



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Doktori értekezés

Oxid alapú összetett fotoelektródok előállítása és vizsgálata

Varga András Márk

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Janáky Csaba
egyetemi adjunktus

Szeged

2019

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi összefoglaló	6
2.1. Napenergia-hasznosítás – fotoelektrokémia	6
2.2. CO ₂ és víz redukciója	7
2.3. Fotoelektródokról általában, különös tekintettel a fotokatódokra	11
2.4. Oxid alapú fotoelektródok	13
2.4.1. Egyszerű oxidok.....	13
2.4.2. Összetett oxidok.....	15
2.4.3. Kompozit elektródok.....	18
2.5. Nem oxid alapú fotoelektródok	24
3. Célkitűzés.....	25
4. Kísérleti módszerek és alkalmazott technikák	26
4.1. Felhasznált vegyszerek	26
4.1.1. Pt/NiO szintéziséhez és jellemzéséhez.....	26
4.1.2. CuCrO ₂ szintéziséhez és jellemzéséhez	26
4.1.3. Kétfázisú és ötvözet delafosszitok szintéziséhez és jellemzéséhez.....	26
4.2. Szintézismódszerek.....	27
4.2.1. Anodizáció	27
4.2.2. NiO anodizációs szintézise	30
4.2.3. Pt nanorészecskék előállítása a Pt/NiO rétegekhez.....	30
4.2.4. Pt/NiO réteg kompozit elektródok előállítása	31
4.3. Oldatbelobbantásos szintézis	32
4.3.1. CuCrO ₂ előállítása oldat belobbantásos szintézissel	36
4.3.2. A CuFeO ₂ , ötvözetek és kétfázisú delafosszit kompozitok elektródok kialakítása.....	37
4.4. Anyagszerkezeti vizsgálati eljárások	37
4.4.1. Diffúz reflexiós UV-látható spektrometria	37
4.4.2. Röntgendiffraktometria	38
4.4.3. Fajlagos felület meghatározás	38
4.4.4. Fotoelektron spektroszkópia	39
4.4.5. Raman spektroszkópia	39
4.4.6. Infravörös spektroszkópia	39
4.4.7. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	40
4.4.8. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	40
4.5. Elektrokémiai eljárások	41

4.5.1. Lineáris (foto)voltammetria	41
4.5.2. Ciklikus voltammetria.....	42
4.5.3. Kronoamperometria – hosszú idejű mérések	42
4.5.4. Elektrokémiai impedancia spektroszkópiás (EIS) mérések	43
4.5.5. Kvantumhatásfok (IPCE) mérések.....	43
4.6. Termékdetektálás.....	44
4.6.1. NMR spektroszkópia.....	44
4.6.2. Gázkromatográfia.....	45
4.6.3. Gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria.....	45
5. Kísérleti eredmények és értékelésük	47
5.1. NiO és Pt/NiO kompozit fotokatód előállítás és jellemzése	47
5.1.1. NiO anodizációs szintézise	47
5.1.2. Az alkalmazott anodizációs módszerek összehasonlítása	47
5.1.3. Az optimalizált anodizációs körülmények között készült NiO rétegek morfológiai és szerkezeti jellemzése	49
5.1.4. A NiO rétegek elektrokémiai és fotoelektrokémiai jellemzése	52
5.1.5. Pt/NiO morfológiai és elektrokémiai jellemzése	54
5.1.6. Pt/NiO (foto)elektrokémiai vizsgálata	57
5.2. CuCrO ₂ fotoelektród előállítás és jellemzése.....	62
5.2.1. Szerkezeti jellemzés	62
5.2.2. Fotoelektrokémiai tulajdonságok	71
5.2.3. A CO ₂ hosszú időtartamú fotoelektrolízise és termékek azonosítása	76
5.3. CuCr _x Fe _{1-x} O ₂ ötvözet elektródok előállítás és jellemzése.....	78
5.3.1. CuFeO ₂ , CuCr _x Fe _{1-x} O ₂ ötvözetek előállítás.....	78
5.3.2. Szerkezeti jellemzés	79
5.3.3. Fotoelektrokémiai viselkedés.....	82
5.4. CuCrO ₂ és CuFeO ₂ kétfázisú elektródok előállítás és jellemzése.....	82
5.4.1. Szintézis	82
5.4.2. Szerkezeti jellemzés	83
5.4.3. Fotoelektrokémiai tulajdonságok	85
6. Összefoglalás.....	89
7. Summary	93
8. Hivatkozások.....	96
9. Köszönetnyilvánítás	109

1. Bevezetés

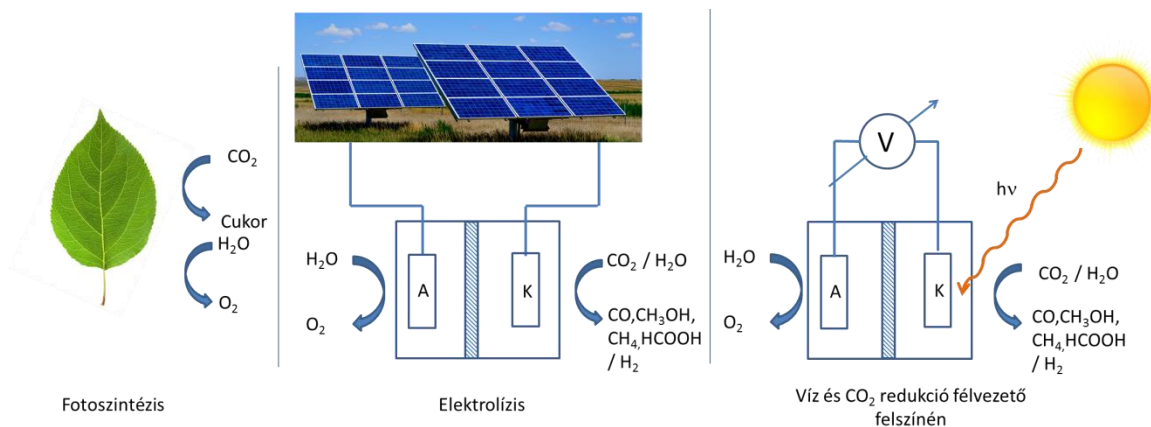
A szén-dioxid a szénhidrogének oxidációjának fő terméke. Mivel a szénhidrogén alapú üzemanyagok a világ legfontosabb energiaforrásai, ezért a fosszilis üzemanyagok használata jelentősen növelte a CO_2 koncentrációját a légkörben. Jól mutatja a CO_2 feldúsulásának egyik hatását, hogy a levegő CO_2 koncentrációjának növekedésével együtt a Föld átlaghőmérséklete is majdnem 1 Celsius fokkal emelkedett, alig 100 év alatt [1]. Egyre nagyobb ezért az igény olyan energiahordozók használatára, amelyek nem szennyeznek környezetünket – vagy pedig a már légkörben található szén-dioxidból energiahordozókat előállítva, majd azokat energiatermelésre használva szorítják vissza légköri szén-dioxid koncentráció további növekedését.

Egy másik perspektívából nézve, a légköri CO_2 egy lehetséges nyersanyagforrás, amely kiválthatja a kőolaj alapú szénhidrogénforrásokat. A CO_2 átalakításából származó szénhidrogéneket energiahordozóként alkalmazva egy mesterséges CO_2 ciklus kialakítása válna lehetővé anélkül, hogy több CO_2 kerülne a légkörbe. Ennek a mesterséges szén ciklusnak legnagyobb előnye az lenne más, még használt energi ciklusokkal szemben, hogy a tárolásuk sokkal gazdaságosabb lenne, mivel a szénhidrogének tárolására kész infrastruktúra áll rendelkezésre [2].

Számos módszer ismert a CO_2 redukciójára. Vannak alacsony hőmérsékletű, enzimekkel elősegített módszerek, mint pl. a Calvin ciklus [3]. Ismertek hagyományos kémiai módszerek is. Ezek közül fontos megemlíteni a Sabatier-eljárást, illetve vannak még egyéb, nagy hőmérsékleten és nyomáson lejátszódó folyamatok, melyek terméke többek között: karbamid, karbonsavak, polikarbonátok, vagy metanol [4].

Ezekkel a rendkívül energiaigényes módszerekkel szemben az utóbbi időben egyre inkább előtérbe kerülnek a CO_2 hasznosításában az elektrokémiai eljárások [5]. Ezek közül is előreláthatólag a napenergiát felhasználó módszereknek lesz kiemelkedő szerepük. A napenergia az egyik legtisztább, és gyakorlatilag kimeríthetetlen energiaforrás: egy óra alatt körülbelül a Naptól a Földre érkező energia mennyisége meghaladja az emberiség egy évi energiaigényét [6]. Problémát a napenergia megfelelő hatásfokú átalakítása, tárolása, valamint a jelenleg használatos technológiák magas ára jelenti. Számos kutató – köztük Oláh György, magyar származású Nobel díjas kutató – rámutatott arra, hogy akár egy, a metanolon alapuló energiagazdaság is fenntartható lenne [7]. Éppen ezért kiemelt szerepe van azoknak a CO_2 redukciós eljárásoknak, melyek terméke a metanol. A metanol mint alapanyag számos esetben – például kőolajszármazékok előállítására, illetve

tüzelőanyag cellákban is – felhasználható lenne. Ezen felül a kutatások másik fő nyomvonalát a H_2 előállítása adja (például fotoelektrokémiai módszerekkel), mivel azonos tömeg esetén nagyobb az energiasűrűsége, mint a szénhidrogéneknek, és elégetésekor nem keletkeznek környezetre káros anyagok [8].



1. ábra: A szén-dioxid és a víz redukciójának lehetséges módszerei.

A tüzelőanyagok (olyan anyagok, amelyek kémiai kötéseikben nagy mennyiségű energiát tárolnak) napenergia segítségével történő előállítására jelenleg három fő módszer ismert: a fotokémiai, a napelemek (fotovoltaikus elven működő berendezések) által termelt villamos energia segítségével végrehajtott és a fotoelektrokémiai módszerek.

Ezek közül a fotokémiai CO_2 -redukciót tulajdonképpen mesterséges fotoszintézisnek is tekinthetjük. Ennek során, hasonlóan a természetes folyamathoz, egy fotoaktív anyag fény hatására nagy energiatartalmú termékekké redukálja a CO_2 -ot, miközben a napenergia a kémiai kötések formájában tárolódik.

Ezen kívül lehetséges napelemek felhasználásával tüzelőanyagokat előállítani, a napelemek által megtermelt villamosenergiát a megfelelő elektrokémiai cellában felhasználva a CO_2 vagy víz redukációjára (1. ábra). Ez egy technológiai szempontból is vonzó megoldás, mivel a modern napelemek egyre nagyobb hatékonysággal és élettartammal működnek.

További megoldás lehet, ha a napenergiát nem a napelemeknél megismert módon hasznosítjuk, hanem közvetlenül egy elektród felszínén (1. ábra), egy elektrolit oldatban redukáljuk a szén-dioxidot vagy a vizet a fotogenerált elektronok segítségével. Ehhez ki kell alakítanunk egy olyan félvezető/elektrolit határfelületet, amely alkalmas arra, hogy a napfény hatására töltésszeparáció következzen be, és a redoxi reakció végbemenjen rajta. Megfelelő hullámhosszúságú fény hatására a p-típusú félvezető katód anyagában keletkező elektronok közvetlenül redukálják a CO_2 -t vagy a vizet, és ezzel párhuzamosan az anódon

a víz oxidációja megy végbe (a fotogenerált lyukak által). Ahhoz, hogy sikeresen végbemehessen a fotoelektrokémiai redukció, fontos a megfelelő félvezető anyagok megtalálása, amelyek segítségével nagy hatásfokkal, kis energia-befektetéssel, a kívánt terméket nagy szelektivitással vagyunk képesek előállítani (a szelektivitás a CO₂ redukció esetén a párhuzamos reakciók miatt fontos).

Tüzelőanyagok közvetlen előállítása során számos anyagot vizsgáltak már, mint például a Cu₂O, p-Si, FeS₂, GaAs, InP [9–13]. Azonban ezen anyagok egyike sem tudta beváltani a hozzá fűzött reményeket. Míg például a Cu₂O jó hatásfokkal volt képes redukálni a CO₂-t, a hosszú távú stabilitása nem bizonyult megfelelőnek [14,15].

Emiatt napjainkban egyre nagyobb szerepet kapnak az olyan megközelítések, ahol nem egyetlen anyaggal kívánják megoldani a feladatot, hanem két vagy több anyag kombinálásával alakítanak ki fotoelektrodákat. Számos megoldás van már arra, hogy különböző fém-oxidokat kombináljanak egy szerkezetbe [16], illetve kettő vagy több határfelületet alakítsanak ki a félvezetőkől [17]. Ennek hatására számos esetben tapasztaltak már nagyobb stabilitást, illetve a fotoelektrokémiai sajátságok javulását.

2. Irodalmi összefoglaló

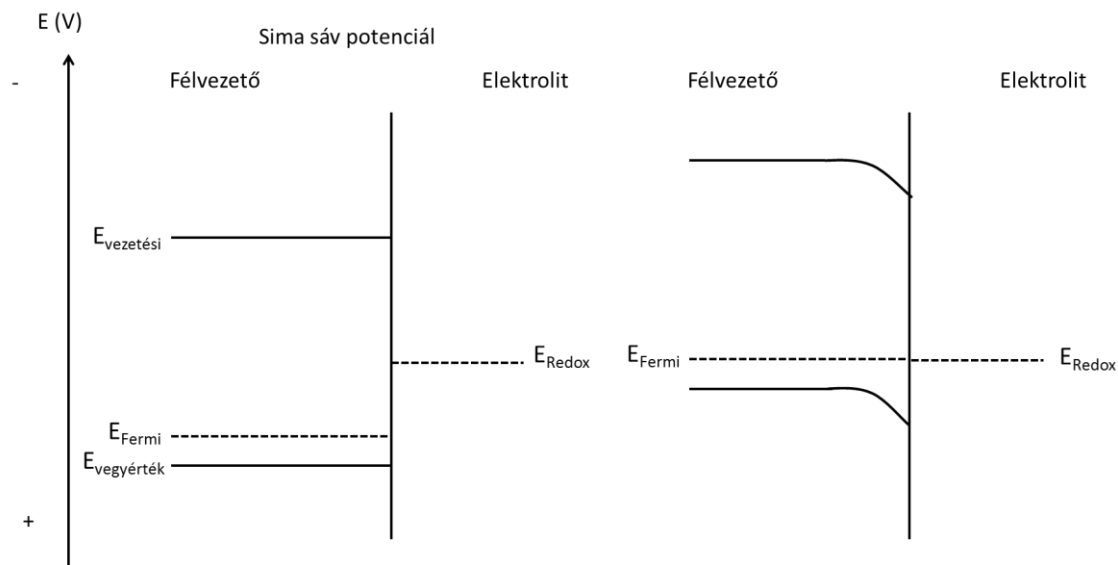
2.1. Napenergia-hasznosítás – fotoelektrokémia

Az előzőekben említett, napenergiát hasznosító módszerek közül a kutatások egyik nyomvonalát az energiahordozók fotoelektrokémiai cellákban való előállítására adja. A fotoelektrokémiai cellák egy elektrolit oldatba merülő félvezető munkaelektrodból és egy (fém vagy félvezető) ellenelektrodból állnak. Amennyiben a szerves vagy szervetlen félvezető elektródot megfelelő hullámhosszúságú fénnel világítjuk meg, akkor az így keletkezett töltéshordozók az oldatban lévő elektroaktív anyag oxidációját és/vagy redukcióját idézhetik elő. Azt, hogy a félvezető milyen hullámhossztartományban aktív, a tiltott sáv szélessége, azaz a vegyértéksáv (legnagyobb energiájú betöltött pálya) és a vezetési sáv (legalacsonyabb energiájú be nem töltött pálya) közötti energiakülönbség szabja meg.

A félvezető anyagok között attól függően, hogy mi a többségi töltéshordozó – negatív töltésű elektron, vagy pozitív töltésű (elektron-)lyuk – megkülönböztetünk n- és p-típusú félvezetőket. Az n-típusú félvezetőkben a vezetési sávhoz közel eső energiájú donornívók találhatóak, ahonnan a vezetési sávba viszonylag kis energiabefektetés hatására az elektromos vezetést biztosító elektronok kerülhetnek. A p-típusú félvezetőkben a vegyértéksávhoz közel akceptor energianívók helyezkednek el, ahova a vegyértéksávból az elektronok ugyancsak viszonylag kis energia hatására is át tudnak kerülni. A p-típusú anyagokban a visszamaradó pozitív töltésű lyukak elmozdulása alakítja ki a vezetést.

Ha egy szilárd félvezető elektrolit oldattal érintkezik, a két fázis eltérő (elektro)kémiai potenciálja a félvezető sávszerkezetének megváltozását okozza a felületi rétegben (kiürülési réteg alakul ki). Amikor a félvezető az elektrolitba merül, akkor általában a Fermi szintje (olyan energiaszint, amelyen a töltéshordozók 50%-os valószínűséggel megtalálhatóak) és az oldatban található redoxi-aktív anyag redoxi potenciálja nincsenek egyensúlyban. Azért, hogy a Gibbs energiák kiegyenlítődjenek a félvezetőben és a folyadékfázisban, a többségi töltéshordozók az oldatba áramlanak félvezetőből. Ennek hatására a félvezető Fermi szintje és a folyadékfázisban található anyag redoxi potenciálja kiegyenlítődik. Ez által a p-típusú anyagok esetében az oldat töltése pozitív, míg a félvezető felülete negatív lesz. A megváltozott energiaviszonyok folytán elektromos tér alakul ki, és ennek következtében sávelhajlás következik be. Egy p-típusú félvezetőt tekintve ez azt jelenti, hogy az elektronok energiája a vezetési- vagy a vegyértéksávban, a félvezető tömbi fázisában nagyobb, mint a határfelületen (2. ábra). Ez a jelenség

használható fel arra, hogy a p-típusú félvezetőket fotoelektrokémiai redukciós folyamatokban alkalmazzuk [18].



2. ábra: Egy p-típusú félvezető sávelhajlása, miután elektrolit oldattal került kapcsolatba.

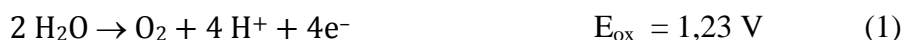
Ha a félvezetőt olyan hullámhosszú fénnyel sugározzuk be, melynek energiája nagyobb, mint a tiltotsáv-szélessége, a vegyértéksávból elektronok lépnek át a vezetési sávba, elektron-lyuk párok jönnek létre. A p-típusú félvezetők esetén az elektrolit határfelületen kialakult energiaviszonyok miatt az elektronok a vezetési sávban az elektrolit felé mozdulnak, lehetőséget teremtve ezzel a felületen adszorbeálódott, vagy az oldatban található elektroaktív komponensek redukálására. A vezetési sávban visszamaradó lyukak vándorlása éppen ellenkező irányba, a tömbfázis belseje felé történik [19,20].

A félvezetők fotoelektrokémiai tulajdonságainak jellemzésére gyakran használják a sima sáv potenciált. Ez az a külső potenciál, melynél nincs elektromos tér a félvezetőn belül, vagyis a határfelületen nem történik sávelhajlás. A sima sáv értékét többek között elektrokémiai impedancia spektroszkópiával lehet meghatározni (Mott–Schottky ábrázolás).

2.2.CO₂ és víz redukciója

Ahhoz, hogy mind a víz, mind a szén-dioxid redukciója végbemehessen, számos feltételnek kell teljesülnie. A következőkben a legfontosabb jellemzőket tekintjük át.

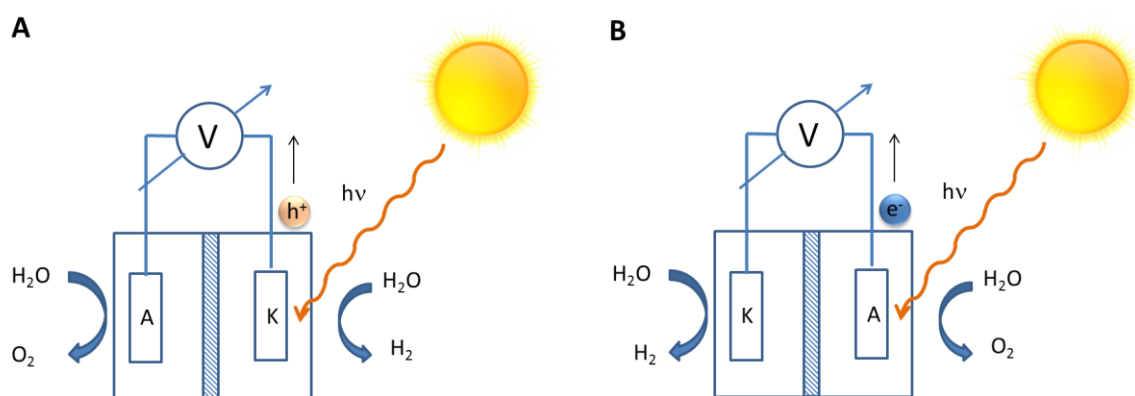
A víz bontása során két ellentétes folyamat megy végbe: az egyik a víz redukciója, a másik a víz oxidációja. Ennek a két folyamatnak a félcellareakcióit az alábbi módon tudjuk felírni (a potenciálokat a standard hidrogén elektróddal (SHE) szemben feltüntetve):



Ennek a két folyamatnak a végbemeneteléhez 237 kJ mol^{-1} energia szükséges, ami a Nernst-féle egyenlet alapján $E = 1,23 \text{ V}$ cellafeszültségnek felel meg. Ahhoz, hogy egy félvezetőn végbemehessen egy ilyen folyamat, ahhoz $1,23 \text{ eV}$ vagy nagyobb energiájú fotonnak kell elnyelődnie (ez 1000 nm -es vagy kisebb hullámhosszúságú fény elnyelését jelenti).

