



SOLAR
ENERGY
INNOVATIONS
LABORATORY

Laboratorium Molekularnych
Innowacji Słonecznych

Centrum Nowych Technologii
Uniwersytet Warszawski
Banacha 2c, 02-097 Warszawa

Dr Renata Solarska

Autoreferat

Załącznik III do wniosku
o przeprowadzenie
postępowania habilitacyjnego

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Warszawa Kwiecień 2019

1. Imię i Nazwisko.

Renata Solarska

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- | | |
|------|---|
| 2013 | Dyplom ukończenia studiów podyplomowych na kierunku: Zarządzanie projektami badawczymi i pracami rozwojowymi; Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie |
| 2006 | Stopień doktora nauk przyrodniczych w dziedzinie chemii nadany przez Uniwersytet Genewski, Szwajcaria. Tytuł rozprawy: "Własności oraz zastosowania mezoporowatych materiałów półprzewodnikowych" |
| 2001 | Tytuł magistra chemii nadany przez Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego |

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

- | | |
|-----------------------------|---|
| od 09.2018 | Kierownik Laboratorium Molekularnych Innowacji Słonecznych w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego |
| 2013 –
do chwili obecnej | Adiunkt w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego |
| 2009 - 2016 | Adiunkt na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa |
| 2007 - 2009 | Pracownik naukowy w Instytucie EMPA Dübendorf (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology), Szwajcaria |
| 2006 - 2007 | Asystent (A3) w Zakładzie Krystalografii Uniwersytetu Genewskiego, Szwajcaria |
| 2002 - 2006 | Asystent (A2) w Zakładzie Chemii Mineralnej, Analitycznej i Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Genewskiego, Szwajcaria |
| 2001- 2002 | Stażysta w Zakładzie Chemii Supramolekularnej Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa |

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):**4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego:**

Modyfikacje strukturalno-morfologiczne oraz powierzchniowe półprzewodnikowych tlenków metali przejściowych w celu sprzężenia ich własności w procesach konwersji energii słonecznej



4.2 Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

- H1** B. D. Alexander, P. J. Kulesza, I. Rutkowska, **R. Solarska**, J. Augustyński*
Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production
J. Mater. Chem. 18 (2008) 2298-2303
IF₂₀₀₈ 4.464 (obecnie *J. Mater. Chem. A* IF₂₀₁₇ 9.931) MNiSW 40
- H2** **R. Solarska***, B.D. Alexander, A. Braun, R. Jurczakowski, G. Fortunato, M. Stiefel, T. Graule, J. Augustyński
Tailoring the morphology of WO₃ films with substitutional cation doping: Effect on the photoelectrochemical properties
Electrochim. Acta 55 (2010) 7780 – 7787
IF₂₀₁₀ 3.650 IF₂₀₁₇ 5.116 MNiSW 40
- H3** **R. Solarska**, A. Królikowska, J. Augustyński*
Silver nanoparticles-induced photocurrent enhancement at WO₃ photoanodes
Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 7980-7983
IF₂₀₁₀ 12.730 IF₂₀₁₇ 12.102 MNiSW 45
- H4** J. Augustyński*, B.D. Alexander, **R. Solarska**
Metal oxide photoanodes for water splitting
Top. Curr. Chem. 303 (2011) 1-38
IF₂₀₁₁ 6.568 MNiSW 40
- H5** **R. Solarska***, R. Jurczakowski, J. Augustyński*
Highly stable efficient visible-light driven water photoelectrolysis system using nanocrystalline WO₃ photoanode and methane sulfonic acid electrolyte
Nanoscale 4 (2012) 1553-1556
IF₂₀₁₂ 6.233 IF₂₀₁₇ 7.233 MNiSW 40
- H6** J. Brillat, J-H. Yum, M. Cornuz, T. Hisatomi, **R. Solarska**, J. Augustyński, M. Graetzel, K. Sivula*
Highly efficient water splitting by a dual-absorber tandem cell
Nature Photonics 6 (2012) 824-828
IF₂₀₁₂ 27.254 IF₂₀₁₇ 32.521 MNiSW 50
- H7** J. Augustyński*, **R. Solarska**
To what extent do the nanostructured photoelectrodes perform better than their macrocrystalline counterparts?
Catalysis Science and Technology 3 (2013), 1810-1814
IF₂₀₁₃ 4.760 IF₂₀₁₇ 5.365 MNiSW 35
- H8** **R. Solarska***, K. Bieńkowski, S. Żołądek, A. Majcher, T. Stefaniuk, P. J. Kulesza, J. Augustyński
Enhanced water splitting at thin film tungsten trioxide photoanodes bearing plasmonic gold-polyoxometalate particles
Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 14196-14200
IF₂₀₁₄ 11.261 IF₂₀₁₇ 12.102 MNiSW 45
- H9** M. Sarnowska, K. Bieńkowski, P. Barczuk, **R. Solarska***, J. Augustyński*
Highly efficient and stable solar water splitting at (Na)WO₃ photoanodes in acidic electrolyte assisted by non-noble metal oxygen evolution catalyst
Advanced Energy Materials 6 (2016) 1600526

- IF₂₀₁₆ 16.721 IF₂₀₁₇ 21.875 MNiSW 45
- H10** L. G. Bloor, **R. Solarska**, K. Bieńkowski, P. J. Kulesza, J. Augustyński, M. D. Symes*, L. Cronin*
Solar-driven water oxidation mediated by an electron-coupled-proton buffer
Journal of the American Chemical Society 138 (2016) 6707-6710
IF₂₀₁₆ 13.858 IF₂₀₁₇ 14.357 MNiSW 45
- H11** J. Augustyński*, K. Bieńkowski, **R. Solarska**
Plasmon resonance-enhanced photoelectrodes and photocatalysts
Coordination Chemistry Reviews 325 (2016) 116-124
IF₂₀₁₆ 13.324 IF₂₀₁₇ 14.499 MNiSW 50
- H12** E. Szaniawska, K. Bieńkowski, I. Rutkowska, P. Kulesza*, **R. Solarska***
Enhanced Photo-Electro CO₂ Reduction System Based on Mixed Cu₂O
Nonstoichiometric-TiO₂ Photocathode
Catalysis Today 300 (2018) 145-151
IF₂₀₁₇ 4.667 MNiSW 40

Dane bibliometryczne dla w/w cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

Całkowita ilość publikacji: **12**

Sumaryczny IF w roku publikacji: **125.49**

Sumaryczny IF obecny: **146.34**

Suma punktów MNiSW: **515**

Liczba wszystkich cytowań: **935** (Web of Science 25 marca 2019)

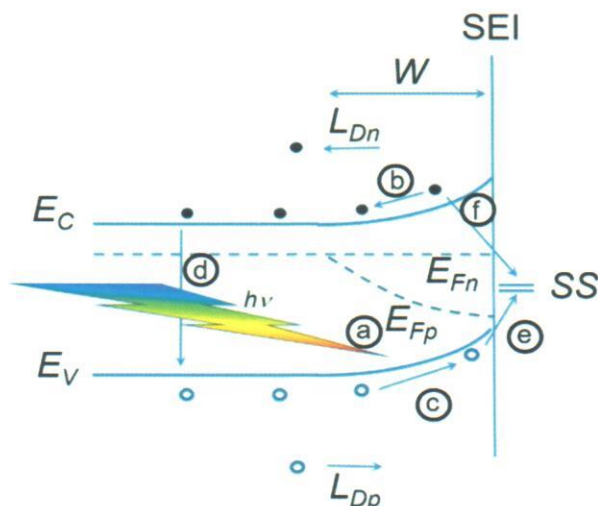
Liczba cytowań bez autocytaowań: 916 (25 marca 2019)



4.3 Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników wraz z możliwością ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Wszechstronność zastosowań półprzewodnikowych tlenków metali przejściowych w różnych dziedzinach zarówno nauki jak i rozwoju, stawia wysokie jakościowe wymagania związane z wydajnością i stabilnością w czasie tych materiałów [1-3]. Tylko w dziedzinie energii słonecznej materiały te są wykorzystywane w konstrukcji różnego rodzaju czujników [4,5], ogniw fotoelektrochemicznych [1,6,H1,H4], fotowoltaicznych [7] czy układów biomimetycznych oraz sztucznej fotosyntezy [8] do konwersji tej energii do innych form energii lub jej magazynowania np. w wiązkach. Wszystkie te zastosowania wymagają jednak różnych morfologii, specyficznej architektury oraz rozwiniętej powierzchni kontaktu z mediami reakcyjnymi, aby osiągnąć właściwą i opłacalną dla danego zastosowania wydajność konwersji energii słonecznej [1,H1,H2,H4]. Dlatego też, już od czasu pierwszej demonstracji możliwości przetwarzania energii w ogniwie fotoelektrochemicznym z wykorzystaniem TiO_2 jako elektrody pracującej [9], projektowanie i kontrolowane wytwarzanie nanostrukturalnych materiałów fotokatalitycznych do wydajnego i stabilnego w czasie przetwarzania energii słonecznej pozostaje aktualnym i dynamicznie rozwijającym się nurtem badań w dziedzinie technologii słonecznych [1,2,10]. Inne, równie ważne wymagania stawiane materiałom tlenkowym wynikają albo z ich struktury pasmowej albo z własności powierzchni stanowiącej również granicę faz półprzewodnik|elektrolit. Do tych wymagań należy *m.in* właściwe dla danego procesu położenie pasm energetycznych walencyjnego i przewodnictwa, odpowiedzialne za możliwość zachodzenia procesu oraz szerokość przerwy wzbronionej pomiędzy nimi, warunkująca z kolei zakres absorpcji promieniowania świetlnego. Nie tylko szerokość przerwy wzbronionej, ale też sama struktura elektronowa pasm jak i obecność stanów elektronowych wewnątrz przerwy wpływają na rodzaj przejść elektronowych a tym samym determinują zakres absorpcji promieniowania oraz ścieżki transportu wzbudzonych nośników ładunków, a więc typ przewodnictwa danego materiału półprzewodnikowego. Transport ładunku w strukturze jest determinowany z kolei stopniem krystalizacji materiału oraz dobrze wykształconymi granicami ziaren. Te własności przekładają się na wysoką wydajność kwantową, określoną zdolnością układu do separacji ładunków wytworzonych pod wpływem zaabsorbowanego promieniowania a także ich przetransportowania do miejsca reakcji bez strat rekombinacyjnych czy to w masie czy na powierzchni [1,11, H1]. Zachowanie wzbudzonych nośników ładunku na skutek absorpcji promieniowania przez półprzewodnik typu n, oraz potencjalnych ścieżek rekombinacji [12] jest przedstawione na Rys. 1:



