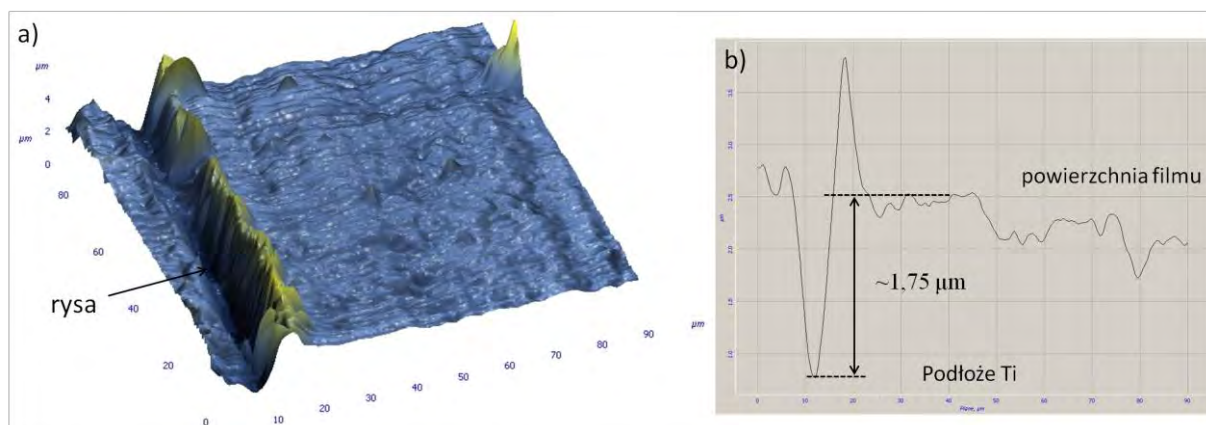
Podobnie jak w przypadku warstw kompozytowych (pEDOT:PSS + I-TiO₂) morfologia warstw pEDOT:PSS z ditlenkiem tytanu domieszkowanym siarką nie różni się znacząco od warstw czystego polimeru otrzymanego przy tym samym potencjale i ładunku osadzania. Warstwa kompozytowa jest jednorodna i nie widać na powierzchni aglomeratów bądź pojedynczych cząstek S-TiO₂. W celu oszacowania grubości warstw kompozytowych osadzonych przy różnym ładunku osadzania, wykonano zdjęcia SEM pod kątem ~90°, które przedstawiono na rysunku 121.



Rys. 121. Obrazy SEM wykonane pod kątem zbliżonym do 90° dla warstw kompozytowych (pEDOT:PSS + S-TiO₂) osadzonych na podłożu tytanowym ładunkiem: a) 60 mC cm⁻², b) 160 mC cm⁻², c) 200 mC cm⁻² oraz d) 300 mC cm⁻².

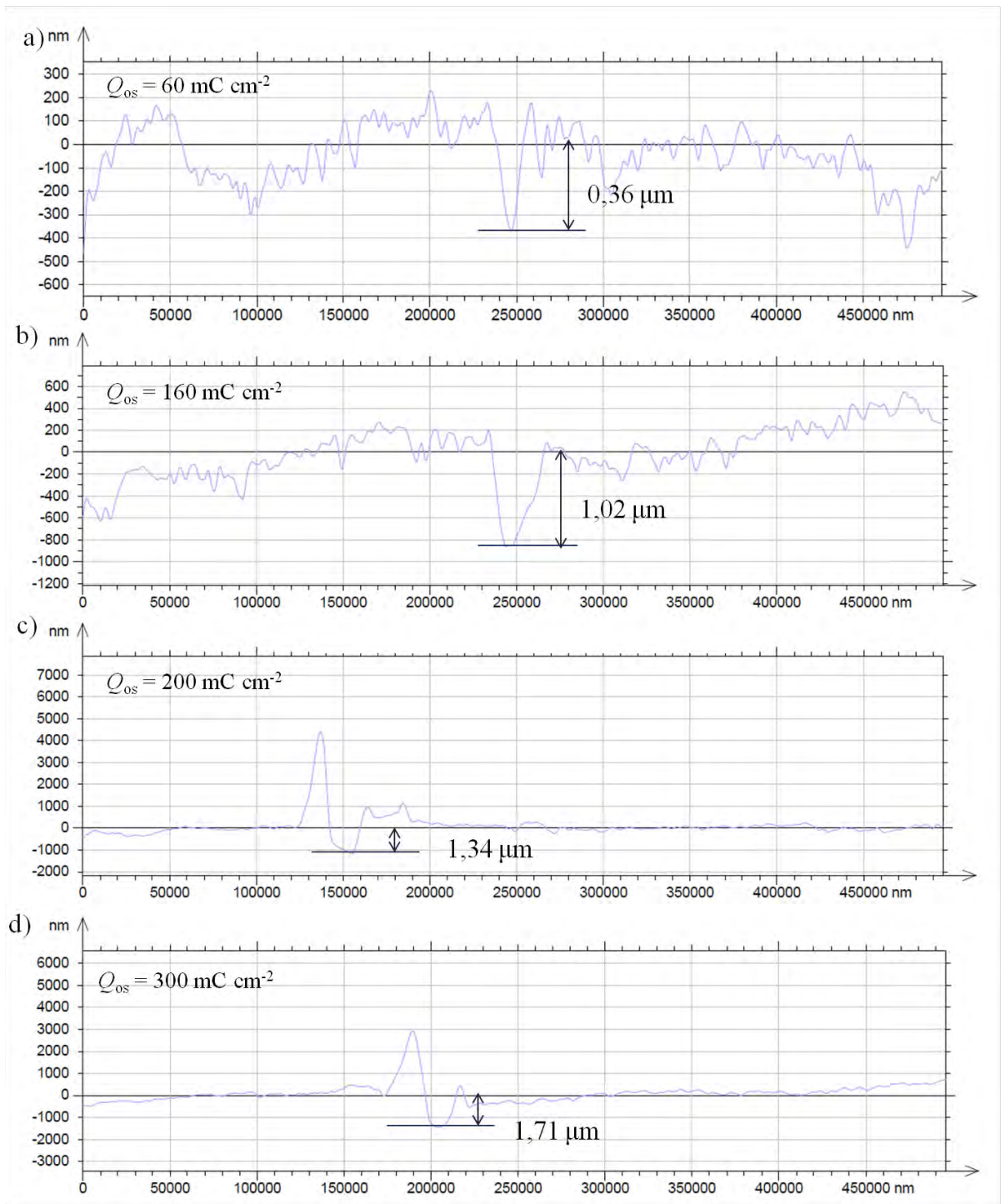
Grubości poszczególnych filmów (pEDOT:PSS + S-TiO₂) wynosiły: a) dla $Q_{os} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$, $d = 0,49 \text{ }\mu\text{m}$, b) dla $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, $d = 0,79 \text{ }\mu\text{m}$, c) dla $Q_{os} = 200 \text{ mC cm}^{-2}$, $d = 1,20 \text{ }\mu\text{m}$, d) dla $Q_{os} = 300 \text{ mC cm}^{-2}$, $d = 2,09 \text{ }\mu\text{m}$. Ze względu na to, że nie można zabezpieczyć krawędzi blaszki tytanowej i warstwa filmu częściowo znajduje się na krawędzi (tzw. efekt krawędziowy), otrzymane grubości należy uznać za wartości przybliżone $\pm 0,1 \text{ }\mu\text{m}$.

W celu zweryfikowania grubości filmów wyznaczonych na podstawie zdjęć SEM, wykonano zdjęcie AFM dla warstwy osadzonej przy $Q_{os} = 300 \text{ mC cm}^{-2}$ (patrz rys. 122), jak również zmierzono grubości wszystkich filmów za pomocą profilometru (patrz rys. 123). Profil warstwy otrzymany dla $Q_{os} = 300 \text{ mC cm}^{-2}$ w pobliżu rysy otrzymany za pomocą mikroskopu AFM, jak i przy użyciu profilometru pozwala na oszacowanie grubości filmu. Przy użyciu różnych technik otrzymano bardzo zbliżone wartości grubości, odpowiednio 1,75 oraz 1,71 μm .



Rys. 122. a) Zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu AFM filmu (pEDOT:PSS + S-TiO₂) osadzonego przy $Q_{os} = 300 \text{ mC cm}^{-2}$ na podłożu tytanowym, b) Profil warstwy w pobliżu rysy.

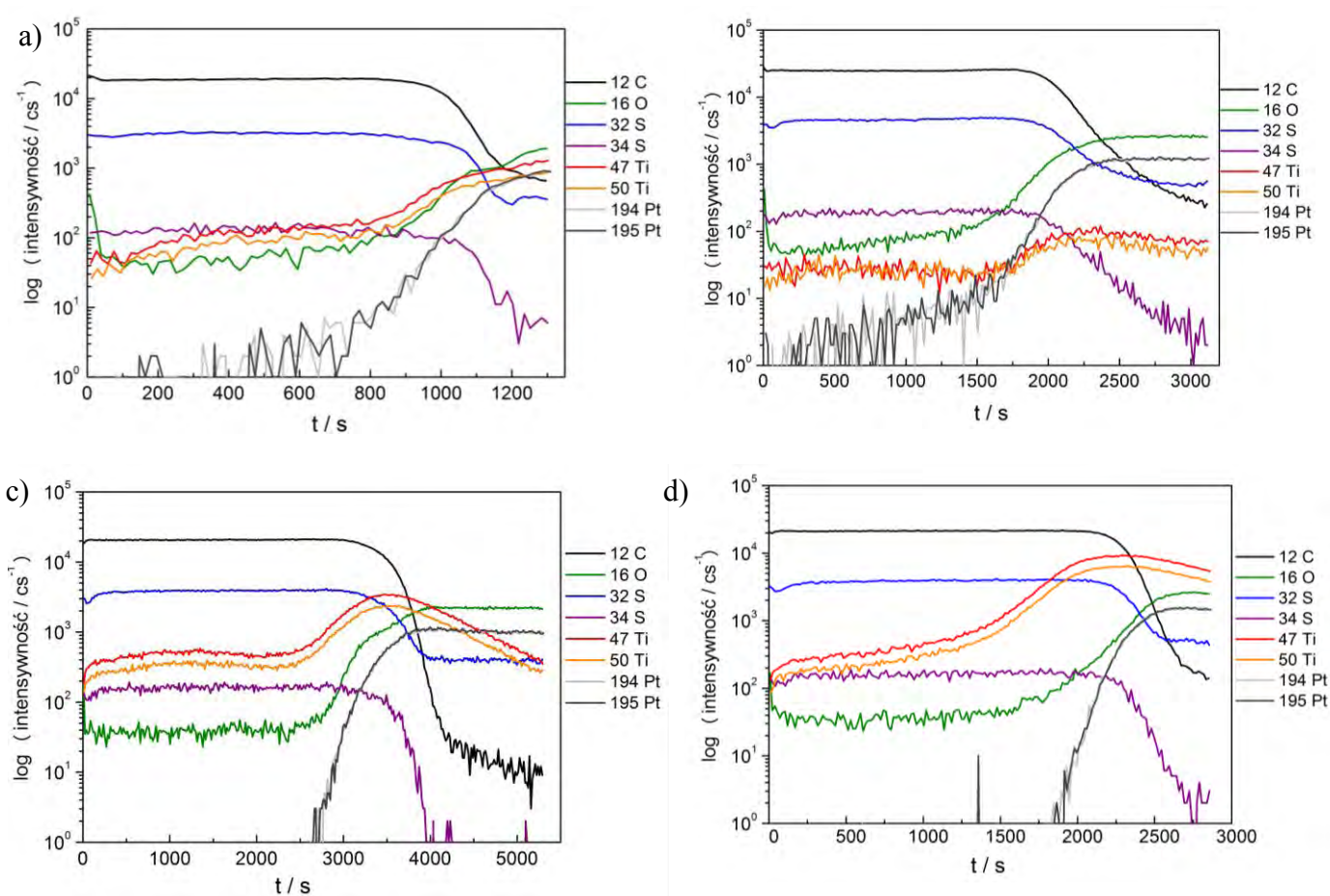
Zatem, profile filmu w pobliżu rysy uzyskane podczas pomiaru profilometrem pozwalają na wiarygodne wyznaczenie grubości. Jedynie w przypadku najbardziej cienkiego filmu, warstwa jest dosyć nierówna i podana grubość może być obarczona błędem wykluczającym możliwość analizy.



Rys. 123. Profil warstwy (pEDOT:PSS + S-TiO₂) osadzonej ładunkiem a) 60 mC cm⁻², b) 160 mC cm⁻², c) 200 mC cm⁻², d) 300 mC cm⁻² na podłożu tytanowym wykonany w pobliżu rysy.

Spektrometria masowa jonów wtórnych (SIMS)

Podobnie, jak w przypadku warstw kompozytowych (pEDOT:PSS + I-TiO₂), w celu potwierdzenia obecności nanocząstek domieszkowanego siarką ditlenku tytanu w matrycy polimerowej posłużono się techniką SIMS. Na podstawie pomiaru uzyskano rozkład izotopów (12 C, 32 S, 48 Ti) względem głębokości filmu oraz powierzchniowy rozkład izotopów. Profile warstw otrzymanych na podłożu tytanowym (osadzonych potencjostaticznie dla ładunku osadzania 160 i 350 mC cm⁻²) przedstawiono na rysunku 124.



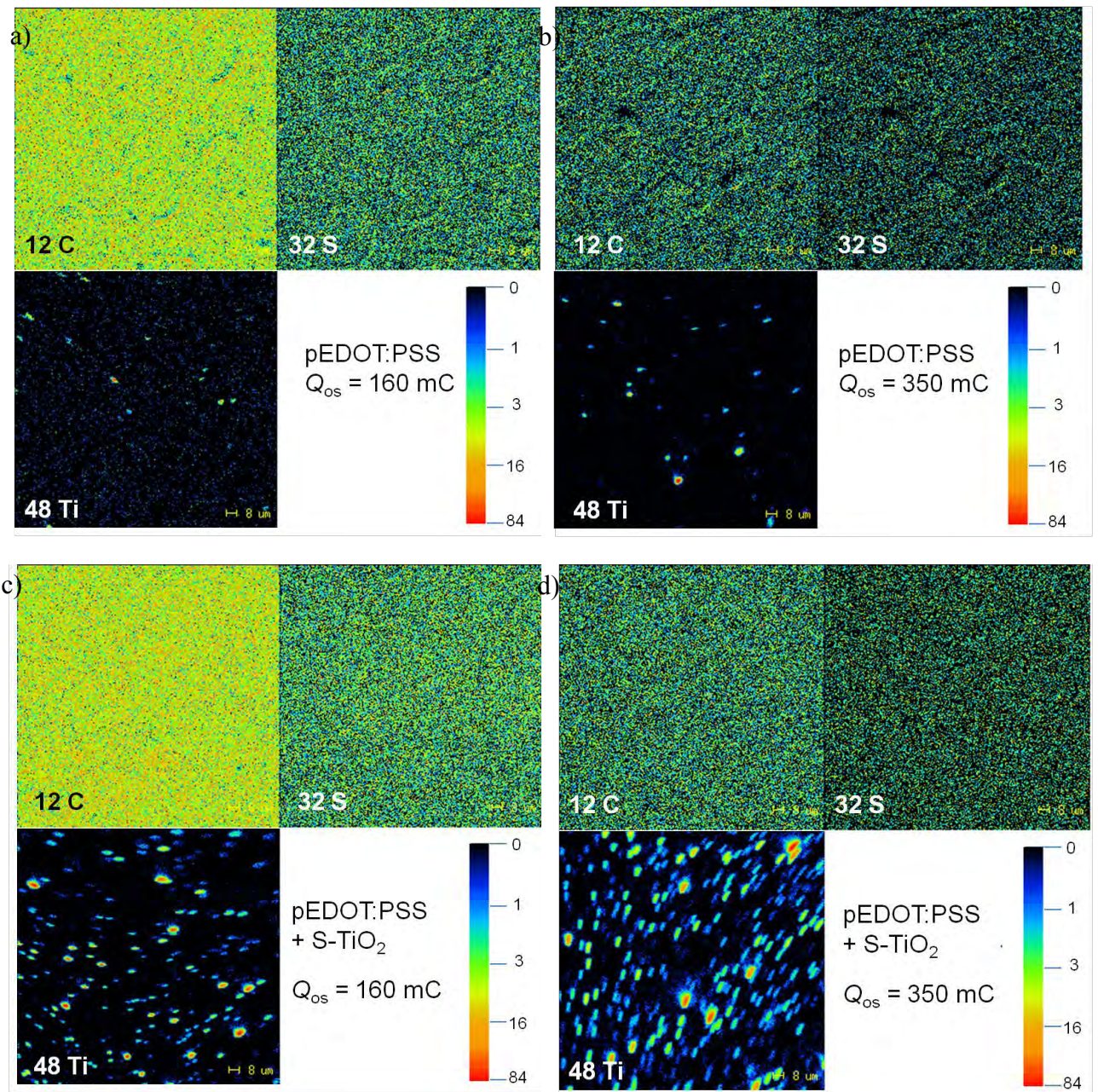
Rys. 124. Rozkład izotopów względem głębokości uzyskany metodą analizy SIMS dla:
a) pEDOT:PSS $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, b) pEDOT:PSS $Q_{os} = 350 \text{ mC cm}^{-2}$,
c) (pEDOT:PSS + S-TiO₂) $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, d) (pEDOT:PSS + S-TiO₂) $Q_{os} = 350 \text{ mC cm}^{-2}$,
obszar badany w jednym punkcie $A = 500 \times 500 \mu\text{m}^2$.

Linia czarna na wykresach (rys. 124 a - d) pokazuje rozkład węgla w próbkach. Sygnał jest stały i spada w momencie wzrostu sygnału pochodzącego od podłoża (194 Pt, 195 Pt). Dla linii siarki (kolor niebieski i fioletowy) należy pamiętać, że sygnał 32 S będzie

nakładał się z $^{32}\text{O}_2$. Kiedy linie ^{32}S oraz ^{34}S biegną równolegle, to sygnał ^{32}S odnosi się do siarki. W przypadku, gdy natężenie sygnału ^{32}S utrzymuje się na stałym poziomie a ^{34}S zanika (rys. 124 c i d), to oznacza, że linia ^{32}S odpowiada $^{32}\text{O}_2$. Jako wiązkę jonów próbkujących wykorzystano tlen, więc dla każdej z próbek, sygnał ^{16}O odpowiada zarówno tlenowi obecnemu w próbce jak i tlenowi, który był wykorzystany do bombardowania materiału. Sygnał od tytanu: ^{47}Ti oraz ^{50}Ti zarejestrowany dla próbek zawierających wyłącznie polimer wynika z błędu aparaturowego. Metale z łatwością ulegają jonizacji w obecności większej ilości tlenu, dlatego też wzrost sygnału od tytanu może być związany ze zwiększeniem ilości tlenu w wiązce próbkującej. W przypadku próbek kompozytowych, sygnał pochodzący od tytanu jest silniejszy niż sygnał tlenu ^{16}O oraz siarki ^{34}S . Potwierdza to jednoznacznie obecność nanocząstek S-TiO₂ w matrycy polimerowej.

Powierzchniowy rozkład izotopów węgla ^{12}C , siarki ^{32}S oraz tytanu ^{48}Ti przedstawiono na rysunku 125. Obrazy a) oraz c) były otrzymane przez zliczanie sygnałów pochodzących od C, S oraz Ti przez 240 s, a w przypadku b) i d), sygnały pochodzące od pierwiastków C, S i Ti zliczano odpowiednio przez 60, 120 i 460 s. Czas trwania pomiaru należy brać pod uwagę, ponieważ intensywność sygnału jest proporcjonalna do czasu zliczania sygnałów. Wszystkie obrazy zostały wyskalowane względem siebie, tzn. największa intensywność pierwiastka na pojedynczej mapie rozkładu jest oznaczona kolorem czerwonym, jego brak – kolorem niebieskim. Rozkład węgla i siarki jest równomierny, co świadczy o otrzymaniu jednorodnej warstwy polimeru. Zarówno dla cienkiej, jak i dla grubej warstwy kompozytu, obecne są punkty odpowiadające ^{48}Ti . Pojedyncze punkty na obrazach a) i b) (rys. 125) dla ^{48}Ti wynikają z zanieczyszczeń lub błędu instrumentalnego. Dla filmu osadzonego ładunkiem 350 mC (rys. 125 d) ich ilość jest znacznie większa, niż gdy warstwa była otrzymana przy $Q_{os} = 160\text{ mC}$ (rys. 125 c).

Zgodnie z opinią *Dr Stefana Fliege*, rozciągnięty kształt punktów odpowiadającym obecności cząstek S-TiO₂ jest wynikiem lokalnej nierówności platyny i wiązka jonów nie może być właściwie skupiona na tym obszarze. Ponadto, na kształt plamek może mieć również wpływ kształt wiązki. Na podstawie obrazów powierzchniowego rozkładu Ti można powiedzieć, że rozkład cząstek S-TiO₂ jest w miarę równomierny. Opierając się na skali załączonej na obrazkach, w badanym obszarze widać punkty o rozmiarach mikro i manometrycznych. Oznacza to, że materiał S-TiO₂ obecny jest w warstwie w postaci pojedynczych cząstek, jak i skupisk.

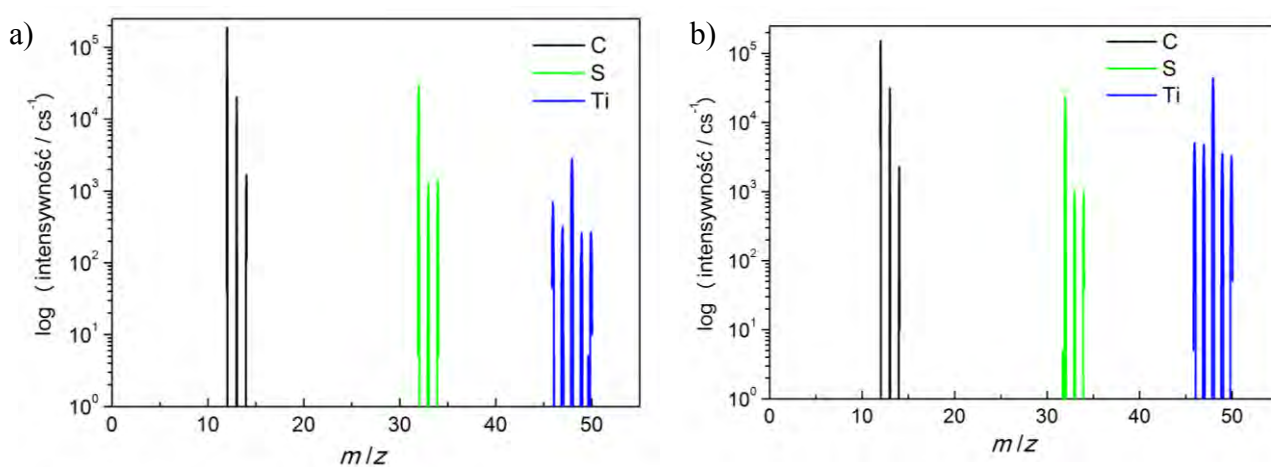


Rys. 125. Powierzchniowy rozkład izotopów C, S i Ti uzyskany za pomocą analizy SIMS dla materiałów:

- a) pEDOT:PSS $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, b) pEDOT:PSS $Q_{os} = 350 \text{ mC cm}^{-2}$,
 c) (pEDOT:PSS + S-TiO₂) $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, d) (pEDOT:PSS + S-TiO₂) $Q_{os} = 350 \text{ mC cm}^{-2}$
 na podłożu platynowym.

Ponadto, za pomocą techniki SIMS otrzymano widmo spektroskopii masowej dla węgla, siarki oraz tytanu obecnych w warstwach kompozytowych (pEDOT:PSS + S-TiO₂), które zaprezentowano na rysunku 126. Sygnał dla węgla przy $m/z = 13$ jest zbyt wysoki jak na 13 C i jest to głównie 12 C - 1 H. Podobnie sygnał dla $m/z = 33$ jest zbyt intensywny jak na 33 S, ale wzajemna wysokość 32 S oraz 34 S jest prawidłowa. Pewna interferencja

występuje też w przypadku sygnału tytanu, ponieważ na rysunku 126 a) sygnał 46 jest zbyt silny jak dla 46 Ti. Na widmie b) wszystkie piki mają odpowiednie intensywności łącznie z 46 Ti. Porównując widmo a) i b) można zaobserwować, że intensywności pików pochodzące od siarki i węgla są na tym samym poziomie, gdy dla grubszej warstwy kompozytu sygnały dla tytanu są silniejsze. Wynika to z prostej zależności, że im grubsza warstwa, to tym więcej cząstek S-TiO₂ zostaje wbudowanych w matrycę polimerową. Nie obserwuje się znacznych zmian w przypadku sygnału przypisywanego siarce, ponieważ ilość siarki stanowiąca domieszkę TiO₂ jest niewielka w stosunku do ilości siarki wchodzącej w skład polimeru.



Rys. 126. Widma spektroskopii masowej dla warstw kompozytowych (pEDOT:PSS + S-TiO₂) osadzonych ładunkiem: a) $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$ oraz b) $Q_{os} = 350 \text{ mC cm}^{-2}$.

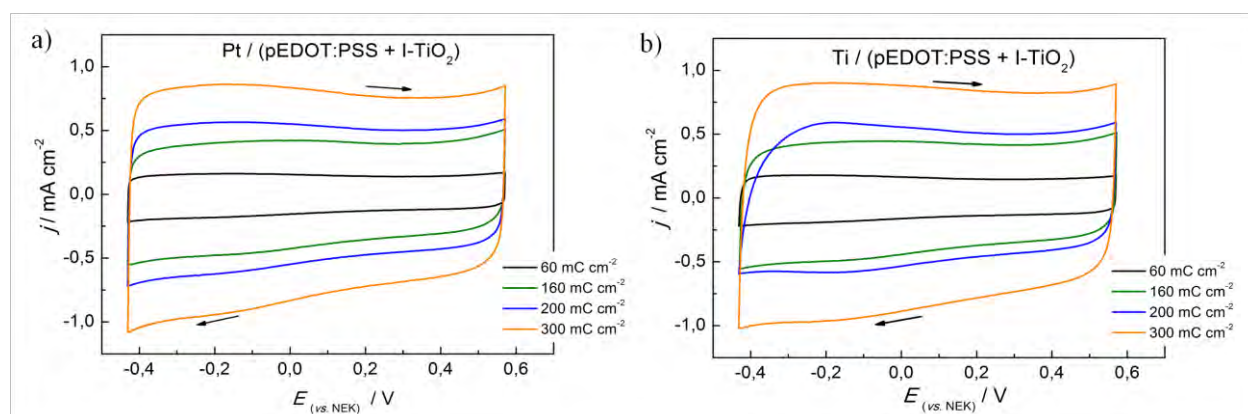
Na podstawie uzyskanego zestawu wyników za pomocą techniki SIMS, można stwierdzić, że warstwa kompozytowa zawiera cząstki ditlenku tytanu domieszkowanego siarką równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej, tworząc skupiska odległe od siebie ok. 15 μm oraz ok. 8 μm odpowiednio dla warstwy osadzonej przy ładunku 160 i 350 mC cm^{-2} . Ilość cząstek w filmie wzrasta wraz z jego grubością.

IV.4.3. Charakterystyka elektrochemiczna hetero-złącz

IV.4.3.1. Złącze (pEDOT:PSS + I-TiO₂)

Woltamperometria cykliczna (pEDOT:PSS + I-TiO₂)

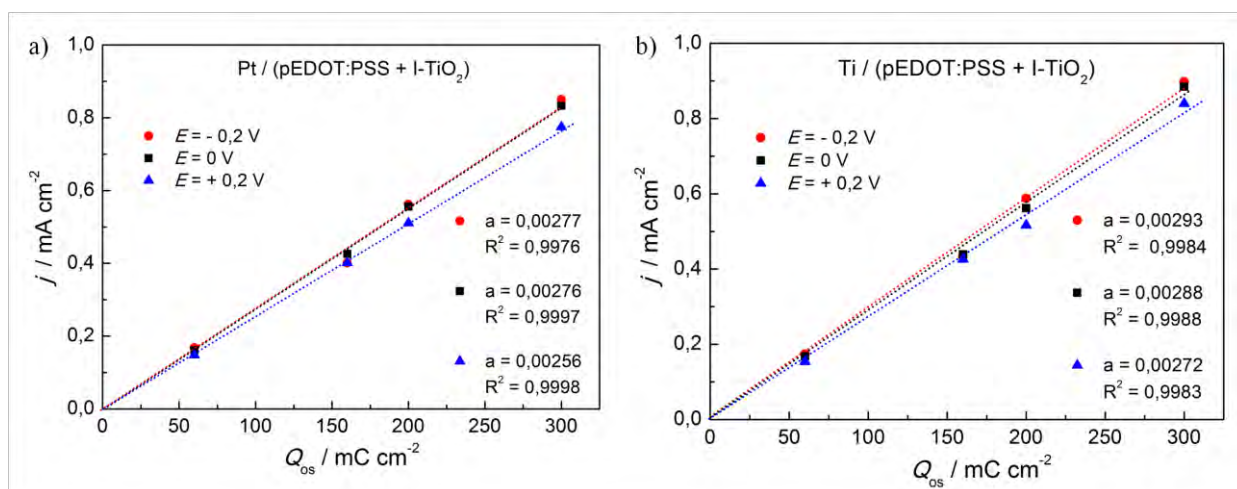
Dla wszystkich hetero-złącz p-n osadzonych przy zastosowaniu różnego ładunku (Q_{os}) i przy różnych potencjałach (E_{os}) przeprowadzono pomiary za pomocą woltamperometrii cyklicznej w roztworach wodnych. Przykłady krzywych cv dla warstw (pEDOT:PSS + I-TiO₂) zanurzonych w 0,5 M Na₂SO₄ osadzonych na podłożu Pt oraz Ti przy $E_{os} = 1,17$ V vs. NEK, a przy różnym ładunku elektrolizy przedstawiono na rysunku 127.



Rys. 127. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla (pEDOT:PSS + I-TiO₂) (0,5 M Na₂SO₄). Złącze osadzono na podłożu:

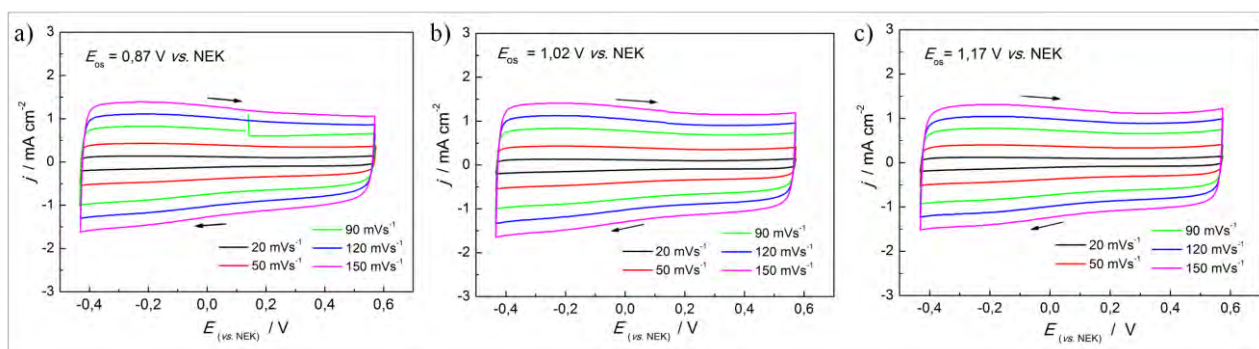
a) Pt, **b)** Ti w funkcji ładunku osadzania, $E_{os} = 1,17$ V vs. NEK. Szybkość polaryzacji $v = 50$ mV s⁻¹.

Ładunek osadzania dla poszczególnych elektrod został podany w legendzie na rysunku 127 a) i b). Prostokątny kształt krzywych cv obrazuje typowy charakter pojemnościowy. Gęstość prądowa rośnie liniowo ze wzrastającym ładunkiem osadzania, (patrz. rys. 128) ze względu na zwiększającą się ilość materiału elektroaktywnego (dla n razy wyższego Q_{os} mierzona gęstość prądowa również n razy rośnie).



Rys. 128. Zależność gęstości prądu od ładunku osadzenia warstwy (pEDOT:PSS + I-TiO₂) na podłożu a) Pt oraz b) Ti.