Mint látható, ebben a reakcióban négy elektronnak és lyuknak kell keletkeznie 2 mol H_2 valamint 1 mol O_2 fejlődéséhez. Ideális esetben egy félvezetőn végbemehet mind a két folyamat, amennyiben nagyobb a tiltotsáv-szélessége, mint $1,23 \text{ eV}$, a vegyérték sáv pozitívabban helyezkedik el, mint az O^{2-}/O_2 redox pár, valamint a vezetési sávja negatívabban helyezkedik el, mint a H^+/H_2 redox potenciál.

A gyakorlat azt mutatja, hogy az ilyen esetekben még számolni kell a túlfeszültséggel, amely a rekombinációs helyekből származó veszteségből, valamint a két félreakció kinetikai gátoltságából fakad. A gyakorlati felhasználásban $1,6 - 2,4 \text{ eV}$ közötti tiltotsáv-szélességgel rendelkező félvezetők lennének szükségesek, mivel ezek a fény nagy részét képesek volnának elnyelni, és elég nagy energiájúak lennének a keletkezett töltéshordozók. Azonban ilyen „ideális” félvezetők jelenleg nem állnak rendelkezésre.



3. ábra (A) Egy p-típusú félvezető felszínén megvalósuló direkt fotoelektrokémiai vízredukció; (B) Egy n-típusú félvezető felszínén megvalósuló indirekt fotoelektrokémiai vízredukció

Gyakorlati alkalmazás során H_2 fejleszthető közvetlenül egy p-típusú félvezető felületén (3. ábra A), vagy közvetve egy n-típusú félvezető segítségével (3. ábra B). A

közvetett H₂ fejlesztés során a megvilágítás hatására az n-típusú félvezetőn végbemegy az oxigénfejlődés. Az elektronok az áramkörön keresztül az ellenelektódra érkeznek, amelyen megtörténik a hidrogén-ionok redukciója [21].

A tüzelőanyagok előállításának egy másik fontos reakciója a szén-dioxid redukció. A szén-dioxid egy lineáris szerkezetű, nagyon stabil molekula. Ahhoz, hogy átalakítsuk, 394 kJ mol⁻¹ energiát kell befektetni. A redoxi potenciál értékek alapján azt lehet mondani, hogy a víz és szén-dioxid redukció mindig versenyben van egymással. Annak érdekében, hogy a CO₂ redukciós folyamat minél gyorsabban és szelektívebben végbemenjen, gyakran katalizátorokat használnak. Az 1. táblázatban foglaltam össze néhány lehetséges CO₂ redukciós reakció valamint a víz redukciós standardpotenciálját [20]:

Reakció	E (V)	
$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	-1,850	(3)
$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-0,665	(4)
$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-0,521	(5)
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{HCOH} + 4 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-0,485	(6)
$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-0,414	(7)
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 5 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})} + 6 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-0,399	(8)
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_{4(\text{g})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-0,246	(9)

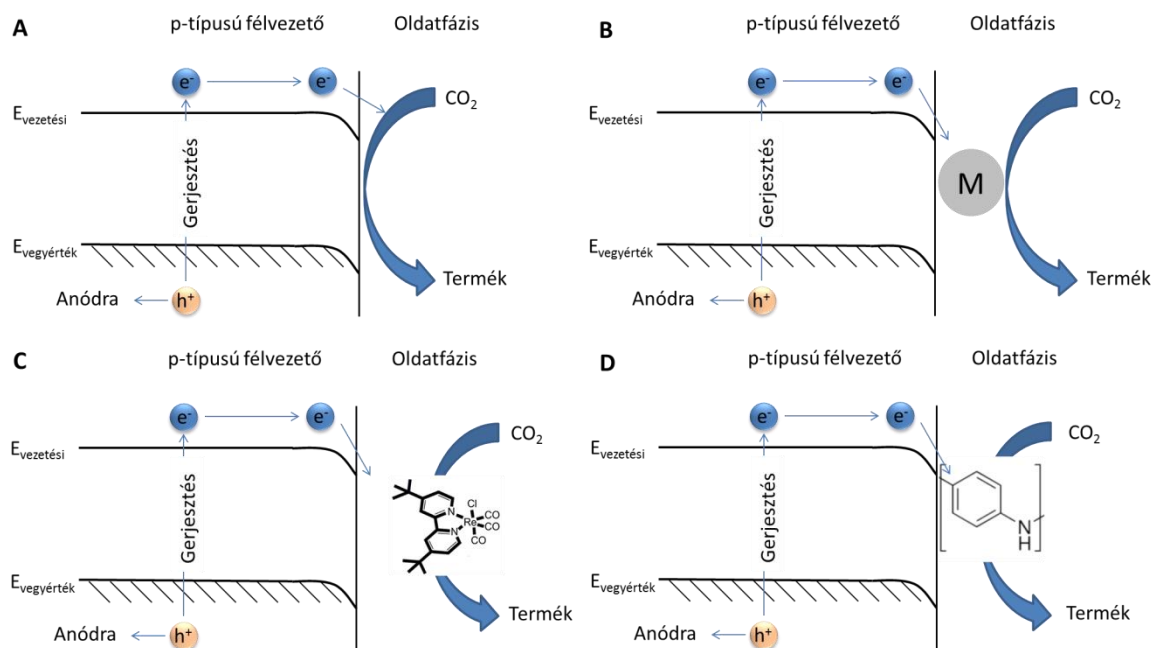
1. táblázat: A CO₂ és víz redukciós potenciál értékei vizes közegben pH=7, vs. SHE [20].

A CO₂ egyelektronos redukciója igen negatív potenciálon valósul meg, a molekula átalakulása a gyök anionná rendkívül energiaigényes folyamat. A többelektronos redukciós folyamatok azonban ehhez képest termodinamikailag kedvezőbb körülmények között játszódhatnak le. Ezen reakciók mindegyike az elektrontranszfer mellett protontranszfert is igényel, így elengedhetetlen protonforrást is biztosítani a reakcióhoz. Ez különösen fontos, amennyiben a reakciót nem vizes közegből hajtjuk végre. Ennek előnye a vizes közegű redukciókhoz képest, hogy a CO₂ oldhatósága nagyobb lehet bizonyos nemvizes oldószerekben [22,23].

A termodinamikai nehézségek mellett kinetikai akadályok is fellépnek az egyidejű protonátmenettel járó többelektronos redukciókban, hiszen minden egyes elektrontranszfer során le kell győzni egy aktiválási energiagátat is. További problémát jelent, hogy a H⁺/H₂ redoxi rendszer standardpotenciálja nagyon közel esik a CO₂ redukciós potenciálokhoz,

ezért mindig számolni kell azzal, hogy a CO_2 redukcióval egyidejűleg hidrogénfejlődés is végbemehet, a folyamat hatékonyságának rovására.

A CO_2 redukciója megtörténhet közvetlenül a félvezető/elektrolit határfelületen, ha a fény hatására a vezetési sávba kerülő elektronok képesek közvetlenül az oldatban lévő, illetve az elektród felületén adszorbeálódott CO_2 molekulára jutni. Ugyanakkor a gyakorlati megvalósításban négyféle fotoelektrokémiai redukciós eljárást alkalmaznak, amelyeket a 4. ábra szemléltet.

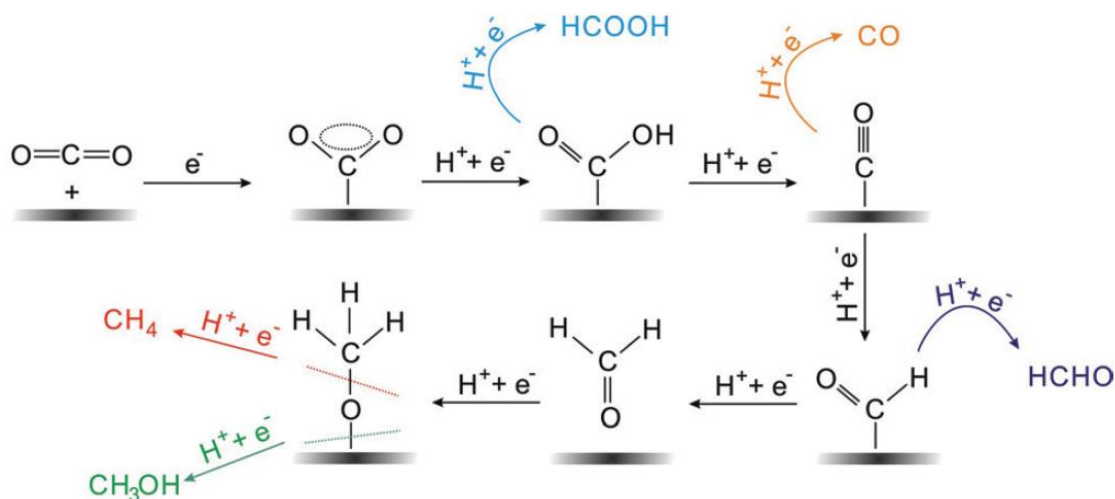


4. ábra: (A) CO_2 redukció közvetlenül a félvezető/elektrolit határfelületen; (B) heterogén redukció egy p-típusú félvezetőhöz rögzített heterogén elektrokatalizátor részvételével; (C) CO_2 homogén redukciója egy olyan molekuláris katalizátor segítségével, mely a félvezető határfelületén redukálódott és ez alakítja át a CO_2 -t; (D) heterogén redukció a félvezető felületéhez kötött molekuláris katalizátor segítségével [4]

Annak érdekében, hogy minél jobb hatásfokú fotoelektrokémiai cellákat hozhassunk létre fontos, hogy minél jobban megértsük a CO_2 redukció mechanizmusát. Az elektrokémiai redukció során a CO_2 protont és elektront vesz át az elektród felszínén. Az elektrokémiai redukció során a CO_2 protont és elektront vesz át az elektród felszínén. Az bruttó reakció részlépései három nagyobb lépésben csoportosíthatók: (i) a CO_2 adszorpciója az elektród felszínén, (ii) a CO_2 felszíni diffúziója, a proton és elektron átlépése a CO_2 -re, (iii) a termékek távozása.

Amennyiben példaként a hangyasav képződésének mechanizmusát vizsgáljuk meg, akkor az első fontos lépés a CO_2 adszorpciója a felületén. Az adszorpció során a CO_2 és elektród között megosztott elektronok hatására a $\text{C}=\text{O}$ kötés erőssége megváltozik. Többféle feltételezett reakciómechanizmus is létezik. A leginkább elfogadott az, hogy az

első lépésben egy semleges hidratált CO_2 molekula alakul át egy $\text{CO}_2^{\cdot-}$ molekulává vizes közegben. Ezt követően az adszorbeált $\text{CO}_2^{\cdot-}$ reagál egy H_2O molekulával és HCO_2^{\cdot} fog keletkezni. Ezt követően a HCO_2^{\cdot} egy HCO_2^- molekulává fog átalakulni a nem stabil párosítatlan elektronjai miatt, majd az így keletkezett molekula deszorbeálódik a felszínről (5. ábra).



5. ábra: A CO_2 redukció egy lehetséges mechanizmusa [24]

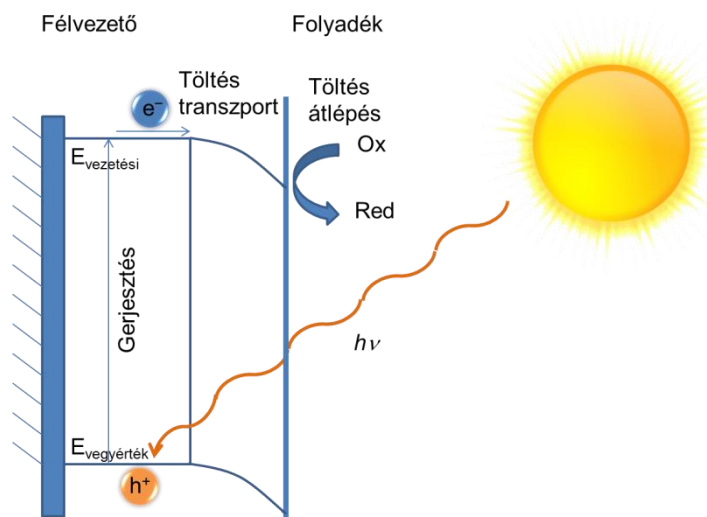
Számos paraméter megváltoztathatja a bemutatott mechanizmust, mint például különböző elektródok, különböző pH. Ennek tudható be, hogy CO_2 redukció során számos termék keletkezhet. Amennyiben olyan elektródot választunk, amelyen a $\text{CO}_2^{\cdot-}$ és az elektród közötti kölcsönhatás nagyon erős, viszont a redukciós terméke, a CO erre nem képes, akkor nagyfokú szelektivitást tapasztalhatunk a termékképződés felé. Míg más esetekben, ha már az elektród- $\text{CO}_2^{\cdot-}$ kölcsönhatás sem erős, az anyagon döntően csak H_2 fejlődés tapasztalható [24].

2.3. Fotoelektródokról általában, különös tekintettel a fotokatódokra

Amennyiben a fotoelektrokémiai reakció során redukciós folyamat megy végbe, akkor ez a fotokatódon játszódik le, amely jellemzően p-típusú félvezető. A továbbiakban ezeknek az anyagoknak néhány fontosabb paraméterét, illetve a gyakorlati alkalmazás követelményeit tekintjük át.

1. A tiltott sáv megfelelő szélessége: Nagyon fontos, hogy a p-típusú félvezető vezetési sávjának negatívabb potenciállal kell rendelkeznie, mint az adott redoxi rendszer elektrokémiai potenciálja. Az is fontos elvárás emellett a félvezetővel szemben, hogy a tiltottsáv-szélessége lehetőleg minél jobban megfeleljen a napsugárzás spektrumának.

Ennek érdekében olyan félvezetőkre van szükség, amelyeknek a tiltotsáv-szélessége 1,0 – 2,2 eV közt van. 3,0 eV-nál nagyobb a tiltotsáv-szélesség esetén az anyag csak a nagy energiájú fényt (UV) képes elnyelni, ami limitálja a felhasználást. Ennek kiküszöbölésére egy lehetséges megoldás lehet például festékanyagok alkalmazása, vagy más, kisebb tiltott sávú anyagokkal való kombinálás. Szintén problémát okoz, ha a tiltotsáv-szélessége túl kicsi, mert ebben az esetben a töltéshordozók rekombinációja sokkal jelentősebb lesz, mint széles tiltott sáv esetén.



6. ábra: Megvilágítás hatására a fotokatódon lejátszódó legfontosabb folyamatok.

2. Hatékony töltéstranszport a félvezetőn belül: A megvilágítás hatására képződő töltéshordozóknak fontos, hogy rövid időn belül elérjék a félvezető/elektrolit határfelületet, illetve ezzel egyidejűleg az elektronlyukaknak (vagy elektronoknak) a külső áramkörön keresztül a másik elektródra kell kerülniük. A félvezető határrétegének olyan szerkezettel kell rendelkeznie, melyben a töltéshordozók mozgékonyasága nagy, míg a többségi töltéshordozóknak az oldatba való jutása gátolt. A p-típusú félvezetők esetén minél nagyobb az elektronok (n-típusú anyagoknál a lyukak) mobilitása, annál nagyobb a mérhető redukciós (oxidációs) fotoáram. A gyors töltéstranszport eredményeként a rekombináció esélye lecsökken, ami a hatásfok növekedéséhez vezethet.

3. Gyors töltéstranszfer a félvezetőről a redukálandó anyagra: A félvezető vezetési sávjának és a redukálandó részecske redoxi potenciáljának relatív elhelyezkedése csupán a fotoelektrokémiai redukció termodinamikai lehetőségét adja meg. Számos olyan rendszer ismert, ahol nem megy végbe a reakció a kinetikai gátlás miatt. Ilyen esetekben megoldást jelenthet mediátor molekulák, vagy elektrokatalizátorok alkalmazása a határfelületen vagy az oldatban, mivel ezek csökkentik a folyamat aktiválási energiáját.

4. Szelektivitás a kívánt termék irányába: Amennyiben a határfelületen több, egymáshoz közel eső redukciós potenciállal rendelkező anyag van jelen, akkor az egyes folyamatok között versengés alakul ki. A szén-dioxid redukciója során a proton redukció és a CO₂ redukciós folyamatok között mindig versengés van.

A szelektivitást a Faraday-hatásfokkal (ξ) szokás kifejezni, ami megmutatja, hogy az elektrokémiai folyamat során áthaladt elektronok (töltés) hányadrésze fordítódott az adott termék keletkezésére [20]:

$$\xi = \frac{\text{Termékekre fordítódott töltés}}{\text{Összes töltés}}$$

A szelektivitás növelhető a félvezető anyagi minőségének módosításával, bizonyos mediátor molekulák alkalmazásával, az alkalmazott potenciál változtatásával, vagy esetenként specifikus hullámhosszúságú fény alkalmazásával (pl. lézerek alkalmazása).

5. A fotokatód stabilitása: A félvezetőknél fontos szempont a hosszú távú stabilitás, mivel csak a kifejezetten stabil anyagokat lehet felhasználni később ipari alkalmazások során. A félvezetők többféle módon degradálódhatnak, és ezek között megkülönböztetünk kémiai és (foto)elektrokémiai korróziót, valamint fizikai degradációt. Kémiai korrózió során a félvezető anyaga az oldatban található valamilyen komponenssel lép kölcsönhatásba. Elektrokémiai korrózióról akkor beszélünk, ha a redukció során alkalmazott potenciáltartományban a fotoelektrod anyagát is érintő elektródreakciók is lejátszódhatnak (pl. CuO és Cu₂O redukálódik elemi rézzé). A fotoelektrokémiai korróziót a megvilágítás hatására keletkező fotoelektronok és lyukak által kiváltott, az elektródot érintő, nem kívánt mellékreakciók okozzák. Ez a hatás főként az n-típusú félvezetőket érinti a felületre kerülő lyukak oxidáló hatása miatt, míg p-típusú félvezetők esetén az elektronok inkább védelmet nyújthatnak oxidatív korróziós folyamatokban (azonban pl. Cu₂O esetén fotokorrózió lép fel).

2.4.Oxid alapú fotoelektrodok

2.4.1. Egyszerű oxidok

A kutatások során a leginkább tanulmányozott fotoelektrod típus az oxidok csoportja. A különböző oxidok sávpozíciói, illetve tiltotsáv-szélessége széles tartományon változik (1,8 – 3 eV). Ennek köszönhetően gyakorlatilag bármilyen fotoelektrokémiai reakció megvalósítható a megfelelő fém-oxid alkalmazásával. Néhány a kutatások során gyakran vizsgált egyfémes oxid tulajdonságait a 2. táblázat foglalja össze:

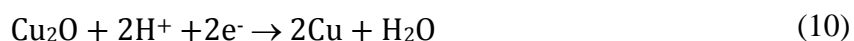
Fém-oxid	Félvezető típus	Tiltottsáv-szélesség	Referencia
TiO ₂	n-típus	3,0 – 3,2 eV	[25]
Fe ₂ O ₃	n-típus	2,1 eV	[26]
Cu ₂ O	p-típus	1,9 – 2,2 eV	[16]
CuO	p-típus	1,4 – 1,7 eV	[27]
NiO	p-típus	3,6 eV	[28]
WO ₃	n-típus	2,6 eV	[29]
ZnO	n-típus	3,2 eV	[29]

2. táblázat: A leggyakrabban alkalmazott egyfémes oxidok.

A továbbiakban a p-típusú egyfémes oxid félvezetők jellemzőit fogom áttekinteni. Az egyik legtöbbet tanulmányozott fotoelektrod a Cu₂O. A Cu₂O egy olyan félvezető, amely a szintézis körülményektől függően lehet n- vagy p-típusú félvezető, és már sikeresen alkalmazták katalízisben [30], fotoelektrodként [31] és napelemekben [32] is. A Cu₂O egy köbös rácsban kristályosodó anyag. A tiltottsáv-szélessége 2,0 – 2,2 eV között változik, így a látható fény jelentős részét képes elnyelni, valamint a vezetési és vegyérték sáv elhelyezkedése olyan, hogy közrefogja a víz oxidációs, valamint a víz és a CO₂ redukciós potenciál értékeit. Ez termodinamikailag lehetőséget ad H₂, O₂ valamint CO₂ redukciós termékek előállítására. Számos egyéb oka is van annak, hogy ez az anyag a kutatások központjában áll. Nagy mennyiségben, egyszerű (például elektrokémiai) módszerekkel előállítható [33,34], továbbá nem mérgező. További előnyös tulajdonsága, hogy a nagy tisztaságú Cu₂O kristály nagyon jó lyukvezető tulajdonsággal rendelkezik [35].

A részecskék méretének és morfológiájának szabályozása is fontos, mivel ezáltal maximálni tudjuk a felszíni reakciók sebességét, határfokát [35]. Például bizonyos kristályorientációk a kristályrácsban képesek az elektronok és/vagy az elektronlyukak mozgékonyágát növelni vagy csökkenteni. A kisebb részecskéknek nagyobb felületük lehet, és ez növelheti az aktív felületeket az oxidációs vagy a redukciós folyamatok során. A Cu₂O-ból könnyen kialakíthatóak különböző morfológiájú részecskék [36,37].

A Cu₂O hatékony fotokatódként alkalmazható, azonban termodinamikailag nem stabil vizes közegben. A Cu₂O/Cu redoxi pár redoxi potenciálja a vegyérték és a vezetési sáv között helyezkedik el, és ezért önmagát redukálja megvilágítás hatására, a következő egyenlet alapján [38]:



Ennek megakadályozására különböző védőrétegek, például MoS_2 [39], TiO_2 [40], illetve Ga_2O_3 [41] hatását vizsgálták.