Rys. 1. Schemat obrazujący zachowanie wzbudzonych nośników prądu: W – warstwa zubożona; a – wytworzenie pary elektron-dziura; b- elektrony przemieszczające się w objętości ; c- dziury przemieszczające się w kierunku granicy faz półprzewodnik/elektrolit ; d -rekombinacja; e- dziury reagujące albo z produktami reakcji uleniania wody albo z centrami rekombinacji na powierzchni; SS stany powierzchniowe; f –ścieżka rekombinacji elektronów z dziurami znajdującymi się na powierzchni; L_{Dn} – długość drogi dyfuzyjnej elektronów; L_{Dp} – długość drogi dyfuzyjnej dziur; E_{Fn} , E_{Fp} quasi poziom Fermiego dla elektronów i dziur;

Obecnie, pomimo niewątpliwie wielu znaczących osiągnięć w konstrukcji układów wspomagających proces przetwarzania energii poprzez zastosowanie kombinatoryjnych podejść syntetycznych [2,13], wytwarzanie nanoarchitektur umożliwiających przekroczenie ograniczeń wynikających np. z krótkiej drogi swobodnej ładunków czy też integrację komponentów w odpowiednich geometriach [14,15], nadal wspólnym mianownikiem pozostaje zastosowanie jako głównego materiału fotokatalitycznego binarnych tlenków metali przejściowych i ich mieszanych kompozycji [1,16,H4]. Niestety, tylko kilka półprzewodników z tlenków metali przejściowych, stabilnych w elektrolitach, jest zdolnych do absorpcji wystarczającej energii promieniowania słonecznego, aby móc wykorzystywać tę energię w ogniwach fotoelektrochemicznych do produkcji wodoru z rozkładu wody lub degradacji zanieczyszczeń czy też do produkcji paliw słonecznych pochodzących z fotoredukcji CO_2 . Te półprzewodniki to *m.in.* trójtlenek wolframu WO_3 o szerokości pasma wzbronionego $E_g = 2,5$ eV, wanadian bizmutu BiVO_3 $E_g = 2,4$ eV, tlenek żelaza(III) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $E_g = 2,2$ eV czy też tlenek miedzi(I) Cu_2O $E_g = 2,1$ eV. Wśród tej klasy półprzewodników binarnych, znajdują się także domieszkowane tlenki tytanu (TiO_2), jednakże, poza bardzo nielicznymi wyjątkami ich aktywność w świetle widzialnym ogranicza się raczej do fotoutleniania związków organicznych niż do rozkładu wody czy innych wymagających kinetycznie procesów fotoelektrochemicznych [1,2,16,17,H1,H4,H7]. Rozwiązaniem mogłoby być zastąpienie tlenków metali przejściowych, materiałami o niskiej przerwie wzbronionej, do ok. 2,1 eV [1,18]. Jednak większość tych materiałów jest niestabilna pod oświetleniem i ulega fotokorozji (np. GaS, GaP). Wyjątkiem są

układy tlenków trój- i więcej składnikowych o strukturze perowskitu typu ABO_3 , warunkującej dużą stabilność struktury krystalograficznej, a tym samym dużą elastyczność w modyfikacji [19]. Materiały te są jednak znacznie trudniejsze do otrzymania w postaci czystej fazy, ponieważ zwykle nie są najbardziej stabilną termodynamicznie fazą, a mogą tworzyć wiele konkurencyjnych prostszych faz, które są stabilne. W rezultacie, metody syntezy, które mogłyby umożliwić wytworzenie wysokiej jakości warstw tych materiałów są bardzo ograniczone. Dlatego też, **opracowanie koncepcyjnego sprzężenia własności swoistych struktury (*intrinsic*) z morfologią oraz własnościami granicy faz półprzewodnik/elektrolit, umożliwiające eliminację procesów limitujących wydajność oraz podniesienie efektywności w kierunku prowadzenia pożądanych procesów generowanych światłem słonecznym, stało się celem prowadzonych przeze mnie badań naukowych opisanych w cyklu publikacyjnym H1 – H12 będącym przedmiotem osiągnięcia naukowego.**

4.3.1 Omówienie celu naukowego

Zasadniczym ograniczeniem wydajności w procesach konwersji energii słonecznej półprzewodnikowych materiałów tlenkowych jest zbyt wolna kinetyka procesu wydzielania tlenu w przypadku półprzewodników typu n oraz zbyt mała gęstość elektronów w paśmie przewodnictwa w przypadku półprzewodników typu p. Oba rodzaje procesów zarówno fotoutleniania jak i fotoredukcji są ograniczone zarówno przez dynamikę transportu wytworzonych nośników ładunków jak i przez stałe szybkości danej reakcji, w której te wytworzone ładunki biorą udział [12, 20]. Tak więc, jedynie poprzez rozpoznanie i pełną analizę ścieżek transportu wytworzonych ładunków w strukturze a tym samym określenie rodzaju transportu (poprzez defekty struktury, powstałe polarony czy też węzły sieci krystalicznej) oraz identyfikację procesów limitujących i ich stałe szybkości można efektywnie modyfikować własności fotokatalityczne układu pracującego oraz modelować jego wydajność w kierunku pożądanego procesu. Zbyt wolna kinetyka *np.* procesu rozkładu wody generuje straty energetyczne przejawiające się wysokim nadpotencjałem oraz przesunięciem się fotopotencjału w kierunku potencjałów bardziej dodatnich. Ten wymierny efekt w postaci spadku omowego na krzywej obrazującej wydzielanie tlenu a tym samym mniejszego fotoprądu wydzielania tlenu jest spowodowany zwiększoną rekombinacją ładunków zarówno w objętości jak i na powierzchni, gdzie zachodzi proces utleniania wody [20,21,H5,H7]. Problemu nadmiernej rekombinacji ładunków w procesach kinetycznie wolniejszych *tj. np.* rozkład wody, nie rozwiązuje nawet nanostrukturyzacja materiałów półprzewodnikowych obszernie przedyskutowana w pracy H7, bo chociaż wpływa na skrócenie drogi wytworzonych ładunków do miejsca reakcji, co ma ogromne znaczenie dla półprzewodników o krótkiej drodze swobodnej ładunków, czego dobrym przykładem jest Fe_2O_3 o dł. drogi swobodnej dziur elektronowych równej 4 nm [20-22] oraz na obecność pola elektrycznego na skutek rozpiętości

warstwy zubożonej w całej objętości elektrody, to wysoko rozwinięta powierzchnia aktywna pozostająca w bezpośrednim kontakcie z elektrolitem, generuje również dużą ilość powierzchniowych stanów defektowych. Defekty te, podobnie jak strukturalne, działają pułapkująco na ładunki i powodują straty w wydajności kwantowej, przekładającej się tutaj bezpośrednio na wydajność w kierunku danej reakcji [11,23]. Dlatego też, równie duży udział co struktura, w końcowej wydajności układu pracującego, odgrywa morfologia fotokatalizatora jak i granica kontaktu z elektrolitem. **Zatem celem mojej pracy badawczej była eksploracja nowych i tych już wykorzystywanych w bieżących pracach badawczych materiałów półprzewodnikowych, pod kątem identyfikacji elementarnych procesów przenoszenia ładunków i wynikających z tego defektów struktury, powstawania produktów pośrednich oraz procesów limitujących, nie tylko w warstwie ale również na granicy faz półprzewodnik|elektrolit, celem korelacji zachodzących zjawisk fotofizycznych i fotochemicznych z wydajnością reakcji utleniania i/lub redukcji oraz opracowanie odpowiednich wielokierunkowych modyfikacji, umożliwiających przeciwdziałaniu procesom tzw. wąskiego gardła (*bottleneck*). Identyfikacja oraz zrozumienie tych zjawisk, zarówno w materiałach tlenków binarnych jak i wieloskładnikowych, stanowiło centralną oś przeprowadzonych badań, gdyż umożliwiała korelację architektury układu pracującego z mechanizmem wzbudzania nośników prądu, ich zdolnością rozdzielenia, odbioru, pułapkowania oraz czasem życia, czyli *de facto* z wydajnością w kierunku pożądanego procesu.**

Wobec powyższego, podjęte zostały modyfikacje strukturalne polegające na zmianie w przewodnictwie elektrody, składzie chemicznym, zakresu absorpcji czy struktury elektronowej pasma wzbronionego [H1,H2,H4,H6,H7,H10] oraz powierzchniowe polegające na eliminacji defektów powierzchniowych wynikających często z akumulacji nośników ładunku na powierzchni półprzewodnika poprzez eksplorację własności katalitycznych i plazmonicznych cząstek metalicznych [H3,H8, H11, H12], czy też poprzez dodanie do elektrody pracującej katalizatora danej reakcji [H9]. Głównym osiągnięciem zastosowanych podejść badawczo-koncepcyjnych było sprzężenie ulepszonych własności swoistych półprzewodnika z lepszymi własnościami powierzchni [H8, H9], stanowiącej nie tylko miejsce reakcji ale również granicę faz półprzewodnik|elektrolit, co zaskutkowało nie tylko wyższą wydajnością w kierunku danej reakcji, ale także lepszą stabilnością w czasie oraz eliminacją rekombinacji powierzchniowej zobrazowanej na krzywych polaryzacyjnych brakiem pików prądów przejściowych świadczących o akumulacji powierzchniowej ładunku. Koncepcje te zastosowano z powodzeniem również w układach redukcyjnych do aktywacji cząsteczki CO₂, w celu nie tylko wydajniejszego jej rozkładu, ale również ukierunkowania dystrybucji produktów redukcji do produkcji paliw słonecznych tj. metanol czy kwas mrówkowy [H12].

4.3.2 Omówienie osiągniętych wyników

Podstawy działania ogniwa fotoelektrochemicznego

Woda podobnie jak energia słoneczna jest łatwo dostępnym i obfitym źródłem energii [24]. Już tak niewielki odsetek jak 0.01% ilości globalnych opadów zawiera taką ilość wodoru, której zmagazynowanie umożliwiłoby co najmniej roczne globalne zaopatrzenie w energię [25]. Niemniej jednak, podobnie jak koncentrowanie i przetwarzanie energii słonecznej z opłacalną wydajnością, rozkład wody do tlenu i wodoru nie jest trywialnym procesem. Nie dość, że przemiana elektrochemiczna wymaga aż 4 elektronów to dodatkowo reakcja ta nie jest uprzywilejowana termodynamicznie [26]:

Reakcje półwkowe w środowisku kwaśnym:



w środowisku zasadowym:



W obu przypadkach potencjał ogniwa wynosi $E^\circ = -1,229 \text{ V}$, i odpowiada zmianie energii swobodnej Gibbsa $\Delta G^\circ = + 237 \text{ kJ/mol}$, wynikającej z równania: $\Delta G^\circ = - n F E^\circ_{\text{ogniwa}}$.