Poniżej, na rysunku 129 znajdują się krzywe *cv* dla warstw osadzonych przy różnych potencjałach, ale przy ładunku $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$.

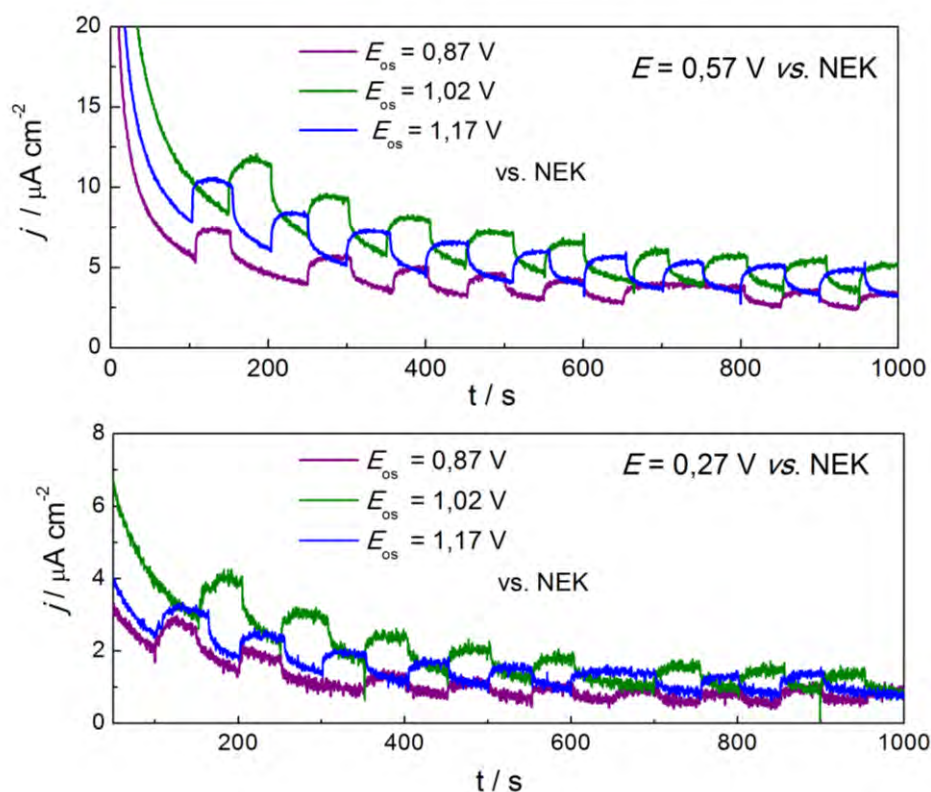


Rys. 129. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane z różnymi szybkościami polaryzacji dla warstw Pt/(pEDOT:PSS + I-TiO₂) (0,5 M Na₂SO₄) osadzonych tym samym ładunkiem $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$ ale przy różnych potencjałach $E_{os} = 0,87, 1,02$ i $1,17 \text{ V vs. NEK}$

Dla filmów otrzymanych przy potencjałach 0,87, 1,02 oraz 1,17 V vs. NEK krzywe *cv* są prawie identyczne. Zatem, potencjał osadzania w zakresie $0,87 \div 1,17 \text{ V vs. NEK}$ nie ma wpływu na właściwości elektryczne otrzymanego materiału.

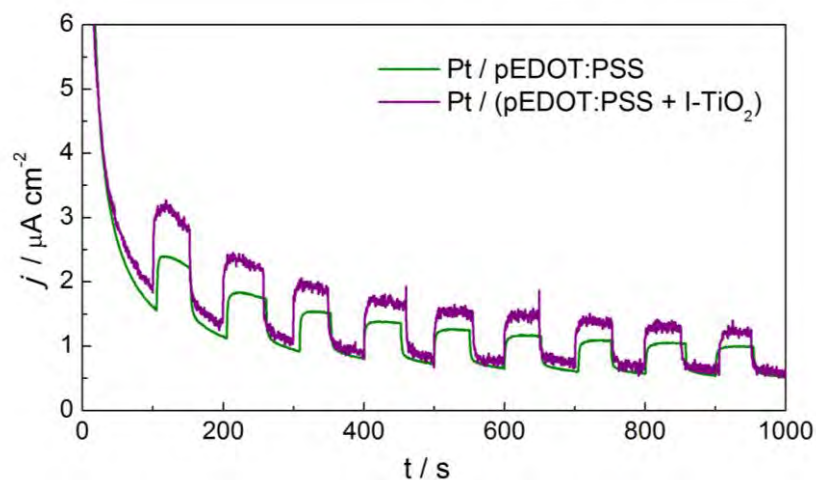
Chronoamperometria (pEDOT:PSS + I-TiO₂)

Pomiary chronoamperometryczne były przeprowadzane przemiennie w ciemności oraz podczas ekspozycji elektrody na światło widzialne. Otrzymane złącza były testowane przy potencjale 0,27 i 0,57 V vs. NEK. Na rysunku 130 przedstawiono krzywe *Cha* dla elektrody Pt/(pEDOT:PSS + I-TiO₂) otrzymanej przy różnych potencjałach.



Rys. 130. Krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane przy potencjale 0,27 i 0,57 vs. NEK w obecności światła z zakresu widzialnego dla warstw Pt/(pEDOT:PSS + I-TiO₂) (0,5 M Na₂SO₄) osadzonych przy różnym potencjale ładunku $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$

Pomiary zostały przeprowadzone dla układu (pEDOT:PSS + I-TiO₂) otrzymanego przy $E_{os} = 0,87, 0,97$ oraz $1,17 \text{ V vs. NEK}$ dla $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$. Niezależnie od potencjału osadzania, wzmocnienie prądu podczas oświetlania promieniowaniem vis utrzymuje się na tym samym poziomie. Jako odniesienie, testowano elektrody z czystą warstwą polimerową pEDOT:PSS. Wybrane krzywe *Cha* dla filmów pEDOT:PSS i (pEDOT:PSS + I-TiO₂) osadzonych przy ładunku 160 mC cm^{-2} przy potencjale $1,17 \text{ V vs. NEK}$ przedstawiono na rysunku 131. Dla hetero-złącza zarejestrowano wyższy prąd podczas naświetlania elektrody promieniowaniem z zakresu vis niż dla samego polimeru.



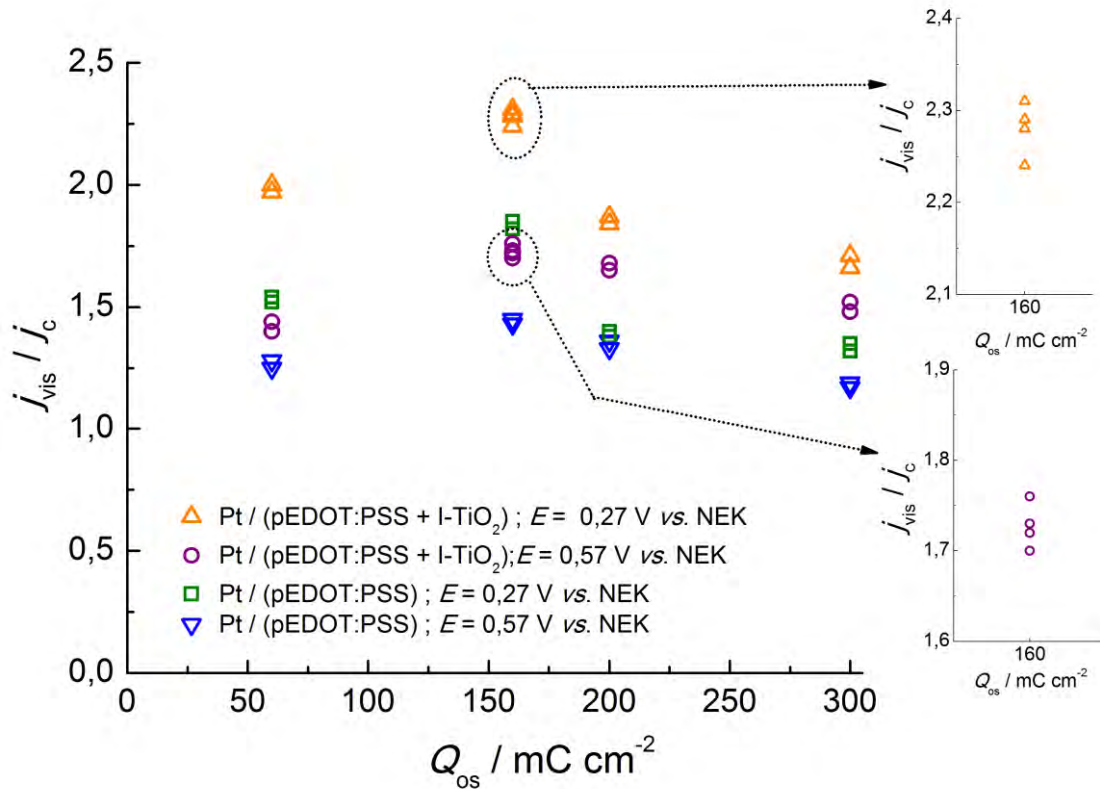
Rys. 131. Krzywe chronoamperometryczne dla czystego filmu polimerowego oraz kompozytu osadzonych na podłożu Pt zarejestrowane przy potencjale 0,27 V vs. NEK w 0,5 M Na₂SO₄, (warunki osadzania warstw: $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, $E_{os} = 1,17 \text{ V vs. NEK}$).

Na podstawie pomiarów *Cha* przeprowadzonych w ciemności i podczas naświetlenia filmów polimerowych i kompozytów, jak przedstawiono m.in. na rys. 130 oraz 131, wyznaczono wzmocnienie prądu wywołane światłem. Wzmocnienie prądu obliczono jako iloraz prądu rejestrowanego w obecności światła widzialnego do prądu rejestrowanego w ciemności. Oświetlenie elektrody wskaźnikowej ograniczono do zakresu widzialnego, ponieważ polimer ulega degradacji pod wpływem promieniowania UV i traci swoje przewodnictwo [313], co mogłoby prowadzić do zafałszowania otrzymanych wyników.

Wartości naniesione na rysunku 132 stanowią uśrednienie z 7 - 8 pojedynczych przełączeń na krzywej *Cha*. Można zauważyć, że warstwy kompozytowe charakteryzują się większym wzmocnieniem prądu w obecności światła widzialnego niż czysta warstwa polimerowa, co należałoby przypisać obecności nanocząstek I-TiO₂ w matrycy polimerowej. Stosunek j_{vis}/j_c dla wszystkich otrzymanych warstw hybrydowych osiąga wartości powyżej 1,5. Na podstawie zebranych wyników nie można jednoznacznie stwierdzić, że istnieje szczególna zależność między grubością warstwy a wzmocnieniem prądowym. Jednakże, w przypadku grubszych warstw ($Q_{os} = 200$ oraz 300 mC cm^{-2}) wzmocnienie prądu jest mniejsze niż dla filmu cieńszego osadzonego przy ładunku

³¹³ A. Elschner, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 95 (2011) 1333.

$Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$. Prawdopodobnie im grubszy film, to tym większą rolę odgrywają procesy rekombinacji [314].



Rys. 132. Wykres j_{vis}/j_c (iloraz prądu rejestrowanego w obecności światła z zakresu widzialnego do prądu rejestrowanego w ciemności) vs. ładunek osadzania, kiedy do elektrody przyłożony jest potencjał 0,27 lub 0,57 V vs. NEK (0,5 M Na₂SO₄).

Iloraz natężenia fotoprądu do natężenia prądu ciemnego dla elektrod osadzonych przy potencjałach: $E_{os} = 0,87, 1,02$ oraz $1,17 \text{ V vs. NEK}$, korelował z danymi przedstawionymi na rysunku 132. Zatem, można stwierdzić, że potencjał osadzania mieszczący się w zakresie $0,87 - 1,17 \text{ V vs. NEK}$ nie ma wpływu na fotoelektroaktywność. Obserwacja ta jest szczególnie ważna z technologicznego punktu widzenia, ponieważ zastosowanie zasilacza stabilizowanego prądowo do otrzymywania opisywanych i podobnych złączy, zamiast wykorzystywanego w laboratorium urządzenia typu potencjostat - galwanostat, znacznie obniża koszty produkcji, a osadzenie warstwy przy wyższym potencjale skraca czas otrzymywania hetero-złączy. Obserwowana

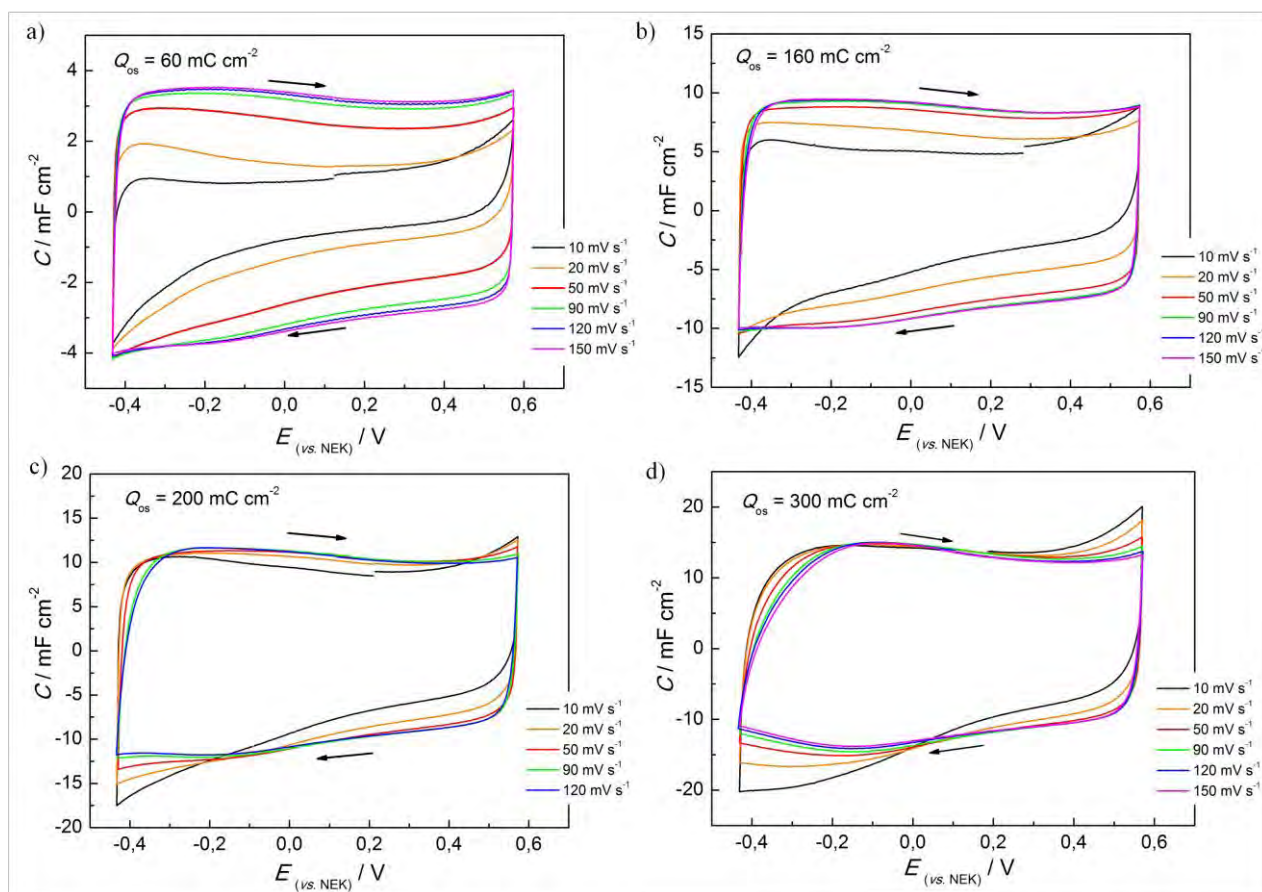
³¹⁴ B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, A. Moliton, Europ. Phys. J. Appl. Phys. 36 (2006) 289.

fotoelektryczność układu (pEDOT:PSS + I-TiO₂) wskazuje na możliwość zastosowania w fotosensorach czułych na światło widzialne.

Podsumowując, polimeryzacja pEDOT:PSS w obecności nanocząstek I-TiO₂ prowadzi do otrzymania objętościowego złącza p-n, gdzie polimer spełnia rolę elementu p, a tlenek metalu rolę elementu n. Zaproponowana metoda jest pozbawiona lotnych rozpuszczalników i może być konkurencyjna dla otrzymywania kompozytowych warstw organiczno-nieorganicznych techniką wirową. Pomiar SIMS potwierdził, że cząstki I-TiO₂ zostały jednorodnie wbudowane w matrycę polimerową w całej jej objętości. Zgodnie z otrzymanymi wynikami, na właściwości elektryczne i fotoelektryczne nie ma wpływu potencjał osadzania warstwy. Obecność cząstek I-TiO₂ w matrycy polimerowej powoduje wzmocnienie prądu rejestrowanego w obecności światła widzialnego.

IV.4.3.2. Złącze (pEDOT:PSS + S-TiO₂)

Na rysunku 133 przedstawiono krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla warstw (pEDOT:PSS + S-TiO₂) osadzonych przy ładunku 60, 160, 200 oraz 300 mC cm⁻² na podłożu tytanowym. W przypadku grubszych filmów, osadzonych przy zastosowaniu ładunku 200 oraz 300 mC cm⁻² szybkość polaryzacji nie ma istotnego wpływu na zależność pojemności od potencjału elektrody. Odwrotnie sytuacja wygląda dla warstw osadzonych przy $Q_{os} = 60$ czy 160 mC cm⁻². Tutaj największą rozbieżność obserwuje się dla szybkości polaryzacji 10 mV s⁻¹, co może wynikać z wolnych procesów adsorpcji związanych z obecnością TiO₂.

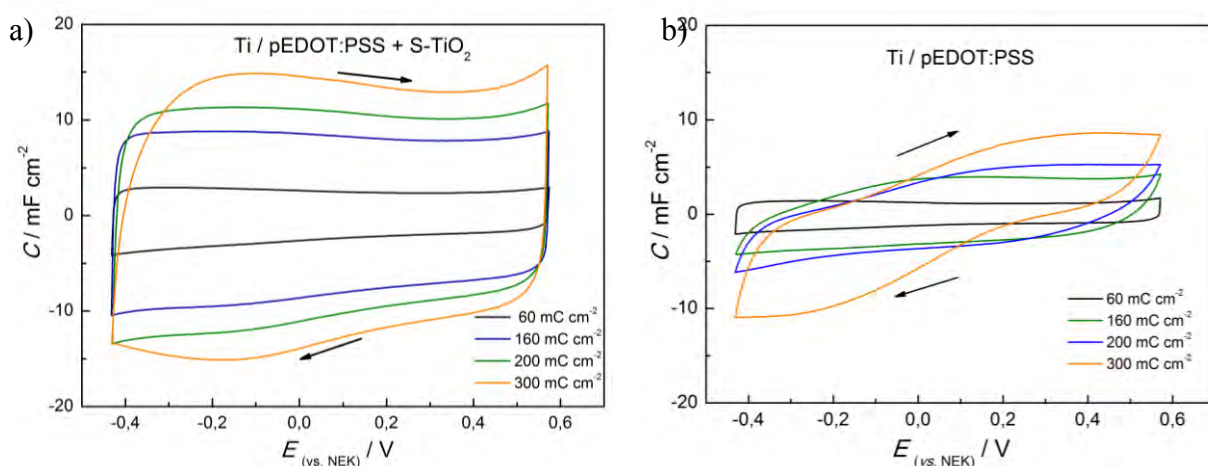


Rys. 133. Zarejestrowane krzywe pojemnościowe z różnymi prędkościami dla warstw (pEDOT:PSS + S-TiO₂) (0,5 M Na₂SO₄) osadzonych ładunkiem 60, 160, 200 oraz 300 mC cm⁻² na podłożu tytanowym.

Jednakże, spośród wszystkich warstw, dla filmu otrzymanego przy ładunku 200 mC cm⁻², krzywe pojemnościowe zarejestrowane z różną szybkością pokrywają się w najszerszym zakresie potencjałów. Oznacza to, że układ (pEDOT:PSS + S-TiO₂)

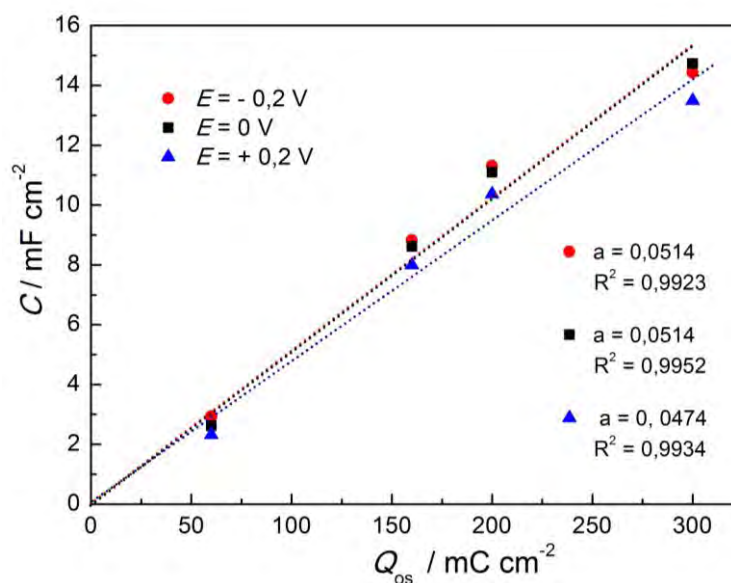
osadzony przy $Q_{os} = 200 \text{ mC cm}^{-2}$ charakteryzuje się najbardziej efektywnym procesem ładowania oraz rozładowania w elektrolicie wodnym.

Na rysunku 134 przedstawiono wykres zależności pojemności od potencjału elektrody pracującej dla warstwy kompozytowej oraz dla warstwy czystego polimeru osadzonego przy tych samych parametrach (E_{os} , Q_{os}), co warstwa kompozytowa. Porównując krzywe na rysunkach 134 a) oraz 134 b), w przypadku (pEDOT:PSS + S-TiO₂) obserwuje się większą pojemność niż dla warstw samego polimeru. Zwiększenie pojemności wynika z obecności wewnątrz matrycy polimerowej nanocząstek domieszkowanego ditlenku tytanu.



Rys. 134. Wykres zależności pojemności od potencjału dla a) kompozytu pEDOT:PSS z S-TiO₂ oraz b) warstwy pEDOT:PSS na podłożu tytanowym, szybkość polaryzacji $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$).

Zależność pojemności warstwy kompozytowej od ładunku osadzania dla wybranych trzech potencjałów ($E = -0,2; 0; +0,2 \text{ V vs. NEK}$) została przedstawiona na rysunku 135. Pojemność filmu wzrasta liniowo z ładunkiem osadzania i nie obserwuje się znacznej różnicy w wartości nachylenia funkcji liniowego dopasowania metodą najmniejszych kwadratów dla różnych potencjałów. Ponadto, dla poszczególnych potencjałów współczynnik korelacji jest bliski 1, co świadczy o zachowaniu liniowego wzrostu pojemności w zakresie $-0,2 \div +0,2 \text{ V vs. NEK}$.



Rys. 135. Wykres zależności pojemności C warstwy (pEDOT:PSS + S-TiO₂) od ładunku osadzania Q_{os} dla $E = -0,2$; 0 oraz $+0,2 \text{ V vs. NEK}$, a – nachylenie prostej $C = f(Q_{os})$.

Podsumowując, wykorzystanie rozwiniętej powierzchni oraz właściwości elektrycznych ditlenku tytanu domieszkowanego siarką w układzie z polimerem elektroaktywnym, pozwala na zwiększenie pojemności w porównaniu do czystych filmów polimerowych. Zastosowanie warstw kompozytowych polimeru pEDOT:PSS z domieszkowanym TiO₂ w elektrolitach niewodnych pozwoliłoby na wykorzystanie faradajowskich i pseudofaradajowskich procesów przeniesienia ładunku związanych z aktywnością Ti(IV/III) oraz Ti(III/II) [90]. Takie działania są planowane w najbliższym czasie w zespole badawczym Prof. Anny Lisowskiej-Oleksiak, lecz wykraczają poza zakres niniejszej pracy.

IV.5. Zastosowanie ditlenku tytanu domieszkowanego niemetalami w ogniwach fotowoltaicznych*

IV.5.1. Wytwarzanie ogniw fotowoltaicznych

Rozdział ten poświęcony jest procedurze otrzymywania poszczególnych warstw organicznych ogniw fotowoltaicznych o strukturze objętościowego hetero-złącza (rozdział IV.5.1.1.), organicznych ogniw fotowoltaicznych o strukturze odwróconej (rozdział IV.5.1.2.) oraz barwnikowych ogniw fotowoltaicznych (rozdział IV.5.1.3.). Omówione zostaną również takie etapy, jak: przygotowanie podłoża, obróbka termiczna ogniw czy oznaczanie ilości zaadsorbowanego barwnika w przypadku ogniw DSSC.

Procedura oczyszczania podłoża

W organicznych oraz barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych spodnią elektrodę stanowi odpowiednio podłoże szklane pokryte warstwą tlenku indu domieszkowanego cyną (ITO), bądź tlenku indu domieszkowanego fluorem (FTO). Poszczególne warstwy ogniwa były każdorazowo nakładane na nowym podłożu ITO lub FTO. Półprzewodzące szkła poddawano standardowej procedurze oczyszczania. Polegała ona na zanurzeniu podłoża kolejno w wodzie dejonizowanej, acetonie, etanolu i na koniec izopropanolu. W każdym z roztworów szkła z ITO lub FTO były przetrzymywane przez 15 min. i poddane działaniu ultradźwięków. Po ostatnim etapie elektrody osuszono w strumieniu azotu i przeniesiono do komory z lampą UV. Podczas 20-to minutowego napromieniowania światłem UV dochodzi do zwiększenia hydrofilowości warstwy przewodzącej oraz usunięcia zanieczyszczeń organicznych.

* Ta część pracy eksperymentalnej została wykonana w Instytucie Technologicznym w Bordeaux ramach projektu „Zastosowanie ditlenku tytanu domieszkowanego niemetalami w ogniwach fotowoltaicznych” pod opieką Prof. Laurence Vignau zgodnie z ogólnym planem zaproponowanym przez promotora Prof. Annę Lisowską-Oleksiak. Realizacja projektu była możliwa dzięki wsparciu finansowemu ze strony programu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09).

IV.5.1.1. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o strukturze

objętościowego hetero-złącza

Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o strukturze objętościowego hetero-złącza posiadały następujące ułożenie warstw ITO/pEDOT:PSS/(P3HT + X-TiO₂)/Al, gdzie X-TiO₂ to domieszkowany niemetalami ditlenek tytanu (X: S, I). Odniesienie stanowiło ogniwo z czystym dwutlenkiem tytanu oraz ogniwo jedynie z warstwą P3HT.

Substancje wykorzystywane podczas tworzenia ogniwa (pEDOT:PSS, P3HT, rozpuszczalniki organiczne) nie wymagały dodatkowego oczyszczania. Podłoże ITO oczyszczono według standardowej procedury opisanej w rozdziale IV.5.1. Warstwa pEDOT:PSS była nakładana w warunkach atmosferycznych, a warstwa aktywna i kontakt aluminiowy nakładane były w warunkach kontrolowanej atmosfery (w komorze rękawicowej).

Warstwa pEDOT:PSS

W celu otrzymania cienkiej warstwy pEDOT:PSS, pobrano 120 µL przefiltrowanego roztworu (filtr 0,4 µm) i nałożono pojedynczymi kroplami na całe podłoże ITO. Za pomocą 'spin-coatera' przy prędkości 4000 RPM przez 60 s (czas osiągnięcia zadanej prędkości oraz zatrzymanie zaprogramowano na 3 s) otrzymywano jednorodne filmy. Następnie płytki ITO z warstwą pEDOT:PSS przeniesiono do suszarki próżniowej i utrwalano termicznie w temperaturze 110°C przez 60 min.

Warstwa P3HT:X-TiO₂ lub P3HT

Roztwór P3HT (10 mg/mL) przygotowano przez rozpuszczenie P3HT w chloroformie najpierw przez 10 min. w łaźni ultradźwiękowej, a następnie przez intensywne mieszanie w temperaturze 50°C.

Zawiesinę TiO₂ oraz X-TiO₂ przygotowano przez rozdyspergowanie nanocząstek czystego bądź domieszkowanego ditlenku tytanu w chloroformie przy wykorzystaniu ultradźwięków w łaźni wodnej o temperaturze 70°C.

W celu otrzymania roztworu organiczono - nieorganicznego zmieszano w stosunku objętościowym 1:1 roztwór P3HT oraz zawiesinę X-TiO₂ lub TiO₂. Przygotowany roztwór był intensywnie mieszany w temperaturze 50°C przez 24 h.

W celu otrzymania cienkiej warstwy, pobrano 80 μL roztworu (P3HT+X-TiO₂) i nałożono pojedynczymi kroplami na układ ITO/pEDOT:PSS. Za pomocą ‘spin-coatera’ przy prędkości 1500 RPM przez 60 s (czas osiągnięcia zadanej prędkości oraz zatrzymanie zaprogramowano na 3 s) otrzymano film (P3HT+X-TiO₂). Takie same parametry dotyczyły otrzymywania warstwy z czystego P3HT.

Elektroda aluminiowa

Naparowywanie próżniowe warstwy aluminium za pomocą wiązki elektronów wykonano przez maskę, której kształt ograniczał wielkość pojedynczej komórki ogniwa do 10 mm². Warstwa aluminium (120 nm) była naparowywana z dwiema różnymi szybkościami. Na początku z prędkością 0,1 nm/s, a po osiągnięciu grubości 20 nm z szybkością 1 nm/s.

Obróbka termiczna

Gotowe ogniwa fotowoltaiczne zostały przeniesione w próżniowym pojemniku do komory rękawicowej, gdzie miała miejsce obróbka termiczna oraz charakterystyka prądowo-napięciowa ogniw. Obróbka termiczna ogniwa polega na przechowywaniu ogniwa na płycie grzejnej w kontrolowanej temperaturze. W celu określenia optymalnej temperatury ogniwa przechowywano w następujących warunkach:

- a.) 100°C – 30 min., b) 120°C – 30 min., c) 140°C – 30 min., d) 150°C – 10 min.

Po zakończeniu każdego procesu termicznego rejestrowano charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa w ciemności oraz w obecności światła.

IV.5.1.2. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o odwróconej strukturze

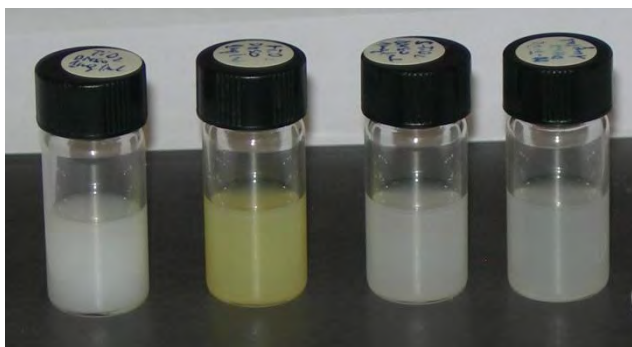
Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o odwróconej strukturze posiadały następujące ułożenie warstw ITO/X-TiO₂/P3HT:PCBM/MoOx/Ag, gdzie X-TiO₂ to domieszkowany niemetalami ditlenek tytanu (X: N, S, I). Odniesienie stanowiło ogniwo z czystym dwutlenkiem tytanu oraz ogniwo jedynie z warstwa aktywną P3HT:PCBM.

Substancje wykorzystywane podczas tworzenia ogniwa (P3HT, PCBM, rozpuszczalniki organiczne) nie wymagały dodatkowego oczyszczania. Podłoże ITO

oczyszczono według standardowej procedury opisanej w rozdziale IV.5.1., a kolejne warstwy nakładane były w kontrolowanej atmosferze (w komorze rękawicowej).

Warstwa X-TiO₂

Domieszkowany oraz czysty TiO₂ w postaci proszku rozdyspergowano w DMSO (5 mg/mL) przy użyciu ultradźwięków otrzymując stabilną zawiesinę w roztworze (patrz rys. 136).