Egy másik intenzíven vizsgált p-típusú félvezető a NiO , amely egy környezeti behatásokkal szemben ellenálló, elektrokémiaiilag stabil, olcsó anyag. Ezen tulajdonságai lehetővé teszik, hogy modell rendszerként is alkalmazható is legyen. A gyakorlati alkalmazások során a festékekkel érzékenyített napelemekben [42], elektrokromofórként [43], vízredukciós folyamatokban [43,44] vizsgálták. Szilárd állapotban a nátrium-kloridéhoz hasonló lapcentrált köbös rácsban kristályosodik [43]. A NiO tiltottsáv-szélessége 3,6 eV, így fényelnyelése főként az UV-tartományba esik.

A nikkel-oxid alapú anyagok elektrokróm sajátságokat mutatnak (az optikai tulajdonságok függenek az oxidációs állapottól), mely a különböző nikkel tartalmú fázisok jelenlétéhez köthető. Így különböző hidroxidok, oxihidroxidok és ezek módosulatainak összességként fordulhat elő, melyek különböző redoxi folyamatokat kísérő H^+ illetve OH^- cserefolyamatok révén alakulnak egymásba [43]. Ezek a redoxi átalakulások reverzibilisek, így ezen reakciók töltés tárolására is felhasználhatók. A különböző oxidok és hidroxidok hevítéssel is átalakíthatóak egymásba. A hőkezelés hatására elérhető, hogy az egyetlen fázis a kristályos NiO legyen [43].

2.4.2. Összetett oxidok

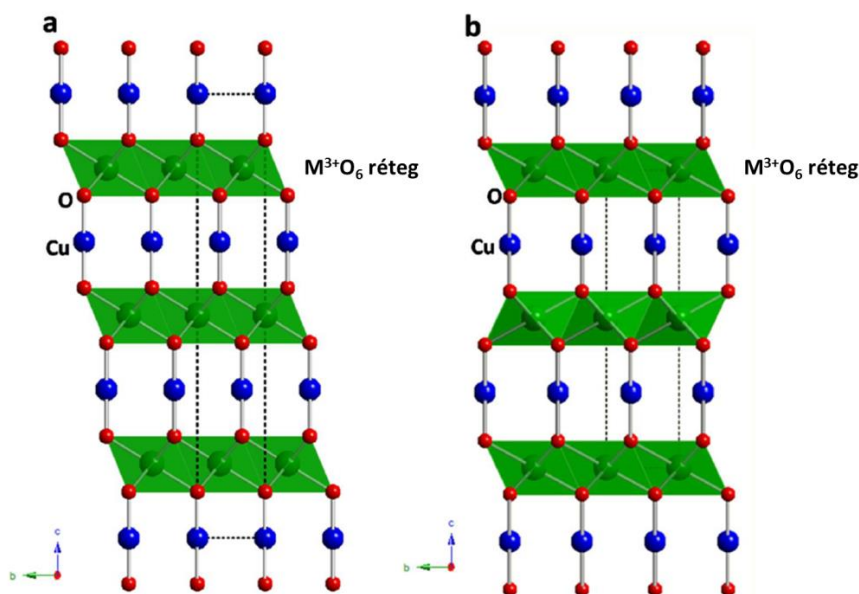
Az előző fejezetben láthattuk, hogy az egyszerű oxidoknak számos hátrányuk van (pl. széles tiltott sáv, fotokorrózió), amely miatt önmagukban nem teljesítik az összes feltételt, ami egy ideális fotoelektrodra jellemző.

Egy lehetséges megoldás, hogy különböző egyszerű oxidokból kiindulva, kétfémes oxidokat alakítunk ki. Ilyenek például az AMO_2 összetételű delafosszitok, amelyek egy +1-es és egy +3-as oxidációs állapotú fémiont tartalmaznak. Az „A” egy +1 oxidációs állapotú átmeneti fémet (mint például Ag^+ vagy Cu^+) jelöl, amíg az „M” egy +3 oxidációs állapotú fémion (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Rh^{3+} vagy Al^{3+}).

A továbbiakban a réz alapú delafosszitokat fogom részletezni, mivel munkám során ezzel a delafosszit csoporttal foglalkoztam. A réztartalmú delafosszitokat számos módon állították már elő: ezek közül a legfontosabbak a szilárdfázisú szintézis [45], impulzus lézer leválasztás [46], szol–gél módszer [47,48] és a hidrotermális szintézis [49]. Mivel

azonban ezek nagy energia-befektetéssel járó eljárások, olyan előállítási eljárásokra is szükség van, amelyek akár szobahőmérsékleten is végbemennek, mint például az elektrokémiai leválasztás [50].

A réztartalmú delafosszitok szerkezetében $M^{3+}O_6$ oktaéderek csatlakoznak lineárisan Cu^+ kationokhoz. Attól függően, hogy az egyes részek hogyan koordinálódtak, két kristályforma alakulhat ki: hexagonális (2H) vagy romboéderez (R3m) (7. ábra). Fontos azonban megjegyezni, hogy ezen kristályszerkezetek tisztán nem állíthatóak elő, mindig van jelen a másik kristályfázisból. Az összetételt nagyban befolyásolja, hogy a nagy hőmérsékletű szintézist követően milyen sebességgel hűl le a delafosszit. Amennyiben a lehűlés gyors, akkor az a 2H formának kedvez, míg a lassú lehűlés a R3m szerkezetnek [51].

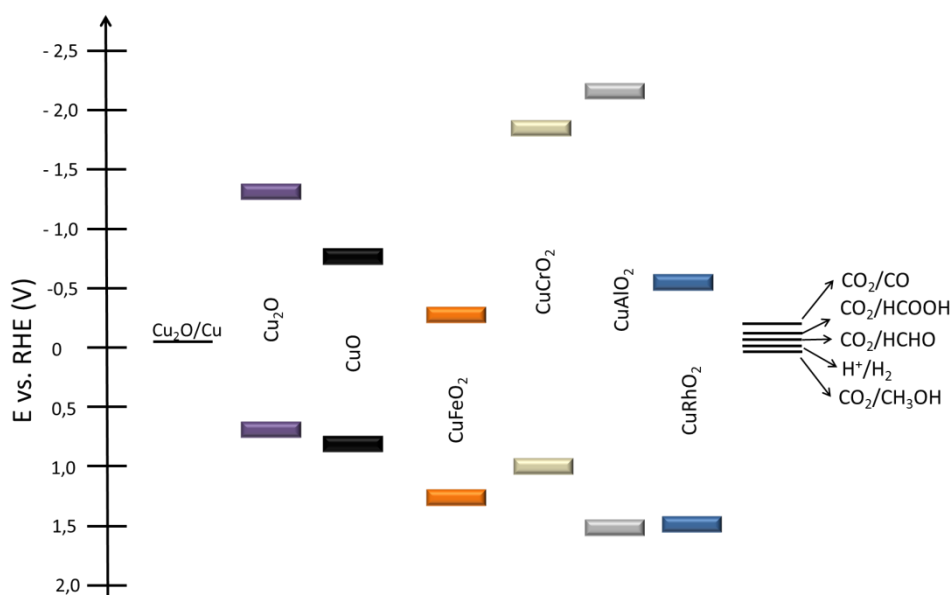


7. ábra: A delafosszitok két jellemző polimorf módosulata: (A): hexagonális 2H, (B): romboéderez R3m [16].

A delafosszitok sáv szerkezetéről elmondható, hogy más Cu^+ alapú keverék oxidokhoz hasonlóan a vegyérték sávjukat a $Cu d^{10}$, vezetési sávjukat pedig főleg a M^{3+} fémion d és s pályái alkotják. Mivel számos kombináció lehetséges, ezért tiltottsáv-szélességük széles tartományban változik (1,2 – 3,5 eV), amit a 8. ábra szemléltet [16]. Mivel ezzel képesek lefedni a látható fény hullámhossz tartományát, ezért alkalmazhatóak a napenergia hasznosításban.

A delafosszitok széles pH tartományban stabilak [48], illetve ezen anyagokra nem jellemző a Cu_2O -nál tapasztalt fotodegradáció. A delafosszitoknak a kedvező tiltottsáv-

szélességük mellett a sávpozíciójuk is lehetőséget biztosít arra, hogy víz, valamint CO₂ redukciós folyamatokban vegyenek részt.



8. ábra: A réz alapú delafosszitek vegyérték és a vezetési sávja (a Cu₂O és a CuO a jobb összehasonlítás érdekében van feltüntetve); a fontosabb CO₂ és víz redukciós potenciál értékek, valamint a Cu₂O fotokorróziós potenciálja [38,50,52–56].

Az egyik legintenzívebben tanulmányozott képviselőjük a CuFeO₂ [57–60], melynek a látható tartományba esik a fényelnyelése, és alkalmazták már CO₂ fotoelektrokémiai redukcióra [50,61]. Az elektrokémiai tulajdonságait Mg adalékolásával javították, melynek eredményeként megnövekedett fotoelektrokémiai aktivitást mutatott [62,63].

A CuRhO₂ [54] és β-CuGaO₂ [64] delafossziteknek is a látható tartományba esik a fényelnyelése. A CuRhO₂-t sikeresen alkalmazták víz-redukciós folyamatokban, valamint azt tapasztalták, hogy egy hosszú idejű (8 órás) elektrolízist követően a fotoelektrokémiai aktivitás egy alacsony hőmérsékletű (100 °C-os) hőkezeléssel majdnem teljesen visszanyerhető [54].

Nagy sáv szélességgel rendelkező delafosszitekben az M³⁺ ion lehet például Sc, Ga, Al, Cr, B. Ezeket az anyagokat főleg lyukvezetőként alkalmazták [65]. Ezen delafosszitek közül pl. a CuCrO₂ fotoelektrokémiai aktivitását vizsgálták víz-redukciós folyamatokban [66]. A stabilitását széles pH tartományon tesztelték [48], továbbá vizsgálták különböző fémionok (például Ni²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺) eltávolításra való alkalmazhatóságát fotokatalitikus reakciókban [67], valamint a HCl átalakítását is [68]. Azokban az esetekben azonban, amelyek során víz redukciós folyamatokban alkalmazták, nem erősítették meg a H₂ fejlődést közvetlen mérési technikával.

2.4.3. Kompozit elektródok

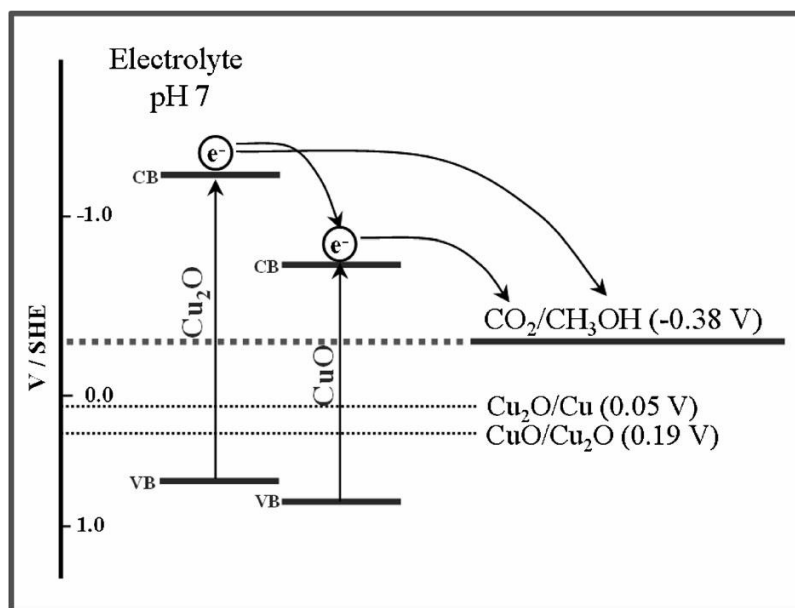
Mint azt bemutattam, az egyfémese esetekben az alkalmazott elektródok nem képesek egymagukban teljesíteni az ideális elektróddal szemben támasztott elvárásokat. Azoknál az elektródoknál viszont, amelyek tiltotsáv-szélessége megfelelő volna a látható fény nagymértékű hasznosításhoz (pl. Cu_2O), gyakran fotokorrózióval kell számolni.

Lehetőség van azonban arra, hogy az különböző anyagokat kombinálva kompozit elektródokat hozzunk létre. A kompozitokban az egyes anyagok pozitív tulajdonságai egymást erősíthetik és/vagy a hátrányos tulajdonságok háttérbe szorulását tapasztalhatjuk. Ilyen előny lehet például az, hogy a látható fény nagyobb részét képesek elnyelni.

Számos anyagot használtak már fel kompozit elektródok kialakításához. Az egyik legegyszerűbb megoldás, amikor két különböző félvezetőt (lehet két azonos vagy két különböző típusú félvezető) kombinálnak. Ennek számos előnye lehet, mint pl. (i) megnövekedett fényelnyelés, (ii) jobb töltésszeparáció, (iii) a töltés rekombináció visszaszorítása, (iv) valamint a kisebb tiltotsáv-szélességű anyagok fotokorróziójának megelőzése [43].

Az elkövetkezőkben néhány példát mutatok be arra, hogy milyen előnyökkel járhat a kedvező sávpozíciók kialakítása különböző félvezetőkkel.

Szén-dioxid redukcióra alkalmaztak már $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ fotoelektródot (9. ábra) [69]. Ehhez először rézlemez felületére egy CuO nanostruktúrát készítettek, majd ennek felületére választották le elektrokémiai eljárással Cu_2O -ot. A fotoelektrokémiai szén-dioxid redukció során a termék metanol volt, és az anyagon megnövekedett fotoaktivitást mértek az egyszerű Cu_2O -hoz képest. A Cu_2O vezetési sávja a CuO vezetési sávjánál negatívabb potenciálon helyezkedik el, emiatt a Cu_2O -tól az elektronok a CuO vezetési sávjába juthatnak. A megnövekedett aktivitás mögött az is állhat, hogy a Cu_2O közvetlenül a folyadékfázissal is érintkezésben volt, nem csak a CuO -dal, és a megvilágítás hatására a keletkező töltéshordozók közvetlenül a CO_2 -dal is tudtak reagálni. Valószínűleg ez a két folyamat együttesen járult hozzá a megnövekedett fotoelektrokémiai aktivitáshoz [69].

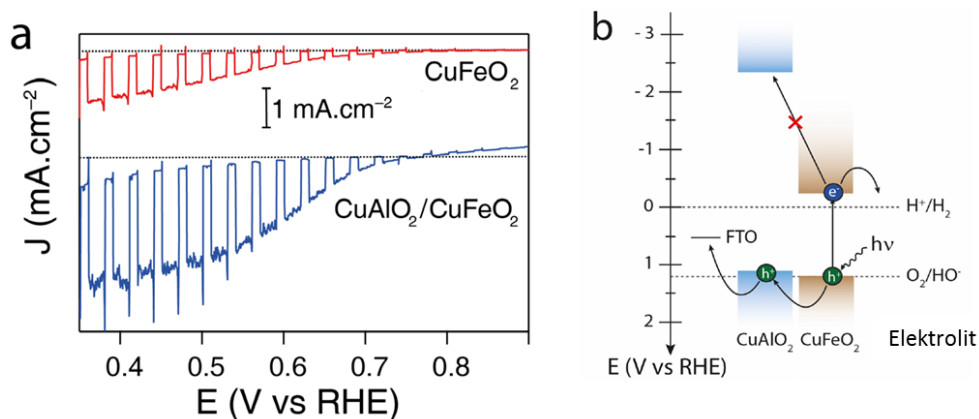


9. ábra: CuO/Cu₂O kompozit sávpozíciója és CO₂ redukciós folyamata [69]

Egy másik esetben CuFeO₂-t (1,45 eV) és CuAlO₂-t (3,51 eV) kombináltak (10. ábra). A CuFeO₂ mellé azért választották a CuAlO₂-t, mert olyan anyagot kerestek, amelynek (i) nagy a tiltotsáv-szélessége; (ii) jó a lyukvezető képessége; (iii) a vezetési és vegyértéksávja pozitívabban helyezkedik el, mint a CuFeO₂-nak (ezáltal megelőzhető, hogy a keletkező fotoelektronok visszafelé haladjanak); (iv) valamint a hosszávú stabilitása hasonló, mint a CuFeO₂-nak.

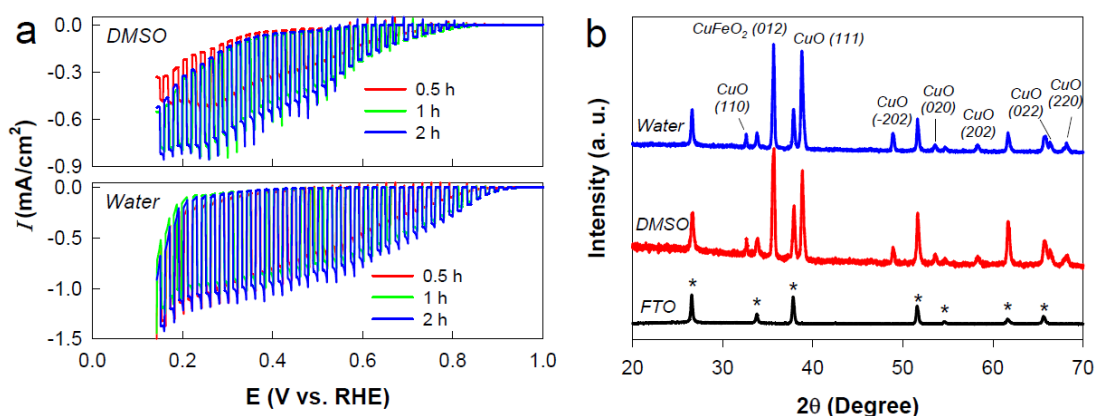
A CuAlO₂-t először szol-gél technika segítségével állították elő, majd a kész delafosszitet felvitték egy FTO elektród felszínére. A Cu:Fe 1:3 arányú elegyét spin-coating technikával vitték fel a felszínre, és egy 650 °C-os hőkezelést követően kapták meg a kívánt elektródot. Azt tapasztalták, hogy a fotoelektrokémiai aktivitás körülbelül két és félszer nagyobb volt a hasonló módon előállított CuFeO₂-hoz képest oxigénnel telített 1M NaOH oldatban [70].

Egy másik tanulmányban CuFeO₂/CuO kompozitját vizsgálták. A CuFeO₂-ot elektrokémiai választották le FTO-üveg felületére. Ehhez először a Cu:Fe prekursorok 3:1 arányú elegyéből választották le vizes valamint nem vizes (dimetil-szulfoxid) közegből. Ezt követően az elektródokat levegőben hevítették 650 °C-on, amelynek hatására kialakult a CuFeO₂/CuO rendszer.



10. ábra: A CuFeO_2 és $\text{CuAlO}_2/\text{CuFeO}_2$ fotoelektrokémia aktivitása 1M NaOH-ban (a), és a két anyag sávpozíciója (b) [70]

Azt tapasztalták, hogy a vizes közegből leválasztott réteg jobban teljesített, mint a szerves fázisból leválasztott réteg (a két rétegnek különböző a morfológiája). A sima CuFeO_2 -hoz képest majdnem kétszer akkora fotoáramok voltak mérhetőek (11. ábra). Az így készült rétegek közel 24 órán keresztül stabilak voltak a fotoelektrolízis során. A CO_2 redukció fő terméke hangyasav volt. Ebben az esetben is megnövekedett fotoaktivitást lehetett elérni kompozit elektródok alkalmazásával [71].



11. ábra: (a) A $\text{CuFeO}_2/\text{CuO}$ rendszer fotoelektrokémiai aktivitása különböző közegekből előállítva (b); a kétfázisú rendszer röntgendiffraktogramja [71].

Az elmondottak összegzéseként a 3. táblázatban foglaltam össze néhány rézalapú kétfémes oxidot és kompozitot, amelyeket már alkalmaztak fotokatódként. Annak érdekében, hogy az egyes fotoelektrokémiai aktivitások összehasonlíthatók legyenek, a potenciálértékeket a reverzibilis hidrogén elektróddal (RHE) szemben mutatom be.

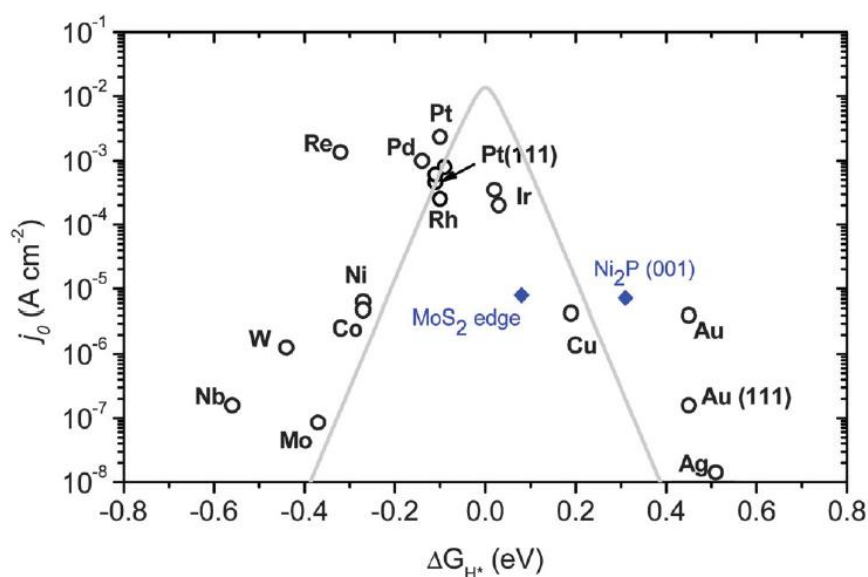
3. táblázat: Néhány kiválasztott példa a fotokatódként alkalmazott réz alapú kétfémes oxidokra és kompozitjaikra.