Dodatnia wartość zmiany energii swobodnej wskazuje na reakcję rozkładu wody do tlenu i wodoru na niesamorzutną w przeciwieństwie do wielu reakcji zachodzących spontanicznie dla których energia swobodna Gibbsa jest ujemna [25]. Aby jednak energia słoneczna mogła spowodować spontaniczną reakcję rozkładu wody, wzbudzone foto-elektrony muszą posiadać energię co najmniej rzędu 1,23 eV, z czego obliczyć można wymaganą do ich wzbudzenia długość fali padającego promieniowania:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \approx \frac{1240 \text{ nm/eV}}{E}$$

(λ - dł. fali padającego promieniowania, h – stała Plancka, c – szybkość światła, E -wymagana do wzbudzenia energia wyrażona w eV).

Z zależności tej wynika, że długość fali wzbudzającej fotony musi być krótsza niż 1000 nm żeby umożliwić zajście reakcji rozkładu wody wspomaganą aktywacją pochodzącą z energii słonecznej. Tak graniczna długość fali kwalifikuje do wzbudzenia pełen zakres UV-Vis

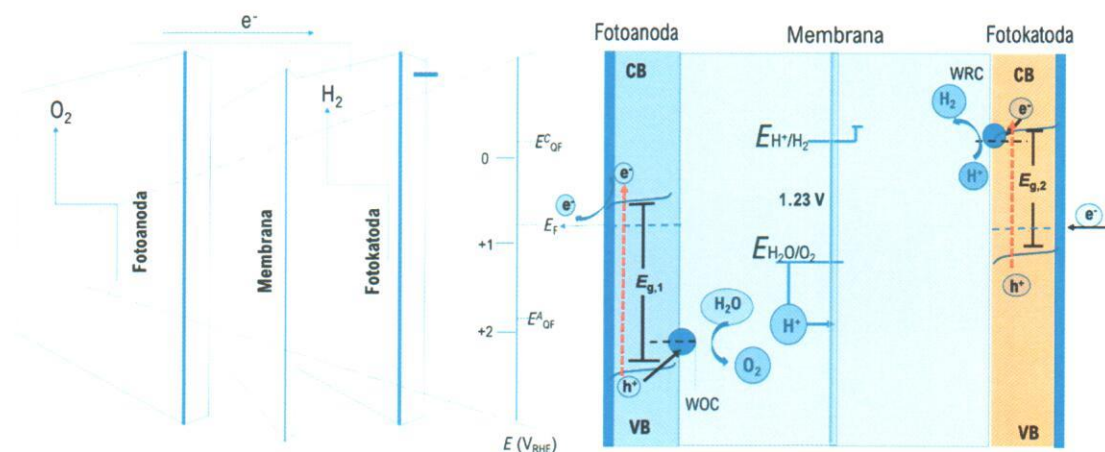
spektrum słonecznego oraz bliską podczerwień, co sumarycznie daje 78% pełnego spektrum słonecznego o mocy 1000 W/m^2 [27]. Wyliczenia te nie odzwierciedlają jednak wydajności procesu rozkładu wody w ogniwie fotoelektrochemicznym. Przy założeniu, że jeden foton wzbudza jeden elektron, większość energii fal krótkich, czyli fotonów o dużej energii, jest tracona w postaci ciepła a zmiana energii swobodnej Gibbsa nie uwzględnia nadpotencjału wymaganego do kompensacji strat w entropii powstałych na skutek promocji elektronów do pasma przewodnictwa oraz strat w kinetyce reakcji, związanych z nadpotencjałem wymaganym do przeprowadzenia reakcji wydzielania tlenu (OER) oraz wodoru (HER). Te straty energetyczne wynoszą ok. 0,8 eV, co przekłada się na minimalną wymaganą do przeprowadzenia procesu rozkładu wodu energię fotonów równą 2,03 eV (dł. fali krótsza niż 620 nm) [28]. Przy spełnieniu tych warunków, wydajność fotoelektrochemicznej konwersji wody do wodoru może wynieść max. 16,8 % dla idealnej pojedynczej elektrody posiadającej przerwę wzbronioną 2,03 eV [17,28].

Wydajność procesu konwersji energii słonecznej do wodoru *STH* lub bardziej ogólnie do danego paliwa słonecznego można obliczyć na podstawie poniższego wzoru [1, 25]:

$$STH = J_{op} \times (1.23 \text{ V}) \times \frac{\eta_F}{P_{in}}$$

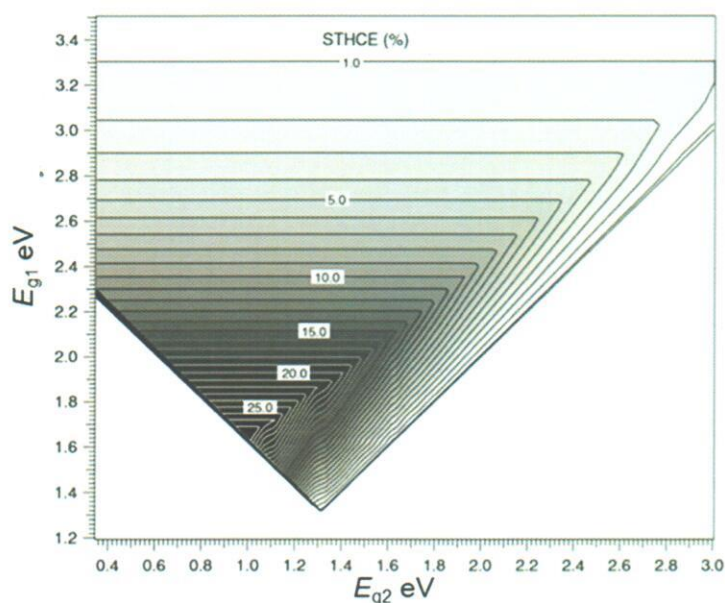
gdzie 1,23 V oznacza ΔG° reakcji, J_{op} – gęstość fotoprądu, η_F – wydajność Faradaya, P_{in} – natężenie padającego promieniowania;

Rzeczywistej wydajności konwersji energii słonecznej do paliw słonecznych nie można obliczyć bazując na pomiarach w układzie trójelektrodowym. Układem umożliwiającym obliczenia wydajności *STH* jest ogniwo tandemowe składające się z fotoanody i fotokatody, w którym procesy utleniania i redukcji są kinetycznie zależne, a na każdą cząsteczkę H_2 przypadają 2 elektrony, przekazywane przez obwód zewnętrzny, tj. przedstawiono to na poniższym schemacie:



Rys. 2. Schemat ilustrujący zasadę działania oraz zachodzące procesy w ogniwie tandemowym.

Przedstawiony układ tandemowy składa się z fotoanody o przerwie wzbronionej $E_{g,1}$ oraz fotokatody o przerwie $E_{g,2}$, spełniających warunek $E_{g,1} > E_{g,2}$. Procesy zachodzące w takim ogniwie inicjowane są absorpcją promieniowania przez fotoelektrody na skutek czego wzbudzone są nośniki prądu, a wytworzone przez warstwę zubożoną pole elektryczne rozdziela elektrony (e^-) wzbudzone z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa od pozostałych w pasmie podstawowym dziur elektronowych (h^+). W przypadku fotoanody, pozostałe po promocii elektronu dziury w pasmie walencyjnym, wędrują do granicy faz z elektrolitem podnosząc poziom *quasi-Fermiego*, tak aby możliwe było przekroczenie bariery nadpotencjału wymaganego do przeprowadzenia reakcji utleniania wody. Wygenerowane elektrony, obwodem zewnętrznym wędrują do fotokatody, gdzie rekombinują z dziurami pasma podstawowego fotokatody. Wygenerowane w fotokatodzie elektrony są zagęszczane w pasmie przewodnictwa i umożliwiają redukcję protonów do wodoru poprzez podniesienie poziomu *quasi-Fermiego* fotokatody. Teoretycznie, proces spontanicznego rozkładu wody można również przeprowadzić w układzie z pojedynczą elektrodą pracującą lub w układzie dwuelektrodowym w konfiguracji typu *side-by-side*. Niemniej jednak wydajność reakcji w takich konfiguracjach nie przekracza odpowiednio: 12% i 16 % [1,29]. W układzie tandemowym w którym elektrody pracujące posiadają przerwy wzbronione 1,7 eV i 1,2 eV odpowiednio, dla pierwszego i drugiego absorbera, wydajność ta może przekroczyć 20% (Rys. 3), nawet przy uwzględnieniu nieuniknionych strat wynikających z nadpotencjałów reakcji czy kinetyki [30,31].



Rys. 3. Schemat zasady konstrukcji ogniw tandemowych.

Kryteria wyboru materiałów półprzewodnikowych do procesów fotoelektrochemicznych

Niezależnie od wybranej koncepcji oraz geometrii układu pracującego, motorem napędowym ogniwa jest materiał fotokatalityczny. Jak już wspomniano we wstępie, materiał pracujący musi spełniać określone wymagania dotyczące szerokości przerwy wzbronionej w celu zapewnienia efektywnej absorpcji padającego promieniowania oraz odpowiedniego położenia pasm energetycznych w celu eliminacji ograniczeń kinetycznych wynikających ze zbyt niskich potencjałów utleniających lub redukcyjnych.