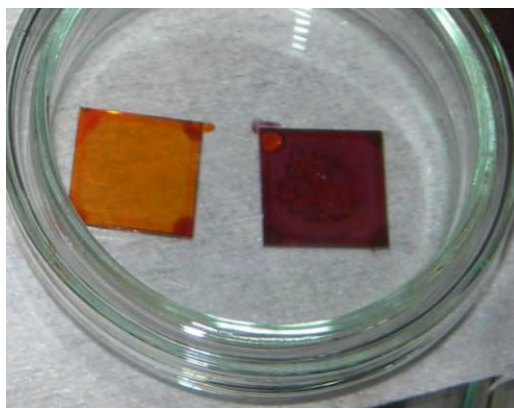
Rys. 136. Stabilne zawiesiny czystego i domieszkowanego ditlenu tytanu w DMSO, od lewej: TiO₂, I-TiO₂, S-TiO₂, N-TiO₂.

W celu otrzymania cienkiej warstwy ditlenu tytanu, pobrano 80 μ L zawiesiny i nałożono pojedynczymi kroplami na całe podłoże ITO. Za pomocą 'spin-coatera' przy prędkości 5000 RPM przez 60 s (czas osiągnięcia zadanej prędkości oraz zatrzymanie zaprogramowano na 3 s) otrzymywano jednorodne filmy. W celu usunięcia pozostałości rozpuszczalnika płytki ITO z warstwą TiO₂ lub X-TiO₂ były przechowywane na płycie grzejnej w temperaturze 100°C przez 10 min. Następnego dnia nakładana była warstwa aktywna ogniwa.

Warstwa P3HT:PCBM

Warstwę aktywną ogniwa stanowił układ P3HT:PCBM. Nasycony roztwór P3HT:PCBM (wagowo 1:1) sporządzano w 1,2-dichlorobenzenu (20 mg/mL) jeden dzień przed nakładaniem warstwy w atmosferze gazu obojętnego. Przez pierwsze 30 min. dynamiczne mieszanie się składników miało miejsce w temperaturze 90°C, a następnie w 50°C. W celu otrzymania cienkiej warstwy, pobrano 75 μ L roztworu i nałożono pojedynczymi kroplami na układ ITO/X-TiO₂. Za pomocą 'spin-coatera' przy prędkości 1000 RPM przez 60 s (czas osiągnięcia zadanej prędkości oraz zatrzymanie zaprogramowano na 3 s) otrzymano jednorodne warstwy. Zastosowanie prędkości

1000 RPM pozwala na otrzymanie odpowiednio grubych warstw aktywnych jednak nie dochodzi do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Z tego powodu zaraz po otrzymaniu warstwy, płytki przenoszono pojedynczo do zamkniętych płytek Petriego, gdzie miało miejsce powolne odparowanie resztek rozpuszczalnika. Następnego dnia naparowywano warstwę MoO_x oraz kontakt srebrowy.



Rys. 137. Zdjęcie po etapie nałożenia warstwy aktywnej na ITO/x-TiO₂: po lewej – świeżo nałożona warstwa P3HT:PCBM, po prawej – warstwa po odparowaniu rozpuszczalnika.

Naparowywanie kontaktów MoO_x oraz Ag

Termiczne naparowywanie próżniowe obu warstw wykonano w próżni 10^{-6} mbar przez maskę, której kształt ograniczał wielkość pojedynczej komórki ogniwa do 10 mm^2 . Warstwa MoO_x (10 nm) była naparowywana z tritlenku molibdenu z szybkością 1 \AA/s przy mocy 6,7 %. Warstwa srebra (60 nm) była naparowywana z szybkością 5 \AA/s przy mocy 6,1 %.

Gotowe ogniwa fotowoltaiczne zostały przeniesione w próżniowym pojemniku do komory rękawicowej, gdzie miała miejsce charakterystyka prądowo-napięciowa ogniw w ciemności oraz w obecności światła.

IV.4.1.3. Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne z pojedynczą warstwą ditlenku tytanu posiadały następujące ułożenie warstw: FTO/X-TiO₂/N3/Z-50/Pt/FTO, gdzie X-TiO₂ to domieszkowany niemetalami ditlenek tytanu (X: I, S), N3 – barwnik metaloorganiczny (*cis*-diizotiocyanian bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboonylo) rutenu(II)), a Z-50 to 50 mM roztwór pary I⁺/I₃⁻ w 3-metoksypropylonitrylu pełniący funkcję elektrolitu. Odniesienie stanowiło ogniwo z czystym ditlenkiem tytanu (Aldrich, < 25 nm).

Substancje wykorzystywane podczas tworzenia ogniwa (N3, Z-50, rozpuszczalniki organiczne) nie wymagały dodatkowego oczyszczania. Podłoże FTO oczyszczono według standardowej procedury opisanej w rozdziale IV.5.1, a kolejne warstwy nakładane były w normalnej atmosferze. Poniżej przedstawiono opis tworzenia poszczególnych warstw ogniwa oraz wyznaczanie ilości zaadsorbowanego barwnika.

Warstwa X-TiO₂

Sol-żel przygotowano w oparciu o procedurę opublikowaną przez Lao i współpr.³¹⁵. W celu otrzymania jednorodnej pasty zmieszano 0,15 g proszku czystego lub domieszkowanego ditlenku tytanu (S-TiO₂ oraz I-TiO₂), 0,7 g polietylenoglikolu 20000 i 1,25 cm³ wody destylowanej. Przez pierwsze 30 min. układ poddano działaniu ultradźwięków, a następnie przez 48 h miało miejsce intensywne mieszanie. Po tym czasie, dodano kroplę Triton X-100 i mieszano dalej przez 30 min. Następnie, za pomocą taśmy Scotch (3M, grubość 0,048 mm) ograniczono powierzchnię na oczyszczonym podłożu FTO tak, aby nie pokryte taśmą miejsca pozwalały na bezpośredni kontakt z elektrodą. Na wydzieloną paskami taśmy powierzchnię nałożono kilka kropel sol-żel i delikatnie usunięto nadmiar materiału. Kiedy warstwy wyschły, usunięto paski taśmy i przeniesiono podłoża na płytę grzejną o kontrolowanej temperaturze. Temperatura suszenia wzrastała od 60 do 200°C z szybkością 2°C/min, przy czym w 125°C suszenie trwało 15 min. Gdy temperatura płyty grzejnej osiągnęła 200°C, podłoża przeniesiono do pieca o tej samej temperaturze, którą utrzymywano przez 20 min. Kolejno, temperatura w piecu była

³¹⁵ C. Lao, Y. Chuai, L. Su, X. Liu, L. Huang, H. Cheng, S. Zou, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 85 (2005) 457.

zwiększana 2°C/min aż do osiągnięcia 310°C, a następnie z szybkością 4°C/min. do temperatury końcowej 400°C. Usuwanie organicznych składników ma miejsce przez 45 min. w temperaturze 400°C.

Kontrolowany temperaturowo proces kalcynacji prowadzi do otrzymania warstw pozbawionych pęknięć, co znacznie wpływa na wydajność ogniwa.

W celu zwiększenia wydajności pracy ogniwa skonstruowano urządzenia z dwiema warstwami anodowymi, tzn. po otrzymaniu jednej warstwy na podłożu FTO zgodnie z powyżej opisaną procedurą tego samego dnia nakładana i kalcynowana jest druga warstwa.

Barwnik metaloorganiczny N3

Barwnik stanowił świeżo przygotowany i przechowywany w ciemności 0,5 mM roztwór N3 w etanolu.

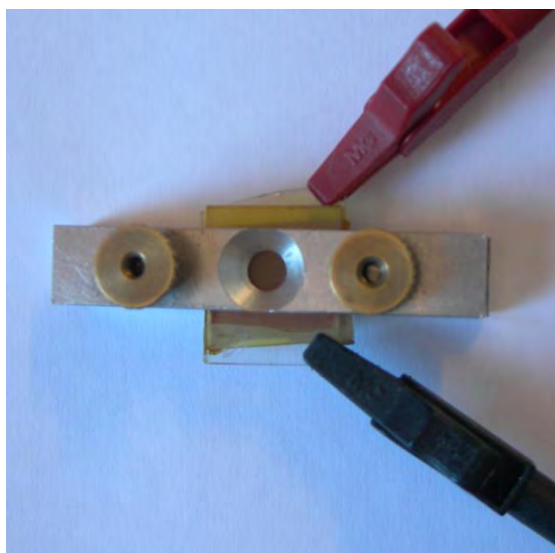
Po etapie kalcynacji i obniżeniu temperatury w piecu do 80°C warstwy FTO/TiO₂ przeniesiono do roztworu barwnika na 24 h. Adsorbcja barwnika miała miejsce w szczelnym naczyniu teflonowym, tak by ograniczyć dostęp tlenu oraz promieniowania słonecznego, co powoduje degradację barwnika. Po zakończeniu procesu adsorpcji, płytki zostały przemyte etanolem, w celu usunięcia nadmiaru barwnika i wysuszone w strumieniu azotu.

Elektroda Pt/FTO

Do konstrukcji ogniwa wykorzystywano gotowe katody Pt/FTO wielokrotnego użytku. Platyna została nałożona techniką rozpylania na podłożu FTO i utrwalona w wysokiej temperaturze. Elektroda platynowa miała kształt platynowej ramki.

Zestawienie urządzenia

Na podłożu FTO/Pt nałożono kroplę elektrolitu Z-50 w miejsce ograniczone platynowym kwadratem. Następnie nałożono elektrodę FTO/X-TiO₂/N3 tak by nie powstał pęcherz powietrza w elektrolicie. Cały układ został zaciśnięty obejmą, która jednocześnie wyznaczała powierzchnię aktywną ogniwa $s = 0,195 \text{ cm}^2$ (patrz rys. 138).

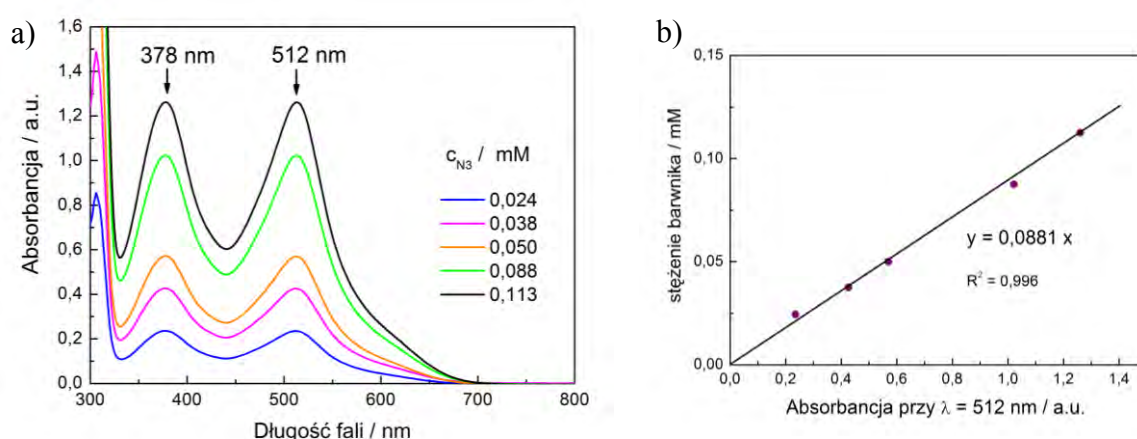


Rys. 138. Barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne przygotowane do pomiarów.

Pomiar zaadsorbowanej ilości barwnika

Ze względu na to, że ilość barwnika obecnego na nanocząstkach ditlenku tytanu przekłada się na wydajne działanie ogniwa fotowoltaicznego, dla każdej warstwy anodowej wyznaczano spektrofotometrycznie ilość barwnika, który zaadsorbował na powierzchni.

Poniżej, na rysunku 139 a) przedstawiono krzywe absorpcyjne roztworów barwnika N3 o różnym stężeniu. Na podstawie widm wyznaczono krzywa kalibracyjną (patrz rys. 139 b), której równanie posłużyło do wyznaczania stężenia barwnika.



Rys. 139. a) Widmo absorpcji roztworów barwnika N3 o różnym stężeniu molowym;
b) krzywa kalibracyjna sporządzona na podstawie pomiarów widma absorpcji roztworów barwnika N3.

Desorpcja barwnika polegała na delikatnym przemyciu powierzchni anody strumieniem 0,5 M KOH (etanol : woda, 1 : 1) [316] i pozostawieniu jej na 20 min. w roztworze wodorotlenku. Etap desorpcji podobnie jak etap adsorpcji barwnika, miał miejsce w szczelnym naczyniu teflonowym. Na koniec, dla otrzymanego roztworu barwnika zmierzono widmo absorbancji oraz według równania krzywej kalibracyjnej wyznaczono stężenie barwnika.

Współczynnik chropowatości R_f warstwy anodowej wyznaczano na podstawie poniższego równania [317]:

$$R_f = D_{ad} \cdot N_A \cdot D_A \quad (53)$$

gdzie:

D_{ad} - ilość moli barwnika zaadsorbowanego na jednostkę powierzchni (cm^2)

N_A - liczba Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

D_A to powierzchnia molekuly barwnika ($1,6 \text{ nm}^2/\text{molekula}$ czyli $1,6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{molekula}$).

Wiedząc, że adsorpcja barwnika jest adsorpcją jednowarstwową, współczynnik chropowatości odzwierciedla dwie ważne składowe fizykochemiczne: ilość zaadsorbowanego barwnika oraz powierzchnię rzeczywistą na jednostkę powierzchni anody TiO_2 .

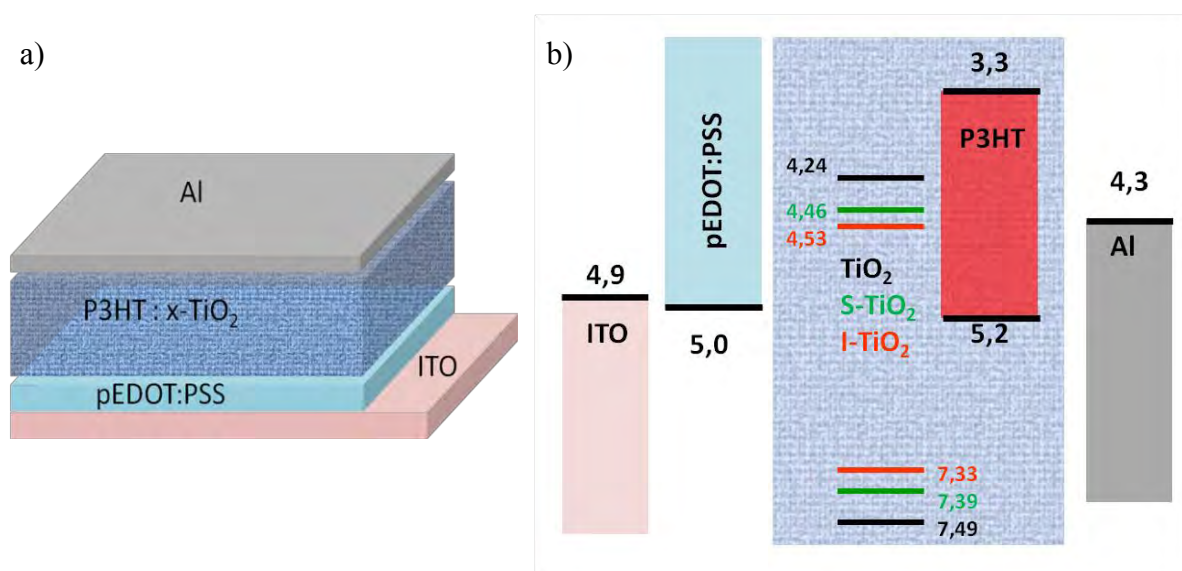
³¹⁶ C.T. Yip, C.S.K. Mak, A.B. Djursić, Y.F. Hsu, W.K. Chan, Appl. Phys. A 92 (2008) 589.

³¹⁷ C.Y. Yen, Y.F. Lin, S.H. Liao, C.C. Weng, C.C. Huang, Y.H. Hsiao, C.C.M. Ma, M.C. Chang, H. Shao, M.C. Tsai, C.K. Hsieh, C.H. Tsai, F.B. Weng, Nanotechnology 19 (2008) 375305.

IV.5.2. Charakterystyka pracy ogniw fotowoltaicznych

IV.5.2.1. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o strukturze objętościowego hetero-złącza

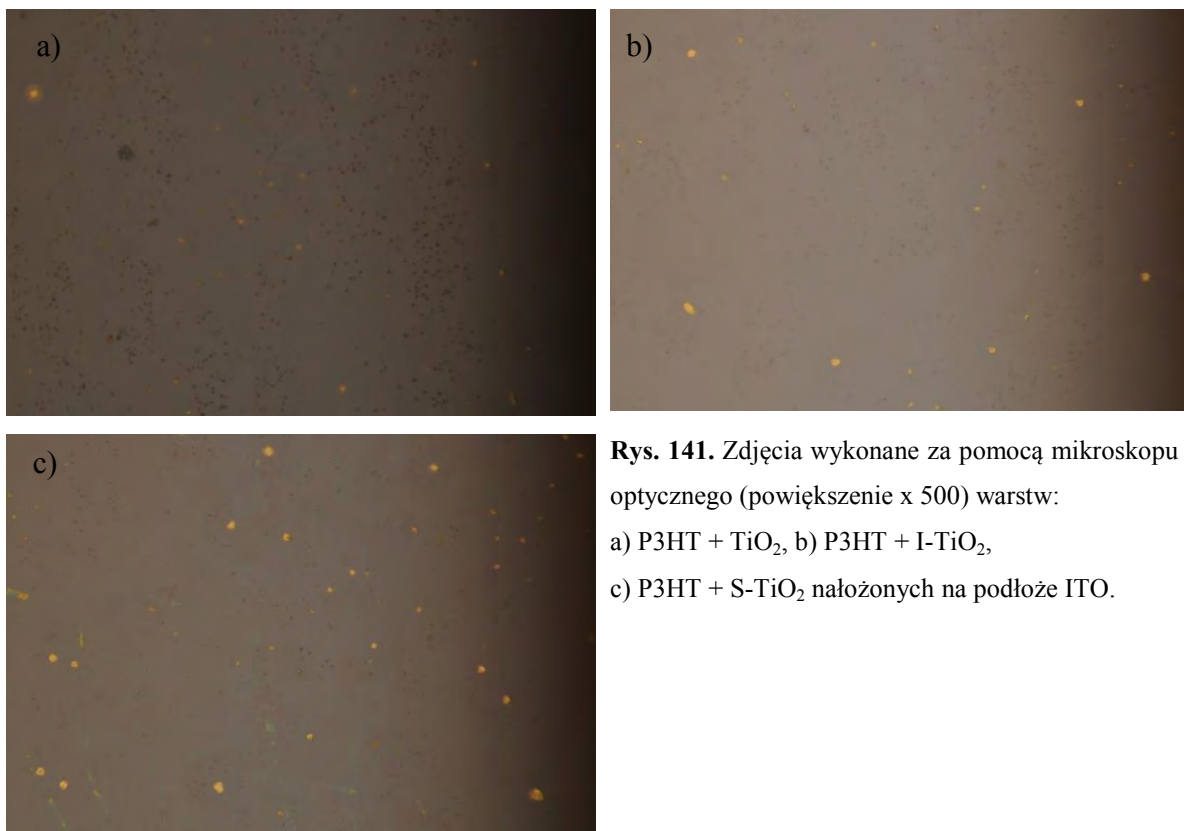
Struktura warstwowa ogniwa fotowoltaicznego posiadającego hetero-złącze objętościowe została przedstawiona na rysunku 140 a). Urządzenie składa się kolejno z warstw ITO, pEDOT:PSS, (P3HT + X-TiO₂) (X to I lub S) oraz kontaktu Al. Warstwę aktywną stanowiło połączenie ditlenku tytanu czystego bądź domieszkowanego siarką lub jodem z poli(3-heksylo-2,5-tiofenem). Dodatkowo, skonstruowano ogniwo nieposiadające ditlenku tytanu w warstwie aktywnej. Na rysunku 140 b) zaprezentowano położenie krawędzi pasm energetycznych materiałów tworzących ogniwo. Domieszkowany i czysty ditlenek tytanu różnią się położeniem krawędzi pasma przewodnictwa oraz pasma walencyjnego. Jak zostało to przedstawione w rozdziałach IV.2.2.2. oraz IV.2.3.2., domieszkowane materiały posiadają węższą przerwę energetyczną niż czysty TiO₂, co może powodować zwiększoną absorpcję światła przez ogniwo.



Rys. 140. a) Struktura warstwowa ogniwa oraz b) położenie poziomów energetycznych (względem próżni) dla poszczególnych warstw tworzących ogniwo fotowoltaiczne o strukturze objętościowego hetero-złącza.

Położenie poziomów energetycznych dla pozostałych elementów ogniwa: P3HT [105], pEDOT:PSS [108], ITO oraz Al. [318] podano zgodnie z danymi zawartymi w literaturze.

Ważnym czynnikiem wpływającym na efektywne działanie ogniwa jest odpowiednie wymieszanie obu materiałów: organicznego oraz nieorganicznego przed nałożeniem warstwy hetero-złącza. Poli(3-heksylo-2,5-tiofen) dobrze rozpuszcza się w 1,2-dichlorobenzenie oraz chloroformie, zaś ditlenek tytanu z łatwością dysperguje w roztworze pirydyny czy dimetylosulfotlenku. Jednakże połączenie dwóch roztworów o różnych właściwościach³¹⁹(stałych dielektrycznych), nie pozwalało na otrzymanie filmu o dobrej morfologii. Zastosowane rozwiązanie, czyli rozdypergowanie TiO₂ w chloroformie (co nie daje stabilnej dyspersji) i połączenie z roztworem P3HT w chloroformie, prowadziło do otrzymania bardziej jednorodnych filmów ale z widocznymi aglomeratami (patrz rys. 141).



Rys. 141. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego (powiększenie x 500) warstw:
a) P3HT + TiO₂, b) P3HT + I-TiO₂,
c) P3HT + S-TiO₂ nałożonych na podłoże ITO.

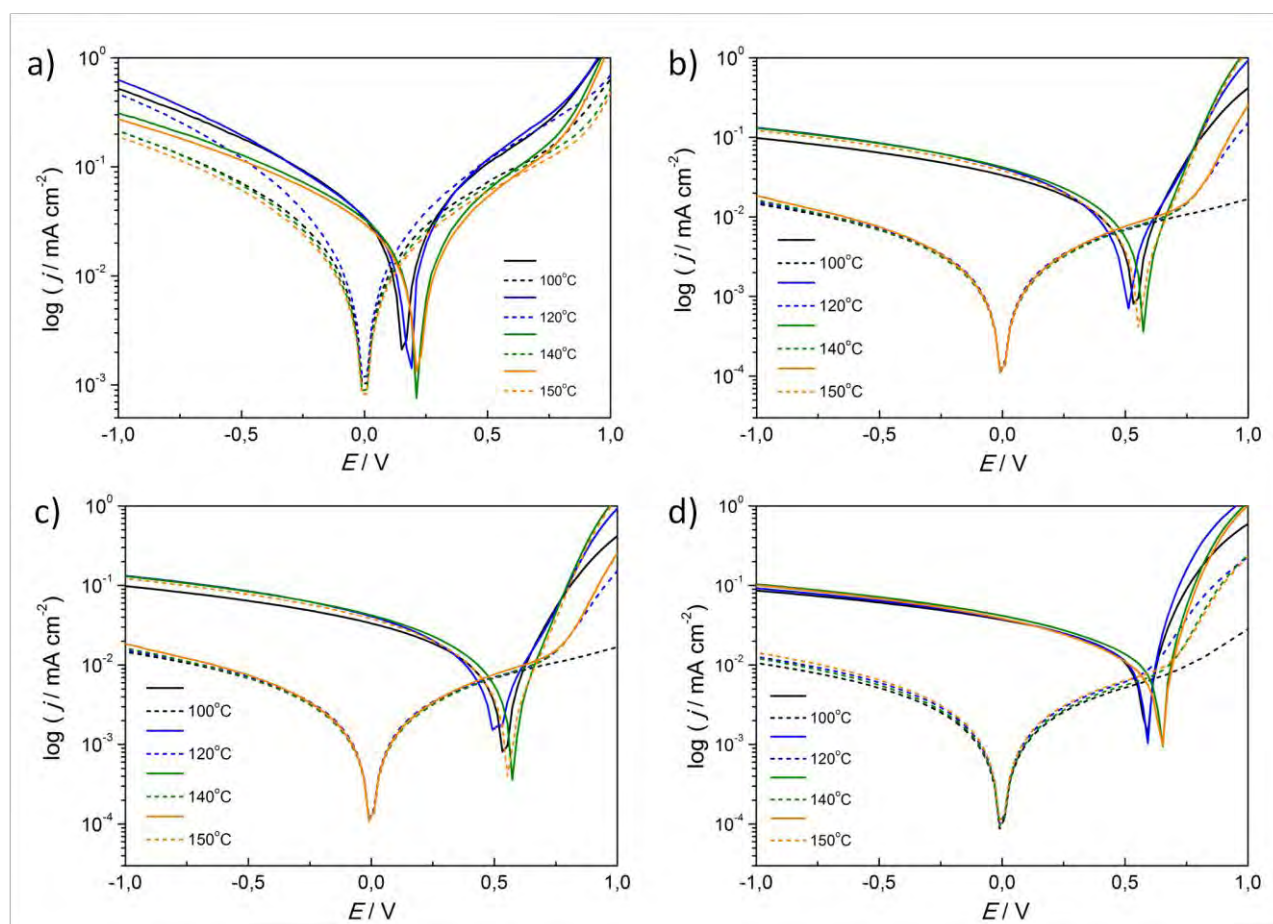
W przypadku organicznych ogniw o strukturze objętościowego hetero-złącza, ważną rolę odgrywa obróbka termiczna gotowego urządzenia. Przechowywanie ogniwa na płycie grzejnej w temperaturze powyżej 100°C powoduje m.in.

³¹⁸ B. Minnaert, M. Burgelman, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 38 (2007) 111.

³¹⁹ J. Shibata, K. Fujii, N. Murayama, H. Yamamoto, KONA 20 (2002) 263.

- krystalizowanie P3HT, co prowadzi do wzrostu ruchliwości dziur [320],
 - wzmocnienie efektywnej absorpcji promieniowania, ponieważ większość nośników ładunku dysocjuje na granicy aktywnej warstwy polimerowej oraz filmu pEDOT:PSS i jest transportowana do elektrody unikając rekombinacji [321],
 - usunięcie resztek rozpuszczalnika [322],
- co ostatecznie prowadzi do zwiększenia wartości PCE.

Na rysunku 142 a - d przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowe dla ogniw hybrydowych z różną warstwa aktywną, które zostały poddane obróbce termicznej w wybranych temperaturach.



Rys. 142. Charakterystyka prądowo-napięciowa organicznych ogniw hybrydowych a) bez oraz z zastosowaniem b) czystego oraz domieszkowanego c) siarką i d) jodem ditlenku tytanu po obróbce termicznej w wybranej temperaturze. Linia przerywaną oznaczono prąd rejestrowany w ciemności, a linią ciągłą – prąd rejestrowany podczas naświetlenia urządzenia.

³²⁰ L.E. Greene, M. Law, B.D. Yuhas, P. Yang, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 18451.

³²¹ W.H. Lee, S.Y. Chuang, H.L. Chen, W.F. Su, C.H. Lin, Thin Solid Films 518 92010) 7450.

³²² N.J. Gerein, M.D. Fleischauer, M.J. Brett, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 94 (2010) 2343.

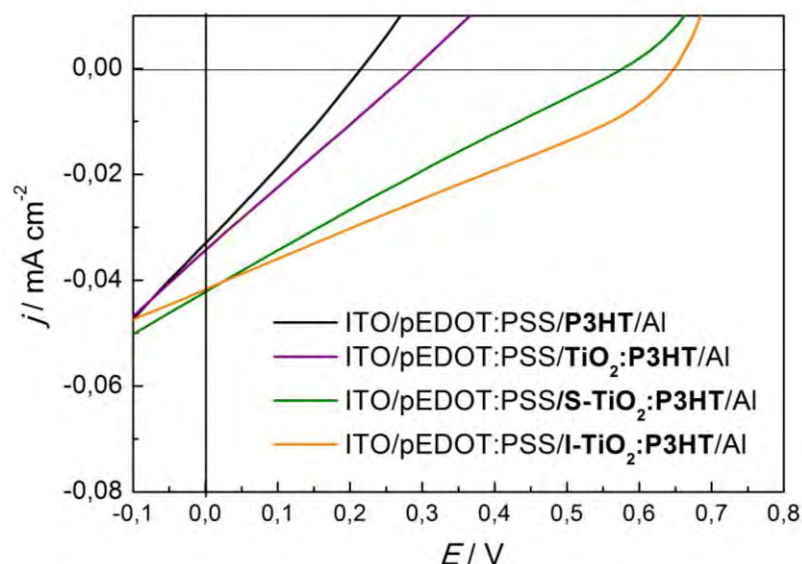
Na wykresach przedstawiono charakterystykę zarejestrowaną w ciemności oraz w obecności światła. Dla każdego typu ogniwa obserwuje się wpływ temperatury na przebieg charakterystyki I-V zarejestrowanej w obecności światła, podczas gdy temperatura obróbki nie prowadzi do znacznych zmian krzywych I-V otrzymanych w ciemności. Największy efekt obserwuje się, gdy ogniwa były przechowywane w temperaturze 140°C i 150°C.

W tabeli 13 zestawiono wartości poszczególnych parametrów pracy ogniwa o strukturze objętościowego hetero-złącza w zależności od temperatury przechowywania. Dla wszystkich urządzeń największe wartości prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego osiągnięto, kiedy obróbka termiczna była przeprowadzona w 140°C przez 30 min. Zatem, można stwierdzić, że są to warunki optymalne obróbki termicznej dla badanych ogniwa.

Tabela. 13. Parametry ogniwa o strukturze ITO/pEDOT:PSS/(X-TiO₂ + P3HT)/Al po obróbce termicznej w 100, 120, 140 oraz 150°C.

1 C przez 30 min.				
warstwa aktywna	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$PCE / \%$
P3HT	0,030	0,15	0,25	0,0012
TiO ₂ + P3HT	0,028	0,17	0,25	0,0013
S-TiO ₂ +P3HT	0,029	0,53	0,26	0,0041
I-TiO ₂ +P3HT	0,032	0,59	0,32	0,0061
12 C przez 30 min.				
warstwa aktywna	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$PCE / \%$
P3HT	0,031	0,17	0,26	0,0014
TiO ₂ + P3HT	0,037	0,27	0,25	0,0025
S-TiO ₂ +P3HT	0,041	0,58	0,24	0,0055
I-TiO ₂ +P3HT	0,038	0,60	0,30	0,0069
14 °C przez 10 min.				
warstwa aktywna	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$PCE / \%$
P3HT	0,029	0,21	0,26	0,0016
TiO ₂ + P3HT	0,035	0,29	0,24	0,0024
S-TiO ₂ +P3HT	0,043	0,57	0,24	0,0058
I-TiO ₂ +P3HT	0,042	0,66	0,28	0,0076
15 C przez 10 min.				
warstwa aktywna	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$PCE / \%$
P3HT	0,027	0,21	0,26	0,0015
TiO ₂ + P3HT	0,042	0,29	0,25	0,0032
S-TiO ₂ +P3HT	0,038	0,55	0,24	0,0050
I-TiO ₂ +P3HT	0,039	0,65	0,26	0,0065

Na rysunku 143 przedstawiono charakterystykę prądowo-napięciową ogniw hybrydowych, które zostały przechowywane w 140°C przez 30 min. W przypadku zastosowania domieszkowanego TiO₂ zarejestrowano wyższą wydajność ogniwa niż w przypadku, gdy czysty ditlenek tytanu razem z P3HT tworzył warstwę aktywną. Spowodowane jest to prawdopodobnie większą absorpcją światła z zakresu widzialnego przez domieszkowany jodem bądź siarką TiO₂ obecny w hetero-złączu.



Rys. 143. Charakterystyka prądowo-napięciowa organicznych ogniw hybrydowych a) bez oraz z zastosowaniem b) czystego oraz domieszkowanego c) siarką i d) jodem ditlenku tytanu po obróbce termicznej w 140°C przez 30 min.