Oxid	Előállítási módszer	Morfológia	Elektrokémiai viselkedés	Megjegyzés	Ref.
CuFeO ₂	elektrokémiai leválasztás	hidratált amorf fázis	Vízredukció, 0,16 mA cm ⁻² 0,6 V-on vs. RHE	Első példa a CuFeO ₂ elektrokémiai szintézisére.	[72]
		vékony-réteg	CO ₂ redukció, 0,5 mA cm ⁻² 0,4 V-on vs. RHE IPCE 8% 400 nm-nél	A komponensek ebben a p-típusú anyagban olcsó átmenetifémek. Reprodukálható és skálázható egyszerű laboratóriumi szintézis.	[50]
Mg-adalékolt CuFeO ₂	szilárdfázisú	szivacsos klaszter	CO ₂ redukció, 0,5 mA cm ⁻² 0,35 V-on vs. RHE IPCE 14% 340 nm-nél	Mg-adalékolt CuFeO ₂ elektródon CO ₂ - redukció során hangyasav keletkezett megvilágítás hatására.	[62]
CuFeO ₂ /CuO	elektrokémiai leválasztás	dupla rétegű film	CO ₂ redukció, 0,9 mA cm ⁻² 0,4 V-on vs. RHE IPCE 28% 400 nm-en	Megnövekedett fotoáram a CuFeO ₂ -hoz képest.	[50]
		dupla rétegű	CO ₂ redukció, 0,9 mA cm ⁻² 0,4 V vs. RHE; STF 1%	CuFeO ₂ /CuO kétfázisú film, szelektíven hangyasavat termelt az oldott CO ₂ -ból. 17 napon keresztül folyamatosan termelte a hangyasavat.	[71]
		pórusos-aggregátum	CO ₂ redukció, 0,1 mA cm ⁻² 0,22 V-on vs. RHE	CO ₂ acetáttá redukálódott nagy Faraday hatásfok mellett.	[61]
CuFeO ₂ /CuAlO ₂	spin-coating	szemcsék	Vízredukció, 2,4 mA cm ⁻² 0,35 V-on vs. RHE IPCE 23% 350 nm-en	Gazda-vendég kompozit elektród.	[70]
CuCrO ₂	szol-gél	szemcsék	Vízredukció H ₂ detektálás nélkül, 0,5 mA cm ⁻² 0,4 V-on vs. RHE IPCE 6% 350 nm-on N ₂ -ben	Figyelemre méltó fotoelektrokémiai és kémiai stabilitás. Az elektród az egész pH tartományon használható.	[48]

CuCrO ₂	szilárdfázisú	szemcsék	Vízredukció 0,02 mA cm ⁻² 0,4 V-on vs. RHE	A CuCrO ₂ fotoáram kicsi volt a sötét áramhoz képest.	[66]
CuAlO ₂	elektro-kémiai leválasztás	virág-szerű három- dimenziós aggregátumok	Vízredukció, 1 mA cm ⁻² 0,4 V-on vs. RHE IPCE: 15% 400 nm-on	A galvanizáló oldat jelentősen befolyásolta a felületi tulajdonságokat, kristály szerkezetet, a fotoelektrokémiai tulajdonságait a CuAlO ₂ - nak	[73]
CuRhO ₂	szilárdfázisú	pórusos, jól definiált kristályok	Víz redukció, 1 mA cm ⁻² 0,17 V-on vs. RHE IPCE eléri a 20%-ot 350 nm- en	Oxigénnel segített öngyógyulási folyamat az elektród/elektrolit határfelületen.	[54]
CuVO ₃	szilárdfázisú	mikro-méteres részecskék sima felszínnel	Víz redukció, 0,25 mA cm ⁻² 0,38 V vs. RHE	Kis tiltottsáv-szélességű félvezető szerény fotoelektrokémiai aktivitással.	[74]
CuNb ₂ O ₆	oldat- belobbantásos	pórusos, aggregátumok	CO ₂ redukció, 0,15 mA cm ⁻² 0,22 V-on vs. RHE IPCE 5.2% 460 nm-en	A nanorészecskék fajlagos felülete nagyobb, mint a kereskedelmi forgalomban kapható mintáknak. Ez tény kiemeli az oldatbelobbantásos eljárás (SCS) fontosságát nanorészecskék előállítására katalitikus reakciókhoz.	[75]
α-Cu ₂ Ta ₄ O ₁₁	szilárdfázisú	n/a	Víz redukció, 0,2 mA cm ⁻² 0,23 V-on vs. RHE	Különböző fázisa ugyanannak az anyagnak jelentős különbségeket okozhat a fotoelektrokémiai aktivitásban.	[76]
β-Cu ₂ Ta ₄ O ₁₁			Víz redukció, 0,7 mA cm ⁻² 0,23 V-on vs. RHE		

Egy másik lehetőség kompozit elektródok kialakítására, hogy a félvezető felszínére egy katalizátort választanak le annak érdekében, hogy csökkentsék a túlfeszültséget, illetve a redoxi reakció aktiválási energiáját. Sok esetben a segédkatalizátor segítheti a fotogenerált kisebbségi töltéshordozók hatékonyabb kinyerését a félvezetőből, és aktív felületet biztosítanak a redoxi reakció lejátszódásához [77,78]. A katalizátorok elektrokatalitikus aktivitása egy ún. vulkán görbe szerint változik (12. ábra). Azok az

anyagok, amelyek közelebb vannak a görbe maximumához, nagyobb aktivitást mutatnak az adott reakcióban. Egy jó elektrokatalizátor képes csökkenteni a folyamat lejátszódásához szükséges túlfeszültséget, illetve növelheti a reakciósebességet.



12. ábra: A H₂ fejlesztésre használt elektrokatalizátorok vulkán görbéje [77]

Fontos, hogy segédkatalizátorok használata előtt a stabilitásukat is figyelembe kell venni, mivel előfordulhat, hogy nagy alkalmazott potenciál hatására megváltoznak. Fontos továbbá, hogy más anyagok ne legyenek az elektródok felszínén, mivel ezek mérgezhetik a katalizátort. Figyelmet kell fordítani arra is, hogy megfelelő mennyiségű és vastagságú katalizátort vigyünk fel az elektród felszínére. Ez azért fontos, mert amennyiben túl sok elektrokatalizátor kerül az elektród felszínére, az a fényelnyelést is blokkolhatja.

A vízredukcióhoz általában nemesfém katalizátorokat alkalmaznak, mint például Pt, Rh, Ru és Pd. A szoros kapcsolat a nemesfém és a félvezető között Schottky-típusú átmenetet eredményez [78]. Az elektromos mező a Schottky átmenetnél úgy viselkedik, mint egy elektron csapda, ami tárolja a félvezetőről a felszínre érkező fotogenerált elektronokat. A csapdázási képesség nagyban függ a nemesfém kilépési munkájától. A platinának van a legnagyobb kilépési munkája (6,35 eV), és ezért a legjobb választás H₂ fejlődést elősegítő katalizátorként [79,80].

2.5. Nem oxid alapú fotoelektrodok

A fotoelektrokémiai redukcióra számos nem oxid alapú anyag is alkalmazható. Ezeknek előnye, hogy a tiltottsáv-szélességük általában kisebb, mint az oxidoknak. Például a Ta_2O_5 tiltottsáv-szélessége 3,9 eV, míg ez a Ta_3N_5 esetében 2,1 eV. A vegyérték és vezetési sáv pozíciójának elhelyezkedése alkalmassá teszi ezeket az anyagokat arra, hogy víz redukciós, illetve víz oxidációs folyamatokban is alkalmazhatóak legyenek [81].

A nem oxid alapú fotoelektrodok egyik legnagyobb csoportja, a fém-kalkogenidek családja. Ezen anyagokban az oxidok helyett szulfidok, telluridok, szelenidek találhatók [82]. Ezeket az anyagokat már sikeresen alkalmazták elektrokémiai [83] és fotoelektrokémiai vízredukcióra [84,85], azonban legtöbbször fémoxidok érzékenyítésére szokták alkalmazni őket [86]. Legnagyobb hátrányuk, hogy vizes közegben történő megvilágítás során gyakran végbemegy fotokorróziójuk. Ennek megakadályozására általában az elektrolithoz valamilyen elektronlyuk elnyelőt adnak (mint pl. Na_2S). Egyes kalkogenidek esetén azonban (mint például a GaS) nem kell számolni a fotokorrózióval. Különböző paraméterek megváltoztatásával ezeknek az anyagoknak a tulajdonságait is jelentősen lehet befolyásolni, például CdSe esetén az elektrontranszfer sebességet három nagyságrenddel növelték meg azáltal, hogy csökkentették a nanorészecskék átmérőjét [87].

Manapság a kutatások arra is irányulnak, hogy oxid és nem oxid anyagokból egy új anyagot hozzanak létre. Ilyen anyagok lehetnek az oxinitridek és az oxiszulfidok [88,89]. Az oxinitridek esetében a tiltottsáv-szélessége 1,7 – 2,5 eV között változik. Lyukcsapda jelenlétében már használták őket hidrogénfejlesztésre. Ezen anyagoknál az tapasztalható, hogy amikor az oxigének nitrogénre cserélődnek a szerkezetben, akkor a vegyértéksáv helyzete megváltozik, egyre pozitívabb lesz, míg a vezetési sáv helyzete nem változik. Ennek köszönhetően a látható fénynek egyre nagyobb részét képesek elnyelni, miközben redukciós képességük nem változik. Ezen anyagokat már sikeresen felhasználták a víz oxidációs és redukciós folyamataiban, bár a redukciós folyamatok körülbelül egy nagyságrenddel lassabban megy végbe rajtuk, mint a víz oxidációja [90]. A legtöbb esetben az ilyen anyagoknál kis mennyiségű N_2 fejlődés is tapasztalható, ami a oxinitridek bomlásához köthető [91].

3. Célkitűzés

Doktori munkám során olyan p-típusú, oxid-alapú összetett elektródok előállítását tűztem ki célul, melyek alkalmasak lehetnek víz és CO₂ fotoelektrokémiai redukciójára.

Vizsgálni kívántam, hogy miként befolyásolja a félvezető és a ko-katalizátor morfológiája a fotoelektrokémiai folyamat hatékonyságát nanoszerkezetű félvezető/fém fotoelektródok esetében. Ehhez p-típusú NiO elektródokat kívántunk előállítani anodizáció segítségével. Az így készített pórusos elektródok fotoelektrokémiai aktivitását kívántuk feljavítani különböző méretű és mennyiségű Pt nanorészecskék felületi rögzítésével.

További célunk volt, hogy egy olyan p-típusú összetett oxidot hozzunk létre, amelynek nanostrukturált morfológiája hatékony töltés transzportot eredményez. Ehhez egy olyan összetett oxidot (CuCrO₂) kívántunk előállítani, amelyet nem alkalmaztak még fotoelektrokémiai szén-dioxid redukciós folyamatokban. Emellett bizonyítani akartuk, hogy az oldatbelobbantásos eljárással (solution combustion synthesis) a szintézismódszerrel közel fázis tiszta anyag állítható elő.

Célunk volt továbbá, hogy az előzőekben előállított CuCrO₂-ot egy olyan, látható tartományban fényelnyelő anyaggal kombináljuk (CuFeO₂) amely alkalmasnak bizonyultak már fotoelektrokémiai CO₂ redukciós folyamatban. Vizsgálni kívántuk azt is, van-e annak hatása, hogy ha a két félvezető oxidból egyfázisú-, illetve kétfázisú anyagot hozunk létre. Ezen anyagok tulajdonságait össze kívántuk hasonlítani a kiindulási anyagokéval.

4. Kísérleti módszerek és alkalmazott technikák

4.1. Felhasznált vegyszerek

4.1.1. Pt/NiO szintéziséhez és jellemzéséhez

Ni fólia	(99,9+%, 0,125 mm vastag, Sigma–Aldrich);
NH ₄ F	(≥99%, Sigma–Aldrich);
Etilén-glikol	(≥99% Sigma–Aldrich);
KOH	(≥86%, Fluka);
Etanol	(≥99,8%, VWR);
2-propanol	(≥99,8%, VWR);
Aceton	(≥99,5%, VWR);
Na ₂ SO ₄	(99%, Alfa Aesar);
N ₂ gáz	(99,995%, Messer);
Ioncserélt víz	(Milli-Q, ρ = 18,2 MΩ cm).

Minden vegyszert további tisztítás nélkül használtunk fel.

A Pt nanorészecskéket az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékről, Dr. Sági András egyetemi adjunktus kutatócsoportjában szintetizálták és bocsátották rendelkezésünkre.

4.1.2. CuCrO₂ szintéziséhez és jellemzéséhez

Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	(99%, Sigma–Aldrich);
Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	(99%, Sigma–Aldrich);
C ₂ H ₅ NO ₂	(99,9%, VWR);
Cu ₂ O	(97%, ≤7 μm, Sigma–Aldrich);
Cr ₂ O ₃	(Analitikai reagens, Fluka);
Na ₂ SO ₄	(99%, Alfa Aesar);
NaHCO ₃	(99%, Reanal);
N ₂ gáz	(99,995%, Messer);
CO ₂ gáz	(99,995%, Messer);
MilliQ víz	(Milli-Q, ρ = 18,2 MΩ cm).

Minden vegyszert további tisztítás nélkül használtunk fel.

4.1.3. Kétfázisú és ötvözet delafosszitok szintéziséhez és jellemzéséhez

Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O,	(99%, Sigma–Aldrich);
Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O,	(99%, Sigma–Aldrich);

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	(99%, Sigma–Aldrich);
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$,	(99,9%, VWR);
Na_2SO_4 ,	(99%, Alfa Aesar);
NaHCO_3 ,	(99%, Reanal);
N_2 gáz	(99,995%, Messer);
CO_2 gáz	(99,995%, Messer);
Ioncserélt víz	(Milli-Q, $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).
Minden vegyszert további tisztítás nélkül használtunk fel.	

4.2. Szintézismódszerek

4.2.1. Anodizáció

A félvezető elektródok előállításának számos módja van, azonban a leggyakrabban alkalmazott módszerek általában nagy idő- és energiabefektetést igényelnek. A kutatások során ezért olyan előállítási módokat próbálnak előtérbe helyezni, amelyek gyorsak, valamint szobahőmérsékleten is véghezvihetők. Ilyenek lehetnek az elektrokémiai eljárások, amelyek közül anodizációval könnyen lehet nanostrukturált fémoxidokat létrehozni. Ez egy olyan eljárás, amely során a fémoxidnak megfelelő tiszta fémlemezt egy kiválasztott komplexképző elektrolit oldatában elektrokémiailag oxidálva, a komplexképződés és az oxidképződés versengése nanopórusos fémoxid félvezetőt alakít ki [92,93]. Ennek a technikának nagy előnye, hogy a réteggképződés közvetlenül a fém felületéből történik.

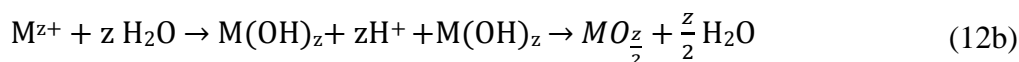
Az anodizáció két- és háromelektrodos elrendezésben is megvalósítható. A cella munkaelektrodjaként a már előzetesen megtisztított fém funkcionál, míg ellenelektrodként egy inert fém, például platinaelektrodot használhatunk. Az eljárás végezhető akár az áramerősség, akár a feszültség szabályozásával. Az előbbinél azonban a feszültség folyamatos változása miatt mellékfolyamatok is végbemehetnek. A tapasztalat szerint a mintákat általában hőkezelésnek vetik alá annak érdekében, hogy az elkészült rétegek minél inkább kristályosak legyenek, valamint, hogy az előállítás során esetlegesen bekerült szennyeződésekeltávolítsák.

Ezzel a módszerrel különböző morfológiájú anyagokat lehet előállítani, amelyek lehetnek például nanopórusos [94], nanoszálak [95,96] vagy nanocsöves [97] szerkezetek. Mivel eltérő körülmények nagyon különböző szerkezeteket eredményeznek, ezért fontos,

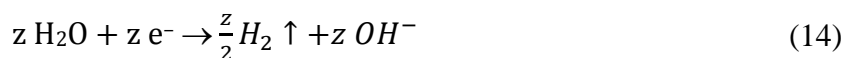
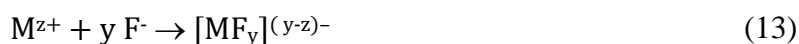
hogy a szintézis körülményeit optimalizáljuk a kívánt struktúra kialakulása érdekében. A kialakuló szerkezetre a következő paraméterek vannak döntő befolyással [98,99][100]:

- az elektrolit pH-ja,
- víztartalom (nem vizes közegű leválasztás során),
- ellenion anyagi minősége, koncentrációja,
- hőmérséklet,
- a komplexáló anyag,
- az anodizáláshoz alkalmazott feszültség és időtartam,
- az anodizációs feszültség eléréséhez szükséges sebesség.

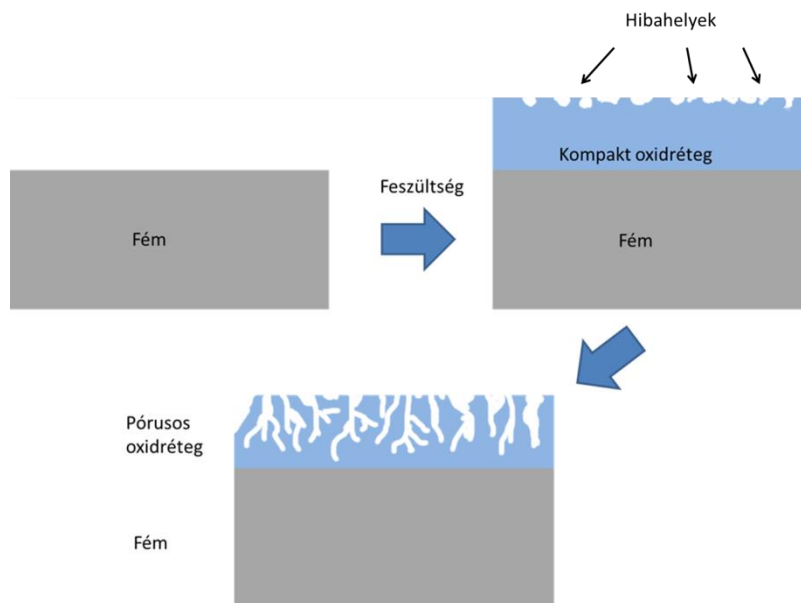
Számos anyag alkalmazható komplexálóként, de a legtöbbször valamilyen F-tartalmú anyagot használnak. Amennyiben nem alkalmaznánk komplexáló anyagot az anodizáció során, akkor egy kompakt réteg alakulna ki, viszont rendezett nanostruktúra nem. Az oxidképződés lehetséges lépéseit az alábbi egyenletekkel írható le:



Ezzel a folyamattal párhuzamosan komplexképződés következik be, valamint az ellenelektrodon H_2 gáz fejlődése tapasztalható [101]:



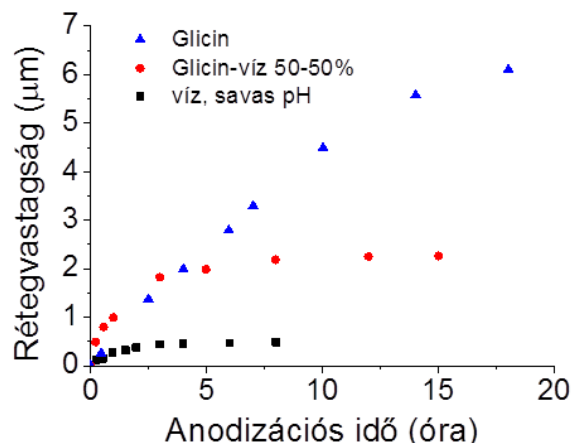
A fém felületén különböző hibahelyeken kezdődik meg az anodizációs folyamat. A komplexképző ágens ezeken a hibahelyeken kezdi el komplexálni az oxidálódó fémet. Az anodizáció előrehaladtával az állandó oxidképződéssel együtt ez a folyamat pórusok kialakulásához, majd pedig azok növekedéséhez vezet (13. ábra). Némely anyagnál a pórusos szerkezet tovább alakul, és jól definiált nanocsövek jöhetnek létre, pl. TiO_2 esetében [102,103].



13. ábra: Az anodizáció során végbemenő folyamatok.

Anodizáció során a megszokott elektrokémiai kísérletekhez képest nagy feszültségeket alkalmaznak a megfelelő vastagságú oxidréteg létrehozásához. Nagyobb feszültségek alkalmazásakor vastagabb réteg alakul ki. Az alkalmazott feszültség az elektrolit közegétől függően változhat: amíg vizes közegben 1–30 V is elegendő lehet, addig szerves közegekben akár 5–150 V között is változhat a szükséges feszültségérték. A szerves közegű szintézis során azért van szükség nagyobb feszültségértékre, mert az ilyen oldatok elektromos vezetése kicsi. A feszültség azért is fontos paraméter, mert a rétegvastagság mellett a pórus átmérőjét is befolyásolja, mivel nagyobb feszültség esetén nagyobb az elektrokémiai hajtóerő.

A szakirodalomban gyakran alkalmaznak szerves közegű szintéziseket, mivel rendezettebb szerkezeteket lehet létrehozni bennük. Amennyiben nanocsöveket állítanak elő, azok felszíne simább lesz. Ez azért lehetséges, mert a szerves közegek a víztől eltérő viszkozitással rendelkeznek, illetve hangolható a víztartalmuk. A víz jelenléte nélkülözhetetlen az oxidképződéshez, illetve a képződött komplexált vegyület feloldásához, ami lehetővé teszi a gyorsabb maratási folyamatot.



14. ábra: A TiO₂ anodizációja során alkalmazott anodizációs idő és a különböző közegek hatása a rétegvastagságra [101].