Wymagania te szczegółowo opisuję w publikacji [H1](#), a ogólnie prezentuje je schemat przedstawiony na Rys. 1 w tej samej publikacji. Innym kluczowym parametrem, predysponującym materiał półprzewodnikowy do wydajnej konwersji energii słonecznej jest charakter i ilość defektów sieciowych, strukturalnych oraz powierzchniowych, determinujących transport i wykorzystanie wytworzonych ładunków [1,2,16,17]. Pomimo ogromnej biblioteki materiałów półprzewodnikowych stosowanych w różnych procesach konwersji energii słonecznej [1-4,16,32,H4], tylko niewiele z nich posiada odpowiedni zakres absorpcji promieniowania połączony z długą drogą swobodną nośników prądu, stabilnością pod oświetleniem i w kontakcie z korozyjnym często elektrolitem, czyli własności warunkujących wysoką wydajność w przetwarzaniu energii słonecznej do paliw (*STFCE: solar-to-fuels conversion efficiency*) [33,34]. Dlatego też, stosowanych jest wiele strategii umożliwiających wzmocnienie przetwarzania energii poprzez modyfikacje architektury układu pracującego czy też integrację dwóch półprzewodników o różnych pracach wyjścia, co umożliwia efektywniejszy rozdział ładunku, a tym samym wyższą wydajność całego ogniwa. Innym

powszechnie stosowanym podejściem jest takie modelowanie morfologii, aby zwiększyć separację ładunków poprzez skrócenie ich drogi do miejsca reakcji [35,36]. Wykazano że, np., dwuwymiarowe struktury typu nanoarkuszy, zwiększają separację ładunku oraz migrację poprzez zwiększenie absorpcji fotonów w nanostrukturach, co sprzyja fotokatalitycznej aktywności w procesach wielo-elektronowych [36,15]. Kolejnym algorytmem podnoszenia wydajności konwersji energii słonecznej jest konstrukcja heterozłączy w układach tzw. Z-schematów (*Z-scheme*) [37]. Promują one separację ładunku i zwiększają potencjał redoks wygenerowanych nośników. Układy te jednak, wymagają stosowania półprzewodników o wysokim stopniu krystalizacji i ścisłym dopasowaniu pomiędzy pasmami energetycznymi. Ponadto, zastosowanie materiałów umożliwiających międzyfazowy transport ładunku, wiąże się z adsorpcją stanów przejściowych również na powierzchni elektrody, dlatego też istotne jest zrozumienie i zidentyfikowanie produktów przejściowych powstających na powierzchni elektrody podczas procesu fotolizy [11,14]. Mając na uwadze powyższe ograniczenia, moje podejście do konstrukcji wydajnego układu przetwarzającego energię słoneczną opierało się na dokładnej charakteryzacji własności fotofizycznych i fotochemicznych materiałów półprzewodnikowych stanowiących rdzeń układu pracującego w celu identyfikacji i eliminacji procesów ograniczających wydajność wynikającą z własności struktury oraz sprzężenie tych ulepszonych własności z własnościami powierzchni oraz obecnością współkatalizatora danej reakcji. W mojej pracy badawczej zajmowałam się wieloma półprzewodnikami typu n oraz p, tj. WO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Cu_2O oraz ich tlenkami mieszanymi $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O-WO}_3$, jednak głównym obiektem badań był trójtlenek wolframu WO_3 , $E_g = 2,5$ eV, o strukturze jednoskośnej, mający szerokie zastosowanie w ogniwach fotoelektrochemicznych do rozkładu wody czy też degradacji zanieczyszczeń organicznych [38,39]. Motywacją do jego modyfikacji był fakt jego wysokiej stabilności pod oświetleniem ze względu na potencjał pasma podstawowego, ale także wysoka teoretyczna wartość fotoprądu, obliczona na 6.05 mA/cm² [40], a tym samym otwierająca możliwość konstrukcji ogniwa tandemowego o wydajności ekonomicznie opłacalnej. Własności, modyfikacje strukturalne jak i zastosowania WO_3 w układach tandemowych oraz nieorganicznych przedstawiam w publikacjach [H1](#), [H2](#), [H6](#), [H9](#), [H10](#) natomiast modyfikacje strukturalno-morfologiczne wpływające na zmianę własności swoistych oraz powierzchniowych półprzewodnika zostały opisane w publikacjach [H5](#), [H8](#), [H9](#). W publikacjach [H2](#), [H8](#), [H11](#) po raz pierwszy wykazałam możliwość sprzężenia rezonansu plazmonego cząstek srebra i złota z maksimum absorpcji WO_3 , w celu wygenerowania sił pola elektromagnetycznego bliskiego zasięgu usprawniającego transfer energii i separację wytworzonych na skutek absorpcji kwantu promieniowania nośników ładunku. Badania te zapoczątkowały rozgałęzienie moich badań prowadzące od modyfikacji strukturalnych do usprawnienia własności powierzchni poprzez opracowanie katalizatora molekularnego wydzielania tlenu opisanego w pracy [H9](#). Znajomość własności elektronowych i wynikająca z

nich efektywność fotokatalityczna umożliwia opracowanie strategii organiczających zasięg procesów limitujących wydajność całego układu. Przykładem jednej z takich strategii jest tworzenie łączy oraz pasywacja powierzchni co opisuję na przykładzie konstrukcji złącza $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ do fotoredukcji CO_2 w pracy H12.

Modyfikacja własności strukturalno-morfologicznych

Jedną z najczęściej stosowanych strategii mających na celu zmianę własności strukturalnych materiałów półprzewodnikowych w celu usprawnienia transportu ładunku w elektrodzie jest modyfikacja struktury pasma wzbronionego poprzez domieszkowanie kationami metali [1,2,15,36]. Motywacją do podjęcia tej strategii jest fakt, że tlenki metali przejściowych posiadające puste orbitale d (d^0) mają potencjał pasma podstawowego mocno zdeterminowany poziomem orbitalu $\text{O}2p$, co czyni je stabilnymi w procesach utleniania ze względu na wysoką elektroujemność tlenu i tendencję do tworzenia stabilnych związków z anionem O^{2-} . Niemniej jednak, pozostaje również faktem, że półprzewodniki te charakteryzują się niskim współczynnikiem absorpcji, a więc nie są w stanie efektywnie absorbować padające promieniowanie a w konsekwencji wydajność przetwarzania tej energii też jest ograniczona. Dlatego też, celem domieszkowania w tym konkretnym przypadku jest zwiększenie absorpcji światła lub formowanie zlokalizowanych defektów w przerwie wzbronionej (*mid-gap defect states*). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że przy typowym stężeniu domieszki rzędu 1-2% dochodzi do wyodrębnienia poziomu energetycznego formowanego przez domieszkę, a przez to spowolnienie transportu dziury do granicy faz czyli do miejsca reakcji. W konsekwencji spada wydajność całego układu [1]. Mając na uwadze powyższe ograniczenie wynikające z obecności domieszki w strukturze pasmowej półprzewodnika, stężenie kationów domieszkujących WO_3 opisane w pracy H2, nie przekraczało $0.5\%_{\text{at}}$ a typowym stężeniem było stężenie $0,2\%_{\text{at}}$, aby nie zmieniać struktury krystalograficznej WO_3 , preferencyjnej do zastosowań fotoelektrochemicznych. Wprowadzenie jonu domieszki do struktury WO_3 miało na celu poszerzenie zakresu zastosowań WO_3 jak i zbadanie wpływu zmiany przewodnictwa elektrody na własności fotokatalityczne. W rezultacie tych badań, wykazałam, że mała ilość: $0,2-0,5\%_{\text{at}}$ jonu domieszkującego litu, rutenu, krzemu, molibdenu czy cyny nie wpływa na zmianę samej struktury krystalograficznej, tak więc jony nie podstawiają węzłów sieci krystalicznej, a jedynie wprowadzają lekkie zaburzenie komórki elementarnej. Taka deformacja komórki elementarnej generuje odkształcenia sieci krystalicznej działające jak defekty sieciowe, usprawniające (w przypadku materiału o odpowiednio długiej drodze swobodnej wytworzonych ładunków) lub degradujące (pułapki sieciowe) przewodnictwo warstwy pracującej. Z drugiej strony, obecność kationów metali o niższej walencyjności tj. Sn^{4+} , Si^{4+} powoduje powstanie jonów W^{5+} odpowiedzialnych za centra barwne będące osią własności elektrochromicznych WO_3 . Dalsze badania potwierdziły, że domieszkowanie tymi

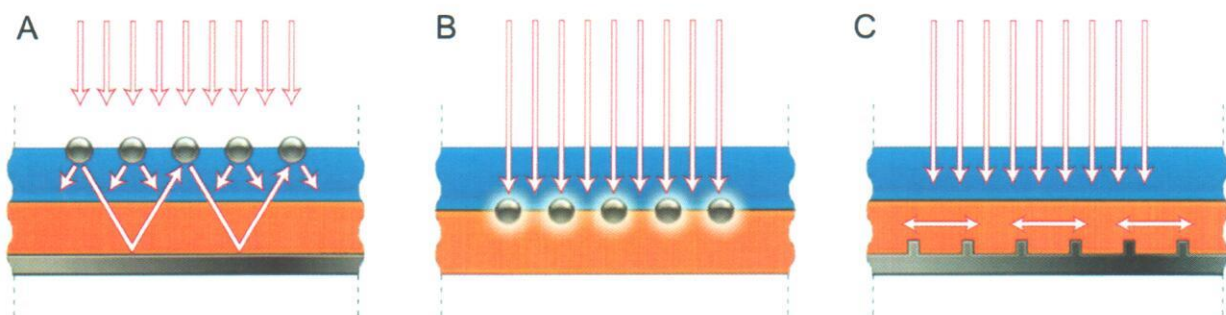
kationami wprowadza dużą zmianę w stopniu krystalizacji materiału w kierunku materiału amorficznego w całej objętości lub tylko na powierzchni, oraz w stopniu przewodnictwa, a tym samym materiały te są wydajniejsze w zastosowaniach elektrochromicznych [41]. Praca ta prezentuje szereg własności strukturalnych takich jak rozmiar ziaren, stopień krystalizacji, przewodnictwo, defekty struktury, które można modyfikować w zależności od rodzaju kationu domieszkującego, jego ilości oraz stopnia utlenienia. Praca ta pokazuje również w jaki sposób wprowadzone modyfikacje wpływają na dalsze zastosowania materiału pracującego. W odniesieniu do prac przeglądowych [H1,H3](#) charakteryzujących główne materiały półprzewodnikowe stosowane w ogniwach fotoelektrochemicznych, oraz opisujących słabe i mocne strony ich swoistych własności, badania opisane w pracy [H2](#), włączające modyfikacje struktury na skutek domieszkowania kationami metali otworzyły możliwość dopasowania własności struktury WO_3 do pożądanych zastosowań. Jednak opracowanie dobrze funkcjonującej elektrody [[H1,H2,H4](#)] nie gwarantuje jeszcze wysokiej wydajności przetwarzania energii w ogniwie fotoelektrochemicznym, ze względu na obecność granicy faz półprzewodnik|elektrolit i zjawisk tam zachodzących. Co więcej, własności elektrolitu również w sposób znaczący wpływają na wydajność całego układu pracującego. Parametrami które moderują wydajność zachodzącego na powierzchni procesu od strony elektrolitu jest spadek omowy w porach półprzewodnika wynikający z przewodnictwa samego elektrolitu oraz rozwinięcia powierzchni aktywnej. Zależność wydajności konwersji energii słonecznej w procesie rozkładu wody od rodzaju, stężenia elektrolitu oraz związanego z tym przewodnictwa jonowego, zbadałam i opisałam szczegółowo w pracy [H5](#). Przedmiotem badań była również stabilność badanego materiału w danym elektrolicie w funkcji czasu, ponieważ nawet dobrze zoptymalizowany dobór elektrolitu do prowadzonego procesu może okazać się błędny w przypadku długich procesów fotoelektrokatalitycznych, podczas których może dochodzić do powstawania związków perokso-, blokujących powierzchnię aktywną [42]. W rezultacie, w dłuższym wymiarze czasu wydajność procesu spada, czego przykładem jest kwas nadchlorowy. Kwas nadchlorowy, podobnie zresztą jak i kwas siarkowy(II), jest chętnie wykorzystywanym elektrolitem podstawowym ze względu na wysoki stopień dysocjacji, dobre przewodnictwo jonowe oraz cenę. Jednak w obu przypadkach, po pewnym czasie wydajność procesu w kierunku wydzielania tlenu spada: do kilku procent już w ciągu pierwszej godziny fotoelektrolizy wody w przypadku kwasu nadchlorowego oraz o ok. 30% - 50% po ok. 3 godz. procesu w kwasie siarkowym. Charakterystyki chronoamperometryczne wybranych elektrolitów pod oświetleniem zobrazowane zostały na Rys. 2 w publikacji [H5](#). Przeprowadzone badania wpływu elektrolitu na wydajność całego procesu umożliwiły wyselekcjonowanie elektrolitu, który od tamtego momentu był głównym elektrolitem wykorzystywanym w dalszych pracach i badaniach. Kwas metansulfonowy wykazał się wysoką stabilnością i brakiem rozkładu do produktów pośrednich pod przyłożonym napięciem