Mimo, że w przypadku zastosowania domieszkowanych materiałów obserwuje się polepszenie parametrów pracy ogniwa, to nie są to wartości konkurencyjne. Ograniczona wydajność może wynikać z aglomeracji nanocząstek [323], którą zaobserwowano na etapie optymalizacji otrzymywania warstwy hetero-złącza. Jednak problem ten można wyeliminować przez powszechnie stosowaną modyfikację powierzchni nanocząstek, np. tlenkiem tiooktylofosfiny [121], kwasem oleinowym [324] czy 6-palmitynianem L-askrobylu [325]. *Ze względu na dosyć niskie wydajności otrzymanych ogniw hybrydowych, nie prowadzono bardziej zaawansowanych badań w tym obszarze.*

³²³ S.S. Li, C.P. Chang, C.C. Lin, Y.Y. Lin, C.H. Chang, J.R. Yang, M.W. Chu, C.W. Chen, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 11614.

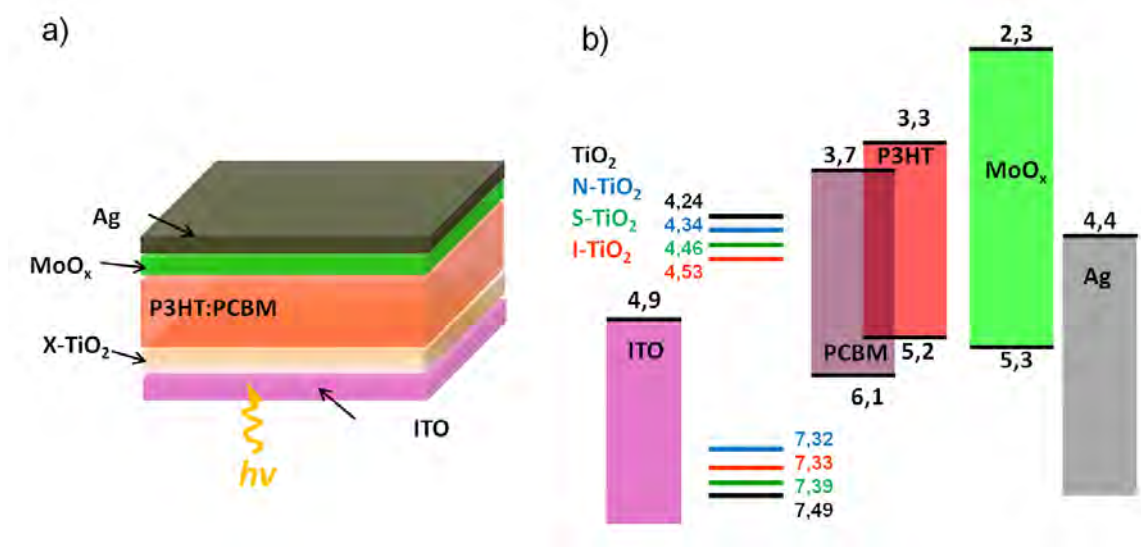
³²⁴ C.H. Chang, T.K. Huang, Y.T. Lin, Y.Y. Lin, C.W. Chen, T.H. Chun W.F. Su, J. Mater. Chem. 18 (2008) 2201.

³²⁵ S. Günes, N. Marjanovic, J.M. Nedeljkovic, N.S. Sariciftci, Nanotechnology 19 (2008) 4244009.

IV.5.2.2. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne o odwróconej strukturze

Na rysunku 144 po lewej przedstawiono strukturę warstwową ogniwa, a po prawej stronie – diagram energetyczny urządzenia. Podobnie, jak w przypadku organicznych ogniw fotowoltaicznych o strukturze hetero-złącza objętościowego, uwzględniono różnicę w położeniu pasma przewodnictwa oraz pasma walencyjnego dla domieszkowanego ditlenku tytanu. Położenie poziomów energetycznych dla pozostałych elementów ogniwa: P3HT:PCBM [105], ITO [326], MoO_x [105] oraz Ag [327] podano zgodnie z danymi zawartymi w literaturze.

Jednak, oprócz zmian w strukturze elektronowej, domieszkowane materiały posiadają zmodyfikowaną powierzchnię. Zgodnie z danymi otrzymanymi na podstawie FTIR-ATR (patrz rozdział IV.2.1.2. i IV.2.3.2.), w przypadku domieszkowanych materiałów N-TiO₂ oraz S-TiO₂ oprócz zaadsorbowanych cząsteczek wody oraz grup hydroksylowych zidentyfikowano również specyficzne grupy powierzchniowe.



Rys. 144. a) Struktura warstwową ogniwa oraz b) położenie poziomów energetycznych (względem próżni) dla poszczególnych warstw tworzących ogniwo fotowoltaiczne o odwróconej strukturze.

Badania poświęcone powierzchniowym modyfikacjom warstwy ditlenku tytanu wskazują, że obecność pewnych grup (np. –NO₂, –Br, –NH₂) na granicy faz TiO₂/P3HT

³²⁶ B. Minnaert, M. Burgelman, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 38 (2007) 111.

³²⁷ B. de Boer, A. Hadipour, M.M. Mandoc, T. van Woudenberg, P.W.M. Blom, Adv. Mater. 17 (2005) 621.

może silnie wpływać na działanie całego ogniwa [328]. Ponadto należy mieć również na uwadze, że I-TiO₂ posiada fazę krystaliczną anatazu, a w S-TiO₂ oprócz anatazu występuje niewielka ilość rutylu. W przypadku N-TiO₂ - obecna jest faza amorficzna rentgenowo oraz anataz i rutyl. Zgodnie z pracą Kanga i współpr. [329], ogniwa fotowoltaiczne, gdzie w warstwie buforowej TiO₂ obecna jest postać amorficzna, wykazują ciągły wzrost wydajności, co przypisuje się zapełnianiu płytkich pułapek podczas naświetlania urządzenia. Ponadto, wpływ ma również struktura krystaliczna warstwy buforowej. Dla ogniwa z warstwą tytanową, gdzie obok anatazu obecna była również faza krystaliczna rutylu, zaobserwowano wzrost wartości prądu zwarcia oraz napięcia obwodu otwartego [115].

Widma absorpcyjne dla filmów ITO/X-TiO₂/P3HT:PCBM, gdzie X stanowi symbol atomu domieszki: I, N lub S przedstawiono na rysunku 145. Ze względu na to, że bardzo cienkie warstwy TiO₂ są półprzezroczyste, główny wkład do widma absorpcji pochodzi od warstwy aktywnej P3HT:PCBM. Z tego powodu nie występują znaczące różnice między poszczególnymi widmami. Jednakże, nieznacznie silniejsza absorpcja jest obserwowana dla warstw P3HT:PCBM nałożonych na film I-TiO₂ oraz N-TiO₂.

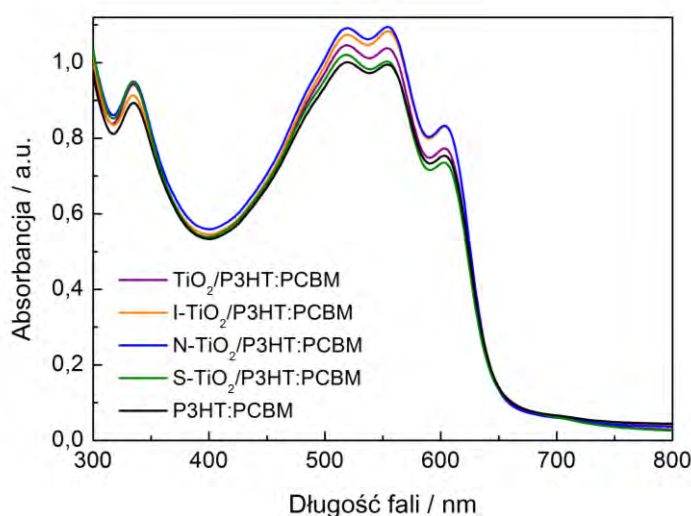


Fig. 145. Widmo absorpcji dla warstwy P3HT:PCBM nałożonej na różne podłoża ITO/X-TiO₂, gdzie X to atom I, N, S. Jako odniesienie przedstawiono krzywą absorpcyjną samej warstwy P3HT:PCBM oraz P3HT:PCBM nałożonej na podłoże z czystego TiO₂.

³²⁸ C. Goh, S.R. Scully, M.D. McGehee, J. Appl. Phys. 101 (2007) 114503.

³²⁹ Y.J. Kang, C.S. Kim, D.S. You, S.H. Jung, K. Lim, D.G. Kim, J.K. Kim, S.H. Kim, Y.R. Shin, S.H. Kwon, J.W. Kang, App. Phys. Lett. 99 (2011) 073308.

Warto również zauważyć, że pasmo przy około 600 nm, które przypisuje się oddziaływaniu szkieletu polimerowego jest silne i ma podobny kształt na wszystkich widmach. Świadczy to o otrzymaniu metodą wirową warstwy aktywnej z roztworu o optymalnych parametrach. Ponadto, wyklucza to wpływ wewnętrznej struktury warstwy aktywnej (nałożonej na różne warstwy buforowe) na całkowitą wydajność ogniwa.

Na rysunku 146 przedstawiono zdjęcia AFM powierzchni warstw z czystego oraz domieszkowanego azotem, siarką oraz jodem na podłożu ITO. Mimo, że filmy zostały nałożone z dyspersji nanocząstek, morfologia otrzymanych warstw jest zadowalająca.

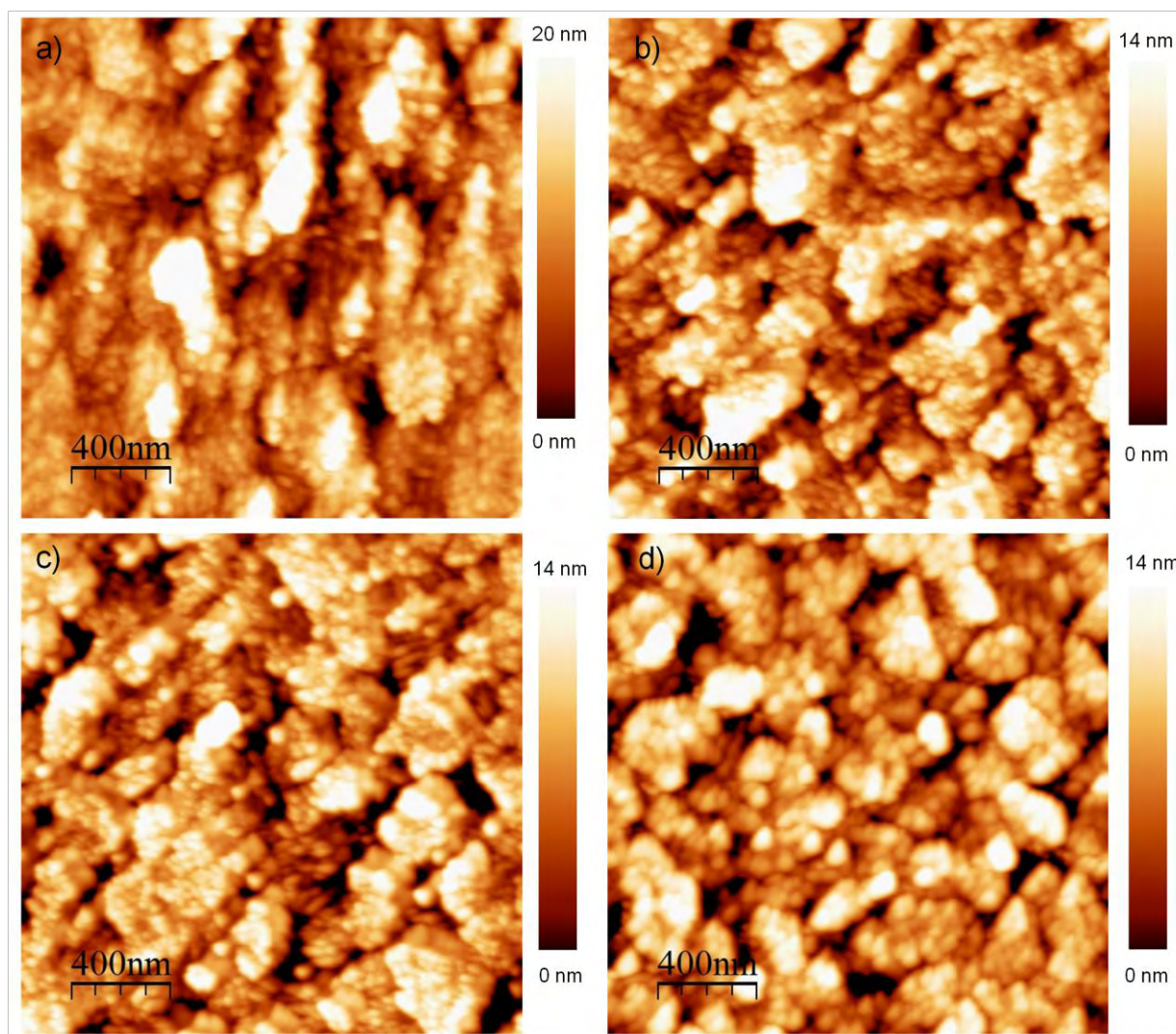


Fig. 146. Zdjęcie AFM cienkich filmów a) TiO_2 (RMS = 4,47) , b) N-TiO_2 (RMS = 3,36), c) S-TiO_2 (RMS = 3,33), d) I-TiO_2 (RMS = 3,37) nałożonych na podłoże ITO.

Wszystkie filmy są jednorodne, a średni współczynnik chropowatości (RMS) mieści się w zakresie od 3,33 do 4,47 nm. Film otrzymany z TiO_2 posiada nieznacznie

większą wartość RMS, co może być spowodowane większym stopniem aglomeracji cząstek ditlenku tytanu w porównaniu do domieszkowanych materiałów.

Większe powierzchnie warstw zbadane techniką elipsometrii, co przedstawiono na rysunku 147. Mimo, że większość obszaru dla poszczególnych warstw jest porównywalna (podobnie jak na zdjęciach AFM), to w przypadku filmu S-TiO₂ występują o wiele większe aglomeraty nanocząstek. Powodem może być gorsza dyspersja tego materiału w DMSO.

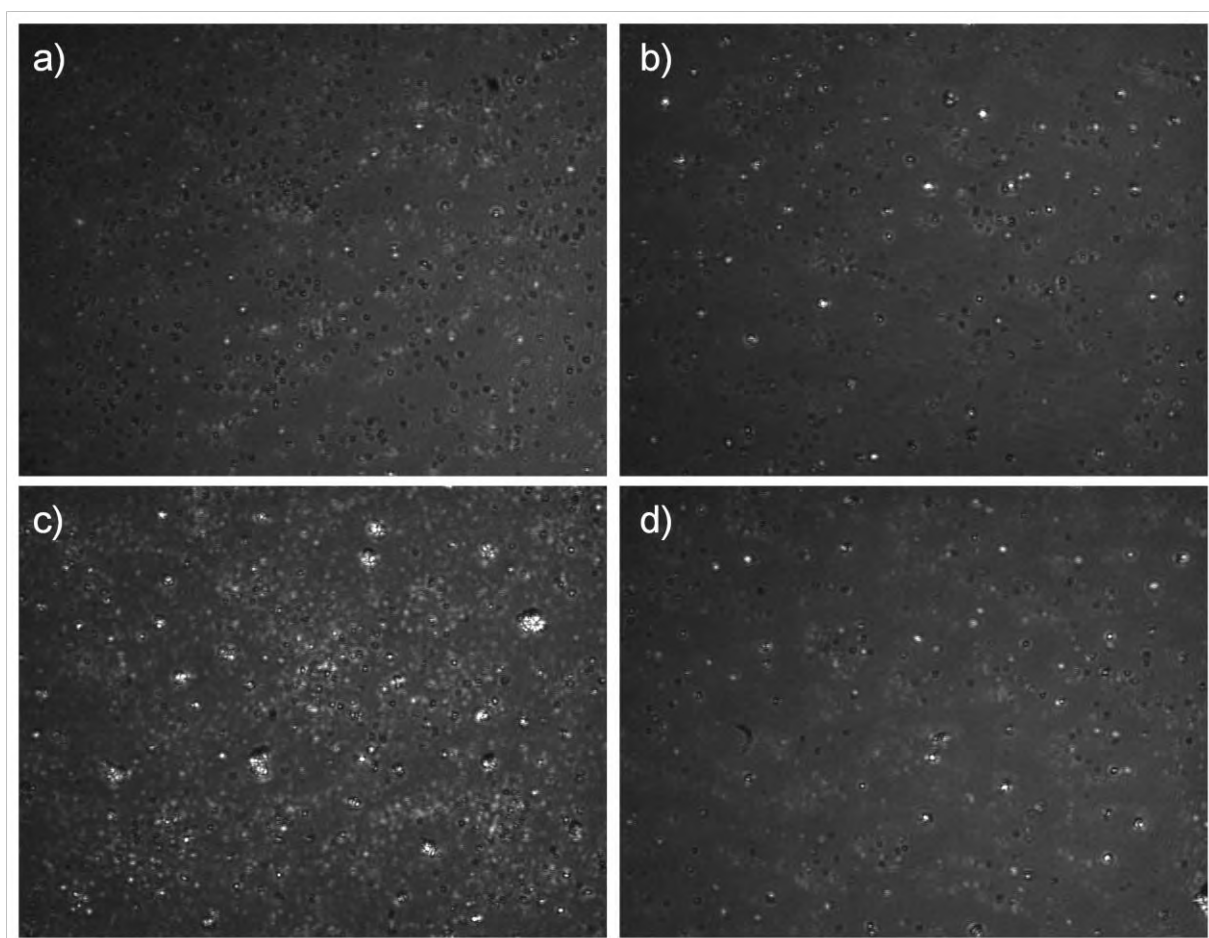
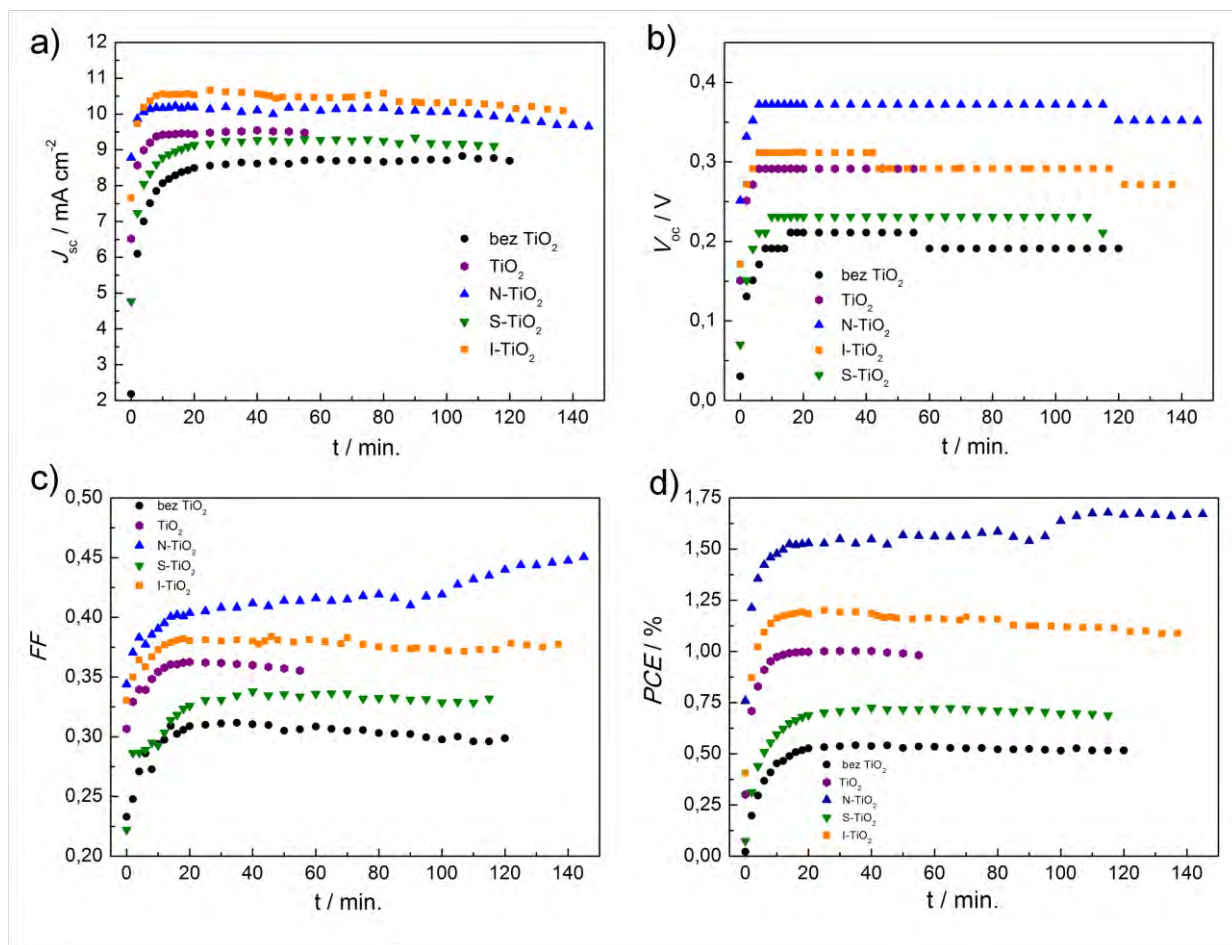


Fig. 147. Obraz uzyskany techniką elipsometrii ($400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$) dla warstw a) czystego TiO₂, b) N-TiO₂, c) S-TiO₂, d) I-TiO₂ nałożonych na podłoże ITO.

Zbadanie stabilności urządzeń wymagało rejestracji charakterystyki prądowo-napięciowej urządzenia na początku pomiarów co 2 min, a po 20 min. oświetlania, co 5 min. Pomiarzy zaprzestano, kiedy widoczny był spadek wartości poszczególnych parametrów, co świadczy o degradacji ogniwa. Z każdej zarejestrowanej charakterystyki wyznaczono J_{sc} , V_{oc} , FF oraz PCE . Zmiany wartości parametrów ogniwa fotowoltaicznego

bez lub z warstwą buforową podczas ciągłego naświetlania zaprezentowano na rysunku 148.



Rys. 148. Testy stabilności przeprowadzone w trakcie ciągłego naświetlania ogniów o strukturze ITO/X-TiO₂/P3HT:PCBM/MnOx/Ag, gdzie X to atom N, S, I; ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/MnOx/Ag oraz ITO/P3HT:PCBM/MnOx/Ag. Wykresy przedstawiają odpowiednio zmiany a) prądu zwarcia J_{sc} , b) napięcia obwodu otwartego V_{oc} , c) współczynnika wypełnienia FF , d) wydajności fotokonwersji PCE .

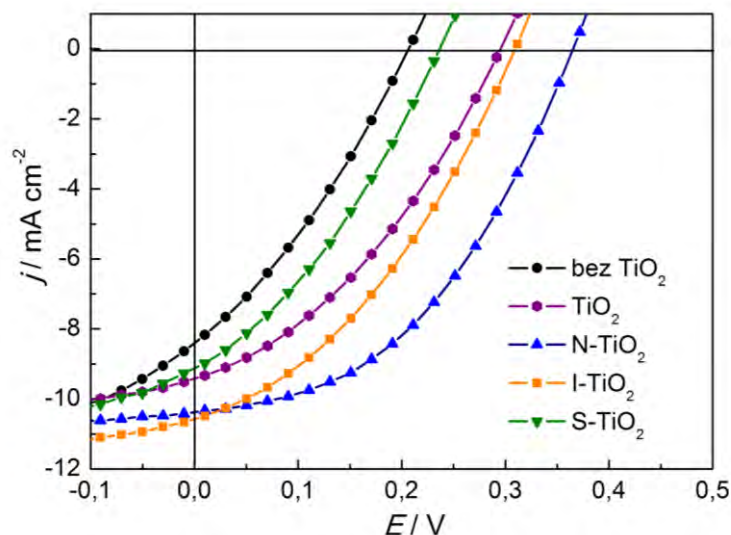
Na początku prowadzenia pomiarów (do ok. 20 min.) obserwuje się stopniowy wzrost gęstości prądu zwarcia oraz napięcia obwodu otwartego. Efekt tzw. wysycania (*ang. soaking effect*) ma miejsce również w przypadku urządzenia, które nie posiada warstwy buforowej TiO₂. Sugeruje to, że w początkowej fazie działania ogniwa, na wzrost wartości I_{sc} oraz V_{oc} może mieć wpływ granica faz między warstwą aktywną a MoO_x. Niemniej jednak, widoczny jest wpływ obecności domieszki w strukturze ditlenku tytanu. Po około 30 min. naświetlania ogniwa z warstwą czystego TiO₂, obserwuje się znaczne zmniejszenie wartości poszczególnych parametrów ogniwa, co przekłada się na spadek wydajności. Z tego powodu zaprzestano dalszych pomiarów po 55 min. badań. W przypadku domieszkowanego TiO₂, zarejestrowano wyższą stabilność nawet

w przypadku urządzenia z S-TiO₂, które wykazywało niższą wydajność niż ogniwo z czystym ditlenkiem tytanu. Prawdopodobnie atomy domieszki odgrywają tu rolę pułapek elektronów. Kiedy pułapki są wypełnione nośnikami ładunku, elektrony są z łatwością transportowane do kontaktu ITO [114]. Z tego powodu wydajność ogniwa stopniowo wzrasta. Dla urządzenia z warstwą domieszkowanego azotem TiO₂, zwiększanie wydajności miało miejsce podczas całego okresu naświetlania. Przyczyną tego zjawiska może być stopniowe wypełnianie płytkich pułapek obecnych w fazie amorficznej materiału N-TiO₂ [329].

Jak zauważono, wpływ na stabilne działanie ogniwa podczas jego ciągłego naświetlania, ma obecność domieszki w strukturze sieci krystalicznej ditlenku tytanu. Zgodnie z badaniami Schmidta i współpr. [330], w przypadku warstw niestechiometrycznego tlenku TiO_x (np. otrzymanego przez domieszkowanie), pod wpływem naświetlania dochodzi do większej zmiany w pracy wyjścia, niż dla filmu tworzonego przez tlenek stechiometryczny TiO₂. W trakcie oświetlania ogniwa, powierzchniowe grupy O₂⁻ mogą zostać zneutralizowane i dochodzi do desorpcji tlenu, co powoduje obniżenie bariery dla usunięcia elektronu. W konsekwencji ma miejsce zwiększenie współczynnika wypełnienia.

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla urządzeń z różnymi warstwami buforowymi (domieszkowane i czyste TiO₂) oraz bez warstwy TiO₂ przedstawiono na rysunku 149. Krzywe zostały zarejestrowane, kiedy urządzenie osiągnęło stabilność. Wszystkie ogniwa posiadające dodatkową warstwę między ITO a P3HT:PCBM charakteryzują się lepszym działaniem, niż gdy warstwa aktywna została bezpośrednio nałożona na podłoże ITO. Ogniwa, w których wykorzystano S-TiO₂, posiadają niewiele niższą wydajność niż urządzenie z czystym TiO₂, ze względu na gorszą morfologię warstwy, co przedstawiono na zdjęciach na rysunku 147. Jednakże, można zaobserwować większą wartość V_{oc} i J_{sc} w przypadku ogniw z warstwą ditlenku tytanu domieszkowanego jodem oraz azotem. Ogniwo z I-TiO₂ wygenerowało najwyższy prąd zwarcia, ale największe V_{oc} i ostatecznie największą wydajność zarejestrowano dla ogniwa z ditlenkiem tytanu domieszkowanym azotem.

³³⁰ H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flügge, T. Riedl, W. Kowalsky, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 243305.



Rys. 149. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniw: ITO/X-TiO₂/P3HT:PCBM/MnO_x/Ag, gdzie X to N, I, S, ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/MnO_x/Ag oraz ITO/P3HT:PCBM/MnO_x/Ag.

Wartości poszczególnych parametrów badanych ogniw zestawiono w tabeli 14. Wzrost *PCE* dla urządzeń z domieszkowanym jodem oraz azotem ditlenkiem tytanu w porównaniu do ogniwa z czystym TiO₂ wynosi odpowiednio 20 i 67 %.

Tabela 14. Parametry ogniwa fotowoltaicznego o strukturze: ITO/x-TiO₂/P3HT:PCBM/MoO_x/Ag.

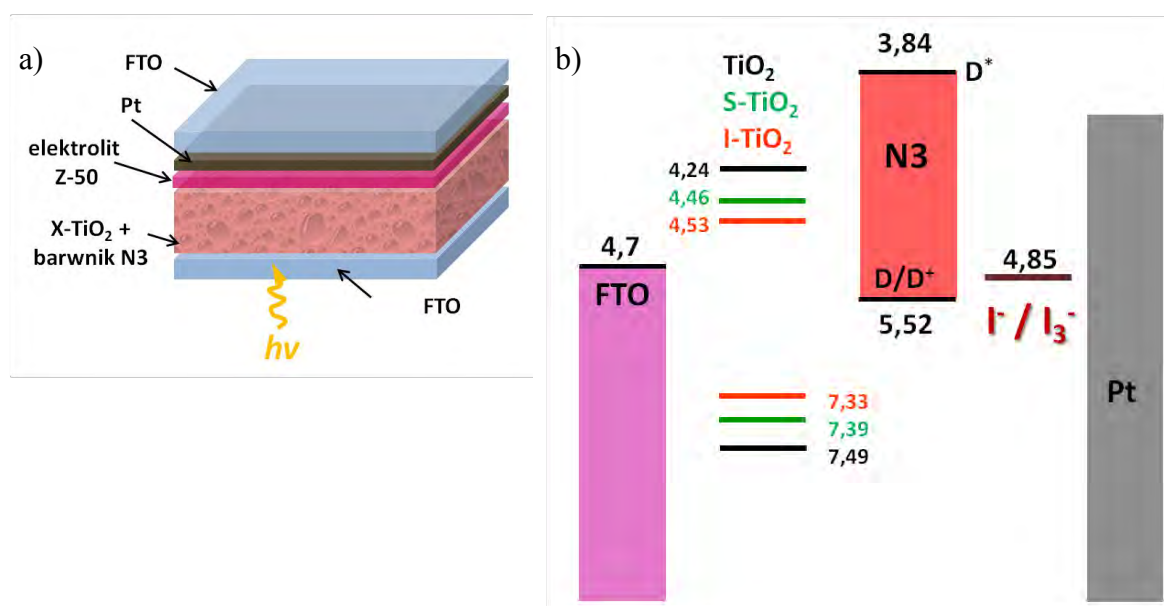
Warstwa buforowa	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
bez TiO ₂	8,59	0,21	0,30	0,54
TiO ₂	9,51	0,29	0,36	1,00
N-TiO ₂	10,09	0,35	0,47	1,67
S-TiO ₂	9,27	0,23	0,34	0,73
I-TiO ₂	10,66	0,31	0,36	1,20

Jeśli udałoby się wyeliminować wpływ morfologii (jak w przypadku S-TiO₂), można podsumować, że domieszkowanie warstwy buforowej powoduje polepszenie granicy faz pomiędzy warstwą aktywną a ITO. Przejawia się ono przez dopasowanie poziomów energetycznych ułatwiających lub też wzmacniających transport ładunku w obrębie warstwy buforowej. Lepsza stabilność urządzeń z warstwą domieszkowanego TiO₂ podczas ciągłego ich naświetlania może zostać przypisana atomom domieszki pełniącym funkcje pułapek nośników ładunku, obecności fazy amorficznej lub rutylu.

IV.5.2.3 Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne

Na rysunku 150 a) przedstawiono strukturę warstwową, a w części b) diagram energetyczny barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego z pojedynczą warstwą anodową. Podobnie, jak dla organicznych ogniw o odwróconej strukturze oraz posiadających heterozłącze objętościowe, zastosowanie materiałów o innej strukturze elektronowej niż czysty TiO_2 będzie odgrywać istotną rolę w transporcie nośników ładunku. Położenie poziomów energetycznych dla pozostałych elementów ogniwa: N3 [331], FTO oraz I^-/I_3^- [332] podano zgodnie z danymi zawartymi w literaturze.

W przypadku barwnikowych ogniw fotowoltaicznych warstwa ditlenku tytanu jest o wiele grubsza (ok. 50 razy) niż w ogniwach organicznych i zdolność absorpcji promieniowania przez domieszkowany ditlenek tytanu może przyczynić się do zwiększenia wydajności pracy ogniw.