4.2.2. NiO anodizációs szintézise

Az anodizáció előtt a nikkelfóliákat tükörsimára csiszoltunk finomabb érdességű szilícium-karbid csiszolópapír segítségével. Annak érdekében, hogy minden szerves szennyeződést eltávolítsunk a felületről, három különböző oldószerben tisztítottuk a csiszolt lemezeket (egyenként 5 percen keresztül, ultrahangos kádban): acetonban, 2-propanolban és ioncserélt vízben.

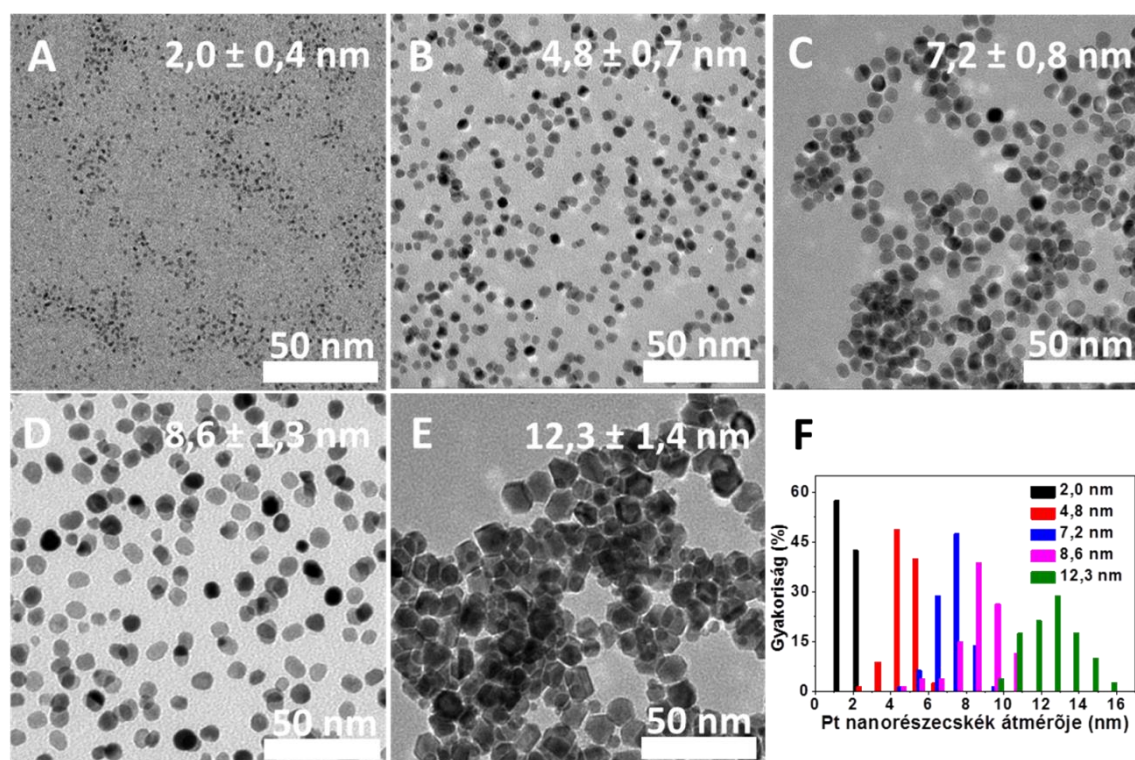
Az anodizációt kételektrods elrendezésben hajtottuk végre, a Ni fóliát anódként, a Pt ellenelektrodot katódként használva. A nikkelfóliát a szintézis során egy O⁻ gyűrűvel szorítottuk le, a fém 2,27 cm² felületen érintkezett az elektrolittal. Az anodizációt különböző feszültségeken hajtottuk végre, programozható Voltcraft PSP 1803 áramforrás segítségével, valamint a folyamatot egy digitális multiméterrel (Keithley 2000) követtük. A berendezést egy egyedileg készített LaBVIEW programmal vezéreltük.

Az anodizációt követően a minták felszínéről a visszamaradt elektrolitot óvatosan lemostuk ioncserélt vízzel, majd a réteget N₂ áramban megszáritottuk. Azért, hogy elérjük a kívánt kristályosságú NiO-t, az anodizált mintákat különböző ideig (1-4 óra) különböző hőmérsékleteken (300-600 °C) levegő atmoszférában hőkezeltük. A felfűtés sebessége 10 °C min⁻¹ volt (Thermo Scientific Heraeus K114 kemence).

4.2.3. Pt nanorészecskék előállítása a Pt/NiO rétegekhez

A különböző méretű nanorészecskék előállításához NaOH-ot és polivinilpirrolidont (M_w = 29000) oldottak fel etilén-glikolban platina prekúrral együtt (H₂PtCl₆·xH₂O vagy platina (II) acetilacetónát). Ezt követően a keveréket 160 – 200 °C fokra melegítették fel olajfürdőn, és a hőmérsékletet 10 perc és 2 óra közötti ideig tartották argon atmoszférában.

A Pt nanorészecskéket öt különböző méretben állították elő: $2,0 \pm 0,4$; $4,8 \pm 0,7$; $7,2 \pm 0,8$; $8,6 \pm 1,3$ és $12,3 \pm 1,4$ nm (15. ábra). A nanorészecskéket a szintézist követően acetonnal csapták le, centrifugálták a kapott terméket, majd etanolban diszpergálták újra. Végül a nanorészecskéket többször átmosták hexánnal, centrifugálták, és használat előtt újra diszpergálták etanolban. A Pt szuszpenziók pontos koncentrációját ICP-MS (Agilent 7700x típusú ICP-MS spektrométer) mérésekkel határoztuk meg [104]. A nanorészecskék főleg gömb alakúak voltak, azonban oktaéderes részecskék is megfigyelhetők voltak a viszonylag nagyobb méretű nanorészecskéknél.



15. ábra: (A-E) A TEM képek a különböző méretű Pt nanorészecskékről; (F) Az egyes nanorészecskék méreteloszlása.

4.2.4. Pt/NiO réteg kompozit elektródok előállítása

Az előzőekben készített NiO mintákat négy darabba vágtuk. A négyből egyet megtartottunk, mint referencia, míg a maradék háromon Pt nanorészecskéket rögzítettünk. A különböző méretű Pt nanorészecskék etanolos szuszpenzióit 60 perc ultrahangozást követően cseppentettük a főzőlapon $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra előmelegített NiO minták felszínére. A kísérleteinket minden méretű Pt esetén vizsgáltuk a NiO rétegekre felvitt Pt mennyiségének hatását (három különböző mennyiség $1,0 - 4,0\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ tartományban). Azért, hogy minél jobb legyen a kölcsönhatás a NiO és Pt között, valamint, hogy

eltávolítsuk a polivinilpirrolidont a Pt felszínéről, a Pt/NiO kompozitokat 300 °C-on hőkezeltük levegőn, két órán keresztül. A felfűtés sebessége 5 °C min⁻¹ volt.

4.3. Oldatbelobbantásos szintézis

Számos módszer ismert félvezetők előállítására, mint például a szol-gél, szilárd fázisú és hidrotermális eljárások. Ezen módszerek azonban nagy energia- és/vagy időbefektetést igénylő eljárások. Az oldatbelobbantásos eljárás (angol szakirodalomban solution combustion synthesis, SCS) azonban egy gyors és energiahatékony szintézismódszer. Ennek lényege, hogy valamilyen fémsót (pl. nitrát, szulfát, karbonát), amely oxidálószerként viselkedik, feloldunk valamilyen szerves üzemanyaggal (pl. glicin, karbamid, hexametiléntetramin), amely redukálószerként viselkedik. Ezt követően az elegyet (enyhén) melegítve az oldószer elpárolog. Amikor a reakcióelegy eléri a két komponens reakciójának lejátszódásához szükséges hőmérsékletet, akkor egy, akár 3000 °C-os lánggal járó, önfenntartó, exoterm folyamat megy végbe [105]. A szintézist követően általában szilárd kristályos anyagot kapunk.

Az eljárás előnye, hogy az egyes anyagok a reakció előtt alaposan elkeverednek, így a szintézis végén homogén terméket kapunk. További előnye az eljárásnak, hogy (i) nagyon gyors (néhány percet vesz igénybe), (ii) nagy mennyiségű gáz keletkezik a reakció során, amelynek hatására finom eloszlású, nagy felületű pórusos anyagot kapunk (iii) nem szükséges drága laboratóriumi felszerelés a szintézis elvégzéséhez, (iv) környezetbarát anyagok is használhatók a szintézishez, (v) más eljárásokkal nehezen előállítható, három és négy fémet tartalmazó oxidok is nagy tisztasággal előállíthatóak [106]. Azonban meg kell jegyezni, hogy a szintéziselegy térfogata, valamint a szintézishez használt olvasztótégely dimenziói hatással vannak a reakcióra, és ezáltal befolyásolni tudják a végső termék összetételét [107,108].

A lehetséges fémsók közül leginkább a nitrátokat használják annak köszönhetően, hogy a NO₃⁻-nak jó az oxidáló képessége, valamint ezen anyagoknak jó a vízdoldhatósága, és alacsony a bomlási hőmérsékletük is [109]. A lehetséges üzemanyagok közül legtöbbször karbamidot vagy glicint alkalmaznak. Ez annak köszönhető, hogy az -NH₂ csoportok aktivitása nagyobb, mint az -OH csoportoknak, és még aktívabb, mint a -COOH csoportoknak. A karbamid két aminocsoportot tartalmaz, míg a glicin csak egyet. A glicin esetén további előny, hogy tartalmaz egy -COOH csoportot, ami nem a reaktivitást, hanem a komplexálódást segíti, így javítva a fémsók oldódását [110].

A végtermék szerkezete és/vagy felületi tulajdonságai nagyban függenek attól is, hogy milyen üzemanyagot használunk a szintézis során. Aszerint is csoportosíthatjuk a belobbantásos reakciókat, hogy lánggal vagy láng nélkül mennek végbe, amelyek jelentősen különböznek intenzitásukban. A reakciók során különböző gázok, mint pl. NO_2 , HNCO , NH_3 , CO stb. keletkezhetnek nagy mennyiségben.

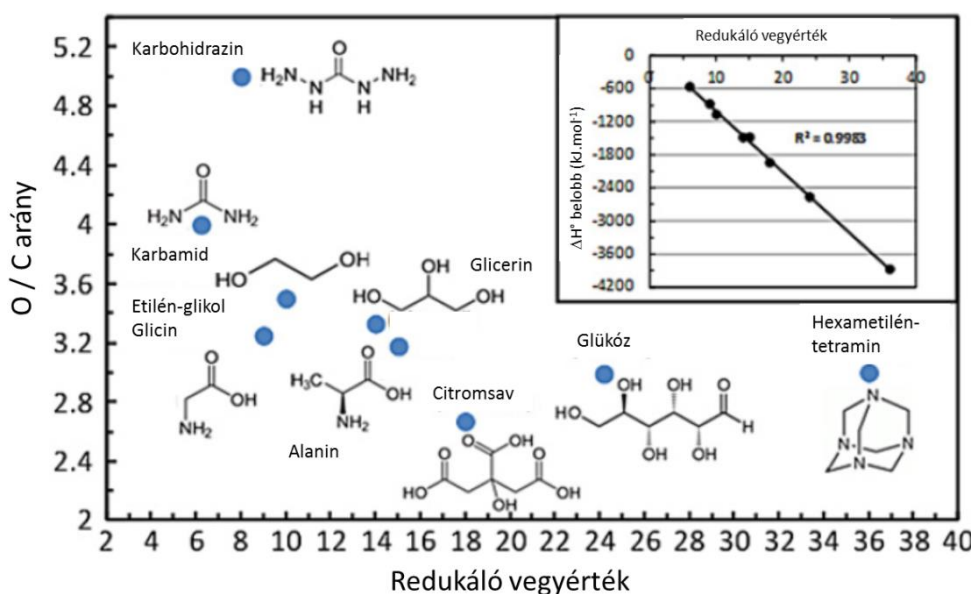
A belobbantásos eljárásokban használt szerves üzemanyag molekuláknak a következő tulajdonságokkal kell rendelkezniük:

- általában vízben oldhatónak kell lennie, azonban szerves oldószerek is alkalmazhatóak a szintézishez.
- komplexáló ágensként kell működnie. A fém-üzemanyag együtt egy új prekursorzt alkothat.
- olvadáspontjának $250\text{ }^\circ\text{C}$ alatt és gyújtási hőmérsékletének pedig $500\text{ }^\circ\text{C}$ alatt kell lennie.
- Az üzemanyag lehetőleg a szintézis alatt teljesen el kell, hogy bomoljon, és nagy mennyiségű gázt kell, hogy termeljen. Ez különösen azért fontos, mert ez a katalizátorok szerkezeti tulajdonságainak javítását eredményezheti [111].

Ha a szintézis során az általában használt karbamidnál vagy hidrazinnál nagyobb molekulatömegű üzemanyagot alkalmazunk, mint például glicin vagy citromsav, akkor a szintézist követően az üzemanyagból esetlegesen szénszennyeződés maradhat vissza a termék felszínén, amelyet csak utólagos hőkezeléssel lehet eltávolítani. A tervezés során a legegyszerűbben úgy tudjuk figyelembe venni a visszamaradó szénszennyeződés mennyiségét, hogy megvizsgáljuk az adott üzemanyag oxigén/szén (O/C) arányát. Ezt az O/C arányt az üzemanyag teljes oxidációja során képződő termékek oxigén-, illetve széntartalma alapján lehet kiszámolni. Ezt ábrázolva redukáló vegyérték függvényében, akkor a 16. ábrán látható sorrendet kapjuk. Az oxigén/szén arány ismerete azért különösen fontos mivel csökken a redukáló vegyérték növelésével. Ez alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a kis redukáló vegyértékkel rendelkező üzemanyagok (pl. a karbamid) az oxidáló atmoszférának kedveznek a reakció során. Ennek köszönhetően az ilyen anyagoknál kisebb az esély arra, hogy szénszennyeződés maradjon vissza [112].

A belobbantás entalpiája és a redukáló vegyérték közötti lineáris összefüggést vizsgálva (16. ábra betétábrája) meghatározható, hogy egy adott üzemanyagot felhasználva mennyire lesz exoterm a reakció.

Ahhoz, az oldatbelobbantásos eljáráshoz a pontos sztöchiometriai egyenleteket meg tudjuk adni, számos folyamatot kellene figyelembe venni. Annak érdekében, hogy könnyebben kiszámolhassuk az egyes prekursorok és termékek sztöchiometriai együtthatóit, jelentős egyszerűsítéseket szoktak alkalmazni. Ilyen egyszerűsítés során például feltételezzük, hogy a fémek az oxidációs számukkal szerepelnek, a hidrogén +1-gyel, a szén +4-gyel, az oxigén -2-vel és a nitrogén 0-ás vegyértékkel szerepel a számolások során.



16. ábra: Az oxigén/szén arány a redukáló vegyérték függvényében. A betétábrában az oldatbelobbantási reakció entalpiaváltozása látható a redukáló vegyérték függvényében [111].

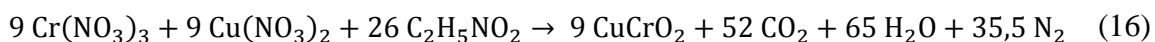
Így például a glicin esetén a látszólagos redukáló érték a következőképpen adódik: $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})(0 + 2 + 4 + 2 + 4 - 2 - 2 + 1) = +9$. Fémsók esetén az látszólagos oxidáló vegyértéküket hasonlóképpen számolhatjuk, és így megkaphatjuk, hogy a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -nak az oxidáló értéke -10 és a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -nak -15.

Ezt követően használhatjuk az üzemanyag/oxidálószer arány abszolút értékét a 15. egyenlet alapján:

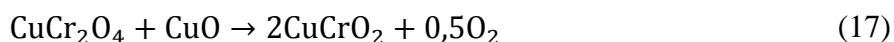
$$\frac{F}{O} = \frac{\text{Összes vegyértéke az üzemanyagnak}}{\text{Összes vegyértéke az oxidálószernek}} \quad (15)$$

Ennek az aránynak az ismeretében már rendezhetőek az egyenletek. Azt az arányt tekintjük $F/O = 1$ -nek, amelynél a szintézis során az egyes reaktánsok sztöchiometrikusan reagálnak. Ennél az aránynál nem szükséges a környezeti O_2 jelenléte a reakció lejátszódásához. Amennyiben ez az arány 1-nél nagyobb, akkor üzemanyagban gazdag

reakcióról, illetve amennyiben 1 alatt van, abban az esetben üzemanyagszegény reakcióról beszélünk. Utóbbi esetben már a környezet oxigénjének jelenléte is szükséges a reakció teljes lejátszódásához. A fenti megfontolásokat figyelembe véve az általunk előállított CuCrO₂-ra a sztöchiometriai egyenletet a 16-os egyenlet adja meg:



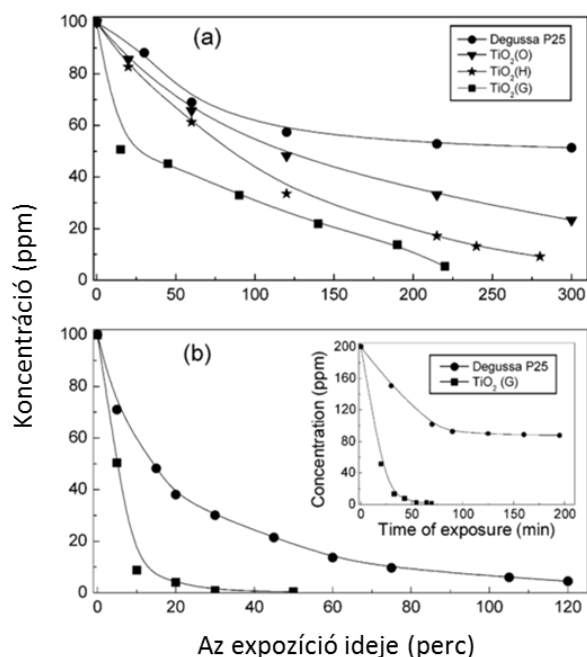
Ebben az esetben további egy mol glicint figyelembe kell venni a rendszert leíró egyenletben (25 helyett 26 szerepel az egyenletben), mivel a rendezés alapján oxidációs szám változás következett be. Ezen reakció három különböző lépésben következik be [113]: (i) a Cu²⁺ és a Cr³⁺ ionok CuO-t és Cr₂O₃-t alkotnak, majd (ii) az oxidok magas hőmérsékleten reagálnak, és CuCr₂O₄ spinellt alkotnak, végül (iii) amikor a hőmérséklet T = 900 °C fölé emelkedik, akkor a spinell elbomlik CuCrO₂-ra és oxigénre (17. egyenlet) [45].



Fontos megjegyezni, hogy ez a levezetés számos egyszerűsítést tartalmaz annak érdekében, hogy a kísérletek elvégzéséhez szükséges számolásokat el tudjuk végezni. A valóságban ez a kép sokkal komplexebb, több melléreakcióval és a légköri O₂ jelenlétével is számolni kell, mint további oxidáns, továbbá különböző összetételű N_xO_y gázok is keletkezhetnek.

Ezzel az eljárással állítottak már elő TiO₂-ot. A TiO₂ előállításához először a titán izopropoxidot elhidrolizálták, majd az így kapott TiO(OH)₂ csapadékot többször átmosták, és tömény salétromsavban feloldották. Így kapták meg a reakcióhoz szükséges Ti(NO₃)₃ prekuzort. Ezt követően többfajta üzemanyaggal (glicin, hexametilentetramin, oxalildihidrazin) előállították a TiO₂-t. Modell rendszerként a metilénkék bontásához használták fel [114].

Az így előállított minták fotokatalitikus aktivitását összehasonlították a kereskedelmi forgalomban kapható TiO₂-val (Aeroxid P25). Minden oldatbelobbantásos eljárással előállított TiO₂ jobban teljesített, mint a kereskedelmi forgalomban kapható minta (17. ábra). Ennek valószínűsíthető oka, hogy egyrészt kisebb TiO₂ részecskék keletkeztek (6-9 nm), mint a kereskedelmi mintában (32 nm), és ennek következtében nagyobb felület állt rendelkezésre a metilénkék elbontásához. Másrészt az SCS módszerrel előállított mintáknak kisebb volt a tiltottsáv-szélességük (2,85 – 2,98 eV), mint a kereskedelmi forgalomban kapható mintáknak (3,1 eV) [114].



17. ábra: Metilénkék fotokatalitikus bontása az SCS-sel előállított és a kereskedelmi forgalomban kapható TiO₂-okon (A) napfény megvilágítás, (B) UV-fény megvilágítás mellett [114].

4.3.1. CuCrO₂ előállítása oldat belobbantásos szintézissel

A prekursorok mennyiségét úgy számoltuk ki, hogy a reakció lejátészódását követően 0,4 g CuCrO₂-t állítsunk elő. Amikor a F/O arány 0,5 volt, akkor a következő eljárást alkalmaztuk: Cr(NO₃)₃ · 9H₂O (0,65 mol dm⁻³), Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (0,65 mol dm⁻³) és glicint (1,0 mol dm⁻³) külön-külön oldottunk fel MilliQ tisztaságú vízben, és a reakcióelegy összetérfogata 4 cm³ volt. Az oldatokat egy kerámia olvasztótégelybe (40 mm felső átmérőjű és 32 mm magas) öntöttük össze, majd egy előre melegített főzőlapra (T = 350 °C) helyeztük, ezt követően a szintézis öt perc alatt végbement. Egy titánhálót feszítettünk az olvasztótégely fölé annak érdekében, hogy megakadályozzuk az anyag szétszóródását a szintézis során. A szintézist követően 85-90%-os kitermelést értünk el. A mintákat finom porrá őröltük egy dörzsmozsárban, majd desztillált vízzel mostuk az esetlegesen el nem reagált, visszamaradt fém sók eltávolítása céljából. Ezt követően a mintákat szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottuk 100 °C-on. Bizonyos esetekben a mintákat Thermolyne 21100 csőkemencében hőkezeltük, 400–700 °C tartományon, egy órán keresztül, Ar atmoszférában (Messer, 99,999%).