i oświetleniem. Badania trwałości kwasu metansulfonowego pod przyłożonym potencjałem w funkcji czasu zostały potwierdzone badaniami techniką spektroskopii ramanowskiej. W dalszej części pracy H5 zoptymalizowane zostało stężenie kwasu metansulfonowego badaniami zależności fotoprądu od potencjału w procesie ulnienia wody na WO_3 oraz badaniami spektroskopii impedancyjnej. Oba badania wykazały ogromną zależność wysokości generowanego fotoprądu od przewodnictwa elektrolitu sięgającą nawet 50% przy zmianie stężenia z 0,04 M do 1 M (Rys. 4 H5). Badania te miały ogromne znaczenie dla następnych osiągnięć, zwłaszcza, że typowym stężeniem elektrolitu stosowanym szeroko w literaturze jest stężenie 0,05 M, mocno ograniczające wydajność procesu zachodzącego również w porach. Zoptymalizowany układ pracujący składający się z fotoanody WO_3 , o ulepszonych własnościach strukturalnych na skutek domieszkowania bardzo małą ilością kationów sodu oraz 1 M kwasu metansulfonowego umożliwia przeprowadzenie fotoelektrolizy wody z wydajnością kwantową sięgającą 80% [H9]. Tak przygotowana fotoelektroda WO_3 znalazła zastosowanie w układzie tandemowym wraz z elektrodą DSC, składającą się z uczulanego barwnikiem TiO_2 , opisanego w pracy H6, będącej owocem współpracy z grupą Prof. Kevina Sivuli z EPFL. Układ ten, bez przyłożonego zewnętrznego potencjału umożliwił konwersję energii słonecznej do wodoru *STH* w wysokości 3,1 %. Konstrukcja układu tandemowego włączającego fotoanodę WO_3 nie jest trywialna, ponieważ pasmo przewodnictwa jest zbyt dodatnie, aby umożliwiałoby spontaniczny rozkład wody. Ten nadpotencjał wymagany do przekroczenia bariery energetycznej musiało dostarczyć ogniwo barwnikowe. Optymalizacja ogniwa barwnikowego polegała na precyzyjnej selekcji mediatora reakcji redox, pasywacji powierzchni ogniwa oraz dopasowaniu katalizatora reakcji utleniania. Konstrukcja ogniwa tandemowego oraz schemat poziomów energetycznych jest przedstawiony na Rys. 1 publikacji H6. Padające promieniowanie jest absorbowane przez fotoanodę w zakresie określonym własnościami zoptymalizowanej elektrody WO_3 , natomiast reszta promieniowania jest absorbowana przez elektrodę barwnikową. O ile wydajność kwantowa WO_3 jest dość prosta do obliczenia to oszacowanie wydajności kwantowej ogniwa barwnikowego, dostarczającego potencjał do reakcji utleniania wody przez WO_3 wymaga uwzględnienia fotonów pochłoniętych lub odbitych przez WO_3 . Charakterystyka spektralna takiego ogniwa tandemowego została przedstawiona szczegółowo na Rys. 2 [H6].

Rola cząstek plazmonicznych w podnoszeniu wydajności konwersji energii słonecznej tlenków półprzewodnikowych

Pomimo wielu osiągnięć w modyfikacji i optymalizacji własności strukturalnych, elektroda WO_3 jako fotoanoda generowała odtwarzalnie fotoprąd wydzielania tlenu ok. 2,7 mA/cm². Nawet modyfikacje poprzez hybrydyzację pasm energetycznych na skutek formowania tlenków mieszanych [H4] nie umożliwiały dalszego postępu w podnoszeniu wydajności elektrody w

procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Graniczna wydajność teoretyczna WO_3 , opiera się wartości fotoprądu $6,05 \text{ mA/cm}^2$ [40], a więc odtwarzalna w moich pracach wartość fotoprądu w wysokości $2,5\text{-}2,7 \text{ mA/cm}^2$ pozostawiała sporą rozbieżność pomiędzy wartością otrzymaną eksperymentalnie a obliczoną teoretycznie. Faktem natomiast jest, że półprzewodnikowe tlenki metali przejściowych, w których wzbudzenie elektronu z pasma podstawowego do przewodnictwa następuje na drodze pośredniej (przerwa wzbroniona skośna), posiadają niski współczynnik absorpcji światła [1,36]. Z tego też względu kolejnym kierunkiem badawczym była eksploracja cząstek metalicznych do zwiększenia absorpcji światła przez materiał półprzewodnikowy. Oświetlając metaliczne nanostruktury (inkluzyje metaliczne wewnątrz lub na powierzchni półprzewodnika) odpowiednią długością fali, jesteśmy w stanie wzbudzić zlokalizowane mody plazmonowe, które można określić mianem zbiorowych oscylacji pochodzących od wzbudzonych swobodnych elektronów metalu, powstających w momencie oddziaływania metalu z falą świetlną o charakterystycznej dla danego metalu długości [43,44]. Wzbudzenie plazmonów na cząstkach metalicznych zależy od rozmiaru i kształtu cząstek metalu oraz od właściwości dielektrycznych środowiska [45]. Wytworzone w wyniku tej interakcji, miejscowe pole elektromagnetyczne, prowadzi do wzmocnienia własności optycznych układu tj. współczynnik absorpcji czy efektywność kierunkowego rozpraszania światła (*directional light scattering*) [46]. Nanocząstki metalu mogą również pełnić rolę elementu na którym wielokierunkowo rozpraszane jest promieniowanie, a tym samym jest koncentrowane i pułapkowane przez półprzewodnik (rys. 4A). Wzbudzenie plazmonów na cząstkach metalu będących w bezpośrednim kontakcie z półprzewodnikiem skutkuje separacją wzbudzonych w półprzewodniku nośników prądu (rys. 4B). Wreszcie, wzbudzenie plazmonowe może zajść na granicy metal-półprzewodnik z wytworzeniem polaronów powierzchniowych, które sprzężone ze światłem odbijającym się od nierównego kontaktu tylnego elektrody rozchodzą się w płaszczyźnie warstwy aktywnej półprzewodnika (rys.4C) [46]. Opisane mechanizmy są przedstawione schematycznie na Rys. 4:



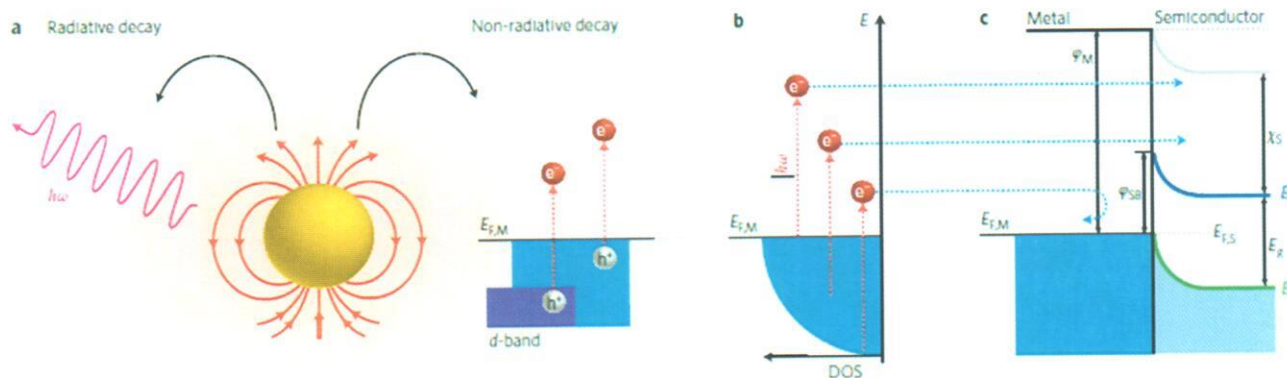
Rys. 4. Modele oddziaływań plazmonicznych [46].

Z punktu widzenia zastosowań praktycznych, bezpośrednim zarejestrowanym efektem wzbudzenia modów plazmonowych na srebrze jest wzrost wydajności fotoanody WO_3 w kierunku wydzielania tlenu, potwierdzony badaniami wydajności kwantowej. Wyniki tych badań zostały przedstawione w pracy H3 opublikowanej w *Angewandte Chemie Int. ed.* Motywacją do zastosowania cząstek srebra na WO_3 był fakt, że rezonans plazmoniczny srebra przesuwają się wraz z rozmiarem cząstek i przy odpowiednich ich rozmiarze i kształcie, co zostało zoptymalizowane techniką spektrofotometrii UV-Vis, pokrywa się z zakresem absorpcji światła niebieskiego przez WO_3 (Rys.1 H3). W moim układzie badawczym, zastosowane cząstki srebra o wielkości ok. 40 nm umożliwiły sprzężenie rezonansu plazmonowego srebra z zakresem absorpcji WO_3 , ale kontakt srebra z korozyjnym środowiskiem kwaśnym skutkowało pasywacją cząstek srebra. Rozwiązaniem mogłoby być wprowadzenie cząstek plazmonicznych wewnątrz struktury półprzewodnika lub zmiana elektrolitu na bardziej obojętnej. Cząstki metaliczne wprowadzone do struktury półprzewodnika mogą mieć przesunięty rezonans plazmonowy w porównaniu do cząstek osadzonych na powierzchni, co jest związane z dominacją różnych mechanizmów aktywności plazmonowej. Cząstki metalu osadzone w półprzewodniku zwiększają absorpcję światła całego układu, ale krytyczne jest tutaj dopasowanie struktury półprzewodnika, tak aby wytworzone nośniki prądu mogły być efektywnie wykorzystane. Cząstki osadzone na powierzchni półprzewodnika działają jak anteny pułapkujące światło, zaś te osadzone w pobliżu kontaktu elektrycznego mają wpływ na spadki omowe występujące w warstwie półprzewodnika [47].