Rys. 150. a) Struktura warstwową oraz b) diagram energetyczny (względem próżni) barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego z pojedynczą warstwą ditlenku tytanu.

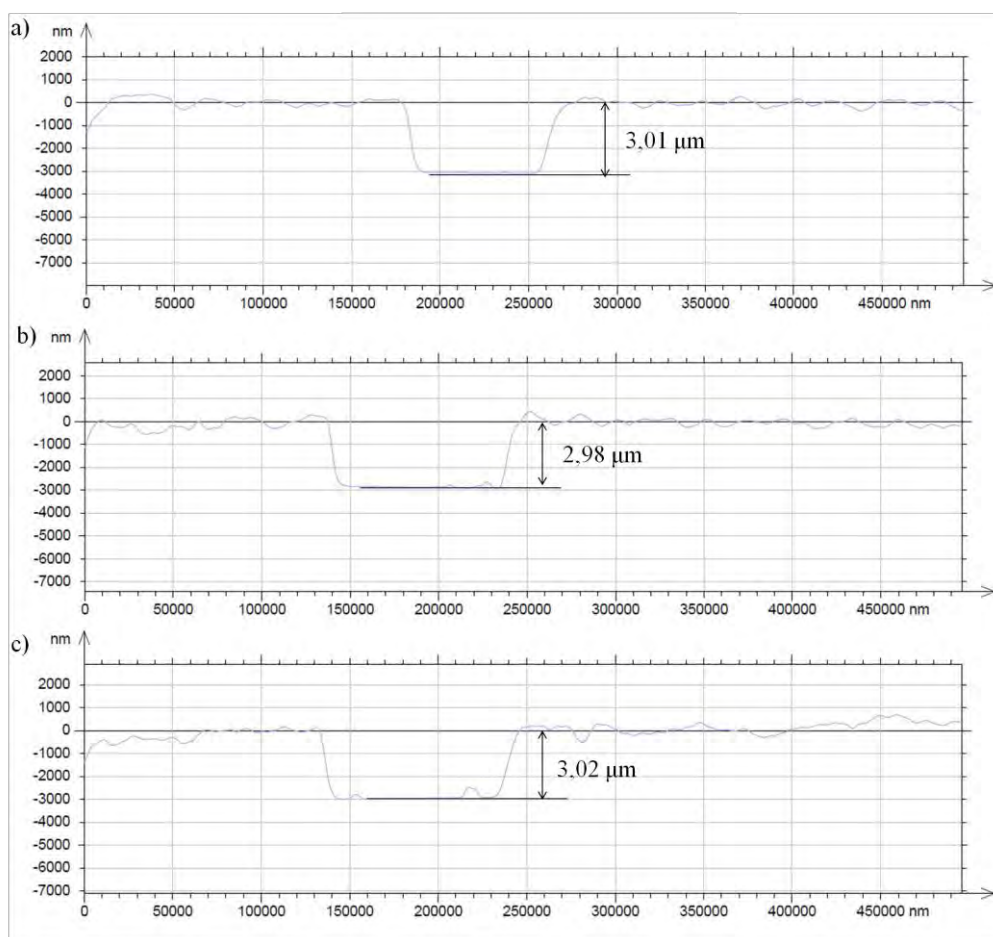
Oprócz ogniw z pojedynczą warstwą anodową, skonstruowano również urządzenia posiadające dwie warstwy ditlenku tytanu. W tego typu ogniwach, na podłożu FTO

³³¹ H.M. Nguyen, D.N. Nguyen, N. Kim, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 1 (2010) 025001.

³³² M. Turrion, J. Bisquert, P. Salvador, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 9397.

znajduje się warstwa czystego TiO_2 , a na niej warstwa domieszkowanego materiału (I-TiO_2 lub S-TiO_2). Zastosowane materiały różnią się wielkością ziaren, grupami powierzchniowymi oraz powierzchnią rzeczywistą. Według Lee i współprac. [333], wykorzystanie ditlenku tytanu o większym rozmiarze ziaren w warstwie przylegającej bezpośrednio do FTO, powoduje efektywne rozproszenie światła a także zwiększenie ilości światła pochłanianego przez urządzenie [334]. W przypadku zastosowania TiO_2 o bardzo małym rozmiarze ziaren (co przekłada się na rozwiniętą powierzchnię właściwą materiału), otrzymuje się warstwę, która adsorbują znaczną ilość barwnika [335].

Procedurę wytwarzania barwnikowych ogniw fotowoltaicznych przedstawiono w rozdziale IV.4.1.3. Grubość warstw zmierzono za pomocą profilometru, a profile poszczególnych filmów przedstawiono na rysunkach: 151 oraz 152.

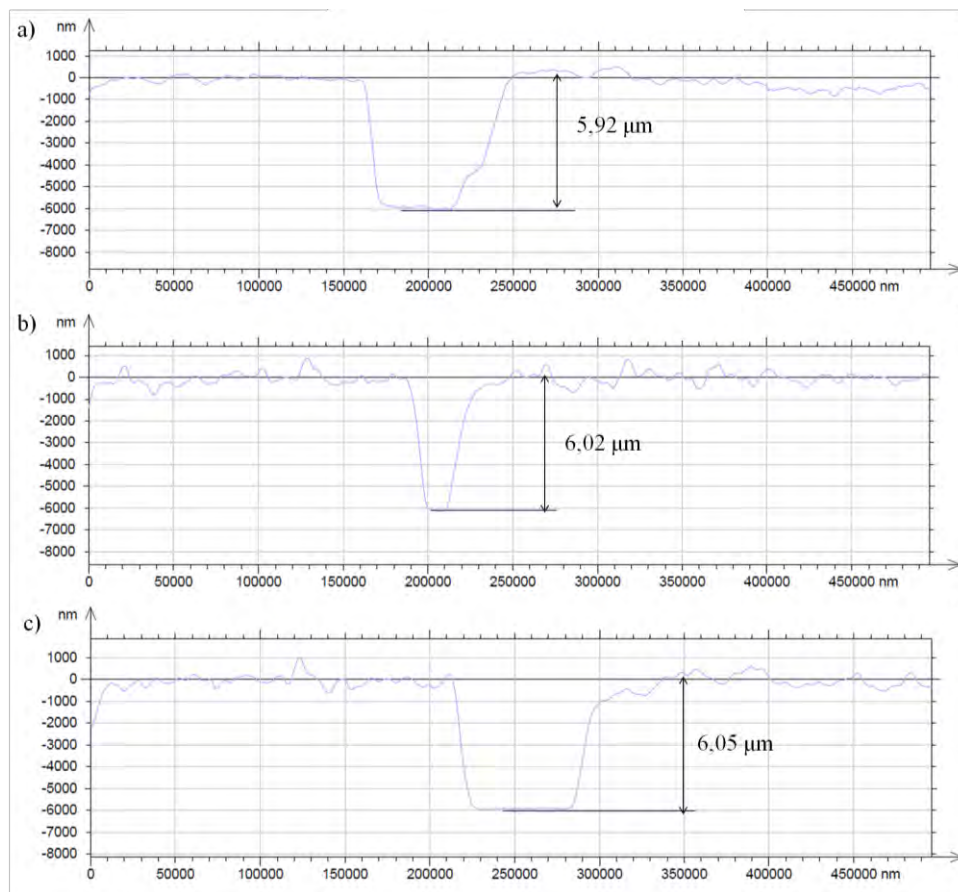


Rys. 151. Profile warstw a) TiO_2 , b) S-TiO_2 oraz c) I-TiO_2 , w pobliżu rysy.

³³³ J.K. Lee, B.H. Jeong, S.I. Jang, Y.S. Yeo, S.H. Park, J.U. Kim, Y.G. Kim, Y.W. Jang, M.R. Kim, J. Mater. Sci. : Mater. Electron. 20 (2009) S446.

³³⁴ S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, A. Hinsch, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 90 (2006) 1176.

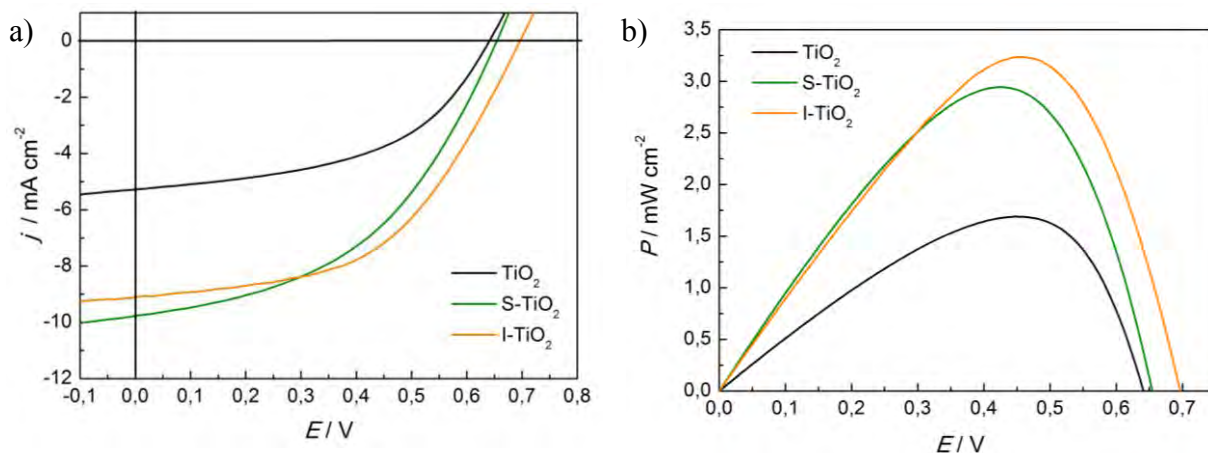
³³⁵ G. Rothenberger, P. Comte, M. Grätzel, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 58 (1999) 321.



Rys. 152. Profile warstw a) $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$, b) $\text{TiO}_2/\text{S-TiO}_2$ oraz c) $\text{TiO}_2/\text{I-TiO}_2$ w pobliżu rysy.

Na podstawie powyższych profili, grubość jednowarstwowej anody oszacowano na około $3 \mu\text{m}$, a filmu składającego się z dwóch warstw ditlenku tytanu - na około $6 \mu\text{m}$.

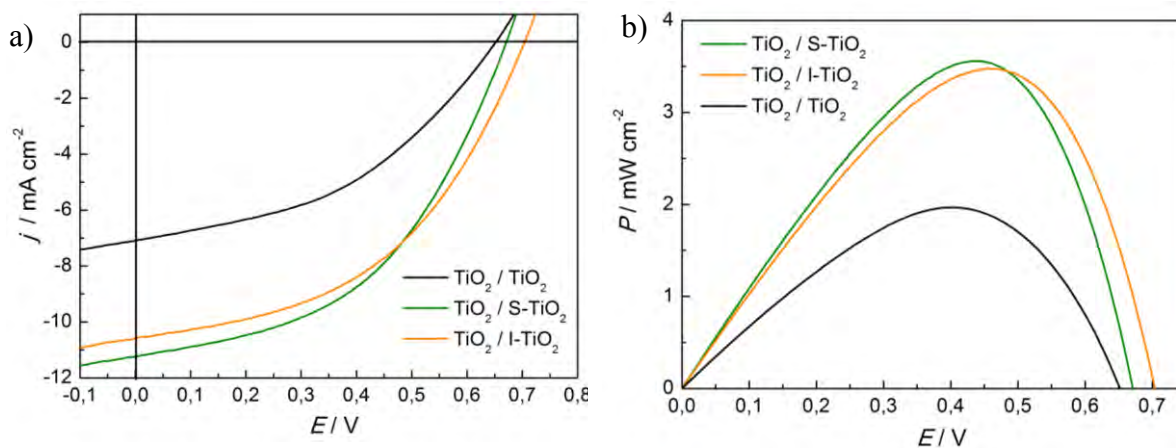
Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne zostały poddane najpierw testom przy oświetleniu symulatorem słonecznym o mocy 100 mW cm^{-2} . Na rysunkach: 152 a) oraz rys. 153 a) przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowo odpowiednio dla urządzeń z pojedynczą oraz podwójną warstwą ditlenku tytanu. W częściach b) rysunków 152 i 153 zaprezentowano zależność mocy ogniwa od przyłożonego napięcia. Na podstawie krzywych, wyznaczono parametry ogniwa, tj. gęstość prądu zwarcia (J_{sc}), napięcie obwodu otwartego (V_{oc}), współczynnik wypełnienia (FF) oraz wydajność pracy ogniwa (PCE).



Rys. 152. a) Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa barwnikowego z pojedynczą warstwą anodową, b) wykres zależności mocy ogniwa od potencjału dla ogniwa barwnikowego.

Tabela 15. Parametry ogniwa barwnikowego FTO/X/N3/Z-50/Pt/FTO z pojedynczą warstwą anodową.

Warstwa anodowa (X)	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$PCE / \%$
TiO_2	5,28	0,64	0,50	1,69
I-TiO_2	9,11	0,70	0,51	3,23
S-TiO_2	9,78	0,66	0,46	2,95



Rys. 153. a) Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa barwnikowego z podwójną warstwą anodową, b) wykres zależności mocy ogniwa od potencjału dla ogniwa barwnikowego.

Tabela 16. Parametry ogniwa barwnikowego FTO/X/N3/Z-50/Pt/FTO z podwójną warstwą anodową.

warstwa anodowa (X)	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$PCE / \%$
$\text{TiO}_2 / \text{TiO}_2$	7,11	0,66	0,42	1,97
$\text{TiO}_2 / \text{I-TiO}_2$	10,58	0,71	0,46	3,48
$\text{TiO}_2 / \text{S-TiO}_2$	11,23	0,67	0,47	3,56

Dla urządzenia z pojedynczą warstwą czystego ditlenku tytanu J_{sc} wynosiło $5,28 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 640 \text{ mV}$, $FF = 0,5$, a wydajność osiągnęła $1,69 \%$. Gdy zwiększono grubość TiO_2 , parametry ogniwa poprawiły się tak, że PCE wzrosło do $1,97 \%$.

Wartość PCE ogniwa z anodą TiO_2 nie jest szczególnie wysoka, co wynika z procedury wytwarzania warstwy anodowej i jej grubości, stanu technicznego katody oraz braku uszczelnienia ogniwa. Na podstawie źródeł literaturowych wydajność ogniwa z czystym ditlenkiem tytanu, gdzie jako barwnik wykorzystano związek N3, waha się od $0,53 \%$ [336] do 10% [337]. Gdy warstwę TiO_2 zastąpiono I- TiO_2 lub S- TiO_2 , wydajność konwersji światła słonecznego na energię elektryczną wzrosła odpowiednio do $3,23 \%$ oraz $2,95 \%$. W przypadku urządzeń z podwójną warstwą anodową, gdy drugi film od strony FTO zastąpiono przez domieszkowane materiały, zaobserwowano wzrost wartości J_{sc} , V_{oc} , a wydajność zwiększyła się do $3,78 \%$ ($\text{TiO}_2 / \text{I-TiO}_2$) i $3,56 \%$ ($\text{TiO}_2 / \text{S-TiO}_2$).

Podobnie, znaczny wzrost PCE został zaprezentowany w pracy Hou i wspóln. [135], kiedy po raz pierwszy wykorzystano domieszkowany jodem ditlenek tytanu. Zaobserwować można, że spośród wszystkich parametrów ogniwa, największa zmiana dotyczy gęstości prądu zwarcia, co dalej przekłada się na wzrost wydajności. Wzrost wartości J_{sc} może być spowodowany absorpcją światła w zakresie widzialnym przez domieszkowane materiały, jak również przez molekuly barwnika, które mogły zostać zaadsorbowane w większej ilości na powierzchni domieszkowanych materiałów niż na cząstkach czystego ditlenku tytanu. Postawione hipotezy zostaną zweryfikowane w dalszej części pracy.

Obserwuje się również niewielki wzrost napięcia obwodu otwartego dla ogniw z I- TiO_2 oraz S- TiO_2 . Powszechnie uznaje się, że maksymalna wartość napięcia obwodu otwartego stanowi różnicę pomiędzy położeniem pasma przewodnictwa (CB) półprzewodnika (TiO_2 , ZnO) a potencjałem redokсовym Γ/I_3^- [338]. Wiedząc, że potencjał redokсовy pary Γ/I_3^- nie ulega zmianie przy stałym stosunku stężeń jonów Γ/I_3^- , jedyny wpływ na V_{oc} może mieć położenie CB dla materiału tworzącego anodę. Jednakże w przypadku zastosowania domieszkowanego ditlenku tytanu nie jest to takie oczywiste i obserwuje się wyjątki od tej ogólnej reguły jak np. dla N- TiO_2 [133]. Według Zhanga

³³⁶ Z. Chen, S. Li, W. Zhang, Inter. J. Photoenerg. 2011, doi: 10.1155/2011/821045.

³³⁷ M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6382.

³³⁸ S. Burnside, J.E. Moser, K. Brooks, M. Grätzel, D. Cahen, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 9328.

i współpr. [339], wyższa wartość napięcia obwodu otwartego jest spowodowana aktywnością domieszkowanego materiału podczas oświetlania światłem z zakresu widzialnego. Zgodnie z obserwacjami Zhanga i współpr., dla czystego ditlenku tytanu nie zarejestrowano fotoprądu, podczas gdy anoda z N-TiO₂ dawała odpowiedź prądową. Aktywność N-TiO₂ uzasadniono wprowadzeniem do struktury pasmowej TiO₂ dodatkowych poziomów energetycznych związanych z obecnością domieszki [339]. Zgodnie z wynikami badań zaprezentowanymi w rozdziałach IV.3.2.2. i IV.3.2.3., dla I-TiO₂ oraz S-TiO₂ zarejestrowano wzrost prądu w obecności światła z zakresu widzialnego oraz zmianę potencjału pasma płaskiego. Zatem aktywność obserwowana dla I-TiO₂ i S-TiO₂ może prowadzić do wzrostu V_{oc} .

Inny mechanizm wpływu atomów domieszki w TiO₂ na wartość V_{oc} został przedstawiony przez Im i współpr. [340]. Według zaproponowanego mechanizmu, atomy boru, azotu, węgla czy fluoru w strukturze TiO₂ powodują wprowadzenie dodatkowych poziomów energetycznych poniżej pasma przewodnictwa czystego ditlenku tytanu. Takie dodatkowe poziomy energetyczne mogą przyspieszyć przepływ elektronów do elektrody FTO o niższej energii. Bezpośredni przeskoczenie elektronu z pasma przewodnictwa TiO₂ do FTO jest mniej wydajny ze względu na możliwe procesy rekombinacji (z LUMO barwnika lub elektrolitem [341]) niż takie stopniowe przemieszczanie się elektronu od pasma przewodnictwa TiO₂, po poziomach energetycznych domieszki aż do FTO. Powołując się na powyższą interpretację, najwyższą wartość V_{oc} zarejestrowano dla anody I-TiO₂ ponieważ, dla tego materiału potencjał pasma płaskiego jest najbardziej dodatni. Mamy wtedy do czynienia z największym zredukowaniem skoku potencjału, który występuje między pasmem przewodnictwa ditlenku tytanu a elektrodą FTO.

Ponadto, nie bez znaczenia jest powierzchnia kontaktu między nanocząstkami półprzewodnika a molekułami barwnika i elektrolitem, która również może polepszać transfer ładunku elektrycznego na granicy faz [342].

W celu potwierdzenia hipotez dotyczących przyczyn wzrostu wartości J_{sc} oraz wpływu powierzchni kontaktu między barwnikiem a TiO₂ na V_{oc} , oznaczono ilość zaadsorbowanego barwnika oraz wykonano pomiar wydajności kwantowej. Barwnik

³³⁹ J. Zhang, Q. Sun, J. Zheng, X. Zhang, Y. Cui, P. Wang, W. Li, Y. Zhu, J. Renew. Sust. Energy 3 (2011) 033108.

³⁴⁰ J.S. Im, J. Yum, S.K. Lee, Y.S. Lee, J. Alloys Comp. 513 (2012) 573.

³⁴¹ A. Kay, M. Grätzel, Chem. Mater. 14 (2002) 2930.

³⁴² G.W. Lee, S.Y. Bang, C. Lee, W.M. Kim, D. Kim, K. Kim, N.G. Park, Curr. Appl. Phys. 9 (2009) 900.

desorbowano z warstwy anodowej metodą opisaną w rozdziale IV.4.1.3 po zakończeniu pomiarów danego ogniwa. Metodą spektrofotometryczną, w oparciu o krzywą kalibracyjną, wyznaczono ilość zaadsorbowanego barwnika na powierzchni nanocząstek czystego oraz domieszkowanego TiO₂. Korzystając ze wzoru 53 (rozdział IV.4.1.3, str. 218) obliczono współczynnik chropowatości R_f . Ilość zaadsorbowanego barwnika oraz wartości R_f dla poszczególnych warstw zestawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Ilość barwnika zaadsorbowanego na warstwie anodowej ogniw barwnikowych.

warstwa anodowa	ilość barwnika $10^{-8} \text{ M cm}^{-2}$	R_f	warstwa anodowa	Ilość barwnika $10^{-8} \text{ M cm}^{-2}$	R_f
TiO ₂	3,49	336	TiO ₂ / TiO ₂	5,06	488
S-TiO ₂	6,94	669	TiO ₂ / S-TiO ₂	10,07	970
I-TiO ₂	6,79	654	TiO ₂ / I-TiO ₂	9,90	954

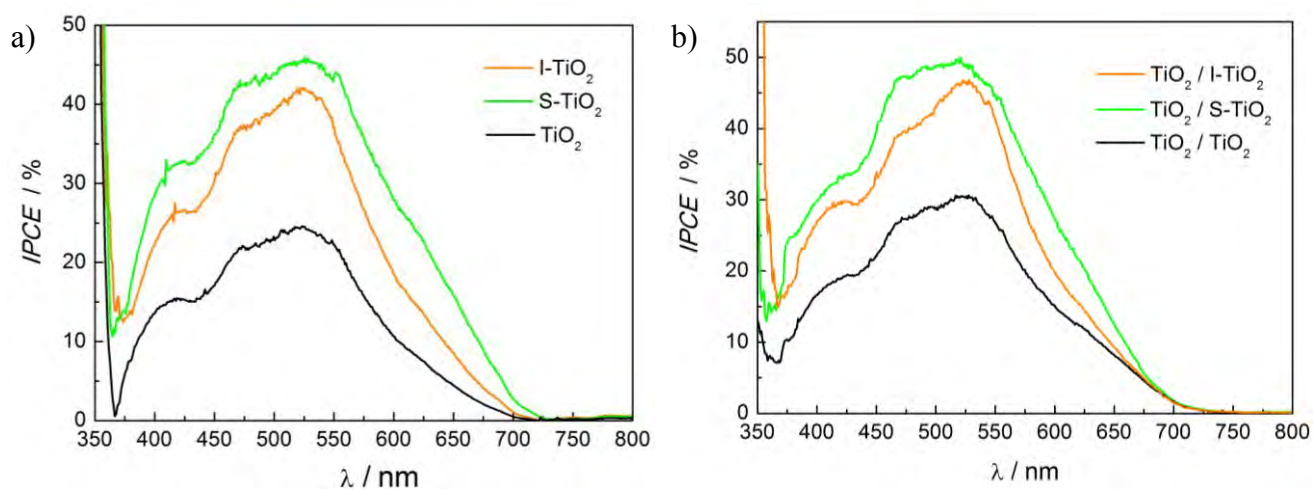
Porównując dane zebrane w powyższej tabeli, obserwuje się większą adsorpcję barwnika na powierzchni domieszkowanych nanocząstek niż w przypadku czystego TiO₂. Powodem zwiększonej adsorpcji jest duża powierzchnia właściwa oraz obecność większej ilości ugrupowań hydroksylowych (patrz rozdz. IV.2.2.2. oraz IV.2.3.3.) na powierzchni I-TiO₂ oraz S-TiO₂ w porównaniu do TiO₂, które stanowią miejsce przyłączenia molekuly barwnika do powierzchni ditlenku tytanu [343]. Zmodyfikowana powierzchnia domieszkowanych materiałów może również mieć istotny wpływ na efektywne związanie cząsteczek barwnika. Według Park i współprac. [344], możliwe jest także elektrostatyczne związanie kationu barwnika przez grupy siarczanowe, które zidentyfikowano na powierzchni S-TiO₂. Zwiększona adsorpcja molekuł barwnika na powierzchni domieszkowanych materiałów przekłada się na większą absorpcję promieniowania z zakresu widzialnego przez urządzenia, w których anoda zawierała I-TiO₂ oraz S-TiO₂.

Widmo wydajności kwantowej zarejestrowano zaraz po zakończeniu pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw podczas naświetlenia symulatorem słonecznym. Badanie zdolności konwersji światła słonecznego na energię elektryczną w zależności od długości fali pozwala określić, w jakim zakresie spektralnym wydajność

³⁴³ H. Park, E. Bae, J.J. Lee, J. Park, W. Choi, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 8740.

³⁴⁴ H. Park, W. Choi, Langmuir 22 (2006) 2906.

pracy urządzenia jest największa. Otrzymane widma (patrz rys. 154) korelują z wartościami J_{sc} otrzymanymi dla poszczególnych urządzeń (patrz tabela 15 i 16).



Rys. 154. Widmo wydajności kwantowej (*IPCE*) dla ogniw barwnikowych: a) z pojedynczą oraz b) podwójną warstwą anodową.

Maksimum wydajności przypada na zakres (450 - 600 nm), w którym barwnik N3 wykazuje największą absorpcję. Warto zwrócić uwagę na zakres 350 – 380 nm, gdzie można zauważyć wpływ stosowanego materiału anodowego na *IPCE*. W tym obszarze największa wartość *IPCE* osiąga urządzenie z domieszkowanym jodem ditlenkiem tytanu, który charakteryzuje się najniższą przerwą energetyczną. Wzrost wydajności kwantowej w zakresie 380 – 450 nm przypisuje się do obecności atomów domieszki jak również rozproszeniu światła w wewnętrznej strukturze ditlenku tytanu [132].

Powyżej przedstawiona interpretacja poszczególnych parametrów pracy ogniw dotyczy także ogniw posiadających podwójną warstwę anodową. Porównując działanie ogniw z pojedynczą oraz podwójną warstwą anodową obserwuje się zwiększenie ilości zaadsorbowanego barwnika oraz wzrost wartości poszczególnych parametrów ogniwa. Powodem jest oczywiście większa grubość filmu (6 μm).

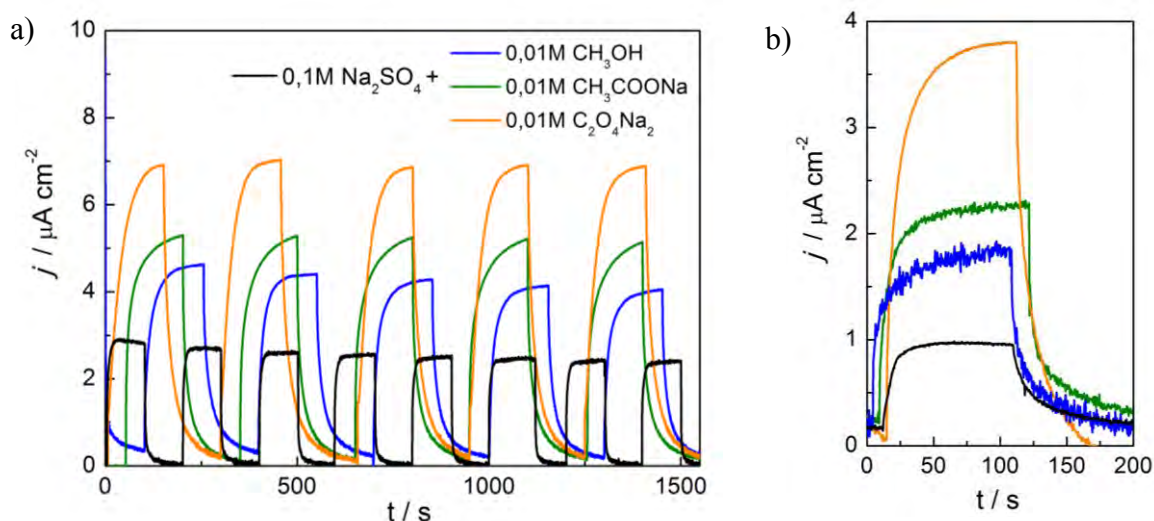
Jednakże podwójna warstwa ditlenku tytanu nie przekłada się na otrzymanie dwa razy większej wydajności (patrz tabela 16). W przypadku grubszych warstw zaobserwowano, że dla zastosowanej procedury otrzymywania, po drugim etapie kalcynacji pojawiają się niewielkie pęknięcia i na brzegach filmu dochodzi do odrywania się filmu. Brak znacznej poprawy wydajności może wynikać nie tylko z procesów rekombinacji nośników, ale przede wszystkim ze stanu technicznego (morfologii

warstwy). Nie mniej jednak, poprzez optymalizację sposobu otrzymywania dwuwarstwowych anod, można poprawić wydajność pracy ogniwa ograniczając zużycie materiału domieszkowanego.

IV.6. Zastosowanie ditlenku tytanu domieszkowanego niemetalami w fotoelektrokatalizie

Pomiary chronoamperometryczne i woltamperometryczne zostały przeprowadzone w naczynku elektrochemicznym wyposażonym w okno kwarcowe oraz płaszcz chłodzący (22°C). Elektrolit stanowił: 0,5 M Na₂SO₄, 0,01 M CH₃OH + 0,5 M Na₂SO₄, 0,01 M CH₃COONa + 0,5 M Na₂SO₄ lub 0,01 M C₂O₄Na + 0,5 M Na₂SO₄. Wstążka tytanowa (s = 10 cm²) stanowiła przeciwelektrodę, a elektrodą odniesienia była Ag/AgCl/0,1 M KCl. Elektroda wskaźnikowa (s = 0,025 cm²) była przygotowana według procedury opisanej na w rozdziale IV.3.1 (str. 151). Źródło światła stanowiła 150 W lampa ksenonowa wyposażona w filtr wodny odcinający promieniowanie podczerwone. Promieniowanie ultrafioletowe było eliminowane za pomocą filtra optycznego.

W celu zbadania możliwości zastosowania S-TiO₂ do fotoelektrokatalizy związków organicznych przeprowadzono pomiary chronoamperometryczne elektrody Pt/S-TiO₂. Jako odniesienie zbadano Pt/TiO₂. Na rysunku 155 przedstawiono krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane podczas naświetlenia elektrody promieniowaniem UV-vis. Na wykresach pokazano również przebieg zmian prądu w czasie, kiedy elektroda Pt/S-TiO₂ oraz Pt/TiO₂ była zanurzona w elektrolicie podstawowym, czyli 0,5 M Na₂SO₄ (wyniki te zostały pokazane w rozdziale IV.3.2.3).



Rys. 155. Krzywe chronoamperometryczne dla elektrod: a) Pt/S-TiO₂ b) Pt/TiO₂ zanurzonych w roztworach: 0,01 M CH₃OH + 0,5 M Na₂SO₄, 0,01 M CH₃COONa + 0,5 M Na₂SO₄, 0,01 M C₂O₄Na₂ + 0,5 M Na₂SO₄ oraz 0,5 M Na₂SO₄ zarejestrowane w ciemności oraz podczas naświetlenia elektrod światłem z zakresu UV-vis.

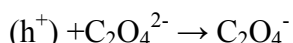
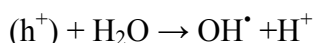
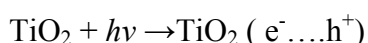
Metanol, octan sodu oraz szczawian sodu obecne w elektrolicie podstawowym pełnią rolę akceptorów nośników ładunku dodatniego. Wzrost i spadek prądu odpowiada odstępom czasowym, w których odpowiednio elektrodę oświetlano, a następnie zasłanianie źródło światła. Obserwowany wzrost prądu można podzielić na dwa etapy. W pierwszym etapie ma miejsce nagły wzrost gęstości prądowej, a w drugim – ustalanie stanu stacjonarnego. Podobne obserwacje zostały opisane przez Zhanga i współpracowników [345]. Pomiary chronoamperometryczne przeprowadzono również w obecności światła widzialnego. W przypadku Pt/TiO₂ zarejestrowano wzrost gęstości prądu do 0,27 μA cm⁻² (0,5 M Na₂SO₄); 0,34 μA cm⁻² (0,5 M Na₂SO₄ + 0,01 M CH₃OH); 0,37 μA cm⁻² (0,5 M Na₂SO₄ + 0,01 M CH₃COONa); oraz 0,42 μA cm⁻² (0,5 M Na₂SO₄ + 0,01 M C₂O₄Na). Dla elektrody Pt/TiO₂ nie zaobserwowano wzrostu prądu wynikającego z obecności światła widzialnego.