4.3.2. A CuFeO₂, ötvözetek és kétfázisú delafosszit kompozitok elektródok kialakítása

Az elektrokémiai mérésekhez a szintetizált porokat porlasztva fújás segítségével rögzítettük üvegszén (glassy carbon, GC) elektródokon. Mivel a CuFeO₂, az ötvözet, valamint a kétfázisú kompozit kevésbé tapadt az elektród felszínéhez, mint a CuCrO₂, ezért a minta felviteléhez olyan szuszpenziót ($c = 5 \text{ mg cm}^{-3}$) készítettünk, amelyben izopropanol-víz (50:50 V/V%) elegyéhez nafion diszperziót adtunk (125 μl -t 10 ml-hez). Ezeket a szuszpenziókat 60 percig ultrahang segítségével homogenizáltuk, majd az előbb leírt módon vittük fel a GC elektródok felszínére (kialakított felület: 1 cm^2). Több ciklusban vittük fel a mintákat 0,3; 0,7; 1,0; 3,0 mg cm^{-2} felületi mennyiséget kialakítva. Az elkészítést követően minden elektródot $T = 700^\circ\text{C}$ -on hőkezeltünk Ar atmoszférában.

4.4. Anyagszerkezeti vizsgálati eljárások

4.4.1. Diffúz reflexiós UV-látható spektrometria

Diffúz reflexiós spektrofotometriával szilárd minták fényelnyelési sajátságai vizsgálhatóak. Mérés előtt mindig egy referenciaanyag spektrumát kell felvenni, amelynek a vizsgált tartományban teljesen reflektál a felülete. Ehhez általában BaSO₄-ot vagy egy csiszolt fémlemezt, polírozott Pt lemezt alkalmaznak. Az általunk vizsgált minta ehhez képest mért reflektanciája az anyag fényelnyelésével hozható összefüggésbe. A diffúzan visszaverődő fény összegyűjtésére integráló gömbök használhatóak, melyek további előnye, hogy úgy vannak kialakítva, hogy a minta felületéről a teljesen visszaverődő fényt is kizárják.

Félvezetők tiltotsáv-szélességének pontos meghatározására használható a Tauc ábrázolásmód. A Tauc ábrázolás meghatározható mind az abszorbancia, mind a reflektancia spektrumból. Előbbinél azonban tudni kell az abszorpciós koefficiens (α). Amennyiben viszont a reflektancia értékeket (R) az egyenlet alapján Kubelka-Munk függvénné ($F(R)$) alakítjuk, ez az érték arányos lesz az abszorpciós koefficiensével (α) [115,116].

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (18)$$

$$(F(R)h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (19)$$

Ezt követően ábrázolva az $(F(R)h\nu)^{1/n}$ értéket a $h\nu$ függvényében a kapott függvény meredeken csökkenő szakaszára illesztett egyenes, valamint az alapvonalra illesztett egyenes metszetéből határozható meg az anyag tiltotsáv-szélessége. Erre azért van szükség, mert a diffúz reflexiós spektrumok rendelkeznek egy alapvonallal, amely miatt a

származtatott görbék eltolódnak és így a tengelymetszet nem lesz pontos. A n értéket befolyásolja, hogy tiltott vagy megengedett, illetve, hogy direkt vagy indirekt átmenet jellemző az adott félvezetőre. Az $n=1/2$ érték direkt átmenetet, míg az $n=2$ érték indirekt átmenet jelent.

4.4.2. Röntgendiffraktometria

A röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat (XRD) az egyik legfontosabb roncsolás mentes módszer a legkülönbözőbb anyagok (folyadékok, porok, szilárd, tömbi minták) kristályszerkezetének meghatározásához. Alapja az anyag és a röntgensugár kölcsönhatása. A röntgensugarak kristályos anyagokon áthaladva elhajolnak (diffraktálódnak), amennyiben hullámhosszuk összemérhető a rácssíkok közötti távolsággal. A szabályos kristályrácsra erősítés csak kitüntetett irányokban jelentkezik, egyéb irányokban kioltás tapasztalható. Az erősítés geometriai feltételét a Bragg-féle egyenlet adja meg. A Bragg-féle egyenlet fejezi ki, hogy milyen összefüggés áll fenn a röntgensugár hullámhossza (λ), a rácssíkok közötti távolság (d) és a diffrakciós szög (θ) között [117]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (20)$$

Az egyenletben n a diffrakció rendjét jelöli. A felvett diffrakció helye függ a röntgenforrás fajtájától. A minőségi információ mellett az anyagot alkotó fázisok aránya is meghatározható. Ehhez az úgynevezett Rietveld felbontást lehet alkalmazni, amely az összes komponens egyedi diffraktogramját egyszerre figyelembe véve illeszti meg a felvett diffraktogramot, és az intenzitás arányok alapján megmondható az egyes fázisok aránya.

A röntgendiffraktogramokat egy Rigaku Miniflex II készülékkel rögzítettük. A NiO esetén az alkalmazott tartomány $2\theta = 20 - 80^\circ$, a delafosszit szerkezetű mintáknál a $2\theta=10 - 80^\circ$ volt. Minden esetben $2^\circ/\text{perc}$ pásztázási sebességet alkalmaztunk, és röntgenforrásként egy Cu-katódot ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) használtunk. A Rietveld szerkezetfinomításhoz GSAS [118] programot használtunk az EXPGUI [119] grafikus felülettel.

4.4.3. Fajlagos felület meghatározás

Szilárd anyagok fajlagos felülete valamely gáznak a felületen létrejött fizikai adszorpciója és a felületen monomolekulás réteget képező gáz-adszorbátum mennyiségének mérése alapján határozható meg. A fizikai adszorpciót a gáz-adszorbátum molekulái és a vizsgált minta felülete közti másodlagos kölcsönhatások (van der Waals-erők) hozzák létre. Az

adszorbeált gáz mennyiségét meghatározhatjuk tömeg szerinti, térfogatos vagy folyamatos áramlásos módszerrel. Az adszorpció és deszorpció izotermák vizsgálatából az anyag fajlagos felülete meghatározható.

A CuCrO_2 minták felületét egy Quantachrome Nova 2000 E típusú készülékkel vizsgáltuk. A N_2 adszorpció/deszorpció izotermáit a BET egyenlettel értékeltük ki.

4.4.4. Fotoelektron spektroszkópia

Az elektród anyagának felszíni összetételét és az azt alkotó elemek oxidációs állapotát fotoelektron spektroszkópiával (XPS) vizsgáltuk. Az XPS egy érzékeny felületvizsgáló módszer, mely a vizsgált anyag legfelső 1-10 nm tartományáról ad információt. A röntgen fotoelektron spektrumokat egy PHOIBOS 150 MCD 9 analizátorral felszerelt SPECS készülékkel rögzítettük. A spektrum FAT (Fixed Analyser Transmission), azaz állandó analizátor átviteli módban rögzítettük. A minta ionizációját egy kettős anódú röntgenső szolgáltatta (Al K_α $h\nu = 1486,6$ eV). Az energiaskála kalibrációját a C 1s komponensének kötési energiáját alapul véve végeztük, amelyet a felületi széntartalmú szennyeződéseknek megfelelő 285,0 eV-ra állítottak. Az XP spektrumok felvételéhez a gyártótól kapott (SpecsLab2), míg a kiértékeléshez és ábrázolásához az erre a célra fejlesztett CasaXPS, valamint Origin 8.6 szoftvereket használtuk.

4.4.5. Raman spektroszkópia

A Raman spektroszkópia során nem polarizált, monokromatikus fényt használunk a vizsgálandó anyag gerjesztésére, és a rezgési módok változását követjük nyomon. A Raman spektroszkópiai vizsgálatokat egy DXR Raman mikroszkóppal végeztük el. A mérések során 532 nm-es gerjesztő lézert használtunk. A mintáink vizsgálatában az optikai mikroszkópon a 10x nagyítású objektívet használtuk. A lézer teljesítménye 10 mW volt a NiO minták esetén, és 3 mW a CuCrO_2 tartalmú mintáknál.

4.4.6. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia és a Raman-spektroszkópia is a rezgési módokat vizsgáló módszer. Az infravörös fény energiája olyan tartományba esik, mint a molekulák rezgési és forgási tartománya. Az $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ tartomány ujjlenyomat-szerűen az adott anyaghoz rendelhető. Az IR spektroszkópia a Raman spektroszkópiát kiegészítő módszer, melynek segítségével további információkat nyerhetünk az adott rendszerről. Az infravörös spektrumokat egy a Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 Fourier transzformációs berendezéssel vettük fel, ATR feltétellel (Harrick's Meridian® SplitPea single reflection

diamond attenuated total reflectance). Minden spektrumot 400 és 4000 cm^{-1} között rögzítettünk, 4 cm^{-1} optikai felbontás és 256 interferogram átlagolása mellett.

4.4.7. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A TEM olyan mikroszkóp, amely egy elektronsugár-nyalábot használ a megfigyelendő tárgy kétdimenziós leképezéséhez. Ez a berendezés a mintán áthaladt sugárnyalábot detektálja. A mintát egy nagyon vékony, rostélyra feszített hártyára, az úgynevezett gridre kell felvinni. Ezen mérésekből az elkészített részecskék morfológiáját vizsgáltuk, valamint az elkészített képekből meghatároztuk a részecskeméret eloszlásokat.

A TEM felvételeket egy FEI TecnaiTM G² 20 típusú berendezéssel készítettük. Mintáinkat az Electron Microscopy Sciences cég által gyártott CF200-Cu típusú rézre feszített szénhártyás rácson (griden) mértük.

4.4.8. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A TEM-hez hasonlóan ez a berendezés is elektronsugár-nyalábot használ, amely pásztázza a felszínt, miközben a minta és az elektronnyaláb közötti kölcsönhatásokat detektáljuk. A SEM felvételekből a kialakult rétegek felszíni morfológiáját a CuCrO_2 , kétfázisú és az övezetek oxidoknak, valamint az anodizált NiO minták pórusméret eloszlását tudtuk meghatározni. A SEM felvételeket, valamint a minta elemösszetételének meghatározására irányuló elektrondiffraktometriás (EDX) méréseket a SZTE TTIK Elektronmikroszkóp Laboratóriumában, egy Hitachi S-4700 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal vettük fel, 10 kV gyorsítófeszültség mellett.

4.5. Elektrokémiai eljárások

4.5.1. Lineáris (foto)voltammetria

A lineáris voltammetria lényege az, hogy két potenciálérték között időben lineárisan változtatjuk a munkaelektrod potenciálját, és mérjük az áthaladó áram erősségét, így vizsgálva az adott potenciáltartományon lejátszódó elektrokémiai folyamatokat.

A potenciál kezdeti értékét úgy állítjuk be, hogy ott még elektrokémiai reakció ne játszódjon le, majd ezt követően állandó sebességgel változtatjuk a másik határértékig, miközben regisztráljuk az áramot. Amennyiben a mért áram pozitív előjelű (anódos áram), azt valamely, az elektródon rögzített vagy az oldatban lévő komponens oxidációjához rendelhetjük, míg negatív áramok esetén elektrokémiai redukció lejátszódására következtethetünk. A lineáris voltammogramon megfigyelhető csúcsokkal, illetve a mért áramerősség értékekkel fontos információkat szerezhetünk az adott rendszer redoxi tulajdonságairól.

Az elektród megvilágításának szakaszos megszakításával egyszerre végezhetünk megvilágítás melletti, illetve anélküli méréseket az adott mintán. Így egyszerre kapunk információt a sötétben és a megvilágítás hatására végbemenő folyamatokról. A megvilágítás mellett, illetve annak hiányában mért áramerősségek különbsége adja meg a fotoáram nagyságát.

Az elektrokémiai mérés során referenciaként Ag/AgCl 3M NaCl elektródot alkalmaztunk. Minden alkalmazott potenciálértéket átszámoltunk a pH független, reverzibilis hidrogén elektródra a következő összefüggés segítségével:

$$E(\text{RHE}) = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} \quad (21)$$

ahol a $E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}/3 \text{ M NaCl}} = 0,210 \text{ V}$ 25 °C-on, és $E_{\text{Ag/AgCl}}$ a munkaelektrod referencia elektróddal szemben mért potenciálja.

Méréseinket NiO minták esetén 0,2 M Na₂SO₄-ban O₂-el vagy N₂-el telített oldatban végeztük. O₂ jelenlétében -0,1 V – +0,6 V potenciáltartományon (vs. RHE), N₂ atmoszférában -0,4 V – +0,6 V potenciáltartományon 2 mV s⁻¹ pásztázási sebesség mellett vizsgáldtunk.

CuCrO₂, CuFeO₂, valamint az ötvözet és kétfázisú mintákat mind CO₂-al telített 0,1 M NaHCO₃ oldatban, valamint N₂-al telített 0,1 M Na₂SO₄-ban mértük -0,4 V – +1,0 V potenciáltartományon 2 mV s⁻¹ pásztázási sebesség mellett.

A mérések során különböző fényforrásokat alkalmaztunk. UV fényforrásként 300 W-os Hg–Xe lámpát (Hamamatsu L8251), míg napfény szimulátorként Newport LCS-100 lámpát alkalmaztunk. A fényforrások az elektródtól 5 cm-re voltak elhelyezve (a fény intenzitás az UV fényforrás esetén $0,69 \text{ W cm}^{-2}$, látható esetben $0,2 \text{ W cm}^{-2}$). A fotovoltammogrammok felvétele során a fényt periodikusan megszakítottuk (0,1 Hz).

4.5.2. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria (CV) az egyik legfontosabb, a redoxi tulajdonságok jellemzésére alkalmas elektrokémiai módszer. A módszer lényege, hogy két végérték között időben lineárisan változtatjuk a munkaelektrodra kapcsolt potenciált háromszög függvény szerint, és mérjük az áthaladó áram erősségét. A ciklikus voltammogrammon megfigyelhető csúcsok, illetve a mért áramerősség értékek segítségével fontos információkat szerezhetünk az adott elektród redoxi tulajdonságairól.

A különböző NiO réteget N_2 -el telített $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ oldatban 50 mV/s pásztázási sebesség mellett vizsgáltuk $-0,2 - +1,6 \text{ V}$ vs. RHE potenciál tartományon. Minden esetben ötször pásztáztuk végig a tartományt és az utolsó pásztázás eredményét ábráztuk.

4.5.3. Kronoamperometria – hosszú idejű mérések

A fotoelektrokémiai viselkedés jellemzésére egy másik lehetséges módszer a megvilágítással kombinált kronoamperometria alkalmazása lehet, mivel itt állandó körülmények között tudjuk vizsgálni az adott rendszert. Ennek lényege, hogy a vizsgálandó mintát egy adott potenciálon polarizáljuk, majd megvilágítjuk, és mérjük az eközben áthaladó áram nagyságát. Ezt a módszert egy *in-situ* termékdetektálással kombinálva képesek vagyunk arra, hogy információt nyerjünk az elektródanyag stabilitásáról, valamint a keletkező termékekről mind a gáz, mind a folyadékfázisban. Amennyiben a mérés során a megvilágítást megszakítjuk, akkor – mint a lineáris fotovoltammetria esetén – információt nyerhetünk az anyag (foto)elektrolízise során végbement változásokról (pl. sötét áram növekedés, fotoáram csökkenés).

A kronoamperometriás mérések során egy kvarc ablakos kétterű cellát alkalmaztunk. A cellatereket egy Nafion 117 membránnal választottuk el annak érdekében, hogy csak proton transzfer valósulhasson meg, és a képződő termékek ne zavarják az ellentétes elektródon végbemenő folyamatot.

4.5.4. Elektrokémiai impedancia spektroszkópiás (EIS) mérések

Az impedancia spektroszkópia során az elektródot egy adott potenciálon polarizáljuk, majd erre szuperponálva egy szinuszosan váltakozó perturbáló feszültséget mérjük az áram nagyságát és frekvenciáját. A perturbálójel frekvenciáját széles tartományon változtatva rögzítjük az impedancia spektrumot. Ha vizsgált rendszer lineárisan viselkedik, akkor az áramváltozás pont ugyanolyan frekvenciájú lesz, mint a potenciál változása, azonban az áram nagysága és fázisa nem feltétlenül lesz ugyanakkora. Ezzel a módszerrel meghatározható egy adott anyag sima-sáv potenciálja, töltésátviteli ellenállása, valamint a határfelületen kialakuló kettősréteg kapacitása.

A mérésekhez egy zárt elektrokémiai cellát alkalmaztunk, amelyben 1,0 M Na_2SO_4 oldatot használtunk a NiO minták esetén és 0,1 M NaHCO_3 oldatot a CuCrO_2 minták esetén.

A NiO minták esetén az EIS mérések előtt öt ciklikus voltammogramot vettünk fel -0,2 V – +1,6 V potenciál tartományon. 50 mV/s pásztázási sebességet használtunk annak érdekében, hogy a pórusos elektród átnedvesedjen, valamint, hogy meg tudjuk határozni a Pt nanorészecskék elektrokémiai aktív felszínének nagyságát. Minden impedancia spektrumot két potenciálon rögzítettünk ($E = +0,6$ V és $E = +1,2$ V), 10 Hz és 0,1 MHz frekvenciatartományon szinuszos gerjesztő jelet használva (10 mV RMS amplitúdó).

A CuCrO_2 esetén az elektrolitot 20 percig Ar gázzal buborékolattuk. A sima-sáv potenciál meghatározásához Mott–Schottky analízist végeztünk ($\Delta E = 0,05$ V lépésköz, $E = +0,6$ V – +1,2 V (vs. RHE)), 1 Hz - 0,1 MHz frekvenciatartományon, szinuszos gerjesztőjelet használva (10 mV RMS amplitúdó).

4.5.5. Kvantumhatásfok (IPCE) mérések

Az IPCE az egyik legfontosabb jellemzési eljárás a fotoelektrokémiai módszerek közül. Azt mutatja meg, hogy a beeső fotonfluxus mekkora része alakul át fotoárammá különböző hullámhosszakon. Az IPCE mérés során a fotoelektrokémiai tulajdonságokat meghatározó három alapvető folyamat együtteséről kapunk információt [120]:

- Foton elnyelése – az elektron-lyuk párok keletkezése a beeső foton fluxus hatására,
- a fotogenerált töltéshordozók vándorlása az elektród/elektrolit határfelülethez,
- és a töltéshordozók átlépése a határfelületen az oldatba.

$$IPCE = \frac{A_{\text{fotoelektronok fluxusa}}}{A_{\text{beeső fény fluxusa}}} \times 100\% \quad (22)$$

Az az IPCE értékeket kronoamperometriás mérések során kapjuk. Egy p-típusú félvezető elektródra egy olyan állandó negatív potenciált kapcsolunk (n-típus esetén pozitív potenciált), amelyen a vizsgált elektródon nem játszódik le mellékreakció, azonban kellően nagy fotoáramok mérhetőek, majd elektródot különböző hullámhosszúságú fénnel megvilágítjuk. A 22. egyenlet azt írja le, hogy az IPCE megfelel annak a hányadosnak, amelyet a fotoelektronok fluxusának és a beeső fény fluxusának hányadosaként adhatunk meg. Előbbit a kronoamperometriás görbéken mért fotoáramokból, míg utóbbit az alkalmazott fényforrás kalibrált fényteltjesítményéből tudjuk számolni. Az általunk használt elrendezésében a kalibrálásához minden mérés előtt egy Si detektort használtunk.

Az IPCE mérésekből meghatározható legfontosabb paraméterek:

- A hullámhossz tartomány, amelyen a minta fotoaktív.
- A fotoelektrokémiai folyamat hatásfoka, amit a keletkezett fotoelektronok fluxusa és a beérkező fotonok fluxusának hányadosaként adunk meg különböző hullámhosszanként,
- A tiltotsáv-szélesség meghatározása, amennyiben egy lineáris illesztést végzünk az IPCE görbe levágási szakaszára.
- A teljes napfény elektronná való alakításának hatásfoka, amelyet az IPCE görbe integrálásából kaphatunk meg a napfény spektrumát felhasználva.

Az IPCE mérésekhez a Newport által gyártott kvantum hatékonyságmérő elrendezést (QEPVSI-B) használtunk egyterű kvarcablakos cellában, három elektródos elrendezésben. Két hullámhossztartományt alkalmaztunk attól függően, hogy milyen volt az adott félvezető tiltotsáv-szélessége: a) 250–500 nm közötti tartomány a NiO, Pt/NiO esetén és b) 300–600 nm közötti tartomány CuCrO₂ esetén. A felbontást $\Delta\lambda = 10$ nm-en tartottuk. A méréseket szén-dioxiddal telített 0,1 M NaHCO₃-ban vagy argonnal telített 0,1 M Na₂SO₄-ban is elvégeztük.

4.6. Termékdetektálás

4.6.1. NMR spektroszkópia

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) alapelve, hogy a mágneses térben lévő atommagok rezonancia révén rádiófrekvenciás sugárzást nyelnek el. Ezzel a módszerrel

elsősorban az atommagokat tudjuk vizsgálni, de mivel a magokra az azokat körülvevő elektronok és a többi atom is hatással van, ezért a kémiai kötésekről és a molekulák szerkezetéről is információt ad.

A CO₂ átalakítás eredményeképpen keletkező termék minőségi és mennyiségi analizésére NMR vizsgálatokat végeztünk, amelyek során egy Bruker Avance Neo 500-as készüléket használtunk. A 450 µl mintához 50 µl D₂O-t (nehézvíz) kevertünk. Az 1D ¹H spektrumot úgy rögzítettük, hogy a víz jelét minden esetben WATERGATE vízelnyomási pulzusszekvenciával nyomtuk el.