Biorąc pod uwagę zalety i wady osadzania cząstek plazmonicznych na powierzchni półprzewodnika, nanocząstki srebra zostały osadzone bezpośrednio na szkle przewodzącym (FTO) oraz pasywowane elektrochemicznie warstwą ochronną AgCl a następnie pokryte warstwą aktywną WO_3 . Mając jednak na względzie niewielki zasięg wytworzonej na skutek wzbudzenia modów plazmonicznych fali ewalescentnej, wytworzona fotoelektroda została oświetlona od tyłu, przez FTO, tak aby absorpcja światła umożliwiła w pierwszej kolejności wzbudzenie modów plazmonowych srebra, a następnie wygenerowanie i separację nośników prądu w półprzewodniku. Sprzężenie tych efektów poskutkowało wzrostem nie tylko wartości osiągniętych fotoprądów, które dla cienkowarstwowej elektrody WO_3 o grubości 1 μm wyniosły 2,2 mA/cm^2 , a więc osiągnęły wartość typową dla 2,5- krotnie grubszej warstwy aktywnej WO_3 , ale również wzrostem wydajności kwantowej, jak i poszerzeniem jej zakresu w kierunku fal dłuższych (Rys.3 H3). Badania te, co warto podkreślić, były pierwszą praktyczną demonstracją możliwości wykorzystania wzbudzonych modów plazmonowych do zwiększenia wydajności konwersji energii słonecznej w półprzewodnikach. Badania te dały również impuls do wytwarzania i zastosowania cienkowarstwowych materiałów półprzewodnikowych, nawet tych o niskim współczynniku absorpcji światła do efektywnego przetwarzania energii nie tylko w ogniach fotoelektrochemicznych ale również fotowoltaicznych czy organicznych. Powstało

też wiele publikacji prezentujących różne możliwe mechanizmy oddziaływania plazmonów z masywą półprzewodnikową oraz ich wpływ na uzyskiwane wzmocnienia w procesach konwersji energii [48,49]. W kontekście moich dalszych badań z udziałem cząstek plazmonicznych, na uwagę zasługuje mechanizm postulowany przez N. Wu, PIRET (*plasmon-induced resonant electron transfer*), który zakłada wytworzenie pary elektron-dziura w półprzewodniku bez emisji fotonu przez cząstkę plazmoniczną [48]. Transfer energii zachodzi w tym układzie nawet bez bezpośredniego kontaktu cząstki plazmonicznej z półprzewodnikiem, co zdarza się stosunkowo często w przypadku pasywowania lub otoczkowania cząstek metalicznych. Mechanizm ten został częściowo zaadoptowany do kolejnego układu plazmonicznego opisanego w publikacji H8, włączającego tym razem nanocząstki koloidalnego złota otoczkowanego polioksometalanami (POMs).

Typowy dla złota rezonans plazmoniczny znajduje się w obszarze ok. 540 nm czyli poza zakresem absorpcji WO_3 i tutaj po raz kolejny pojawił się problem stabilności cząstek metalicznych w bezpośrednim kontakcie z korozyjnym kwaśnym elektrolitem podstawowym. Z doświadczeń z poprzedniej pracy wynikało, że chociaż wytworzenie warstwy buforującej nie uniemożliwia transferu energii zgromadzonej w cząstce metalicznej na skutek rezonansowego oddziaływania z falą świetlną, to jednak wpływa na zmniejszenie jego zasięgu. Z tego też względu, jak i zgodnie z zamiarem usprawnienia własności powierzchni, cząstki złota zostały otoczkowane przez monowarstwę katalityczną polioksometalanu typu Keggin, kwasu fosfododekamolibdenowego $H_3PMo_{12}O_{40}$. Polioksoometalany stanowią grupę związków o szerokich zastosowaniach elektrokatalitycznych ze względu na szybką i odtwarzalną charakterystykę redoks [50]. W połączeniu z WO_3 , doskonale spełniają rolę zarówno katalityczną jak i warstwy buforującej odpornej na korozję środowiska reakcji ze względu na swój kwasowy charakter. Ponadto, w warunkach pomiarowych, w niskim pH, powierzchnia WO_3 jest naładowana dodatnio, natomiast polioksometalany występują w roztworze w formie anionów. Z tego też powodu zapobiegają aglomeracji otoczkowanych nanocząstek złota oraz poprzez siły przyciągania osadzają się na powierzchni półprzewodnika. Po wzbudzeniu modów plazmonicznych na złocie, otoczki polioksometalanowe umożliwiają transfer ładunku, tak więc wszystkie mechanizmy transferu energii postulowane w literaturze są możliwe do adaptacji (Rys. 5).



Rys. 5. Schemat mechanizmu transferu elektronu na skutek wzbudzenia zlokalizowanego rezonansu plazmowego [49].

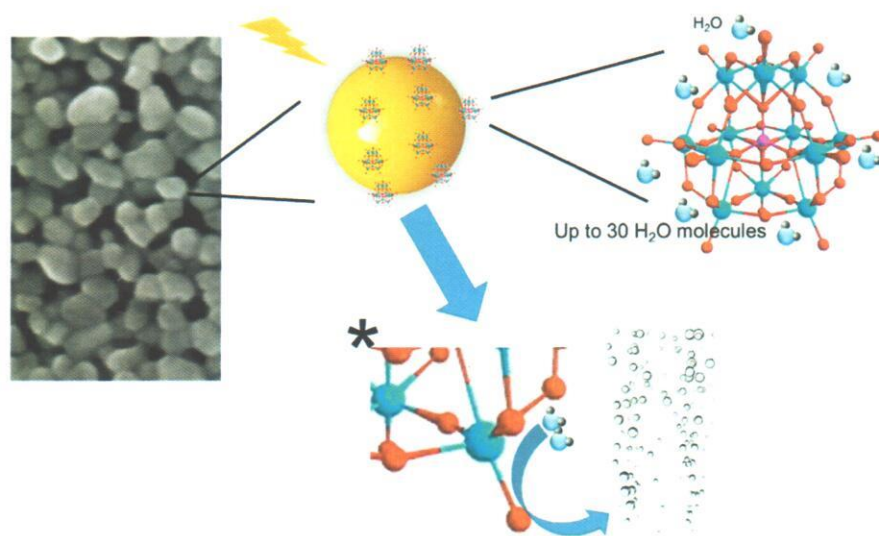
Podobnie jak w pracy poprzedniej, wzbudzone na skutek powstania zlokalizowanego rezonansu plazmowego na złocie, pole elektromagnetyczne, umożliwiło zwiększenie absorpcji światła oraz wpłynęło na separację wytworzonych w półprzewodniku ładunków, powodując bezpośredni wzrost wydajności kwantowej oraz wydajności procesu fotoutleniania wody. Fakt wzbudzenia modów plazmowych na nanocząstkach koloidalnego złota, został bezpośrednio potwierdzony badaniami techniką mikroskopii bliskiego pola SNOM (*scanning near field microscopy*) potwierdzającej powstanie zlokalizowanego rezonansu plazmowego przy dwóch długościach zastosowanej fali, co obrazuje Rys. 4 w publikacji H8. Intensywność zjawiska była większa przy długości fali 436 nm, co wskazywało na możliwość sprzężenia tego rezonansu z maksimum absorpcji WO_3 . Niemniej jednak, porównanie zależności wydajności kwantowej IPCE oraz spektrum absorpcyjnego wykazało różnice, które nie mogły być uzasadnione jedynie efektem wzmocnienia plazmowego, chociaż efekt ten był zdecydowanie dominujący.

Modyfikacje katalityczne powierzchni

Subtelne różnice zaobserwowane pomiędzy widmami absorpcyjnymi a diagramami IPCE, wynikały z aktywności katalitycznej samej otoczki polioksometalanowej. Nie bez znaczenia są tutaj również katalityczne centra molibdenu w kwasie fosfododekamolibdenowym, które pełnią rolę mediatora redoks w reakcji fotoutleniania wody, umożliwiając przeskok elektronu pomiędzy różnymi stopniami utlenienia molibdenu. Na tym etapie badań powstało również pytanie, czy tak wysoka wydajność kwantowa przekłada się na równie wysoką wydajność procesu fotoutleniania wody i czy jedynym produktem reakcji anodowej jest tlen. Badania te zostały szczegółowo opisane w materiałach pomocniczych dot. pracy H8. W badanym układzie WO_3 , wspomaganego katalityczno-plazmniczną aktywnością cząstek POM-Au, tlen został zidentyfikowany jako jedyny produkt reakcji, a opracowany i skonstruowany układ do