Zarówno dla elektrody Pt/TiO₂ jak i dla Pt/S-TiO₂ największy wzrost prądu obserwuje się, gdy w roztworze obecny jest szczawian sodu. Mniejszy efekt został zarejestrowany kolejno dla elektrolitu zawierającego octan sodu i metanol. Otrzymana zależność pomiędzy wzmocnieniami prądu w obecności różnych akceptorów ładunku dodatniego jest zgodna z obserwacjami Byrne i współpracowników [141] dla warstwy czystego TiO₂.

Różnice między wartościami gęstości prądu dla zastosowanych związków organicznych (metanol, octan sodu, szczawian sodu) wynikają z mechanizmu oraz kinetyki procesu utlenienia na powierzchni półprzewodnika [141]. Utlenienie szczawianu, prowadzi do powstania rodnika CO₂[•], którego potencjał redukcji jest bardziej ujemny niż położenie krawędzi pasma przewodnictwa. Rodniki CO₂[•] mogą później przekazać elektron do pasma przewodnictwa, co prowadzi do powstania CO₂ [346]. Według Zanaila i współpracowników [347] mechanizm utleniania szczawianu przedstawia się następująco:



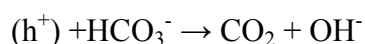
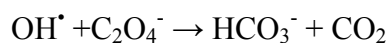
- na powierzchni elektrody wskaźnikowej:



³⁴⁵ Z.Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, G. Shi, L. Jin, J. Electroanal. Chem. 610 (2007) 179.

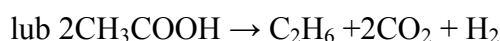
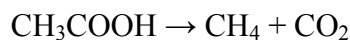
³⁴⁶ J.R. Harbour, M. L. Hair, J. Phys. Chem. 83 (1979) 652.

³⁴⁷ Z. Zanail, C.Y. Lee, M. Z. Hussein, A. Kassim, Mat. Sci. 22 (2004) 99.



- na elektrodzie pomocniczej ma miejsce reakcja: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

W przypadku octanu, utlenienie nie prowadzi bezpośrednio do powstania rodnika. Według Barda i współpr. [348], jednoelektrodowy proces utlenienia może wynikać z dekarboksylacji molekuly (tzw. reakcja foto-Kolbego):



W wyniku tej reakcji powstaje cząsteczka CO_2 oraz rodnik metylowy, który może oderwać wodór z cząsteczki wody albo ulec dimeryzacji i utworzyć etan.

Powołując się na prace Fermina i współpr. [349], utlenienie na powierzchni ditlenku tytanu przebiega przy udziale powierzchniowych rodników (OH^\bullet), które powstają podczas fotoutlenienia wody. Rodnik hydroksylowy bierze również udział w procesach rekombinacji i wyłapuje elektrony obecne w paśmie przewodnictwa TiO_2 . Jednakże, wydajne hamowanie rekombinacji w obecności metanolu wskazuje, że OH^\bullet pobiera elektron ze związku organicznego a nie z pasma przewodnictwa ditlenku tytanu [349].

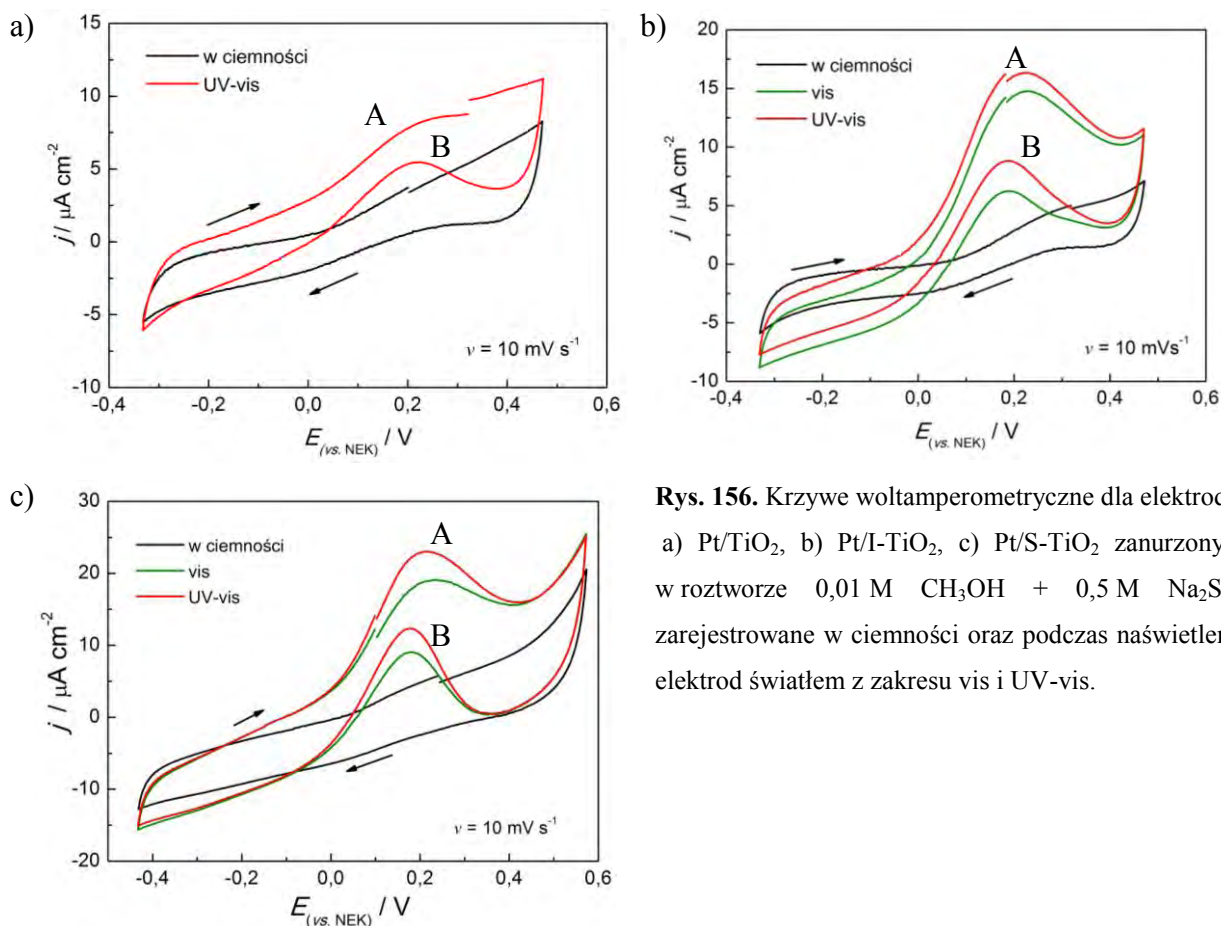
Przywołane powyżej mechanizmy możliwych procesów należałoby potwierdzić przeprowadzając pomiary *in-situ* oraz identyfikując produkty pośrednie procesu utlenienia.

W obecności metanolu w elektrolicie podstawowym, przeprowadzono również pomiary voltamperometrii cyklicznej. Przebiegi *cv* zarejestrowane w ciemności, w obecności światła widzialnego oraz UV-vis przedstawiono na rysunku 156. Pik **A** jest to charakterystyczny sygnał utlenienia metanolu, a pik **B** odpowiada usuwaniu ugrupowań CO podczas skanu powrotnego. Ważną rolę podczas procesu fotoelektrokatalizy odgrywa powierzchnia elektrody. Molekuly metanolu absorbują na powierzchni fotoanody dzięki obecności powierzchniowych grup hydroksylowych [350].

³⁴⁸ B. Krautler, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 5985.

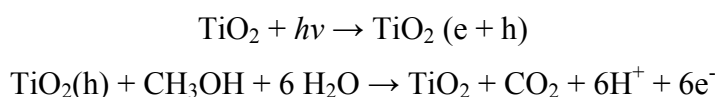
³⁴⁹ D.J. Fermin, E.A. Ponomarev, L.M. Peter, Proc. Electrochem. Soc. 97 (1997) 61.

³⁵⁰ Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, G. Shi L. Jin, J. Electroanal. Chem. 610 (2007) 179.



Rys. 156. Krzywe woltamperometryczne dla elektrod: a) Pt/TiO₂, b) Pt/I-TiO₂, c) Pt/S-TiO₂ zanurzonych w roztworze 0,01 M CH₃OH + 0,5 M Na₂SO₄ zarejestrowane w ciemności oraz podczas naświetlenia elektrod światłem z zakresu vis i UV-vis.

Zatem, zwiększona liczba ugrupowań –OH na powierzchni I-TiO₂ oraz S-TiO₂ wzmacnia efekt katalityczny. Zgodnie z pracą Drew i współpr. [137], mechanizm degradacji metanolu można przedstawić następująco:



Na podstawie przebiegu krzywych woltamperometrycznych wyznaczono iloraz gęstości prądowej w maksimum pików A do gęstości prądowej zarejestrowanej w maksimum pików B (J_A/J_B), który stanowił wskaźnik tolerancji na zatrucie elektrod CO [351] (patrz tabela 18).

³⁵¹ X. Wang, Y. Jjiang, H. Zhu, J. Zhang, Chem. Res. Chinese Universities 27 (2011) 486.

Tabela 18. Iloraz gęstości prądowej pików anodowego do katodowego dla elektrod: Pt/TiO₂, Pt/I-TiO₂ oraz Pt/S-TiO₂ zanurzonych w roztworze 0,5 M Na₂SO₄ + 0,01 M CH₃OH oświetlanych promieniowaniem vis oraz UV-vis.

J_A / J_B	Pt/TiO ₂	Pt/I-TiO ₂	Pt/S-TiO ₂
vis	-	2,36	2,09
UV-vis	1,59	1,85	1,87

Na podstawie wartości J_A/J_B zebranych w tabeli 18 można wnioskować, że nowe materiały I-TiO₂ oraz S-TiO₂ oprócz wykazywanej aktywności w zakresie degradacji metanolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego, charakteryzują się również większą tolerancją na CO w porównaniu do czystego ditlenku tytanu.

Przedstawione powyżej wyniki badań wskazują, że możliwe jest zastosowanie domieszkowanego jodem lub siarką ditlenku tytanu w fotoelektrokatalizie wybranych związków organicznych czy w ogniwach paliwowych pracującym na tzw. biegu wstecznym. Niemniej jednak, konieczne jest przeprowadzenie bardziej zaawansowanych badań, jak wpływ pH, stężenia substancji, a przede wszystkim identyfikacja produktów pośrednich.

V. PODSUMOWANIE

Praca dotyczy syntezy i charakterystyki ditlenku tytanu domieszkowanego wybranymi niemetalami (azotem, jodem, siarką) oraz potencjalnego wykorzystania otrzymanych materiałów w urządzeniach do konwersji energii i jej magazynowania.

Zaproponowana metoda syntezy nowych materiałów opiera się na hydrolizie kompleksów tytanu: $\text{TiCl}_4(\text{ACN})_2$, $[\text{TiI}_2(\text{ACN})_2]\text{I}_3$, $\text{TiCl}_4(\text{DMSO})_2$ w rozpuszczalniku aprotycznym (ACN lub DMSO). Kolejne etapy oczyszczania i kalcynacji prowadzą do otrzymania domieszkowanego azotem, jodem lub siarką TiO_2 w postaci proszku. Za pomocą metod doświadczalnych fizyki ciała stałego, scharakteryzowano N- TiO_2 , I- TiO_2 oraz S- TiO_2 , uzyskując informacje o przerwie energetycznej, strukturze krystalicznej, grupach powierzchniowych, stabilności termicznej jak również składzie materiałów. Wyniki zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Zestawienie właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów.

	Metoda badawcza	N-TiO₂	I-TiO₂	S-TiO₂
Przerwa energetyczna E_{bg}	UV-vis	2,98 eV	2,8 eV	2,93 eV
Struktura krystaliczna, (wielkość kryształitu)	XRD, spektroskopia Ramana	amorficzna, anataz, rutil	anataz (9,5 nm)	anataz (6,7 nm)
Analiza jakościowa	XPS	Ti-N	Γ , I^{5+}	S^{2-} , S^{6+}
Analiza ilościowa:	EDX, XPS, XRF, analiza elementarna,	$\%_{at.N}/\%_{at.Ti} = 0,045$	$\%_{at.I}/\%_{at.Ti} = 0,142$	$\%_{at.S}/\%_{at.Ti} = 0,194$
Grupy powierzchniowe	FTIR-ATR	Ti-O-Ti, -OH N-Ti-O, NO_3^- , NO^-	Ti-O-Ti, -OH	Ti-O-Ti, -OH, S=O, S-O
Wielkość ziaren	SEM, AFM	~20 nm	~35 nm	~16 nm
Stabilność termiczna	TG-DSC-MS	- 4,7 %	- 2,1%	-5,4%
Powierzchnia właściwa	BET	132 cm^2/g	185 cm^2/g	209 cm^2/g

Porównując wyniki analizy składu otrzymane za pomocą EDX, XPS, XRF oraz analizy elementarnej można wnioskować, że N- TiO_2 , I- TiO_2 oraz S- TiO_2 to materiały

domieszkowane odpowiednio azotem, jodem oraz siarką w całej objętości. Widmo EXAFS dla proszku I-TiO₂ ostatecznie potwierdza wbudowanie jodu do struktury, w której atom domieszki zajmuje miejsce tytanu.

Widma uzyskane metodą spektroskopii fotoelektronów pozwoliły na zidentyfikowanie stopni utlenienia atomu domieszki. Zgodnie z danymi literaturowymi siarka w S-TiO₂ obecna jest jako S⁶⁺ oraz S²⁻, jod w I-TiO₂ w postaci I⁻ oraz I⁵⁺, a azot w N-TiO₂, zastępuje w sieci krystalicznej tlen tworząc wiązanie Ti-N.

Wartość przerwy energetycznej dla domieszkowanych materiałów jest niższa w porównaniu do czystego ditlenku tytanu, co umożliwia aktywność w świetle widzialnym.

Domieszkowany TiO₂ posiada na swojej powierzchni specyficzne ugrupowania, a sygnał na widmie FTIR-ATR identyfikowany z obecnością grup hydroksylowych jest silniejszy niż dla czystego ditlenku tytanu.

Badania powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroskopu sił atomowych pozwalają na określenie, że otrzymane materiały zbudowane są z cząstek o rozmiarach nanometrycznych.

W celu scharakteryzowania właściwości domieszkowanego TiO₂ w kontakcie z elektrolitem wodnym przeprowadzono pomiary elektrochemicznymi metodami badawczymi dla warstw N-TiO₂, S-TiO₂ oraz I-TiO₂ na podłożu paltynowym. Analiza zarejestrowanych krzywych woltamperometrycznych pozwoliła na zaobserwowanie aktywności ugrupowań powierzchniowych. Opierając się na doniesieniach literaturowych można wnioskować, że w procesach redukcyjno-oksydacyjnych bardzo ważną rolę odgrywają powierzchniowo związane grupy hydroksylowe.

Na podstawie widm impedancyjnych oraz korzystając z funkcji Motta-Schottky'ego wyznaczono położenie pasma płaskiego dla domieszkowanych materiałów oraz czystego TiO₂. Wartości E_{fb} dla nowych materiałów wynoszą odpowiednio: $E_{fb}(N-TiO_2) = -0,608$ V, $E_{fb}(I-TiO_2) = -0,479$ V, $E_{fb}(S-TiO_2) = -0,410$ V vs. NEK, gdy dla czystego TiO₂ $E_{fb} = -0,704$ V vs. NEK. Obserwuje się przesunięcie położenia pasma płaskiego w stronę anodową, co świadczy o zmodyfikowanych właściwościach elektrycznych nowych materiałów.

W celu zbadania aktywności materiałów w obecności światła przeprowadzono pomiary chronoamperometryczne oraz chronopotencjometryczne podczas oświetlania elektrody wskaźnikowej promieniowaniem z zakresu vis oraz UV-vis. W przeciwieństwie do Pt/TiO₂, dla elektrod Pt/N-TiO₂, Pt/I-TiO₂ oraz Pt/S-TiO₂ zarejestrowano wzrost gęstości

prądu przy potencjale 0,27 V vs. NEK, kiedy na warstwę padało promieniowanie z zakresu widzialnego. Dla pomiarów w warunkach bezprądowych zaobserwowano zmianę potencjału spoczynkowego w wyniku działania promieniowania z zakresu vis i UV-vis. Wartości dla poszczególnych elektrod zebrano w tabeli 20. Otrzymane wyniki świadczą o wykorzystaniu zdolności materiału do absorpcji światła widzialnego oraz możliwości konwersji energii promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną.

Tabela 20. Zmiany potencjału spoczynkowego elektrod wynikające z oświetlenia promieniowaniem z zakresu vis i UV-vis.

	Pt/TiO ₂	Pt/N-TiO ₂	Pt/I-TiO ₂	Pt/S-TiO ₂
ΔE (vis)	–	- 0,192	- 0,411	- 0,336
ΔE (UV-vis)	- 0,459	- 0,696	- 0,859	- 0,884

Ze względu na otrzymanie materiałów wykazujących aktywność w świetle widzialnym, zastosowano domieszkowany niemetalami ditlenek tytanu do budowy heterozłączy organiczno-nieorganicznych, ogniw fotowoltaicznych oraz w fotoelektrokatalizie.

W celu połączenia materiału organicznego, jakim był polimer elektroaktywny (pEDOT:PSS), z nieorganicznym półprzewodnikiem (TiO₂), zaproponowano otrzymywanie heterozłącza z zawiesiny zawierającej monomer (EDOT), sól (NaPSS) oraz nanocząstki domieszkowanego ditlenku tytanu. Na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu SEM stwierdzono, że otrzymane warstwy kompozytowe są jednorodne, a pomiary techniką SIMS potwierdziły wbudowanie cząstek I-TiO₂ lub S-TiO₂ w matrycę polimerową. W przypadku złącza (pEDOT:PSS+I-TiO₂) zarejestrowano wyższe wartości prądu rejestrowanego podczas oświetlania elektrody promieniowaniem z zakresu widzialnego, niż w przypadku, gdy badany był film polimerowy. Układy kompozytowe (pEDOT:PSS+I-TiO₂) oraz (pEDOT:PSS+S-TiO₂) charakteryzują się również większą pojemnością niż warstwa polimerowa osadzona w takich samych warunkach (potencjał osadzania E_{os} , ładunek elektryczny zużyty na utworzenie warstwy Q_{os}).

Nowe materiały oraz jako odniesienie czysty ditlenek tytanu zastosowano do budowy organicznych oraz barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. Wykorzystanie N-TiO₂ oraz I-TiO₂ w organicznych ogniwach fotowoltaicznych o odwróconej strukturze prowadzi na otrzymanie większych wydajności konwersji energii promieniowania na elektryczną (odpowiednio $PCE = 1,67\%$ oraz $1,20\%$), niż gdy jedną z warstw ogniwa tworzył czysty TiO₂ ($PCE = 1,00\%$). Ponadto dla urządzeń z domieszkowanym ditlenkiem

tytanu obserwuje się większą stabilność, która przejawiała się w zachowaniu zdolności konwersji na przez najdłuższy okres czasu. Takie zachowanie może wynikać z obecności atomów domieszki, które pełnią rolę pułapek nośników ładunku, co ogranicza występowanie procesów rekombinacji.

Ditlenek tytanu domieszkowany jodem i siarką zastosowano jako materiały tworzące warstwę porowatą w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych. Badając układy, w których jedyną zmienną był rodzaj materiału anodowego, najwyższe wydajności otrzymano dla I-TiO₂ (3,23 %) oraz S-TiO₂ (2,95 %), a *PCE* dla urządzenia z warstwą czystego TiO₂ wynosiło 1,69 %. Obserwowany wzrost może wynikać z: a) zdolności domieszkowanych materiałów do absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego, b) adsorpcji większej ilości cząsteczek barwika na powierzchni, c) udziału poziomów energetycznych domieszek w transporcie elektronów z LUMO barwnika do półprzezroczystej elektrody FTO.

Przeprowadzono również wstępne prace badawcze nad zastosowaniem domieszkowanych materiałów w fotoelektrokatalizie. Podczas pomiarów chronoamperometrycznych dla elektrody Pt/S-TiO₂ zanurzonej w elektrolicie podstawowym (0,5 M Na₂SO₄) zawierającym 0,01 M metanolu, 0,01 M octanu sodu bądź 0,01 M szczawianu sodu obserwuje się większy wzrost prądu podczas naświetlania niż w przypadku gdy elektrodę wskaźnikową stanowiło Pt/TiO₂. Takie zachowanie przypisuje się zdolności S-TiO₂ do absorpcji światła również z zakresu widzialnego, rozwiniętej powierzchni jak również właściwości elektrycznych nowego materiału (położenie pasma walencyjnego). Dla I-TiO₂ oraz S-TiO₂ zaobserwowano zdolność do utleniania metanolu pod wpływem działania światła z zakresu widzialnego, podczas, gdy dla czystego TiO₂ proces ten przebiegał wyłącznie podczas oświetlania promieniowaniem UV-vis.

Zatem, proponowana metoda otrzymywania domieszkowanego niemetalami ditlenku tytanu okazała się skuteczna a uzyskane materiały wykazywały zamierzoną aktywność w świetle widzialnym.

VI. LITERATURA

- [1] J.G. Li, T. Ishigaki, *Acta Materialia* 52 (2004) 5143.
- [2] X. Bokhimi, A. Morale, E. Oritz, T. Lopes, R. Gomez, J. Navarrete, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 29 (2004) 31.
- [3] K.N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1141.
- [4] R.R. Bacsa, M. Grätzel, *J. Am. Ceramic Soc.* 79 (1996) 2185.
- [5] O.K. Varghese, D.W. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 156.
- [6] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
- [7] http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html
- [8] G.V. Samsonov: *The Oxide Handbook*, 2nd edn, IFI/Plenum Press, New York, 1982, s. 9.
- [9] H. Yang, S. Zhu, N. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 3201.
- [10] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P.E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [11] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891.
- [12] K. Wilke, H.D. Breuer, *J. Photochem. Photobiol.* 121 (1999) 49.
- [13] C. He, Y. Xiong, D. Shu, X. Zhu, X. Li, *Thin Solid Films* 503 (2006) 1.
- [14] H.H. Ou, S.L. Lo, *J. Mol. Catal. A* 275 (2007) 200.
- [15] C.L. Loc, Q.T. Nguyen, S.T. Ho, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotech.* 1 (2010) 015008.
- [16] Y. Wu, X. Hu, T. Xie, G. Li, L. Zhang, *China Particuology* 3 (2005) 233.
- [17] H.F. Yu, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 600.
- [18] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Appl. Catal. A* 256 (2004) 115.
- [19] N.S. Begum, H.M.F. Ahmed, O.M. Hussain, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 741.
- [20] J.Y. Lee, J. Park, J.H. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 011904.
- [21] Y. Li, C. Xie, S. Peng, G. Lu, S. Li, *J. Mol. Catal. A* 282 (2008) 117.
- [22] A. Hagfeldt, M. Grätzel *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- [23] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891.
- [24] H. Lin, Y. Liu, C. Liu, X. Li, H. Shen, J. zhang, T. Ma, J. Li, *J. Electroanal. Chem.* 653 (2011) 81.
- [25] C. Baik, D. Kim, M.S. Kang, S.O. Kang, J. Ko, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* 201 (2009) 168.
- [26] G. Liu, L. Wang, H.G. Yang, H.M. Cheng, G.Q. Lu, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 831.
- [27] M.K. Nazeeruddin, R. Splivallo, P. Liska, P. Comte, M. Grätzel, *Chem. Commun.* (2003) 1456.
- [28] W. Kim, T. Tachikawa, T. Majima, C. Li, H.J. Kim, W. Choi, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1789.
- [29] J. He, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, *Langmuir* 17 (2001) 2743.
- [30] K. Lalitha, G. Sadanandam, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, N.Y. Hebalkar, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 22181.
- [31] A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno, P.V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4007.
- [32] P.D. Gozzoli, M.L. Curri, A. Agostiano, *Chem. Commun.* (2005) 3186.
- [33] C. Yogi, K. Kojima, T. Hashishimi, N. Wada, Y. Inada, E. D. Gaspera, M. Bersani, A. Martucci, L. Liu, T.K. Sham, *J. Phys Chem. C* 115 (2011) 6554.
- [34] J. Hansen, E. Lira, P. Galliker, J.G. Wang, P.T. Sprunger, Z. Li, E. Laegsgaard, S. Wendt, B. Hammer, F. Besenbacher, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16964.

- [35] A. Howard, C.E.J. Mitchell, R.G. Egdell, *Surf. Sci.* 515 (2002) L504.
- [36] E. Grabowska, H. Remita, A. Zalewska, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 45 (2010) 29.
- [37] W.T. Sun, Y. Yu, H.Y. Pan, X.F. Gao, Q. Chen, L.M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1124.
- [38] R. Brahimi, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *J. Photochem. Photobiol. A* 194 (2008) 173.
- [39] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. Weber, *J. Photochem. Photobiol., A* 163 (2004) 569.
- [40] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269.
- [41] C. Divalentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. Paganini, E. Giamello, *Chem. Phys.* 339 (2007) 44.
- [42] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, S. Ham, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24011.
- [43] S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* 123 (1986) 126.
- [44] Y. Zhao, X. Qui, C. Burda, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2629.
- [45] C.L. Bianchi, G. Cappelletti, S. Ardizzone, S. Gialanella, A. Naldoni, C. Olivia, C. Pirola, *Catalysis* 144 (2009) 31.
- [46] M. Xing, J. Shang, F. Chen, *Appl. Catal. B* 89 (2009) 563.
- [47] S. Liu, X. Chen, X. Cen, *Chin. J. Catal.* 27 (2006) 697.
- [48] O. Diwald, T.L. Thompson, T. Zubkov, E. Goralski, S.D. Walck, J.T. Yates, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6004.
- [49] L. Wicikowski, B. Kusz, L. Murawski, K. Szaniawska, B. Susła, *Vacuum* 54 (1999) 221.
- [50] Y.C. Hong, J.H. Kim, C.U. Bang, H.S. Uhm, *Phys. Plasma* 12 (2005) 114501.
- [51] S. Hu, F. Li, Z. Fan, *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 199.
- [52] Y. Liu, J. Li, X. Qiu, C. Burda, *J. Photochem. Photobiol. A* 190 (2007) 94.
- [53] F. Han, V.S.R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajaratham, R. Naidu, *Appl. Catal. A* 359 (2009) 25.
- [54] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5483.
- [55] A.V. Emeline, G.N. Kuzmin, N. Serpone, *Chem. Phys. Lett.* 454 (2008) 279.
- [56] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.H. Whangbo, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6528.
- [57] W. Su, Y. Zhang, Z. Li, L. Wu, X. Wang, J. Li, X. Fu, *Langmuir* 24 (2008) 3422.
- [58] L. Shi, D. Weng, *Phys. Lett. A* 372 (2008) 5901.
- [59] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma, Y. Liu, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1548.
- [60] S. Anandan, K. Kathiravan, V. Murugesan, Y. Ikuma, *Catal. Comm.* 10 (2009) 1014.
- [61] G. Liu, Z. Chen, C. Dong, Y. Zhao, F. Li, G.Q. Li, H. M. Chen, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20823.
- [62] S. Tojo, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14948.
- [63] M. Long, W. Cai, Z. Wang, G. Liu, *Chem. Phys. Lett.* 420 (2006) 71.
- [64] Y. Cui, H. Du, L. Wen, *J. Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 675.
- [65] F. Tian, C. Liu, W. Zhao, X. Wang, Z. Wang, J.C. Yu, *J. Comp. Sci. Engineer.* 1 (2011) 33.
- [66] R. Long, N.J. English, Y. Dai, *J. Phys. Chem. C* 113 (2011) 1764.
- [67] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyahita, S. Tanaka, T. Sumita, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5156.
- [68] H. Wang, J.P. Luis, *J. Phys. Condes. Mater.* 18 (2006) 421.
- [69] T.P. Ang, J.Y. Law, Y.F. Han, *Catal. Lett.* 139 (2010) 77.
- [70] T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, *Chem. Lett.* 32 (2003) 364.
- [71] L.K. Randeniya, A.B. Murphy, I.C. Plumb, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 1389.

- [72] J. Wang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato, F. Saito, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 189.
- [73] D.B. Hanal, K.J. Klabunde, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 514.
- [74] Y. Liu, J. Liu, Y. Lin, Y. Zhang, Y. Wei, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3061.
- [75] S. Liu, X. Chen, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 48.
- [76] M.R. Bayati, A.Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard, *Appl. Catal. A* 389 (2010) 60.
- [77] E.M. Rockafellow, L. K. Steward, W. S. Jenks, *Appl. Catal. B* 91 (2009) 554.
- [78] M. Hamadani, A. Reisi-Vanani, A. Majedi, *Mat. Chem. Phys.* 116 (2009) 376.
- [79] L. Szatmary, S. Bakardjieva, J. Subrt, P. Bezdicka, J. Jirkovsky, Z. Bastl, V. Brezova, M. Korenko, *Catal. Today* 161 (2011) 23.
- [80] Z. Zhou, J. Wang, S. Zhou, X. Liu, G. Meng, *Catal. Comm.* 9 (2008) 568.
- [81] C.W. Dunnill, Z.A. Aiken, A. Kafizas, J. Pratten, M. Wilson, D.J. Morgan, I.P. Parkin, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8747.
- [82] J. Boucle, P. Ravirajan, J. Nelson, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3141.
- [83] T. Stöferle, U. Scherf, R.F. Mahrt, *Nano Lett.* 9 (2009) 453.
- [84] L.J. Ma, Y.X. Li, X.F. Yu, Q.B. Yang, C. Noh., *Sol. Energ. Mat. Sol. Cell.* 92 (2008) 1253.
- [85] J. Yamaura, Y. Muraoka, T. Yamauchi, T. Muramatsu, Z. Hiroi, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2097.
- [86] K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4533.
- [87] S.J. Su, N. Kuramoto, *Synth. Met.* 114 (2000) 147.
- [88] R.M. Lantonen, B.M. Esteban, C. Kvarnstrom, A. Ivaska, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 653.
- [89] D.M. Lenz, M. Delamar, C.A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.* 540 (2003) 35.
- [90] A.K. Cuentas-Gallegos, M.E. Rincon, G. Orozco-Gamboa, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3794.
- [91] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J. H. Burroughes, R.N Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature* 397 (1999) 121.
- [92] N. Sakai, G. K. Prasad, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3596
- [93] A. Arena, N. Donato, G. Saitta, G. Rizzo, G. Neri, G. Pioggia, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 43 (2007) 41.
- [94] F. Goubard, P.H. Aubert, K. Boukerma, E. Pauthe, C. Chevrot, *Chem. Comm.* 27 (2008) 3139.
- [95] J. Baek, Y. Kim, E. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 483 (2008) 275.
- [96] M. Lapkowski, A. Proń, *Synth. Met.* 110 (2000) 79.
- [97] J.Y. Liao, K.C. Ho, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 8 (2005) 37.
- [98] B.I. Sturman, V.M. Fridkin, *The photovoltaic and photorefractive effects in nanocentrosymmetric materials*, Gordon and Breach Science Publishers (1992), s. 6.
- [99] P.L. Ong, I.A. Levitsky, *Energies* 3 (2010) 313.
- [100] www.newworldencyclopedia.org/entry/Solar_cell
- [101] H. Ma, H.L. Yip, F. Huang, A.K.Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1371.
- [102] H. Schmidt, H. Flugge, T. Winkler, T. Bulow, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 243302.
- [103] A.K.K. Kyaw, X.W. Sun, C.Y. Jiang, G.Q. Lo, D.W. Zhao, D.L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 221107.
- [104] G. Li, C.W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 253503.
- [105] C. Tao, S.P. Ruan, G.H. Xie, X.Z. Kong, L. Shen, F.X. Meng, C.X. Liu, X.D. Zhang, W. Dong, W.Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 043311.