4.6.2. Gázkromatográfia

Gázfázisú minták összetételének vizsgálatának az egyik legelterjedtebb módja a gázkromatográfia használata. A gázminták egy kolonnán haladnak át, amelyen elkülönülnek és a detektorra érkezve észlelhetőek. A kolonnán való áthaladás ideje (retenciós idő, t_R) jellemző az anyagi minőségre. A detektált jel arányos az anyagmennyiséggel, így egy kalibrációt követően minőségi és mennyiségi információt is tudunk kapni a gáz összetételéről. Ez a detektálási módszer különösen előnyös, amennyiben olyan detektorokat használunk, amelyek nagy érzékenységgel egyszerre képesek mérni pl. a H₂-t, N₂-t, O₂-t valamint a szénhidrogéneket. Ilyen detektor pl. a Barrier Ionization Discharge (BID) detektor.

A gázfázisú detektálás egy Shimadzu GC-2010 Plus gázkromatográffal történt, amely egy BID detektorral volt felszerelve. A szétválasztáshoz Shin Carbon ST kolonnát használtunk. A hosszú távú mérés során a mintavétel 30, 60, 90, 120, 180 és 240 perc után történt. A detektáláshoz használt paraméterek a következők voltak: fűtési program: $T_{\text{start}} = 35\text{ °C}$ (2,5 perc), $\Delta T = 20\text{ °C perc}^{-1}$, $T_{\text{vég}} = 270\text{ °C}$ (3 perc); injektálási hőmérséklet: $T = 150\text{ °C}$. A vivőgáz lineáris sebességét a nyomás szabályozta, $p_{\text{start}} = 250\text{ kPa}$ (2,5 perc), $\Delta p = 15\text{ kPa perc}^{-1}$, $p_{\text{vég}} = 400\text{ kPa}$ (7,5 perc); split arány: 10. A vivőgáz hélium volt (Messer, 99,9999% tisztaság).

4.6.3. Gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria

Lehetőség van tömegspektrometriát mint detektort alkalmazni, amennyiben egy olyan módszerrel kombináljuk, amely során valamilyen módon ionizáljuk az analizálandó anyagot. Az ionizáció hatására vizsgált anyag fragmentálódhat, amelyek köszönhetően pontosabb képet tudunk kapni a mintába előforduló anyagokról, valamint lehetőséget ad az izotópjelzett mérések kivitelezésére. Amennyiben ezt a mérőberendezést egy olyan

rendszerrel kombináljuk, amely nagy hatékonysággal képes szétválasztani az egyes komponenseket, akkor egy nagyon érzékeny analitikai technikához juthatunk. Ennek segítségével képesek lehetünk folyadékminták analízisére vagy izotóp jelzett mérések is kivitelezhetőek.

A keletkezett CO₂ redukciós termékek forrásának vizsgálatára szén 13-as izotóppal jelzett méréseket 0,10 M NaH¹³CO₃ (98% ¹³C, Sigma–Aldrich) elektrolitban végeztük, amelyet ¹²CO₂ gázzal telítettünk. Először az elektrolizáló cellát 35 cm³ ioncserélt vízzel töltöttük fel, majd 30 percen keresztül ¹²CO₂-vel buborékoltattuk. Ezután a megfelelő mennyiségű NaH¹³CO₃ adtunk az előzetesen ¹²CO₂-vel telített vízhez, és a cellát teljesen lezártuk. A (foto)elektrolízis előtt az elektrolitot két órán keresztül kevertettük annak érdekében, hogy beálljon az egyensúly a gázfázisban a CO₂ és a folyadékfázisban a hidrogén karbonát között. Az elektrolizáló cella katódterében 35 cm³ elektrolit és 29 cm³ gáztér volt. Az elektrolízis során 100 µl térfogatú gázmintát injektáltunk egy gázzáró fecskendővel a Shimadzu 2010 GC-MS készülékbe, amely RT[®]-Msieve 5A kolonnával volt felszerelve. A fűtési program a következő volt: 50 °C – (10 °C/ perc) – 110 °C – (30 °C/ perc) – 150 °C (3 perc), injektálási hőmérséklet: 200 °C, split arány: 50:1, nyomásszabályzó mód (50 kPa).

5. Kísérleti eredmények és értékelésük

5.1. NiO és Pt/NiO kompozit fotokatód előállítása és jellemzése

5.1.1. NiO anodizációs szintézise

Három különböző elektrolitot használtunk az anodizációs eljárás során a NiO rétegek előállításához. Az első kettőt a szakirodalomból adaptáltuk: [43,121].

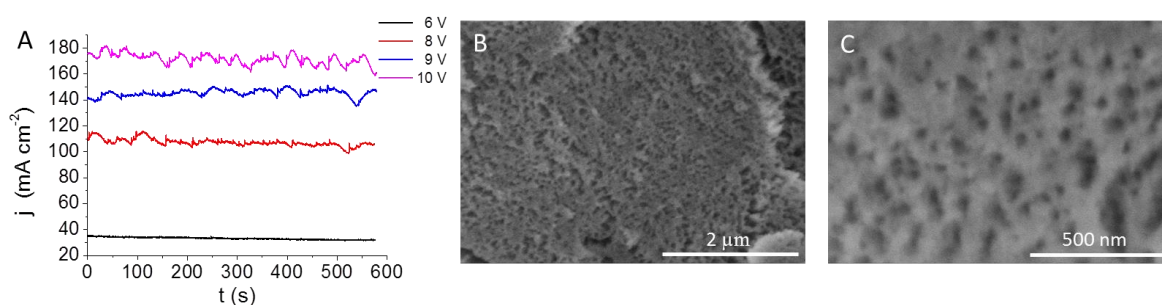
(1. eljárás) Vizes oldat: 0,5 M NH_4F -ot oldottunk 85 m/m% H_3PO_4 -ban. Az anodizációs feszültséget 6 V – 10 V között változtattuk, az anodizációs idő 10 perc volt [121].

(2. eljárás) Szerves közeg: 0,5 m/m% KOH, 5 m/m% H_2O , és 94,5 m/m% etilén-glikol. Az anodizációs feszültséget 40 V – 60 V között változtattuk, az anodizációs idő minden esetben 1 óra volt [43].

(3. eljárás) Vegyes közeg: 0,15 M KOH, 0,1 M NH_4F koncentrációjú etilén-glikol oldat 3 V/V% H_2O tartalommal. A szintézis során 20 – 40 V feszültséget alkalmaztunk 1 órán keresztül.

5.1.2. Az alkalmazott anodizációs módszerek összehasonlítása

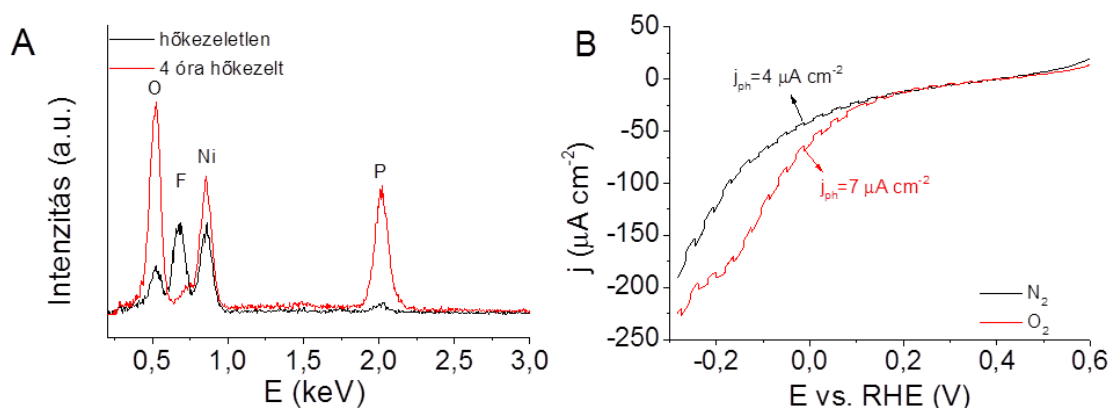
Az 1. eljárás során az anodizációs feszültség növelésével párhuzamosan fokozatos növekedést tapasztaltunk az állandósult áramban (18. ábra A). Ez a trend a fém egyre nagyobb mértékű oldódásához köthető [43], amely befolyásolja a pórusátmérőket a kapott elektródon [101].



18. ábra: (A) Az alkalmazott feszültség hatása az anodizációs görbékre (1. eljárás); (B, C) SEM felvételek a 0,5 M NH_4F , 85% H_3PO_4 oldatban anodizált mintákról (1. eljárás).

A 6 V-on anodizált minták kompakt morfológiát mutattak, nanopórusok kialakulását nagyobb feszültség alkalmazása esetén tapasztaltunk (18. Ábra B és C). Sajnos azonban, ez a módszer fluor és foszfor szennyeződésekkel vett be a szerkezetbe (19. ábra A), amely a hőkezelés hatására a felszíni rétegbe került, rontva azok fotoelektrokémiai aktivitását. Mint

látható (19. ábra B) mind a két esetben mindössze néhány mikroamperes nagyságú fotoáramot mértünk a vizsgált potenciáltartományon.

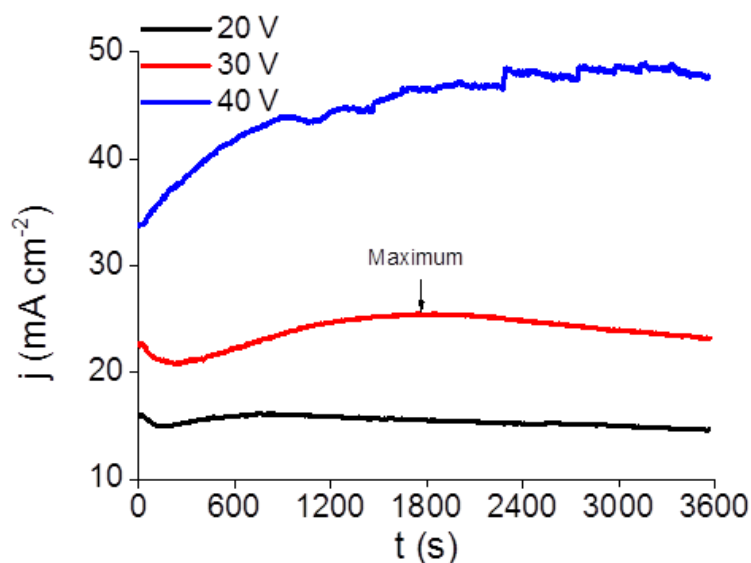


19. ábra: (A) A NiO minták EDX spektruma, (1. eljárással készült réteg), hőkezeletlen és a hőkezelt ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 óra) esetben $U = 10\text{ V}$, $t = 10$ perc mellett; (B): NiO minta lineáris fotovoltammogramja (5 mV s^{-1} , $0,1\text{ Hz}$ fény megszakítással), 1. eljárás, $U = 10\text{ V}$, 10 perc szintézis idővel készült. A voltammogrammok N_2 -el vagy O_2 -el telített $0,2\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -ban voltak mérve.

Annak érdekében, hogy elkerüljük a foszforszennyeződés bekerülését a mintába, olyan elektrolitot alkalmaztunk, amely nem tartalmaz foszfát ionokat. Ehhez egy etilén-glikol alapú oldatot használtuk, amelyben komplexáló anyagként KOH-t oldottunk (2. eljárás). Ebben az esetben azonban a NiO réteg marási sebessége túl nagy volt, ami végül a teljes Ni lemez feloldódásához vezetett.

Azért, hogy mindkét hátrányt kiküszöböljük - nevezetesen a foszfát szennyeződést, valamint a túl gyors oldódást -, egy összetett elektrolitot alkalmaztunk. A szintéziskörülmények optimalizálása a következő oldatösszetételhez vezetett: etilén-glikolban oldott $0,15\text{ M KOH}$, $0,1\text{ M NH}_4\text{F}$, valamint $3\text{ V/V\% H}_2\text{O}$ (3. eljárás). A továbbiakban ezen szintézismódszer eredményeit mutatom be.

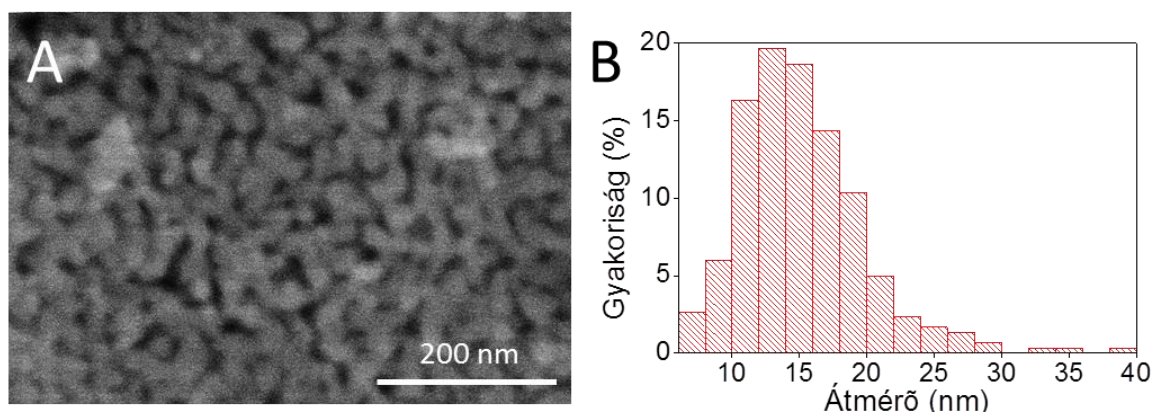
Mivel szerves oldószert használtunk a szintézis során ezért, nagyobb anodizációs feszültséget alkalmaztunk a vizes közeghez képest (a nagyobb oldatellenállás miatt). Ahogy az anodizációs feszültséget növeltük, úgy gyorsabb Ni marást figyeltünk meg. Az anodizációs görbék egy tipikus jellemzője, hogy az anodizációs áramsűrűségeknek van egy maximuma (20. ábra) [122,123]. Ezt a nagymértékű felületnövekedéshez lehet kötni, ami a pórusok kialakulása során jön létre. Amikor a két egymással versengő folyamat (oxid kialakulás és oldódás) eléri az állandósult állapotot, akkor közel állandó áramsűrűség alakul ki az anodizáció során.



20. ábra: Az alkalmazott feszültség hatása az anodizációs görbére 0,15 M KOH, 0,1 M NH_4F , 3% V/V% vizet tartalmazó etilén-glikol oldatban (3. eljárás).

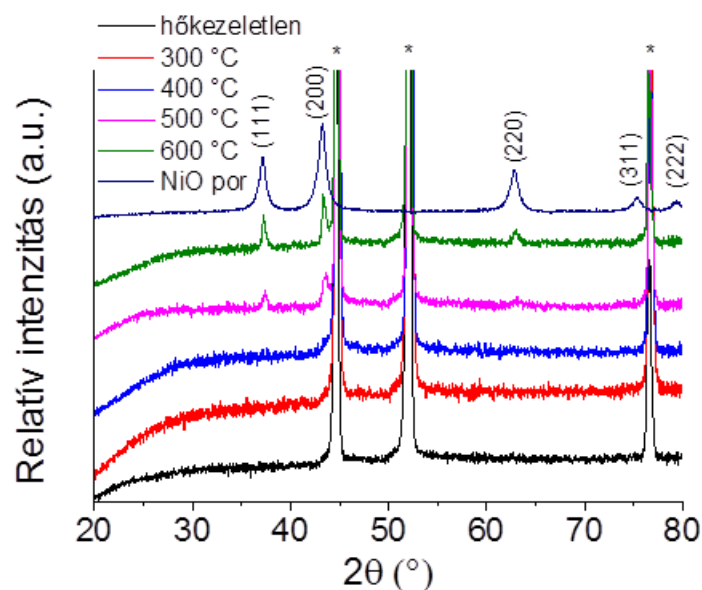
5.1.3. Az optimalizált anodizációs körülmények között készült NiO rétegek morfológiai és szerkezeti jellemzése

Annak érdekében, hogy tanulmányozzuk a 3. eljárással, különböző anodizációs feszültségeknél készített minták morfológiáját, pásztázó elektron mikroszkóp képeket készítettünk a 30 V feszültségen anodizált mintákról (21. ábra A). A nanopórusos morfológia minden mintán megfigyelhető volt, azonban a pórusméretek különböztek a különböző feszültség értékek esetében. Nagy nagyítás mellett szorosan összekapcsolódott nanopórusos szerkezet figyelhető meg. A pórusok méretei a 15 ± 5 nanométeres (21. ábra B) tartományba esnek, amíg a szemcseméret nagyobb volt (~ 20 nm TEM képek). Ezek a morfológiai jellemzők hasonlóak voltak a fluorid tartalmú elektrolit esetén tapasztaltakhoz (1. eljárás). Minden további kísérletben a minták $U = 30$ V-on 1 órán keresztül alkalmazott anodizációval készültek.



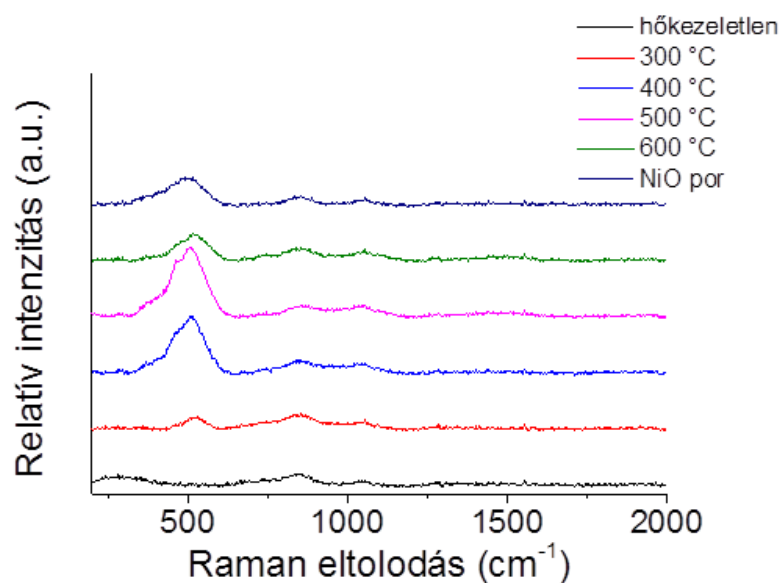
21. ábra: (A) SEM felvétel az 500 °C-on 1 órán kezelt nanopórusos NiO anódizált mintáról, amelyet $U = 30$ V-on, 1 órás anodizációval állítottunk elő. (B) Pórusméret-eloszlás a NiO minta esetén.

Az elektrokémiai anodizáció általában egy amorf oxid kialakulását eredményezi, ezért gyakran egy ezt követő hőkezelési lépés szükséges. Azért, hogy megvizsgáljuk a hőkezelés (300-600 °C) hatását a minták kristályosságára, röntgendiffrakciós méréseket végeztünk (22. ábra). A kereskedelmi forgalomban kapható NiO por diffraktogrammjá szolgált referenciaként. A hőkezeletlen minta esetén NiO-hoz rendelhető reflexiók nem voltak megfigyelhetők a diffraktogrammon, aminek valószínűsíthetően az volt az oka, hogy a NiO amorf oxidként volt jelent. A Ni fólia éles reflexiói (csillaggal jelöltük az ábrán) jól megfigyelhetők. 500 °C-nál nagyobb hőmérsékletű hőkezelést követően a NiO legintenzívebb reflexiói megjelentek (JCPDS #47-1049) a mintákon. Az átlagos kristálydomén méretet a legintenzívebb (111) diffrakcióból számoltuk ki a Bragg-féle egyenlet segítségével. Erre $d = 22$ nm értéket kaptunk, ami nagyon hasonló volt a TEM képekből meghatározottakhoz.



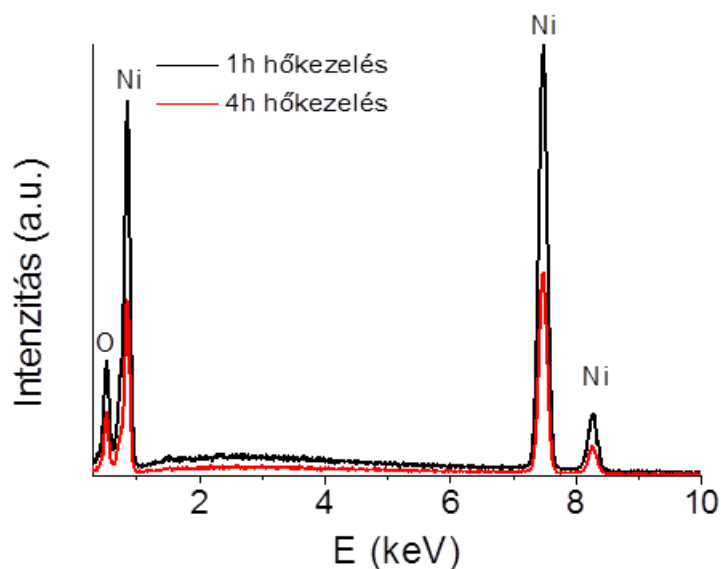
22. ábra: XRD diffrakciók az anodizált NiO mintán ($U = 30V$, 1 óra), a mintákat 1 órán keresztül hőkezeltük különböző hőmérsékleten, valamint referenciaként a NiO por szolgál. A láthatóság kedvéért a görbék el lettek tolva egymástól.

A NiO rétegek részletesebb megismerése érdekében Raman spektroszkópiás méréseket végeztünk (23. ábra). A referencia NiO pornak három Raman aktív vibrációs modusa van, amelyek megfelelnek az egy fononos LO modulusnak ($\sim 513 \text{ cm}^{-1}$), két-fononos TO + LO ($\sim 851 \text{ cm}^{-1}$) és a 2LO-nak ($\sim 1048 \text{ cm}^{-1}$). Ezek az értékek jó egyezést mutatnak a szakirodalomban közöltekkel [124]. A hőkezelés hőmérsékletét növelve az LO modulus intenzitásának fokozatos növekedése tapasztalható. A vibrációs modulus hiányzik a hőkezeletlen minta esetén, de azonnal láthatóvá válik 300 °C-os hőkezelést követően.