identyfikacji i ilościowego pomiaru wydzielanego tlenu posłużył również w następnych badaniach prowadzonych we współpracy z grupą badawczą Prof. Cronina z Glasgow, do identyfikacji tlenu w ogniwie nieorganicznym napędzanym redukcją silnie stężonego roztworu polioksometalanów [H10]. Związki te zostały wykorzystane jako bufor protonów oraz, elektronów pochodzących z aktywacji fotokatalitycznej WO_3 . Schemat takiego ogniwa jak i zasadę jego działania prezentuje Rys. 2, H10. To co stanowi innowację to fakt, że samonapędzające się ogniwo polegające na redukcji polioksometalanów, pracuje w sposób ciągły i stabilny przy potencjale zero V, a wydajność Faradaya wydzielania tlenu sięga 70%, przy zastosowaniu zoptymizowanego WO_3 o grubości ok. 2,5 μm . Rola polioksometalanów w katalitycznym wzmocnieniu procesu utleniania wody została wnikliwie zbadana w równoległej pracy H9, łączącej dotychczasowe odkrycia dotyczące wpływu modyfikacji strukturalno-powierzchniowych na architekturę powierzchni aktywnej oraz na własności elektronowe, przekładające się na wyższą wydajność w przetwarzaniu energii. Choć w poprzedniej pracy H8, dotyczącej plazmowego wzmocnienia konwersji energii słonecznej w układzie WO_3 implementowanego nanocząstkami koloidalnego złota, otoczonego polioksometalanami, efekt katalityczny samych polioksometalanów został wyodrębniony i oszacowany na ok. 20%, to jednak zdolność do ulegania odwracalnym i szybkim reakcjom redoks dostarczającym dostatecznie wysokiego potencjału do zajścia reakcji fotoutleniania wody na WO_3 przy potencjale 0 V, sugerowała możliwość dalszej eksploracji własności katalitycznych polioksometalanów. Dodatkową motywacją była opublikowana w 2015 r. praca grupy Jaramillo [51], która prezentowała bibliotekę 26 katalizatorów procesu utleniania wody, ale głównie bazujących na metalach szlachetnych lub w zakresach pH neutralnego czy zasadowego, pozostawiając pustą przestrzeń po stronie korozyjnego środowiska kwaśnego. W odpowiedzi na tę publikację, moje poszukiwania badawcze nowego katalizatora działającego w środowisku kwaśnym objęły poszukiwania odpowiedniego dla zakresu absorpcji WO_3 rodzaju oraz stężenia polioksometalanu. Optymalizacja układu pracującego umożliwiła wyselekcjonowanie kwasu fosfododeka-molibdenowego oraz fosfo-wolframowego w stężeniu 0,01 mM jako molekularnych katalizatorów wydzielania tlenu [H9]. Jednak pomimo zastosowania różnych konfiguracji osadzania katalizatora POM, poprzez napyłanie zewnętrzne jak i fotoosadzanie z roztworu, wzmocnienie generowanych fotoprądów nie przekraczało 25%, chociaż niewątpliwie wpłynęło pozytywnie na stopień akumulacji ładunku na powierzchni i tym samym spadek rekombinacji powierzchniowej, co dobrze oddawały krzywe polaryzacyjne prądów przejściowych przedstawione w materiałach pomocniczych SI. Rozwiązaniem tej patowej sytuacji, okazało się zwiększenie stężenia wakancji tlenowych w warstwie, uzyskane poprzez domieszkowanie WO_3 jonami sodu. Połączenie katalitycznego efektu POMów i domieszkowania jonami sodu pozwoliło osiągnąć rekordowo wysokie gęstości fotoprądów rzędu 4,5 mA/cm^2 przy oświetleniu fotoelektrody symulowanym światłem

słonecznym (AM 1.5G). Fotoprądy osiągnęły wysycenie już przy 1-1,1 V (vs RHE), co otwiera możliwość otrzymania 5% wydajności konwersji energii słonecznej do produkcji wodoru (STH) przy wykorzystaniu ogniwa fotowoltaicznego, w układzie tandemowym (PEC-PV) w fotoelektrolizerze. Tak wysokie fotoprądy wykazały doskonałą zgodność z wydajnością kwantową IPCE, a sam zakres IPCE odzwierciedlał bardzo dobrze zakres absorpcji zmodyfikowanego strukturalnie oraz powierzchniowo układu pracującego. Niewątpliwym sukcesem tych badań, jest nie tylko możliwe potencjalne zastosowanie osiągnięć w ogniwach do produkcji wodoru, ale równie ważne jest, odkrycie mechanizmu uzyskanego wzmocnienia, zobrazowane schematycznie na Rys. 6:



Rys. 6. Postulowany mechanizm wzmocnienia przetwarzania energii w układzie (Na)WO₃ - POM

Wprowadzone w strukturę WO₃ jony sodu wpływają na zmianę położenia pasma Fermiego wobec pasma przewodnictwa elektrody, powiązanego z potencjałem powierzchniowym. Pasma Fermiego przesuwa się w kierunku potencjałów bardziej ujemnych wraz ze wzrostem bezwzględnej wartości mierzonego fotopotencjału [52]. Ponadto, na skutek domieszkowania WO₃ jonami sodu zmianie ulega również punkt izoelektryczny półprzewodnika, wskazując na bardziej dodatnie ładowanie się powierzchni przy tym samym pH, w porównaniu do WO₃ niemodyfikowanego jonami sodu. Wobec tego, więcej molekuł katalizatora, obecnego w roztworze w postaci anionów, adsorbują się elektrostatycznie na powierzchni WO₃. Jednak kluczem do wyjaśnienia większej sprawności katalizacyjnej reakcji utleniania wody, jest zdolność pułapkowania cząsteczek wody w strukturze Keggina przez POM. Jedna molekula POM-u może przyjąć nawet do 30 cząsteczek wody. Dodatkowo, biorąc pod uwagę fakt, że współczynnik dyfuzji własnej cząsteczki wody, czyli czas jaki spędza na wibrowaniu w danej konformacji umożliwiającej jej osiągnięcie takiej energii aby mogła wejść w konformację odpowiednią do zajścia procesu jej utlenienia jest relatywnie długi i wynosi 1,7 ns [53],

obecność cząsteczki wody w bezpośrednim kontakcie z półprzewodnikiem poprzez pułapkowanie w strukturze Keggina, odgrywa kluczową rolę w kinetyce całego procesu, przekładającej się bezpośrednio na wydajność procesu konwersji energii słonecznej. Należy tutaj podkreślić, że badania te pozwoliły na zdefiniowanie i udowodnienie skuteczności molekularnego katalizatora POM wydzielania tlenu w korozyjnym środowisku kwaśnym.

Kolejne badania opisane w pracy [H12](#), stanowią wykorzystanie zdobytej wiedzy oraz umiejętności stosowania odpowiednich modyfikacji strukturalnych, morfologicznych oraz powierzchniowych w celu uzyskania pożądanych dla danego procesu własności lub konstrukcji złącza korzystającego z ulepszonych własności jego komponentów. Układ scharakteryzowany w publikacji [H12](#), stanowi naturalne rozwinięcie dotychczasowych poszukiwań materiałowych i przeniesienie punktu zainteresowania z fotoanody na fotokatodę, w celu konstrukcji wydajnego złącza do aktywacji bardzo stabilnej cząsteczki CO₂. Układ pracujący, składający się z Cu₂O oraz niestechiometrycznego TiO₂, jest jednocześnie przykładem połączenia modyfikacji strukturalno-morfologicznych w celu podniesienia wydajności wykorzystania energii słonecznej do aktywacji CO₂ w kierunku produkcji paliw słonecznych np., metanolu czy kwasu mrówkowego, mających potencjalne wtórne zastosowanie np. w ogniwach paliwowych czy innych procesach przemysłowych. Niestechiometryczna warstwa TiO_{2-x}, nie tylko umożliwiła pasywację powierzchni Cu₂O, ale także przeciwdziałała akumulacji dziur na powierzchni elektrody Cu₂O oraz konkurencyjnej reakcji redukcji tlenu. Ponadto, umożliwiła transport ładunków wpływając równolegle na zwiększenie ich ruchliwości, co zostało potwierdzone badaniami spektroskopii impedancyjnej.

Podsumowując, powyższe prace badawcze [H1-H12](#), ich osiągnięcia a także konsekwentne wykorzystywanie zdobytej wiedzy i doświadczenia w następnych krokach badawczych, umożliwiły sprzężenie własności struktury materiałów półprzewodnikowych z ich morfologią i własnościami powierzchni, umożliwiając korelację tych własności z architekturą układu pracującego i jego wydajnością w przetwarzaniu energii słonecznej do energii chemicznej lub magazynowanej w wiązaniach (w przypadku redukcji CO₂). Tylko taki równoległy postęp w badaniach struktury i powierzchni materiałów półprzewodnikowych umożliwia dokonywanie przełomowych i innowacyjnych odkryć stanowiących o postępie w dziedzinie.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Poza cyklem prac, stanowiącym osiągnięcie naukowe, jestem autorem 19 publikacji [P1-P19](#), z czego 11 powstało poza zakresem pracy doktorskiej. W pracach tych skupiam się na syntezie, badaniu własności oraz modyfikacjach strukturalno-morfologicznych materiałów półprzewodnikowych tj.: WO₃ [[P11](#), [P13](#), [P14](#), [P15](#)], TiO₂ [[P8](#), [P10](#)], tlenek mieszany WO₃-Fe₂O₃ [[P12](#)], tlenek mieszany Bi₂O₃-CaO [[P9](#)]. Strategia tworzenia tlenków mieszanych opiera

się na hybrydyzacji pasm poprzez nakładanie się orbitali obu tlenków, a tym samym wprowadzaniu nowych własności wynikających ze zmian w strukturze pasmowej powstałych materiałów. Nie tylko jednak te nowe własności wynikające z powstania dodatkowych stanów elektronowych w samym paśmie wzbronionym decydują o lepszych własnościach absorpcyjnych czy wydajnościowych, zmiany w samej strukturze oraz transporcie na skutek powstawania lokalnych punktów tlenku mieszanego, często o znacznie mniejszej przerwie wzbronionej usprawniają transport ładunków poprzez tworzenie lokalnych złączy. Przykładem takiej charakterystyki jest wytworzony mieszany tlenek $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, opisany w pracy P12. Tlenki mieszane powstają w wysokich temperaturach, uniemożliwiających ich przygotowanie na szkle przewodzącym FTO. Z tego też względu, w pracy tej zastosowałam podkłady przewodzące z folii metalicznych wolframu i tytanu. Folie te w atmosferze pokojowej, pomimo zastosowanego trawienia, dość szybko pokrywały się warstwą tlenków, tak więc nałożony prekursor znajdował się w warunkach syntezy w bezpośrednim kontakcie z warstwą tlenkową. W rezultacie, tuż przy podkładzie wytworzyły się inkluzje tlenku mieszanego Fe_2WO_6 o przerwie wzbronionej ok. 1,5 eV, stanowiące złącze z WO_3 oraz Fe_2O_3 znajdujące się w objętości. Ta interesująca struktura umożliwiła otrzymanie stosunkowo wysokich fotoprądów oraz usprawnienie ruchliwości ładunków, potwierdzone badaniami spektroskopii impedancyjnej. Inny tlenek mieszany bizmutu i wapnia, opisany w pracy P9, został przygotowany metodą pirolizy w płomieniu do zastosowań fotokatalitycznych i był przedmiotem grantu badawczego Szwajcarskiej i Japońskiej Fundacji Nauki oraz przedmiotem współpracy badawczej z zespołem Prof. Ye z National Institute for Materials Science w Tsukubie, Japonia. Inne niż opisane w cyklu habilitacyjnym prace badawcze opierające się na WO_3 , dotyczyły domieszkowania borem opisanego w pracy P11, opracowania nowej metody jego wytwarzania drogą niewodną i techniką mikrofal. Pełna charakteryzacja wraz z badaniami wydzielania tlenu na tej elektrodzie zostały opisane w pracy P13, powstałej w wyniku współpracy nawiązanej w ramach realizacji grantu polsko-szwajcarskiego. Natomiast praca P14, powstała w odpowiedzi na liczne spotykane w literaturze błędne interpretacje dotyczące utleniania wody czy też braku identyfikacji tlenu jako produktu tej reakcji na WO_3 . Publikacja ta umożliwiła wyjaśnienie wielu aspektów utleniania wody w elektrolitach nieorganicznych oraz w nawiązaniu do zastosowań elektrolitów organicznych, oraz ugruntowała stanowisko dotyczące mechanizmu reakcji fotoutleniania wody na WO_3 . Istotną w tym kontekście pracą jest P15, opisująca gradientowe nieintencjonalne domieszkowanie jonami cyny pochodzącymi z dyfuzji z FTO, zachodzącej podczas procesu krystalizacji warstwy WO_3 w wysokiej temperaturze. Elektrody domieszkowane jonami cyny, wykazały znacznie lepszą absorpcję wraz z poszerzeniem jej zakresu. Zmiana ta, wynika z faktu, że gradientowa dyfuzja jonów cyny powoduje powstanie dodatkowych stanów elektronowych w pobliżu pasma przewodnictwa, zmieniając charakter przerwy wzbronionej ze skośnej na prostą a tym samym