- [106] H.H. Liao, L.M. Chen, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 173303.
- [107] J.N. Audinot, P. Lévêque, R. Bechara, N. Leclerc, J. Guillot, H.N. Migeon, G. Hadziioannou, T. Heiser, *Surf. Interf. Anal.* 42 (2010) 1010.
- [108] M.N. Shan, S.S. Wang, Z.Q. Bian, J.P. Liu, Y.L. Zhao, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 93 (2009) 613.
- [109] M. Jorgensen, K. Norrman, F.C. Krebs, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cell* 92 (2008) 686.
- [110] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *Adv. Polymer Sci.* 214 (2008) 1.
- [111] S.K. Hau, H.L. Yip, O. Acton, N.S. Baek, H. Ma, A.K.Y. Jen, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5113.
- [112] B.Y. Yu, A. Tsai, S.P. Tsai, K.T. Wong, Y. Yang, C.W. Chu, J.J. Shyue, *Nanotechnology* 19 (2008) 255202.
- [113] X. Fan, G. Fang, S. Guo, N. Liu, H. Gao, P. Qin, S. Li, H. Long, Q. Zheng, X. Zhao, *Nanoscal. Res. Lett.* 6 (2011) 546.
- [114] Z. Alparslan, A. Kosemen, O. Ornek, Y. Yerli, S. Eren San, *Int. J. Photoenerg.* 2011, doi: 10.1155/2011/734618.
- [115] M. Lira-Cantu, A. Chafiq, J. Faissat, I. Gonzalez-Vallis, Y. Yu, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 95 (2011) 1362.
- [116] M. Lira-Cantu, M.K. Siddiki, D. Munoz-Rojas, R. Amade, N.I. Gonzalez-Pech, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 94 (2010) 1227.
- [117] E. Arici, N.S. Sariciftci, D. Meissnes, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed. H. S. Nalva, rozdz. 3, p. 929 – 944.
- [118] C.Y. Kwong, W.C.H. Choy, A.B. Djurisic, P.C. Chui, K.W. Cheng, W.K. Chan, *Nanotechnology* 15 (2004) 1156.
- [119] S. Ren, L.Y. Chang, S.K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Gradecak, *Nano. Lett.* 11 (2011) 3998.
- [120] W.J.E. Beek, M.M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R.A.J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9505.
- [121] J. Boucle, S. Chyla, M.S.P. Shaffer, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, J. Nelson, C. R. Physique 9 (2008) 110.
- [122] J. Liu, W. Wang, H. Yu, Z. Wu, J. Peng, Y. Cao, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 92 (2008) 1403.
- [123] X.S. Zhou, Z. Li, N. Wang, Y.H. Lin, C.W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 243119.
- [124] C.Y. Kwong, A.B. Djurisic, P.C. Chui, W.K. Chan, *Organic Photovolt.* 4-6 (2004) 176.
- [125] A.C. Mayer, S.R. Scully, B.E. Hardin, M.W. Rowell, M.D. McGehee, *Materials Today* 10 (2007) 28.
- [126] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [127] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1819.
- [128] M. Grätzel, *Nature* 414 (1991) 338.
- [129] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Su, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595.
- [130] M Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* 4 (2003) 145.
- [131] T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C.G. Granqvist, S.E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5709.
- [132] S.H. Kang, H.S. Kim, J.Y. Kim, Y.E. Sung, *Mat. Chem. Phys.* 124 (2010) 422.
- [133] W. Guo, L. Wu, Z. Chen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, T. Ma, *J. Photochem. Photobiol. A* 219 (2011) 180.
- [134] K. Prabakar, M.K. Son, D. Ludeman, H.J. Kim, *Thin Solid Films* 519 (2010) 894.

- [135] Q. Hou, Y. Zheng, J.F. Chen, W. Zhou, J. Deng, X. Tao, J. Mater. Chem. 21 (2011) 3877.
- [136] M. Neumann-Sparllart, Chimia 61 (2007) 806.
- [137] K. Drew, G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P.V. Kamat, J. Phys. Chem. B Lett. 109 (2005) 11851.
- [138] C.A. Grimes, O.K. Varghese, S. Ranjan, *Light, Water, Hydrogen – The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, Springer 2008, str. 191.
- [139] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- [140] C. Jin, H. Yin, H. Ma, R. Wang, X. Ge, A. Zhou, X. Xu, Y. Ding, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 16138.
- [141] J.A. Byrne, B.R. Eggins, J. Electroanal. Chem. 457 (1998) 61.
- [142] J. Yang, J. Dai, C. Chen, J. Zhao, J. Photochem. Photobiol. A 208 (2009) 66.
- [143] L. Hssn, Y. Xin, H. Liu, X. Ma, G. Tang, J. Hazard. Mater. 15 (2010) 524.
- [144] X. Cui, M. Ma, W. Zheng, Y. Yang, Z. Zhang, Electrochem. Comm. 10 (2008) 367.
- [145] H. Sun, H. Liu, J. Ma, X. Wang, B. Wang, L. Han, J. Hazard. Mater. 156 (2008) 552.
- [146] J. Li, N. Lu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 3804.
- [147] R. Mazurkiewicz, A. Rajca, E. Salwińska, J. Suwiński, W. Zieliński, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995, s. 19.
- [148] P. Kubelka, F. Munk, Zeitschrift für Technischen Physik 12 (1931) 593.
- [149] S.K.J. Al-Ani, C.A. Hogarth, D.N. Waters, J. Mat. Sci. Lett. 4 (1985) 187.
- [150] A.B. Murphy, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 91 (2007) 1326.
- [151] J. Singh, *Semiconductor devices: Basic Principles*, John-Wiley 2001; www.eecs.umich.edu/~singh
- [152] A.L. Patterson, Phys. Rev. 56 (1939) 978.
- [153] R.A. Spurr, H. Myers, Anal. Chem. 29 (1957) 760.
- [154] K. Sakurai, M. Muzusawa, Anal. Chem. 82 (2010) 3519.
- [155] Komputerowa baza danych XRD dla dyfraktometru Philips X'Pert.
- [156] A. Oleś, *Metody Doświadczalne Fizyki Ciała Stałego*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998
- [157] X-ray Data Booklet: <http://www.physics.uwo.ca/~lgonchar/courses/p9826/xdb.pdf>
- [158] P. Eisenberger, M. Kincaid, Science 200 (1978) 1441.
- [159] P.W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003, s. 433 – 441.
- [160] A. Kisiel, *Synchrotron Radiation in Natural Science*, 5 (2006) 145.
- [161] *Metal Oxide Catalysis*, ed. S.D. Jackson, J.S.J. Hargreaves, Wiley, Weinheim 2009, tom 2, s. 302.
- [162] H.G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, Springer Science & Business 2005, s. 237.
- [163] M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett films, An introduction*, Cambridge University Press, 1996, s. 168.
- [164] E. de Hofmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry, Principles and Applications*, wyd.II, Wiley 2001
- [165] A. Kiszka: *Elektrochemia. Elektrodyka II – wykłady z chemii fizycznej*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2001, s. 230.
- [166] S. Daniele, D. Battistel, R. Gerbasi, F. Benetollo, S. Battiston, Chem. Vap. Deposition 13 (2007) 644.
- [167] I. Mintsouli, N. Philippidis, I. Poullos, S. Sotiropoulos, J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 463.

- [168] X. Cui, Z. Jiang, J. Chin. Chem. Soc. 50 (2003) 1003.
- [169] R.E. Davila-Martinez, L.F. Cueto, E.M. Sanchez, Surf. Sci. 600 (2006) 3427.
- [170] M.S. Lee, I.C. Cheon, Y.I. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. 24 (2003) 1155.
- [171] F.Y. Oliva, L.B. Avalle, O.R. Camara, J. Electroanal. Chem. 534 (2002) 19.
- [172] A. Kay, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 98 (1994) 952.
- [173] L. Kavan, M. Grätzel, J. Rathousky, A. Zukal, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 349.
- [174] K.M. Reddy, B. Baruwati, M. Jayalakshimi, M. Mohan Rao, S.V. Manorama, J. Solid State Chem. 178 (2005) 3352.
- [175] J. Augustyński, Electrochem. Acta 38 (1993) 43.
- [176] M. Ulmann, N.R. de Tacconi, J. Augustyński, J. Phys. Chem. 90 (1986) 6523.
- [177] A. Wahl, J. Augustyński, J. Phys. Chem. 102 (1998) 7820.
- [178] W. Bogusz, F. Krok, *Elektrolity Stałe, Właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*, Wydawnictwa Naukowe SA, Warszawa 1995, s. 56.
- [179] J.R. MacDonald, J. Schoonman, A.P. Lehen, J. Electroanal. Chem. 131 (1982) 77.
- [180] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 334.
- [181] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N.S. Ferriols, P. Bogdanoff, E.C. Pereira, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 2287.
- [182] J. Bisquert, M. Grätzel, Q. Wang, F. Fabregat-Santiago, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 11284.
- [183] F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 758.
- [184] A. Hagfeldt, U. Björkstén, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8045.
- [185] V. Kytin, A. Petrov, Y.Y. Timoshenko, V. Parkhutnik, P.K. Kashkarov, J. Weidmann, F. Koch, Th. Dittrich, Phys. Stat. Sol. (a) 197 (2003) 487.
- [186] N. Baram, Y. Ein-Eli, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 9781.
- [187] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemistry Methods*, John Wiley & Sons 2001, Nowy York, str. 746.
- [188] A.W. Bott, Current Separations 17 (1998) 87.
- [189] L. Kavan, M. Grätzel, Electrochem. Acta 40 (1995) 643.
- [190] J. Akikusa, S.U.M. Khan, Int. J. Hydrogen Energy 22 (1997) 875.
- [191] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbachm, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 176 (1984) 275.
- [192] H. Hsu, F. Mansfeld, Corrosion (Houston) 57 (2001) 747.
- [193] R.M. Fuoss, J.G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 385.
- [194] S. Kim, S.J. Hwang, W. Choi, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24260.
- [195] A.M. Roy, G.C. De, N. Sasmal, S.S. Bhattacharyya, Int. J. Hydrogen Energy 20 (1995) 627.
- [196] M.D. Ward, J.R. White, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 27.
- [197] D. Duonghung, J. Ramsden, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2977.
- [198] A. Fujishima, A. Sakamoto, K. Honda, Seisan Kenkyu 450 (1969) 21.
- [199] T. Watanabe, A. Fujishima, O. Tatsuoki, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jap. 49 (1976) 8.
- [200] <http://www.oxford-vacuum.com>
- [201] R. Runk, M. Andrejco, A. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975) 199.
- [202] G. Howatt, R. Breckenridge, J. Brownlow, *Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors*, J. Am. Ceram. Soc. 30 (1947) 327.
- [203] F.C. Krebs, Sol. Energ. Mater Sol. Cells 93 (2009) 394.
- [204] A. Mihi, M. Ocana, H. Miguez, Adv. Mat. 18 (2006) 2244.

- [205] D.B. Hall, P. Underhill, J.M. Torkelson, *Polym. Engin. Sci.* 38 (1998) 2039.
- [206] <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>
- [207] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [208] M. Chengaar, Z. Ouennoughi, F. Guechi, H. Langueur, *J. Electr. Dev.* 2 (2003) 17.
- [209] <http://zone.ni.com/devzone/cda/tut/p/id/7230>
- [210] German Solar Energy Society, *Planning and Installing Photovoltaic Systems: A Guide for Installers, architects and Engineers*, Earthscan 2008.
- [211] A. Lisowska-Oleksiak, K. Szybowska, Zgłoszenie Patentowe nr P387329.
- [212] H.J. Coerver, C. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3522.
- [213] E.G. Il'in, G.B. Nikiforov, Y.A. Buslaev, *Doklady Chem.* 386 (2002) 280.
- [214] E. Gauch, H. Hoppe, J. Strähle, *J. Organometall. Chem* 593-594 (2000) 175.
- [215] L. McMaster, F.B. Lanoreck, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917) 103.
- [216] G.B. Payne, P.H. Deming, P.H. Williams, *J. Org. Chem.* 26 (1960) 659.
- [217] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret, *Chem. Mater.* 16 (2004) 6.
- [218] M. Salari, S.M. Mousavi khoie, P. Marashi, M. Rezaee, *J. Alloys Comp.* 469 (2009) 386.
- [219] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, T. Sumida, Y. Hasegawa, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 378.
- [220] X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 5115.
- [221] L. Guang-Lai, W. Guang-Hou, H. Jian-Ming, *J. Meter. Sci. Lett* 18 (1999) 1243.
- [222] S. Sakthivel, H. Kisch, *An European J. Chem. Phys. Phys. Chem.* 4 (2003) 487.
- [223] P. Górska, A. Zaleska, E. Kowalska, T. Klimczuk, J.W. Sobczak, E. Skwarek, W. Janusz, J. Hupka, *App. Catal. B* 84 (2008) 440.
- [224] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891.
- [225] C.A. Chen, Y.S. Huang, W.H. Chung, D.S. Tsai, K.K. Tiong, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 20 (2009) S303.
- [226] J.G. Li, T. Ishigaki, X.D. Sun, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 4969.
- [227] H. Yoshitake, D. Abe, *Micropor. Mesopor. Mater* 119 (2009) 267.
- [228] T. Maiyalagan, B. Viswanathan, U.V. Varadaraju, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 705.
- [229] C.M. Whang, S.S. Lim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 21 (2000) 1181.
- [230] A.G. Mantzila, M.I. Prodromidis, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3537.
- [231] H.S. Kim, J. Elam, Z. Wu, P.C. Stair, abstrakt: *Resonance Raman Spectroscopy of Catalysts and Supports*, 15th International Congress on Catalysis, Munich 2012.
- [232] D. Huang, S. Liao, S. Quan, L. Liu, Z. He, J. Wan, W. Zhou, *J Non-Crystal Solids* 354 (2008) 3965.
- [233] Y. Li, G. Ma, S. Peng, G. Lu, S. Li, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6831.
- [234] J.A. Navio, C. Cerrillos, C. Real, *Surf. Interf. Anal.* 24 (1996) 355.
- [235] K. Hadjiivanov, V. Bushev, M. Kantcheva, D. Klissurski, *Langmuir* 10 (1994) 464.
- [236] C. Sun, J. Zhu, Y. Lv, L. Qi, B. Liu, F. Gao, K. Sun, L. Dong, Y. Chen, *Appl. Catal.* 130 (2011) 206.
- [237] M. Kantcheva, *J. Catal.* 204 (2001) 479.
- [238] L.G. Devi, K.E. Rajeshkhar, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 60 (2011) 144.
- [239] D.V. Pozdnjakov, V.N. Filimonov, *Kinet. Katal.* 14 (1973)760.
- [240] K. Hadjiivanov, H. Knozinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2803.
- [241] <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [242] Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ueda, T. Ohshima, *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 162.
- [243] Y.K. Kim, S. Park, K.J. Kim, B. Kim, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 18618.
- [244] A. Glaser, S. Turner, F.P. Netzer, N. Fateh, G.A. Fontalvo, C. Mitterer, *Surf. Sci.* 601 (2007) 1153.

- [245] A. Nambu, J. Graciani, J.A. Rodriguez, Q. Wu, E. Fujita, J. Fdez Sanz, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 094706.
- [246] J.A. Rengifo-Herrera, K. Pierzchała, A. Sienkiewicz, L. Forro, J. Kiwi, J.E. Moser, C. Pulgarin, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2717.
- [247] F. Peng, Y. Li, H.J. Wang, H. Yu, Y. Yang, *Chin. J. Chem. Phys.* 23 (2010) 437.
- [248] H. Sun, Y. Bai, Y. Cheng, W. Jin, N. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4971.
- [249] X. Qian, N. Zhang, M. Xu, C. Chen, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 1147.
- [250] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, M. Matsumoto, S. Sugihara, *Appl. Catal. B* 42 (2003) 403.
- [251] A. Lisowska-Oleksiak, K. Szybowska, F. Szyler, W. Szyszko, Zgłoszenie patentowe nr P392161.
- [252] G.J. Leigh, J.R. Sanders, P.B. Hitchcock, J.S. Fernandes, M. Togrou, *Inorg. Chim. Acta* 330 92002) 197.
- [253] E.G. Il'in, G.B. Nikforov, Y.A. Buslaev, *Doklady Chem.* 375 (2000) 242.
- [254] A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* 103(1999) 3120.
- [255] H. Shin, H.S. Jung, K.S. Hong, J.K. Lee, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 15.
- [256] Z. Dong, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4815.
- [257] N.R. Machado, V.S. Santana, *Catal. Today* 107–108 (2005) 595.
- [258] G. Liu, C. Sun, X. Yan, L. Cheng, Z. Chen, X. Wang, L. Wang, S. Smith, G. Lu, H. Cheng, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2822.
- [259] <http://icsd.ill.eu/icsd/>
- [260] W. Li, A.I. Frenkel, J.C. Woicik, C. Ni, S. Ismat Shah, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 155315.
- [261] M.C. Marschoff, C. Urribarri, P.J. Aragon, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 195.
- [262] A. Lisowska, S. Białozór, *Electrochem. Acta* 27 (1982) 105.
- [263] E.G. Il'in, G.B. Nikforov, Y.A. Buslaev, *Doklady Chem.* 375 (2000) 242.
- [264] W. Wang, S.Y. Wang, Y.L. Gao, K.Y. Wang, M. Liu, *Mater. Sci. Eng. B* 133 (2006) 167.
- [265] M.E. Wankhede, S.K. Haram, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1296.
- [266] P.F. Yin, Y.L. Gao, S.Y. Wang, *Bull. Mater. Sci* 31 (2008) 593.
- [267] S.W. Kim, R. Khan, T.J. Kim, W.J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 29 (2008) 1217.
- [268] L.K. Noda, R.M. Aleida, L.F.D. Probst, N.S. Goncalves, *J. Mol. Catal. A Chem.* 225 (2005) 39.
- [269] Y. Liu, J. Liu, Y. Lin, Y. Zhang, Y. Wei, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3061.
- [270] C. Ocal, S. Ferrer, *Surf. Sci.* 191 (1987) 147.
- [271] W.E. Slinkard, P.B. Degroot, *J. Catal.* 68 (1981) 423.
- [272] P. Liu, W. Cai, M. Fang, Z. Li, H. Zeng, J. Hu, X. Luo, W. Jing, *Nanotechnology* 20 (2009) 285707.
- [273] W. Ho, J.C. Yu, S. Lee, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1171.
- [274] E.L.D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, U. Diebot, *Surf. Sci.* 470 (2001) 347.
- [275] S. Lu, X. Chen, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 48.
- [276] H. Ohnishi, T. Argua, C. Egawa, Y. Iwasawa, *Surf. Sci* 193 (1988) 33.
- [277] F. Sol'a, O. Resto, A. Biaggi-Labiosa, L. F. Fonseca, *Nanotechnology* 18 (2007) 405308.
- [278] B. Cao, B. Zhang, X. Jiang, Y. Zhang, C. Pan, *J. Power Sources* 196 (2011) 7868.
- [279] X.C. LeQuan, W.P. Kang, J.L. Davidson, B.K. Choi, Y. M. Wang, R. Barbosa, W. Lu, *Diam. Relat. Mat.* 18 (2009) 200.

- [280] W. Wurth, C. Schneider, R. Treichler, E. Umbach D. Menzel, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7741.
- [281] U. Gelius, P.F. Heden, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siegbahn, *Phys. Scripta* 2 (1970) 70.
- [282] J.S. Hammond, S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2194.
- [283] J. Mádarász, A. Brăileanu, M. Crişan, M. Răileanu, G. Pokol, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 265.
- [284] C. Liu, X. Tang, C. Mo, Z. Qiang, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 913.
- [285] S. Srinivasan, *Fuell Cells, From Fundamentals to Applications*, Springer 2006.
- [286] A.J. Bard, R. Memming, B. Miller, *Pure and Applied Chem.* 63 (1991) 569.
- [287] D. Qu, *J. Power Sources* 109 (2002) 403.
- [288] A. Wahl, M. Ulmann, A. Carroy, B. Jermnn. M. Dolata, P. Kedzierzawski, C. Chatelain, A. Monnier, J. Augustynski, *J. Electroanal Chem.* 396 (1995) 41.
- [289] J. Augustyński, *Solid Materials, Structure and Bonding*, 69 (1988) 1.
- [290] M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet, *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 312.
- [291] D. Dobos, *Electrochemical data, A handbook for electrochemists in industry and universities*, Moskwa 1980, s. 230.
- [292] M. Wang-Zhong, Z. Ting-an, D. Zhi-he, L. Guo-zhi, L. Yan, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21 (2011) 2078.
- [293] B. Boukamp, *Solid State Ionics* 20 (1986) 31.
- [294] A.G. Muñoz, Q. Chen, P. Schmuki, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1077.
- [295] Z. Hosseini, N. Tagavinia, N. Sharifi, M. Rahman, F. Tajabadi, *Evaluation of a High Conductivity TiO₂/Ag Fibrous Electrode with EIS measurements*, 22nd Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, March 7-13, 2010, Brigels, Szwajcaria,
- [296] P. Xiao, Y. Zhang, B.B. Garcia, S. Sepehri, D. Liu, G. Cao, *J. Nanosci Nanotech.* 8 (2008) 1.
- [297] J. Bisquert, G. Gracia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L. O. Bulhoes, *J. Electroanal. Chem.* 452 (1998) 229.
- [298] C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 343.
- [299] P. Ferloni, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 27.
- [300] D. Zane, F. Decker, G. Razzini, *Electrochem. Acta* 38 (1993) 37.
- [301] J. Premkumar, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3980.
- [302] T. Hirai, I. Tari, J. Yamaura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 3057.
- [303] F. Spadavecchia, G. Cappelletti, S. Ardizzone, M. Ceotto, L. Faciola, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6381.
- [304] R. Beranek, H. Kisch, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 761.
- [305] K. Young, K. Dong-Wan, J. Suk, H. Sun, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 6148.
- [306] S. Shanmugam, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18707.
- [307] P. Salvador, C. Gutierrez, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 3696.
- [308] T. Wantanabe, A. Fujishima, O. Tatsuoki, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 49 (1976) 8.
- [309] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, K.J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716.
- [310] D.L. Rath, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 109 (1981) 641.
- [311] D.T. Sawyer, *Encyclopedia of Physical Science and Technology, Electrochemistry*, editor: R.A. Meyers, wyd. III, Elsevier 2001, s. 161.
- [312] S.G. Pawar, S.L. Patil, M.A. Chougule, B.T. Raut, D.M. Jundale, V.B. Patil, *Appl. Sci. Research* 2 (2010) 194.

- [313] A. Elschner, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 95 (2011) 1333.
- [314] B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, A. Moliton, *Europ. Phys. J. Appl. Phys.* 36 (2006) 289.
- [315] C. Lao, Y. Chuai, L. Su, X. Liu, L. Huang, H. Cheng, S. Zou, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 85 (2005) 457.
- [316] C.T. Yip, C.S.K. Mak, A.B.Djursić, Y.F. Hsu, W.K. Chan, *Appl. Phys. A* 92 (2008) 589.
- [317] C.Y. Yen, Y.F. Lin, S.H. Liao, C.C. Weng, C.C. Huang, Y.H. Hsiao, C.C.M. Ma, M.C. Chang, H. Shao, M.C. Tsai, C.K. Hsieh, C.H. Tsai, F.B. Weng, *Nanotechnology* 19 (2008) 375305.
- [318] B. Minnaert, M. Burgelman, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38 (2007) 111.
- [319] J. Shibata, K. Fujii, N. Murayama, H. Yamamoto, *KONA* 20 (2002) 263.
- [320] L.E. Greene, M. Law, B.D. Yuhas, P. Yang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18451.
- [321] W.H. Lee, S.Y. Chuang, H.L. Chen, W.F. Su, C.H. Lin, *Thin Solid Films* 518 (2010) 7450.
- [322] N.J. Gerein, M.D. Fleischauer, M.J. Brett, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 2343.
- [323] S.S. Li, C.P. Chang, C.C. Lin, Y.Y. Lin, C.H. Chang, J.R. Yang, M.W. Chu, C.W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11614.
- [324] C.H. Chang, T.K. Huang, Y.T. Lin, Y.Y. Lin, C.W. Chen, T.H. Chun W.F. Su, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2201.
- [325] S. Günes, N. Marjanovic, J.M. Nedeljkovic, N.S. Sariciftci, *Nanotechnology* 19 (2008) 4244009.
- [326] B. Minnaert, M. Burgelman, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38 (2007) 111.
- [327] B. de Boer, A. Hadipour, M.M. Mandoc, T. van Woudenberg, P.W.M. Blom, *Adv. Mater.* 17 (2005) 621.
- [328] C. Goh, S.R. Scully, M.D. McGehee, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 114503.
- [329] Y.J. Kang, C.S. Kim, D.S. You, S.H. Jung, K. Lim, D.G. Kim, J.K. Kim, S.H. Kim, Y.R. Shin, S.H. Kwon, J.W. Kang, *App. Phys. Lett.* 99 (2011) 073308.
- [330] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flügge, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 243305.
- [331] H.M. Nguyen, D.N. Nguyen, N. Kim, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2010) 025001.
- [332] M. Turrion, J. Bisquert, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9397.
- [333] J.K. Lee, B.H. Jeong, S.I. Jang, Y.S. Yeo, S.H. Park, J.U. Kim, Y.G. Kim, Y.W. Jang, M.R. Kim, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* 20 (2009) S446.
- [334] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, A. Hinsch, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 90 (2006) 1176.
- [335] G. Rothenberger, P. Comte, M. Grätzel, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 58 (1999) 321.
- [336] Z. Chen, S. Li, W. Zhang, *Inter. J. Photoenerg.* 2011, doi: 10.1155/2011/821045.
- [337] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
- [338] S. Burnside, J.E. Moser, K. Brooks, M. Grätzel, D. Cahen, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9328.
- [339] J. Zhang, Q. Sun, J. Zheng, X. Zhang, Y. Cui, P. Wang, W. Li, Y. Zhu, *J. Renew. Sust. Energy* 3 (2011) 033108.
- [340] J.S. Im, J. Yum, S.K. Lee, Y.S. Lee, *J. Alloys Comp.* 513 (2012) 573.
- [341] A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2930.

- [342] G.W. Lee, S.Y. Bang, C. Lee, W.M. Kim, D. Kim, K. Kim, N.G. Park, Curr. Appl. Phys. 9 (2009) 900.
- [343] H. Park, E. Bae, J.J. Lee, J. Park, W. Choi, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 8740.
- [344] H. Park, W. Choi, Langmuir 22 (2006) 2906.
- [345] Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, G. Shi, L. Jin, J. Electroanal. Chem. 610 (2007) 179.
- [346] J.R. Harbour, M. L. Hair, J. Phys. Chem. 83 (1979) 652.
- [347] Z. Zanail, C.Y. Lee, M. Z. Hussein, A. Kassim, Mat. Sci. 22 (2004) 99.
- [348] B. Krauetler, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 5985.
- [349] D.J. Fermin, E.A. Ponomarev, L.M. Peter, Proc. Electrochem. Soc. 97 (1997) 61.
- [350] Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, G. Shi L. Jin, J. Electroanal. Chem. 610 (2007) 179.
- [351] X. Wang, Y. Jjiang, H. Zhu, J. Zhang, Chem. Res. Chinese Universities 27 (2011) 486.

Spis rysunków

- Rys. 1.** Struktury komórki elementarnej rutylu, anatazu oraz brukitu (według [7]).....21
- Rys. 2.** Zmiany struktury elektronowej ditlenku tytanu poprzez domieszkowanie, A – pasmo domieszki typu n, B – pasmo domieszki typu p.....23
- Rys. 3.** Schemat działania układu ditlenek tytanu – materiał sensybilizujący, którym jest barwnik (według [26]): ① absorpcja promieniowania przez barwnik, ② wzbudzenie molekuly, ③ przeniesienie elektronu na pasmo przewodnictwa TiO_2 , ④ regeneracja barwnika za pośrednictwem pary redoksowej.....24
- Rys. 4.** Schemat działania układu ditlenek tytanu – materiał półprzewodnikowy (według [26]): ① absorpcja promieniowania z zakresu ultrafioletowego przez TiO_2 i z zakresu widzialnego przez materiał półprzewodnikowy, ② przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w obrębie tego samego materiału, ③ przeniesienie elektronu z CB materiału do CB TiO_2 oraz przeniesienie dziury z VB TiO_2 do VB półprzewodnika, ④ wykorzystanie nośników ładunku w paśmie CB TiO_2 oraz VB półprzewodnika odpowiednio do procesów redukcji i utlenienia.....25
- Rys. 5.** Całkowita gęstość stanów elektronowych w czystym oraz w domieszkowanym niemetalami TiO_2 obliczona metodą FLAPW (ogólna metoda dopasowania fal płaskich dla ultra cienkich warstw). Atomy domieszki zostały umieszczone w miejscu tlenu w kryształce anatazu. Wyniki dla domieszkowania azotem uwzględniają dwa przypadki (w ramce): gdy azot zajmuje międzywęzłowe miejsce (N_i) oraz gdy zastępuje tlen i jednocześnie zajmuje pozycje międzywęzłowe (N_{i+s}) (według [40]).....27
- Rys. 6.** Gęstość stanów elektronowych dla czystego TiO_2 oraz I- TiO_2 (według [57]).....30
- Rys. 7.** Gęstość stanów elektronowych dla TiO_2 domieszkowanego siarką w krystalicznej formie rutylu oraz anatazu (według [68]).....32

Rys. 8. Wzory strukturalne polimerów elektroaktywnych wykorzystywanych w hetero-złączach objętościowych: a) poli(3,4-etylenodiotyiofen) domieszkowany poli(4-styrenosulfonianem), b) poliazulen.....	34
Rys. 9. Wzory strukturalne polimerów elektroaktywnych wykorzystywanych w hetero-złączach objętościowych: a) polianilina, b) polipirol.....	35
Rys. 10. Diagram energetyczny kompozytu ($\text{TiO}_2 + \text{pEDOT:PSS}$) [85, 96, 97]: ① absorpcja światła widzialnego przez pEDOT:PSS, ② przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w pEDOT:PSS ③ przeniesienie elektronu z pasmaprzewodnictwa pEDOT:PSS do pasma przewodnictwa TiO_2	36
Rys. 11. Ułożenie warstw w organicznym ogniwie fotowoltaicznym o strukturze a) konwencjonalnej i b) odwróconej.....	38
Rys. 12. Przykładowe ułożenie warstw dla ogniwa o strukturze: a) konwencjonalnej (według [107]) oraz b) odwróconej (według [108]).....	39
Rys. 13. Struktury polimerów przewodzących oraz pochodnej fullereny C_{60} wykorzystywane do budowy warstwy aktywnej w polimerowych ogniwach fotowoltaicznych (według [110]).....	40
Rys. 14. a) Ułożenie warstw w organicznym ogniwie fotowoltaicznym z objętościowym hetero-złączem, b) przykładowy diagram energetyczny ogniwa (według [124]).....	42
Rys. 15. Struktura oraz schemat energetyczny barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego z zaznaczoną trasą elektronów (według [128]).....	43
Rys. 16. Struktury barwników stosowanych powszechnie w ogniwach Grätzela.....	44
Rys. 17. Schemat przedstawiający działanie układu do fotoelektrokatalizy (według [137]).....	45
Rys. 18. Odbicie Bragga od płaszczyzn o wzajemnych odległościach równych d	50
Rys. 19. Składowe promieniowania rozproszonego w widmie Ramana wraz z odpowiadającymi im przejściami między poziomami oscylacyjnymi (według [147])....	51
Rys. 20. Zależność współczynnika absorpcji od energii fotonu dla atomu Fe (według [157]).....	55
Rys. 21. Widmo absorpcji promieniowania rentgenowskiego.....	55
Rys. 22. Ilustracja rozproszenia fotoelektronu; A - atom absorbujący, B - atomy sąsiednie; linie ciągłe obrazują fotoelektron wychodzący, linie przerywane – fotoelektron rozproszony (według [158]).....	56
Rys. 23. Widmo absorpcji promieniowania X dla sproszkowanego Ge (według [158])....	59