wpływa na współczynnik absorpcji światła. Elektrody te wykazały również lepszą kinetykę procesu utleniania wody poprzez eliminację pików rekombinacyjnych oraz lepsze przewodnictwo całej elektrody zobrazowane brakiem spadków omowych na zarejestrowanych krzywych zależności fotoprądu od potencjału. Usprawnione własności wynikają również z charakteru inkluzji w warstwie WO₃, tworzących nano-wyspy tlenków cyny będących w bezpośrednim kontakcie z ziarnami WO₃. To wytworzone lokalnie hetero-złącze wpłynęło na separację wygenerowanych ładunków w półprzewodniku. Praca dotycząca TiO₂, P8, również dotyczy zagadnień transportu, separacji ładunków oraz architektury układu pracującego. Natomiast praca P10, powstała w wyniku współpracy z partnerem przemysłowym w ramach pracy magisterskiej prowadzonej pod moją opieką naukową i dotyczyła przeniesienia zoptymalizowanego tlenku tytanu na elastyczny podkład w celu stworzenia taśmy fotokatalitycznej.

Podsumowując, wszystkie moje prace badawcze wpisują się w nurt badań podstawowych, ukierunkowanych na eliminację procesów ograniczających wydajność przetwarzania energii słonecznej oraz sprzężenie ulepszonych własności struktury, morfologii i powierzchni w celu potencjalnych zastosowań w urządzeniach napędzanych energią słoneczną.

Odniesienia literaturowe:

1. K. Sivula, R van de Krol, Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion *Nat. Rev. Mater.* (2016) 1:15010.
2. Y. Yang, S. Niu, D. Han, T. Liu, G. Wang, Y. Li, Progress in Developing Metal Oxide Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting *Adv. Energy Mater.* (2017) p. 1700555.
3. Y. Qu, X. Duan, Progress and perspective of heterogeneous photocatalysts *Chem Soc Rev.* (2013) 42, p. 2568.
4. J. Zhang, X. Liu, G. Neri, N. Pinna, Nanostructured materials for room-temperature gas sensors *Adv. Mater* (2016) 28, p. 795.
5. Md.M. Rahman, A.J.S. Ahammad, J.-H. Jin, S.J. Ahn, J.-J. Lee, A Comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides *Sensors* (2010) 10, p. 4855.
6. N.A. Kelly, T.L. Gibson, Design and characterization of a robust photoelectrochemical device to generate hydrogen using solar water splitting *Int. J. Hydrogen Energy* (2006) 31, p. 1658.
7. O. Khaselev, J. Turner, A Monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting *Science* (1998) 280, p.425.
8. H. Dau, E. Fujita, L. Sun, Artificial Photosynthesis: Beyond Mimicking Nature *ChemSusChem* (2017) 10, p. 4228.
9. A. Fujishima, K. Honda, Photolysis of water splitting at a semiconductor electrode *Nature* (1972) 238, p. 37.
10. J.H. Kim, Ji-W. Jang, Y.H Jo, F.F. Abdi, Y.H. Lee, R. van de Krol, J.S. Lee, Hetero-type dual photoanodes for unbiased solar water splitting with extended light harvesting *Nat. Commun.* (2016) 7:13380.
11. O. Zandi and T. W. Hamann, Enhanced water splitting efficiency through selective surface state removal, *Journal of Physical Chemistry Letters* (2014) 5, p.1522.
12. L. M. Peter, Dynamic aspects of semiconductor photoelectrochemistry *Chemical Reviews* (1990) 90, 5, p. 753.
13. P.D. Tran, L.H. Wong, J. Barberb, J.S.C. Loo, Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production *Energy Environ. Sci.* (2012) 5, p. 5902.

14. A. Mettenboerger, Y. Goenuellue, T. Fischer, T. Heisig, A. Sasinska, C. Maccato, G. Carraro, C. Sada, D. Barreca, L. Mayrhofer, M. Moseler, A. Held, S. Mathur, Interfacial insight in multi-junction metal oxide photoanodes for water splitting applications *Nano Energy* (2016) 19, p. 415.
15. A.I. Hochbaum, P. Yang, Semiconductor Nanowires for Energy Conversion *Chem. Rev.* (2010) 110, p. 527
16. F.E. Osterloh, Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting *Chem. Soc. Rev.* (2013), 42, p. 229
17. R. van de Krol, Y. Liang, J. Schoonman, Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides *J. Mater. Chem.* (2008) 18, p. 2311
18. A. Murphy, P. Barnes, L. Randeniya, I. Plumb, I. Grey, M. Horne, J. Glasscock, Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes *Int. J. Hydrogen Energy* (2006) 31, p.1999
19. J. Shi, L. Guo, ABO₃-based photocatalysts for water splitting *Progress in Nat. Science: Mat. Int.* (2012) 22, p. 592
20. A.J. Cowan, C.J. Barnett, S.R. Pendlebury, M. Barroso, K. Sivula, M. Grätzel, J.R. Durrant, D.R. Klug, Activation energies for the rate-limiting step in water photooxidation by nanostructured Fe₂O₃ and TiO₂ *J. Am. Chem. Soc.* (2011) 133, p. 10134
21. H. Dotan, N. Mathews, T. Hisatomi, M. Grätzel, A. Rothschild, On the Solar to Hydrogen Conversion Efficiency of Photoelectrodes for Water Splitting *Phys. Chem. Lett.* (2014) 5, p. 3330
22. M. Barroso, S.R. Pendlebury, A.J. Cowan, J.R. Durrant, Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite (α -Fe₂O₃) water splitting photoanodes *Chemical Science* (2013) 4, p. 2724
23. L. Steier, I.H. Cardona, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, S.D. Tilley, M. Grätzel, Understanding the role of underlayers and overlayers in thin film hematite photoanodes *Adv. Funct. Mater.* (2014) 24, p. 7681
24. N.S. Lewis, Light Work with Water *Nature* (2001) 414, p. 589
25. R. van de Krol and M. Grätzel, (Eds.), *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. New York: Springer US, 2012
26. W. M. Latimer, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, 2nd edition. New York: Prentice-Hall, INC., 1953
27. ASTM G173-03(2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012.
28. A. Murphy, P. Barnes, L. Randeniya, I. Plumb, I. Grey, M. Horne, and J. Glasscock, Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes *International Journal of Hydrogen Energy* (2006) 31, p. 1999
29. Advanced Device Architectures and Tandem Devices in Photoelectrochemical Solar Fuel Production S. Gimenez, J. Bisquert (Eds.); Springer International Publishing Switzerland 2016
30. J.R. Bolton, S.J. Strickler, J.S. Conolly, Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water *Nature* (1985) 316, p. 495
31. M.S. Prevot, K. Sivula Photoelectrochemical tandem cells for solar water splitting *J. Phys. Chem. C* (2013) 117, p. 17879
32. M. Graetzel, Photoelectrochemical Cells *Nature* (2001) 414, p.338
33. Photoelectrochemical solar fuel production from basic principles to advanced devices, S. Gimenez, J. Bisquert (eds.) Springer International Publishing Switzerland 2016
34. K.T. Fountaine, H.J. Lewerenz, H.A. Atwater, Efficiency limits for photoelectrochemical water-splitting, *Nature Commun.* 2016, 7, p:13706
35. K.-S. Choi, Shape effect and shape control of polycrystalline semiconductor electrodes for use in photoelectrochemical cells *J. Phys. Chem. Lett.* (2010) 1, p.2244
36. J. Li, N. Wu, Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review *Catalysis Science and Technology* (2015) 5, p.1360
37. P. Zhou, M. Jaroniec, All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems *Adv Mater.* (2014) 26 p. 4920
38. S.S. Kalanur, L.T. Duy, H. Seo, Recent Progress in Photoelectrochemical Water Splitting Activity of WO₃ Photoanodes *Topics in Catalysis* (2018) 61, p.1043
39. P. Dong, G. Hou, X. Xi, R. Shao, F. Dong, WO₃-based photocatalyst: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications *Environmental Science: Nano* (2017) 4, p.539
40. ASTM Standard G173-03, ASTM International, West Conshohocken, PA 2012, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
41. S.K. Deb, Opportunities and challenges of electrochromic phenomena in transition metal oxides *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* (1992) 25, p. 327
42. J. Augustyński, R. Solarska, H. Hagemann, C. Santato, Nanostructured thin-film tungsten trioxide photoanodes for solar water and sea water splitting *SPIE Optics Proceedings 6340 Solar Hydrogen and Nanotechnology* (2006) p. 63400J-1

43. S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy *Nature Materials* (2011) 10, p. 911
44. S. V. Boriskina, H. Ghasemi, G. Chen, Plasmonic materials for energy: from physics to applications *Materials Today* (2013) 16, p. 375
45. T.R. Jensen, M.D. Malinsky, C.L Haynes, R. P. Van Duyne, Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles *Journal of Physical Chemistry B* (2000) 104, p.10549
46. H. A. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices *Nature Materials* (2010) 9, p. 205
47. E. Thimsen, F. Le Formal, M. Gratzel, S. C. Warren, Influence of Plasmonic Au Nanoparticles on the Photoactivity of Fe₂O₃ Electrodes for Water Splitting *Nano Letters* (2011), 11 p. 35
48. N. Wu, Plasmonic metal–semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: a review *Nanoscale* (2018), 10, p.2679
49. C. Clavero, Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices *Nature Photonics* (2014), 8, p.95
50. C. Streb, K. Kastner, J. Tucher, Polyoxometalates in photocatalysis *Physical Sciences Reviews* (2019) DOI: <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0177>
51. C.C.L. McCrory, S. Jung, I.M. Ferrer, S.M. Chatman, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices *Journal of the American Chemical Society* (2015) 137, p.4347
52. B. Ingham, S. C. Hendy, S. V. Chong, and J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* 72 (2005) p. 075109
53. B.E. Conway, in *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier, New York 1981, p.572