Rys. 24. Widmo absorpcji Ge w funkcji k (oś X) po odjęciu ciągłego gładkiego tła i pomnożeniu przez k^3 (według [158]).....	59
Rys. 25. Transformata Fouriera danych z rys. 24 (według [158]).....	60
Rys. 26. Schemat kontaktowego mikroskopu AFM (według [156]).....	61
Rys. 27. Odbicie światła spolaryzowanego od warstwy znajdującej się na podłożu (według [163]).....	63
Rys. 28. Powstawanie serii linii widmowych K, L, M podczas pomiaru techniką mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii.....	65
Rys. 29. Przekrój komory do kalorymetrycznych pomiarów różnicowych (DSC): 1 – pokrywa, 2 – wlot gazu, 3 – próbka, 4 – materiał odniesienia, 5 – pierścień ze srebra, 6 – krążek z konstantanu, 7 – złącze termopary, 8 – drucik chromowy, 9 – drucik aluminiowy, 10 – blok ogrzewania (według [156]).....	69
Rys. 30. Krzywa polaryzacyjna przedstawiająca zależność prądu reakcji od potencjału...	71
Rys. 31. Krzywe przedstawiające metodę woltamperometrii cyklicznej: a) zmiana potencjału w czasie oraz b) odpowiadająca jej krzywa $i = f(E)$ (według [159]).....	72
Rys. 32. a) Krzywa woltamperometryczna dla Ti/TiO ₂ zanurzonej w 0,1 M NaCl (pH = 4,7), szybkość polaryzacji 100 mV s ⁻¹ (według [171]), b) Krzywa cyklowoltamperometryczna dla ITO/TiO ₂ w 0,1 M KCl (pH = 6) szybkość polaryzacji 25 mV s ⁻¹ ; oznaczenia TA, TD, TS dotyczą różnych grubości filmu TiO ₂ (według [170]).....	74
Rys. 33. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla: a) TiO ₂ , b) TiO _{2-x} C _x , c) TiO _{2-x} N _x , d) TiO _{2-x} S _x w elektrolitach o różnym pH: linia ciągła pH = 2, linia kreskowana pH = 6,5, linia kropkowana pH = 10. Elektrolit: 10 % roztwór etanolu z H ₂ SO ₄ lub KOH jako regulatorami pH, REF: Ag/AgCl/3 M KCl (według [174]).....	75
Rys. 34. Położenie poziomów energetycznych w półprzewodniku typu n oraz typu p zanurzonym w elektrolicie w zależności od potencjału E przyłożonego do elektrody: a) i d) $E > E_{fb}$, b) i e) $E = E_{fb}$, c) i f) $E < E_{fb}$, (OZ – obszar zubożony, OW – obszar wzbogacony) (według [188]).....	81
Rys. 35. Elektryczny obwód zastępczy wykorzystywany do interpretacji widm impedancyjnych, gdzie R_e - rezystancja elektrolitu, R_p – rezystancja polaryzacyjna: a) normalny obwód Randlesa, b) zmodyfikowany obwód Randlesa z elementem stałofazowym CPE zamiast pojemności C	82
Rys. 36. Wzór strukturalny jonu MV ²⁺	85
Rys. 37. Względne położenie pasm energetycznych półprzewodnika typu n oraz E^0 potencjału standardowego pary redoksowej w zależności od pH elektrolitu (według [196]).....	86

- Rys. 38.** Schemat termicznego naporowania próżniowego: 1 – podłoże, 2 – maska, 3 – pręcik metalu, 4 – spirala grzejna, 5 – komora próżniowa, 6 – zasilanie, 7 – połączenie z układem próżniowym.....88
- Rys. 39.** Schemat naporowania próżniowego za pomocą wiązki elektronów: 1 – podłoże, 2 – maska, 3 – wiązka elektronów ugięta w polu magnetycznym, 4 – działło elektronowe, 5 – tygiel z próbką, 6 – komora próżniowa, 7 – woda chłodząca, 8 – zasilanie wysokonapięciowe, 9 – połączenie z układem próżniowym.....89
- Rys. 40.** Schemat wykorzystania techniki ‘*doctor - blade*’ do otrzymania cienkiej warstwy.....90
- Rys. 41.** Metoda ramkowa tworzenia warstwy techniką listwy zbierającej.....91
- Rys. 42.** Schematyczne przedstawienie działania (a) techniki listwy zbierającej ze spiralnym aplikatorem (b).....91
- Rys. 43.** Cztery etapy procesu nakładania cienkiej warstwy metodą ‘*spin-coating*’: a) nałożenie roztworu, b) etap przyspieszania, c) zmniejszanie grubości warstwy, d) odparowanie pozostałego rozpuszczalnika.....92
- Rys. 44.** Charakterystyka prądowo napięciowa ogniwa w ciemności (a) i w obecności światła (b) w całym zakresie potencjału; po prawej przedstawiono charakterystykę z logarytmiczną osią prądową.....94
- Rys. 45.** Uproszczony elektryczny obwód zastępczy ogniwa fotowoltaicznego.....95
- Rys. 46.** Charakterystyka prądowo-napięciowa naświetlanego ogniwa fotowoltaicznego oraz wykres zależności mocy ogniwa od przyłożonego napięcia.....95
- Rys. 47.** Wpływ R_S i R_{SH} na zmianę kształtu charakterystyki prądowo+napięciowej.....97
- Rys. 48.** Wyznaczanie R_S (a) i R_{SH} (b) na podstawie odwrotności nachylenia stycznej do krzywej I-V w punkcie V_{oc} oraz I_{sc}97
- Rys. 49.** Przykładowa krzywa wydajności kwantowej ogniwa fotowoltaicznego w zależności od długości fali: a – wydajność kwantowa idealnego ogniwa, b – wydajność dla krótkich fal jest zmniejszona z powodu rekombinacji powierzchniowej, c – wydajność maleje z powodu mniejszej absorpcji.....98
- Rys. 50.** Widmo irradiancji spektralnej (IS) dla lampy ksenonowej XBO 150 (kolor pomarańczowy). Oś y odpowiada natężeniu promieniowania w odległości 0,5 m od lampy bez układu optycznego.....109
- Rys. 51.** Schemat budowy naczynka elektrochemicznego przeznaczonego do pomiarów w obecności światła.....110
- Rys. 52.** Stanowisko do pomiarów elektrochemicznych w obecności światła:

1. Potencjostat-galwanostat, 2. Komputer, 3. Termostat, 4. Lampa ksenonowa, 5. Filtr wodny, 6. Butla z argonem, 7. Płuczka, 8. Filtr optyczny, 9. Naczynko elektrochemiczne, 10. Ława optyczna, 11. Obudowa.....	110
Rys. 53. Schemat naczynia elektrochemicznego przeznaczonego do osadzania hetero-złączy organiczno-nieorganicznych.....	111
Rys. 54. Wykres transformacji funkcji Kubelki-Munka dla a) czystego TiO ₂ (Aldrich) oraz b) TiO ₂ domieszkowanego azotem.....	116
Rys. 55. Widmo XRD dla domieszkowanego azotem TiO ₂	117
Rys. 56. Widmo Ramana dla a) N-TiO ₂ oraz b) czystego TiO ₂ (Aldrich).....	118
Rys. 57. Widmo FTIR – ATR dla: a) domieszkowanego azotem TiO ₂ oraz b) czystego TiO ₂ (anataz, Aldrich).....	119
Rys. 58. Sposób łączenia ugrupowań NO ₃ ⁻ z powierzchnią TiO ₂ , połączenie: a) mostkowe, b) jednokleszczowe oraz c) dwukleszczowe (według [236]).....	120
Rys. 59. Zarejestrowane widma XPS (kolor czarny) z dopasowanymi pikami składowymi (kolor zielony) dla poszczególnych pierwiastków obecnych w próbce proszkowej N-TiO ₂ . Kolorem czerwonym pokazano sumę pików składowych.....	121
Rys. 60. Krzywe TG i DSC dla proszkowej próbki N-TiO ₂	123
Rys. 61. Prąd jonowy zarejestrowany dla wybranych ilorazów masy do ładunku przypisany odpowiednim jonom (patrz Tabela 7).....	124
Rys. 62. Zdjęcie AFM warstwy N-TiO ₂ nałożonej na podłoże szklane z zawiesiny wodnej proszku.....	125
Rys. 63. Wykres transformacji funkcji Kubelki-Munka w zależności od energii fotonu (E_{ph}) dla I-TiO ₂ ; w środku: widmo absorbancji dla I-TiO ₂	127
Rys. 64. a) Widmo XRD dla domieszkowanego jodem TiO ₂ , b) Powiększenie głównego pików, na podstawie którego wyznaczono wielkość krystalitów I-TiO ₂	128
Rys. 65. Widmo Ramana dla I-TiO ₂ ; w tabeli po prawej podano położenie poszczególnych pików.....	129
Rys. 66. Widmo FTIR – ATR zarejestrowane dla proszku I-TiO ₂	129
Rys. 67. Zarejestrowane widma XPS (kolor czarny) z dopasowanymi pikami składowymi (kolor zielony) dla pierwiastków: Ti, O, C, I obecnych w próbce proszkowej I-TiO ₂ . Kolorem czerwonym pokazano sumę pików składowych.....	130
Rys. 68. a) Widmo absorpcji zmierzone na progu K tytanu I-TiO ₂ , b) <i>FT</i> widma przedstawionego na rys. a).....	132
Rys. 69. Krzywe TG-DSC dla I-TiO ₂ wraz z całkowitym prądem jonowym (TIC).....	135

Rys. 70. Widmo XRF dla (a) I-TiO ₂ oraz (b) czystego TiO ₂ . (linie Zr pochodzą od wewnętrznego kolimatora jako tło detektora).....	136
Rys. 71. Zdjęcie cienkiej warstwy I-TiO ₂ nałożonej na podłoże szklane z zawiesiny wodnej proszku	137
Rys. 72. Wykres transformacji funkcji Kubelki-Munka w zależności od energii fotonu (E_{ph}) S-TiO ₂ ; w środku: widmo absorpcji dla S-TiO ₂	139
Rys. 73. Widmo XRD dla domieszkowanego siarką TiO ₂ A – anataz, R – rutyl.....	140
Rys. 74. Widmo Ramana dla domieszkowanego siarką TiO ₂ , w tabeli po prawej podano położenie poszczególnych pików.....	140
Rys. 75. Widmo FTIR – ATR dla proszku S-TiO ₂	141
Rys. 76. Zarejestrowane widma XPS (kolor czarny) z dopasowanymi pikami składowymi (kolor zielony) dla pierwiastków: Ti, O, C, S obecnych w próbce proszkowej S-TiO ₂ . Kolorem czerwonym pokazano sumę pików składowych.....	143
Rys. 77. Analiza termiczna sprzężona ze spektrometrią masową: a) Widmo TG-DSC dla domieszkowanego siarką TiO ₂ , b) Przebiegi prądów jonowych dla wybranych ilorazów m/z	145
Rys. 78. Widmo EDX dla S-TiO ₂ ; po prawej tabela z zawartościami poszczególnych pierwiastków.....	147
Rys. 79. Obraz SEM powierzchni S-TiO ₂	148
Rys. 80. Obraz AFM warstwy S-TiO ₂ nałożonej na podłoże szklane z zawiesiny wodnej proszku.....	148
Rys. 81. Krzywe voltamperometryczne dla Pt/N-TiO ₂ zarejestrowane w zakresie - 0,53 ÷ + 0,47 z różnymi szybkościami polaryzacji.....	151
Rys. 82. Krzywe voltamperometryczne dla Pt/N-TiO ₂ zarejestrowane w zakresie - 0,17 ÷ + 0,93 z różnymi szybkościami polaryzacji (czarnym kolorem oznaczono skan dla czystej elektrody Pt).....	152
Rys. 83. Krzywa voltamperometryczna dla Pt/N-TiO ₂ zarejestrowana w zakresie - 0,8 ÷ + 0,8 V vs. NEK; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-2}$ (0,5 M Na ₂ SO ₄).....	153
Rys. 84. Krzywa voltamperometryczna dla Pt/TiO ₂ zarejestrowana w zakresie -1,1 ÷ +1,1 vs. NEK oraz - 0,2 ÷ 1,1 V vs. NEK (zielona linia); $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (0,5 M Na ₂ SO ₄).....	153
Rys. 85. Widma impedancyjne zarejestrowane przy różnych potencjałach dla elektrody Pt/N-TiO ₂ w 0,5 M Na ₂ SO ₄	155
Rys. 86. Elektryczny obwód zastępczy wykorzystany w procedurze dopasowywania dla elektrody Pt/N-TiO ₂ oraz Pt/TiO ₂	155

- Rys. 87.** Widmo impedancyjne zarejestrowane przy potencjale + 0,11 V vs. NEK razem wartościami otrzymanymi z dopasowania dla elektrody Pt/N-TiO₂.....157
- Rys. 88.** Widmo impedancyjne zarejestrowane przy potencjale - 0,227 V vs. NEK razem wartościami otrzymanymi z dopasowania dla elektrody Pt/TiO₂.....157
- Rys. 89.** Zależność wartości Q_1 , Q_2 , R_L oraz C_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/N-TiO₂.....158
- Rys. 90.** Wykres Motta-Schottky'ego dla a) domieszkowanego azotem TiO₂ oraz b) czystego TiO₂.....159
- Rys. 91.** Prąd zarejestrowany dla elektrody Pt/N-TiO₂ ($E = + 0,27$ V vs. NEK) w ciemności oraz pod wpływem naświetlenia promieniowaniem vis oraz UV-vis; wśródku: aktywność zarejestrowana dla elektrody Pt/TiO₂.....160
- Rys. 92.** Krzywa chronopotencjometryczna dla Pt/N-TiO₂ zarejestrowana w ciemności oraz podczas oświetlania elektrody promieniowaniem z zakresu vis oraz UV-vis.....161
- Rys. 93.** Krzywa chronopotencjometryczna dla Pt/TiO₂ zarejestrowana w ciemności oraz podczas oświetlania elektrody promieniowaniem z zakresu vis oraz UV-vis.....161
- Rys. 94.** Zdjęcia powierzchni elektrody Pt/I-TiO₂ wykonane mikroskopem SEM (kolejne zdjęcia przedstawiają coraz większe powiększenia tej samej elektrody).....163
- Rys. 95.** Krzywe woltamperometryczne dla Pt/I-TiO₂ rejestrowane w ciemności z różnymi szybkościami polaryzacji.....164
- Rys. 96.** Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla a) Pt/I-TiO₂ oraz b) Pt/TiO₂ w ciemności oraz przy naświetleniu promieniowaniem vis i UV-vis (0,5 M Na₂SO₄).....165
- Rys. 97.** Krzywe woltamperometryczne dla elektrody Pt/I-TiO₂ (0,5 M Na₂SO₄).....167
- Rys. 98.** Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla elektrody Pt/I-TiO₂ w 0,5 M Na₂SO₄ o różnym pH.....168
- Rys. 99.** Widma impedancyjne (a-d) dla elektrody Pt/I-TiO₂ zarejestrowane w 0,5 M Na₂SO₄ o różnym pH.....169
- Rys. 100.** Zależność Q_1 i Q_2 oraz C_L i R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ (pH = 3).....170
- Rys. 101.** Zależność Q_1 i Q_2 oraz C_L i R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ (pH = 4).....170
- Rys. 102.** Zależność Q_1 i Q_2 oraz C_L i R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ (pH = 5).....171
- Rys. 103.** Zależność Q_1 i Q_2 oraz C_L i R_L od potencjału elektrody wskaźnikowej Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ (pH = 7,7).....171

- Rys. 104.** Wykres funkcji Motta-Schottky'ego dla elektrody Pt/I-TiO₂ zanurzonej w elektrolitach o różnym pH, po prawej: tabela z wartościami E_{fb} oraz współczynnikiem regresji R^2 dla elektrody Pt/I-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄ ustalonym pH.....173
- Rys. 105.** Wykres zależności potencjału pasma płaskiego od pH elektrolitu dla elektrody Pt/I-TiO₂.....173
- Rys. 106.** Prąd zarejestrowany dla elektrody Pt/I-TiO₂ ($E = + 0,27$ V vs. NEK) w ciemności oraz pod wpływem naświetlenia elektrody światłem vis oraz UV-vis.....174
- Rys. 107.** Krzywa chronopotencjometryczna dla Pt/I-TiO₂ zarejestrowana w ciemności oraz podczas oświetlania elektrody promieniowaniem z zakresu vis oraz UV-vis.....175
- Rys. 108.** a) i b) Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w różnych zakresach potencjałowych dla Pt/S-TiO₂ w 0,5 M Na₂SO₄ ($v = 50$ mV s⁻¹).....176
- Rys. 109.** Widma impedancyjne zarejestrowane przy różnych potencjałach dla elektrody Pt/S-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄.....179
- Rys. 110.** Widmo impedancyjne dla elektrody Pt/S-TiO₂ zanurzonej w 0,5 M Na₂SO₄, utworzone z danych eksperymentalnych i danych uzyskanych z procedury dopasowania.....179
- Rys. 111.** Zależność a) Q_1 i Q_2 oraz b) C_L oraz R_L od potencjału przyłożonego do elektrody wskaźnikowej Pt/S-TiO₂.....180
- Rys. 112.** Wykres funkcji Motta-Schottky'ego dla warstwy S-TiO₂ na podłożu platynowym.....181
- Rys. 113.** Krzywa chronoamperometryczna dla Pt/S-TiO₂ przy 0,27 V vs. NEK w obecności promieniowania vis i UV-vis.....182
- Rys. 114.** Krzywa chronopotencjometryczna zarejestrowana dla elektrody wskaźnikowej Pt/S-TiO₂ w ciemności oraz podczas oświetlenia promieniowaniem z zakresu vis i UV-vis.....183
- Rys. 115.** Diagram energetyczny dla TiO₂, N-TiO₂, S-TiO₂ oraz I-TiO₂, ilustrujący położenie pasm przewodnictwa oraz walencyjnego względem potencjału nasyconej elektrody kalomelowej oraz próżni.....184
- Rys. 16.** Krzywe chronoamperometryczne osadzania czystego polimeru pEDOT:PSS bez mieszania elektrolitu oraz warstwy kompozytowej osadzonej podczas ciągłego mieszania przy $E_{os} = 1,17$ V vs. NEK ładunkiem 200 mC cm⁻².....186
- Rys. 117.** Krzywe chronoamperometryczne osadzania kompozytu (pEDOT:PSS +I-TiO₂) na podłożu Pt ładunkiem 160 mC cm⁻² przy różnym potencjale $E_{os} = 0,87; 1,02$ i 1,17 vs. NEK.....186

- Rys. 118.** Krzywe chronoamperometryczne osadzania warstw kompozytowych (pEDOT:PSS + S-TiO₂) przy różnym ładunku na podłożu Ti przy potencjale $E_{os} = 1,07 \text{ V vs. NEK}$187
- Rys. 119.** Obrazy SEM przedstawiające powierzchnię złącz: a) Ti/pEDOT:PSS, b) Ti/(pEDOT:PSS + I-TiO₂), c) Pt/pEDOT:PSS, d) Pt/(pEDOT:PSS + I-TiO₂) otrzymanych ładunkiem osadzania 300 mC cm^{-2} , wykonane z różnym powiększeniem.....188
- Rys. 120.** Rozkład izotopów względem głębokości uzyskany metodą analizy SIMS w czterech różnych miejscach (a - d) hetero-złącza Pt/(pEDOT:PSS + I-TiO₂); obszar badany w jednym punkcie $A = 500 \times 500 \mu\text{m}^2$189
- Rys. 121.** Obrazy SEM wykonane pod kątem zbliżonym do 90° dla warstw kompozytowych (pEDOT:PSS + S-TiO₂) osadzonych na podłożu tytanowym ładunkiem a) 60 mC cm^{-2} , b) 160 mC cm^{-2} , c) 200 mC cm^{-2} oraz d) 300 mC cm^{-2}191
- Rys. 122.** a) Zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu AFM filmu (pEDOT:PSS + S-TiO₂) osadzonego przy $Q_{os} = 300 \text{ mC cm}^{-2}$ na podłożu tytanowym, b) Profil warstwy w pobliżu rysy.....192
- Rys. 123.** Profil warstwy (pEDOT:PSS + S-TiO₂) osadzonej ładunkiem a) 60 mC cm^{-2} , a) 160 mC cm^{-2} , a) 200 mC cm^{-2} , a) 300 mC cm^{-2} na podłożu tytanowym wykonany w pobliżu rysy.....193
- Rys. 124.** Rozkład izotopów względem głębokości uzyskany metodą analizy SIMS dla:
a) pEDOT:PSS $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, b) pEDOT:PSS $Q_{os} = 350 \text{ mC cm}^{-2}$,
c) (pEDOT:PSS + S-TiO₂) $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, d) (pEDOT:PSS + S-TiO₂) $Q_{os} = 350 \text{ mC cm}^{-2}$; obszar badany w jednym punkcie $A = 500 \times 500 \mu\text{m}^2$.
.....194
- Rys. 125.** Powierzchniowy rozkład izotopów C, S i Ti uzyskany za pomocą analizy SIMS dla materiałów:
a) pEDOT:PSS $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, b) pEDOT:PSS $Q_{os} = 350 \text{ mC cm}^{-2}$,
c) pEDOT:PSS + S-TiO₂ $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, d) pEDOT:PSS + S-TiO₂ $Q_{os} = 350 \text{ mC cm}^{-2}$ osadzonych na podłożu platynowym.....196
- Rys. 126.** Widma spektroskopii masowej dla warstw kompozytowych (pEDOT:PSS + S-TiO₂) osadzonych a) ładunkiem 160 mC oraz b) ładunkiem 350 mC197
- Rys. 127.** Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla (pEDOT:PSS + I-TiO₂) ($0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$). Złącze osadzono na podłożu a) Pt, b) Ti w funkcji ładunku osadzania, $E_{os} = 1,17 \text{ V vs. NEK}$. ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).....198
- Rys. 128.** Zależność gęstości prądu od ładunku osadzania warstwy (pEDOT:PSS + I-TiO₂) na podłożu a) Pt oraz b) Ti.....199
- Rys. 129.** Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane z różnymi szybkościami polaryzacji dla warstw Pt/(pEDOT:PSS + I-TiO₂) ($0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) osadzonych tym

- samym ładunkiem $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, ale przy różnych potencjałach $E_{os} = 0,87, 1,02$ i $1,17 \text{ V vs. NEK}$ 199
- Rys. 130.** Krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane przy potencjale $0,27$ i $0,57 \text{ V vs. NEK}$ w obecności światła z zakresu widzialnego dla warstw Pt/(pEDOT:PSS + I-TiO₂) ($0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) osadzonych przy różnym potencjale ładunkiem $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$ 200
- Rys. 131.** Krzywe chronoamperometryczne dla czystego filmu polimerowego oraz kompozytu osadzonych na podłożu Pt zarejestrowane przy potencjale $0,27 \text{ V vs. NEK}$ w $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, (warunki osadzania warstw: $Q_{os} = 160 \text{ mC cm}^{-2}$, $E_{os} = 1,17 \text{ V vs. NEK}$)201
- Rys. 132.** Wykres j_{vis}/j_c (iloraz prądu rejestrowanego w obecności światła z zakresu widzialnego do prądu rejestrowanego w ciemności) vs. ładunek osadzania, kiedy do elektrody przyłożony jest potencjał $0,27$ lub $0,57 \text{ V vs. NEK}$ 202
- Rys. 133.** Zarejestrowane krzywe pojemnościowe z różnymi prędkościami dla warstw (pEDOT:PSS + S-TiO₂) ($0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) osadzonych ładunkiem $60, 160, 200$ oraz 300 mC cm^{-2} na podłożu tytanowym204
- Rys. 134.** Wykres zależności pojemności od potencjału dla a) kompozytu pEDOT:PSS z S-TiO₂ oraz b) warstwy pEDOT:PSS na podłożu tytanowym, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$)205
- Rys. 135.** Wykres zależności pojemności C warstwy (pEDOT:PSS + S-TiO₂) od ładunku osadzania Q_{os} dla $E = -0,2 ; 0$ oraz $+ 0,2 \text{ V vs. NEK}$, a – nachylenie prostej $C = f(Q_{os})$ 206
- Rys. 136.** Stabilne zawiesiny czystego i domieszkowanego ditlenu tytanu w DMSO, od lewej: TiO₂, I-TiO₂, S-TiO₂, N-TiO₂210
- Rys. 137.** Zdjęcie po etapie nałożenia warstwy aktywnej na ITO/x-TiO₂: po lewej – świeżo nałożona warstwa P3HT:PCBM, po prawej – warstwa po odparowaniu rozpuszczalnika211
- Rys. 138.** Barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne przygotowane do pomiarów214
- Rys. 139.** a) Widmo absorpcji roztworów barwnika N3 o różnym stężeniu molowym; b) krzywa kalibracyjna sporządzona na podstawie pomiarów absorpcji barwnika N3214
- Rys. 140.** a) Struktura warstwowa ogniwa oraz b) położenie poziomów energetycznych (względem próżni) dla poszczególnych warstw tworzących ogniwo fotowoltaiczne o strukturze objętościowego hetero-złącza216
- Rys. 141.** Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego (powiększenie $\times 500$) warstw: a) P3HT + TiO₂, b) P3HT + I-TiO₂, c) P3HT + S-TiO₂ nałożonych na podłożu ITO217

- Rys. 142.** Charakterystyka prądowo-napięciowa organicznych ogniw hybrydowych a) bez oraz z zastosowaniem b) czystego oraz domieszkowanego c) siarką i d) jodem ditlenku tytanu po obróbce termicznej w wybranej temperaturze. Linia przerywaną oznaczono prąd rejestrowany w ciemności a linią ciągłą – prąd rejestrowany podczas naświetlenia urządzenia.....218
- Rys. 143.** Charakterystyka prądowo-napięciowa organicznych ogniw hybrydowych a) bez oraz z zastosowaniem b) czystego oraz domieszkowanego c) siarką i d) jodem ditlenku tytanu po obróbce termicznej w 140°C przez 30 min.....220
- Rys. 144.** a) Struktura warstwowa ogniwa oraz b) położenie poziomów energetycznych (względem próżni) dla poszczególnych warstw tworzących ogniwo fotowoltaiczne o odwróconej strukturze.....221
- Fig. 145.** Widmo absorpcyjności dla warstwy P3HT:PCBM nałożonej na różne podłoża ITO/X-TiO₂, gdzie X to atom I, N, S. Jako odniesienie przedstawiono krzywą absorpcyjną samej warstwy P3HT:PCBM oraz P3HT:PCBM nałożonej na podłoże z czystego TiO₂.....222
- Fig. 146.** Zdjęcie AFM cienkich filmów a) TiO₂ (RMS = 4,47), b) N-TiO₂ (RMS = 3,36), c) S-TiO₂ (RMS = 3,33), d) I-TiO₂ (RMS = 3,37) nałożonych na podłoże ITO.....223
- Fig. 147.** Obraz uzyskany techniką elipsometrii (400 μm × 400 μm) dla warstw a) czystego TiO₂, b) N-TiO₂, c) S-TiO₂, d) I-TiO₂ nałożonych na podłoże ITO.....224
- Rys. 148.** Testy stabilności przeprowadzone w trakcie ciągłego naświetlania ogniw o strukturze ITO/X-TiO₂/P3HT:PCBM/MnO_x/Ag, gdzie X to atom N, S, I; ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/MnO_x/Ag oraz ITO/P3HT:PCBM/MnO_x/Ag. Wykresy przedstawiają odpowiednio zmiany a) prądu zwarcia J_{sc} , b) napięcia obwodu otwartego V_{oc} , c) współczynnika wypełnienia FF , d) wydajności fotokonwersji PCE225
- Rys. 149.** Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniw: ITO/X-TiO₂/P3HT:PCBM/MnO_x/Ag, gdzie X to N, I, S, ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/MnO_x/Ag oraz ITO/P3HT:PCBM/MnO_x/Ag.....227
- Rys. 150.** a) Struktura warstwowa oraz b) elektronowa (względem próżni) barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego z pojedynczą warstwą ditlenku tytanu.....228
- Rys. 151.** Profile warstw a) TiO₂, b) S-TiO₂ oraz c) I-TiO₂, w pobliżu rysy.....229
- Rys. 152.** Profile warstw a) TiO₂/TiO₂, b) TiO₂/S-TiO₂ oraz c) TiO₂/I-TiO₂ w pobliżu rysy.....230
- Rys. 152.** a) Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa barwnikowego z pojedynczą warstwą anodową, b) wykres zależności mocy ogniwa od potencjału dla ogniwa barwnikowego.....231

Rys. 153. a) Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa barwnikowego z podwójną warstwą anodową, b) wykres zależności mocy ogniwa od potencjału dla ogniwa barwnikowego.....	232
Rys. 154. Widmo wydajności kwantowej (<i>IPCE</i>) dla ogniw barwnikowych: a) z pojedynczą oraz b) podwójną warstwą anodową.....	235
Rys. 155. Krzywe chronoamperometryczne dla elektrod: a) Pt/S-TiO ₂ b) Pt/TiO ₂ zanurzonych w roztworach: 0,01 M CH ₃ OH + 0,5 M Na ₂ SO ₄ , 0,01 M CH ₃ COONa + 0,5 M Na ₂ SO ₄ , 0,01 M C ₂ O ₄ Na ₂ + 0,5 M Na ₂ SO ₄ oraz 0,5M Na ₂ SO ₄ zarejestrowane w ciemności oraz podczas naświetlenia elektrod światłem z zakresu UV-vis.....	237
Rys. 156. Krzywe voltamperometryczne dla elektrod: a) Pt/TiO ₂ , b) Pt/I-TiO ₂ , c) Pt/S-TiO ₂ zanurzonych w roztworze 0,01 M CH ₃ OH + 0,5 M Na ₂ SO ₄ zarejestrowane w ciemności oraz podczas naświetlenia elektrod światłem z zakresu vis i UV-vis.....	240

Spis tabel

Tabela 1. Temperatury przejść fazowych dla TiO ₂	20
Tabela 2. Dane krystalograficzne dla struktur krystalicznych ditlenku tytanu (według [8]).....	21
Tabela 3. Typowe właściwości fizyczne i chemiczne ditlenku tytanu (według [8, 9]).....	22
Tabela 4. Krawędzie absorpcji odpowiadające poszczególnym poziomom rdzeniowym (według [157]).....	54
Tabela 5. Pasma aktywne anatazu, rutylu i brukitu w spektroskopii Ramana.....	117
Tabela 6. Zestawienie położenia pików obserwowanych na widmie XPS dla N-TiO ₂ oraz skład atomowy bez i z uwzględnieniem węgla.....	123
Tabela 7. Ilorazy masy do ładunku z przyporządkowanymi wzorami sumarycznymi jonów.....	124
Tabela 8. Zestawienie pików obserwowanych na widmie XPS dla I-TiO ₂ oraz skład atomowy bez i z uwzględnieniem węgla.....	131
Tabela 9. Parametry strukturalne rutylu i anatazu (wedłu bazy ICSD [259]).....	133
Tabela 10. Parametry strukturalne I-TiO ₂ obliczone na podstawie badań EXAFS.....	133
Tabela 11. Zestawienie pików obserwowanych w widmie XPS dla S-TiO ₂ oraz skład atomowy bez i z uwzględnieniem węgla.....	144

Tabela 12. Ilorazy masy do ładunku z przyporządkowanymi wzorami sumarycznymi jonów.....	146
Tabela 13. Parametry ogniw o strukturze ITO/pEDOT:PSS/(X-TiO ₂ + P3HT)/Al po obróbce termicznej w 100, 120, 140 oraz 150°C.....	219
Tabela 14. Parametry ogniw fotowoltaicznego o strukturze: ITO/X-TiO ₂ /P3HT:PCBM/MoO _x /Ag.....	227
Tabela 15. Parametry ogniw barwnikowego FTO/X/N3/Z-50/Pt/FTO z pojedynczą warstwą anodową.....	231
Tabela 16. Parametry ogniw barwnikowego FTO/X/N3/Z-50/Pt/FTO z podwójną warstwą anodową.....	231
Tabela 17. Ilość barwnika zaadsorbowanego na warstwie anodowej ogniw barwnikowych.....	234
Tabela 18. Iloraz gęstości prądowej pików anodowego do katodowego dla elektrod: Pt/TiO ₂ , Pt/I-TiO ₂ oraz Pt/I-TiO ₂ zanurzonych w roztworze 0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,01 M CH ₃ OH oświetlanym promieniowaniem vis oraz UV-vis.....	241
Tabela 19. Zestawienie właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów.....	242
Tabela 20. Zmiany potencjału spoczynkowego elektrod wynikające z oświetlania promieniowaniem z zakresu vis i UV-vis.....	244