23. ábra: Az anodizált NiO mintákra ($U = 30V$, 1 óra) mért Raman spektrumok különböző hőmérsékleten való hőkezelést követően. Referenciaként a NiO port használtunk. . A láthatóság kedvéért a görbék el lettek tolva egymástól.

Az XRD (22. ábra) és Raman (23. ábra) spektroszkópiás mérések alapján a már kristályos, 500 °C-on hőkezelt mintát vizsgáltuk tovább. Az EDX mérések azt mutatták, hogy ellenben az 1. módszerrel ennél az eljárásnál 1 óra hőkezelést követően sem detektálható fluorid- vagy foszforszennyeződés a mintában (24. ábra). A mintában maradt kis mennyiségű szén szennyeződés eltávolítása érdekében a hőkezelési időt megnöveltük 4 órára.

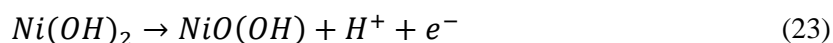


24. ábra: A NiO minta EDX görbéi ($U = 30$ V, 1 óra). A mintákat különböző ideig hőkezeltük 500 °C-on.

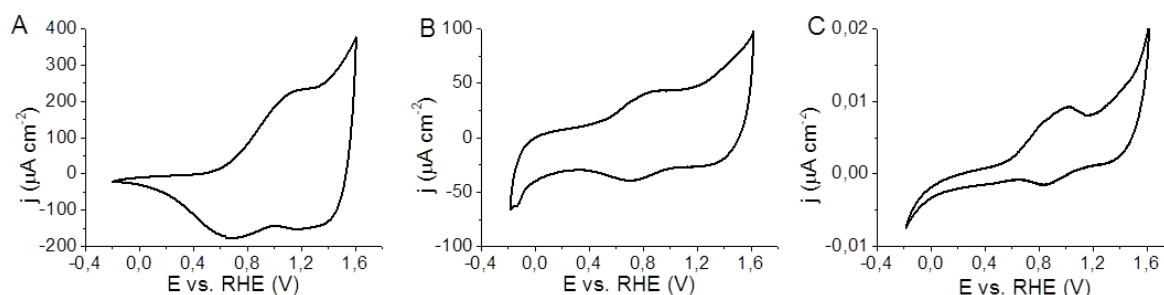
5.1.4. A NiO rétegek elektrokémiai és fotoelektrokémiai jellemzése

A nanopórusos NiO rétegek elektrokémiai viselkedését ciklikus voltammetria segítségével vizsgáltuk (25. ábra). Referencia mérésenként NiO port rögzítettünk egy üvegszén (GC) elektródra porlasztva fűjással, valamint egy kompakt NiO réteget is vizsgáltunk, amelyet úgy állítottunk elő, hogy az anodizáció során a komplexáló anyagot Na_2SO_4 -al helyettesítettük.

A NiO voltamogrammján általában két határozott oxidációs csúcsot figyelhetünk meg [125]. Az első $E = +0,9$ V-nál (vs. RHE) a felszínen található hidratált $\text{Ni}(\text{OH})_2$ különböző $\text{NiO}(\text{OH})$ fázisokká való oxidációjához köthető (23. egyenlet) [125]. A pontos reakció azonban különböző fázisátmeneteket foglal magában, amelyeket a Bode modell ír le [126]. A második oxidációs csúcs $E > 1,35$ V felett indul el, és ez a NiO Ni_2O_3 -dá való alakulásához rendelhető (24. egyenlet) [127]:



A mi esetünkben egy kiszélesedett oxidációs csúcs jelenik meg, körülbelül $E = 1,0$ V potenciálon (25. ábra A). Ez a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ különböző $\text{NiO}(\text{OH})$ fázisokká való átalakulásához köthető. A meghatározott töltéskapacitásokból azt a következtést tudtuk levonni, hogy a nanopórusos minták felülete nagyobb mind a felfűjt NiO nanopor réteghez (3-szoros növekedés), mind pedig a kompakt NiO réteghez viszonyítva (27-szeres növekedés).

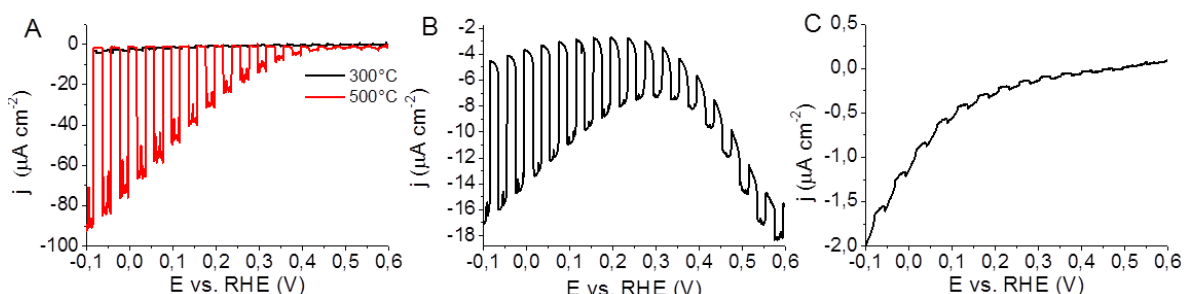


25. ábra: Ciklikus voltamogrammok - N_2 -vel telített 0,2 M Na_2SO_4 oldatban 50 mV s^{-1} pásztázási sebesség mellett. (A) Nanopórusos NiO mintánál (B) NiO por szénüveg elektródon; (C) kompakt NiO réteg.

Lineáris pásztázó fotovoltammetriás mérésekkel vizsgáltuk a rétegek fotoelektrokémiai tulajdonságait. A megvilágítás hatására katódos áramokat figyeltünk meg minden mintán, ami azt jelzi, hogy a készített minták p-típusú félvezetők. A mérések során az oldatban nem volt áldozati ágens (elektron akceptor), így a megvilágításra adott válasz a víz fotoelektrokémiai redukciójához köthető.

A hőkezelt anodizált mintához képest mind a NiO nanopornak, mind a kompakt NiO rétegeknek lényegesen kisebb volt a fotoaktivitása (26. ábra). A pormintákon valószínűsíthetően előtérbe került a töltéshordozók rekombinációja a nanorészecskék felszínén, ami nagymértékben meghatározza az anyag fotoválaszát. A kompakt réteg esetén más történik. Bár a részecskék közötti határfelület hiányzik, a fotogenerált töltéshordozókat nem lehet kinyerni az oxid tömbi fázisából (a kis elektromos vezetésnek köszönhetően). Ebből azt a következtetést lehet levonni, hogy az anodizált minták esetén a jobb fotoelektrokémiai aktivitást azért tapasztaljuk, mert egy szorosan összekapcsolódott szerkezet alakul ki, amelyben gyorsabb a töltéshordozók transzportja, ráadásul csak rövidebb utat kell megtenniük, hogy az oldatfázissal találkozzanak.

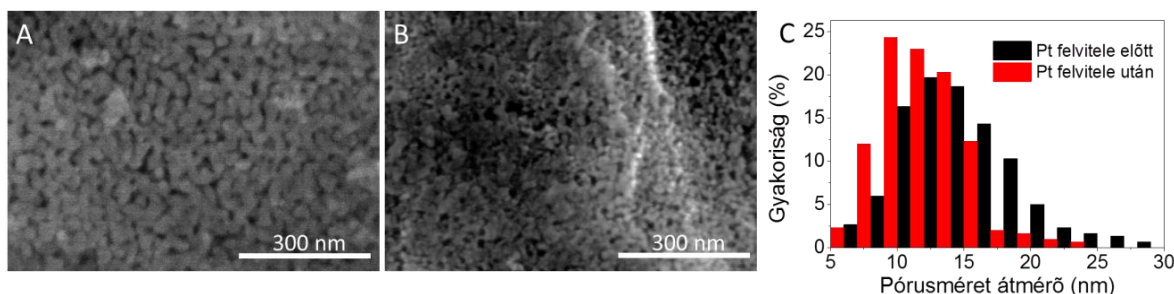
Az anyag fényelnyelő-képességét befolyásoló egyik fontos paraméter a kristályosság. Az anodizált mintákat két különböző hőmérsékleten hőkezeltük. A 300 °C-on hőkezelt nem kristályos minta sokkal kisebb fotoáramokat produkált, mint a 500 °C-on hőkezelt minták ($J_{\text{foto}} = -80 \mu\text{A cm}^{-2}$ $E = -0,1 \text{ V-on}$).



26. ábra: Lineáris pásztázó fotovoltammogramok 0,2 M Na_2SO_4 -ban 2 mV s^{-1} pásztázási sebesség mellett, a fényszaggatás frekvenciája 0,1 Hz volt. (A) Nanopórusos NiO mintánál (300 és 500 °C-on hőkezelték) (B) NiO por szénüveg elektródon; (C) kompakt NiO réteg

5.1.5. Pt/NiO morfológiai és elektrokémiai jellemzése

A Pt/NiO elektródok morfológiáját vizsgálándó SEM és TEM képeket készítettünk. A Pt/NiO elektród SEM képe (7,2 nm-es átlagos átmérővel rendelkező Pt esetén) összehasonlítva a tiszta NiO-val a 27. ábrán látható. Még nagy nagyítások mellett is a 7,2 nm-es Pt nanorészecskék túl kicsik ahhoz, hogy közvetlenül megfigyeljük ezeket a felszínen, azonban volt néhány különbség, amely jelzi a Pt jelenlétét a NiO réteg felszínén. Először is a felszín simábbnak néz ki a Pt felcseppentése után, mint előtte. Mi több, a felcseppentés hatására a pórusstruktúra is megváltozott: a pórusok mérete lecsökkent, néhány még el is tömődött. Ez azt jelzi, hogy nagy mennyiségű Pt nanorészecske van a pórusokban a NiO réteg tetején.

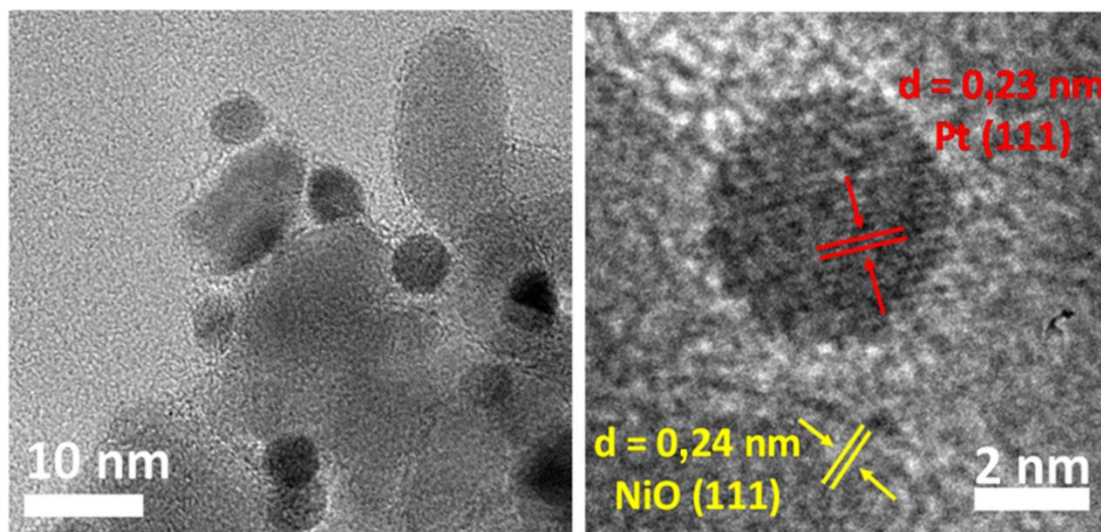


27. ábra: (A) anodizált NiO film rétegről, (B) a Pt/NiO kompozitról (7,2 nm Pt) készített SEM felvételek és (C) pórusméret eloszlás a Pt felvitele előtt és után.

A TEM vizsgálatokhoz a NiO-t eltávolítottuk az elektród felszínéről. A képeken mikropórusos struktúrát tudtuk megfigyelni rajta. Az összekapcsolódott darabok átlagos átmérője 20 nm körül volt. Ez az érték megegyezik az XRD és SEM mérések

eredményeivel. A 7,2 nm-es Pt nanorészecskéket tartalmazó Pt/NiO esetében az egyedi Pt nanorészecskéket is meg lehetett figyelni a képeken (28. ábra).

Az elektrondiffraktometriás mérés segítségével beazonosítani lehetett a NiO (111), Ni (200), NiO (200), NiO (220), NiO (311) és a NiO (222) kristálysíkjait, valamint a NiO felületen a középpontos köbös (fkk) nikkell(II)oxidot. A Pt-val dekorált NiO esetén megjelenik a Pt (111), Pt (200) és Pt (311), valamint a felületen középpontos kockás (fkk) platina. A Pt és a NiO közötti kölcsönhatás jobb megfigyelhetősége érdekében a NiO felszínére megnövelt mennyiségű Pt vittünk fel, amely mintáról nagyfelbontású TEM képet készítettünk. A TEM képek legfontosabb üzenete az, hogy a szorosan összekapcsolódott pórusos NiO-on meg lehet figyelni a Pt nanorészecskét (28. ábra A). Valamint a képeken egymás mellett megfigyelhetők a Pt (111) valamint a NiO (111) rácssíkjai (28. ábra B).

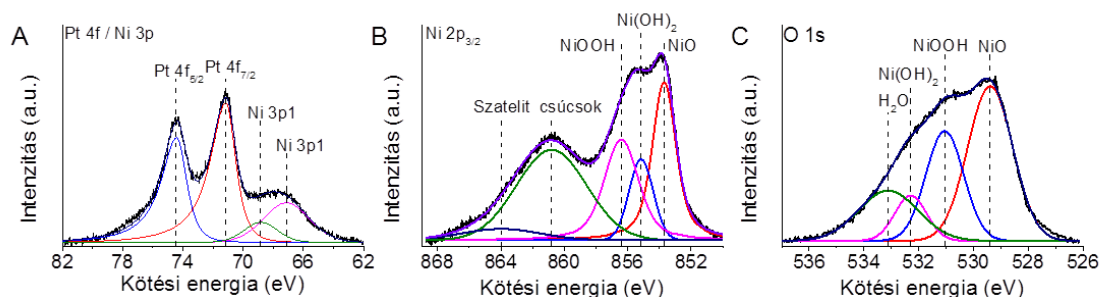


28. ábra: Nagyfelbontású TEM képek a 7,2 nm-es Pt-ról a nanopórusos NiO felszínén.

A NiO elektródon és a felszínre felcseppentett Pt nanorészecskéken röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) méréseket végeztünk. A NiO alapú anyagok komplex felületkémi tulajdonságokkal rendelkeznek, köszönhetően a nem sztöchiometrikus összetételnek és a hidratációnak [128]. A különböző Ni-oxid/hidroxid fajták kvantitatív jellemzése az XP spektrumon nehéz, mivel csak nagyon tiszta referenciaanyagok használata mellett lehetséges [128–130]. Ezért mi csak kvalitatívan kívántuk jellemezni a felszíni tulajdonságokat.

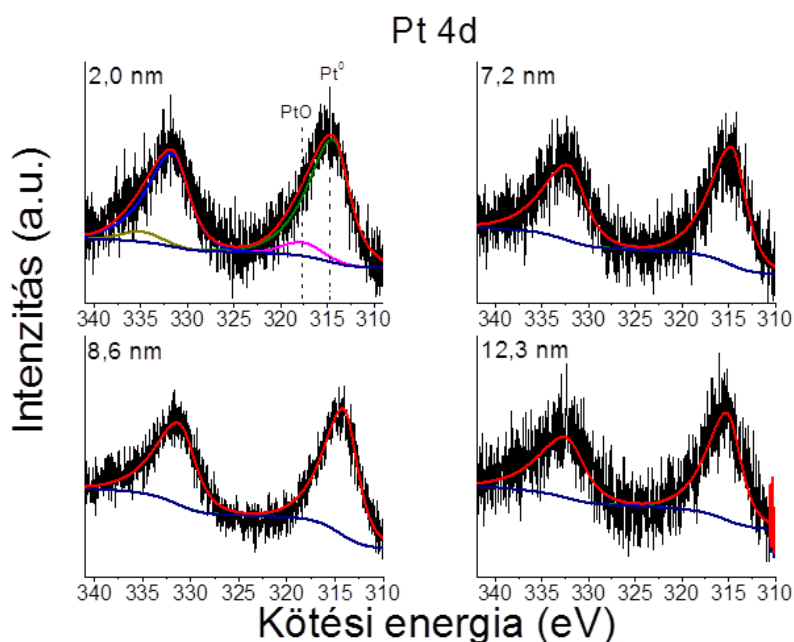
A 29. ábrán a Ni 3p (A), Ni (2p) (B) és az O 1s (C) régiókat mutatom be a 8,6 nm átlag átmérővel rendelkező Pt-val dekorált minta esetén. Mivel nagy átlapolódás van a Ni 3p és a Pt 4f jelek között, ezért a dekonvolúciót a Ni 3p sávokon nem végeztük el. Az

aszimmetrikus Pt 4f_{7/2} komponens (71,2 eV) helyzetéből és a Pt 4d_{5/2} pozíciójából (29. ábra) a nulla vegyértékű (fém) Pt jelenlétét minden esetben meg tudtuk erősíteni (30. ábra) [131,132].



29. ábra: A 8,6 nm-es Pt nanorészecskével dekorált NiO minta (A) Pt 4f/Ni 3p XP spektruma, (B) Ni 2p_{3/2} XP spektruma, és a (C) O 1s XP spektruma. A felbontott görbék csak illusztrációként adjuk meg annak érdekében, hogy a változások nyomon követhetők legyenek. A felbontások nem kvantitatívak.

Kis mennyiségű platina-oxidot (PtO) a NiO felszínen csak a legkisebb átmérőjű Pt nanorészecske esetén tudtunk kimutatni (30. ábra). A fő Ni 2p_{3/2}-on megfigyelhető csúcsokat három összetevővel modelleztük: (i) NiO (853,7 eV), (ii) Ni(OH)₂ (855,2 eV) és NiOOH (856,4 eV), amelyek jó egyezést mutattak a szakirodalomban közölt eredményekkel [128]. A NiOOH hozzáadása a modellhez az anyag kémiai természetéből fakadt, mivel az elektrokémiai úton növesztett NiO esetében is kialakul ez a fázis [43,133]. A szakirodalmi adatok alapján az O 1s régióban is az előzőekben felsorolt anyagokat tudtuk azonosítani [128].

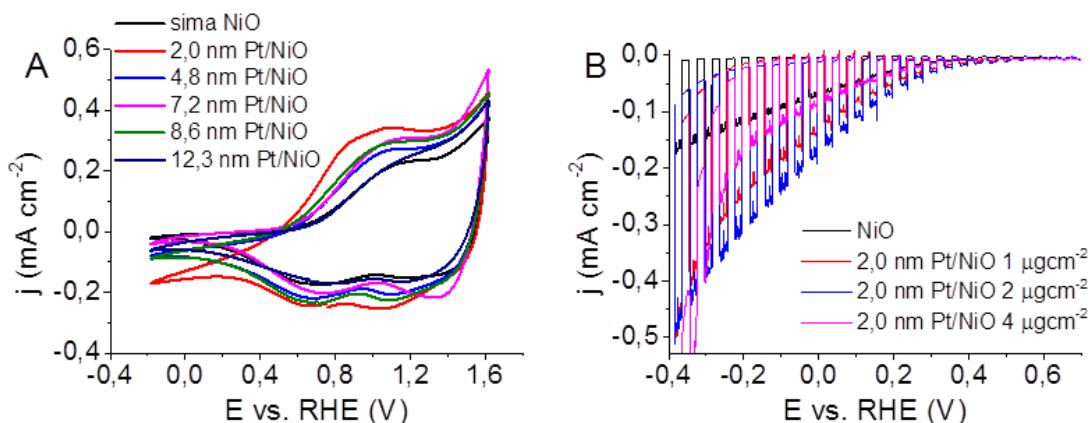


30. ábra: Pt/NiO nanokompozitok Pt 4d XP spektruma különböző méretű Pt nanorészecskével (2 µg cm⁻² felületi mennyiség).

5.1.6. Pt/NiO (foto)elektrokémiai vizsgálata

Pt/NiO nanokompozitok sötét elektrokémiai viselkedésének vizsgálatára ciklikus voltammetriát alkalmaztunk (31. ábra A). Két fő trendet figyeltünk meg hozzáadott Pt hatására: (i) sötét áram növekedés tapasztalható az $E = -0,2 \text{ V} - 0,2 \text{ V}$ potenciáltartományon (ez a felületen rögzített Pt nanorészecskék elektrokémiai viselkedésének tulajdonítható), valamint (ii) a rétegek töltéskapacitása megnövekedett (az egész potenciáltartományon nagyobb áramok mérhetők).

A lineáris fotovoltammetriás mérések során a Pt mentes NiO esetén a sötét áram elhanyagolható volt a vizsgált potenciáltartományon. Amikor a NiO elektród felszíne Pt-val volt dekorálva, a sötétáram fokozatos növekedését figyeltünk meg az $E = -0,2 \text{ V} - +0,2 \text{ V}$ tartományon. A fotoáram megindulása (onset-potenciál) $E = +0,4 \text{ V}$ -nál figyelhető meg, függetlenül a Pt nanorészecskék méretétől. Ez a megfigyelés azt jelzi, hogy a nanorészecskék mérete elsősorban a víz megvilágítás nélküli elektrokémiai redukciójának kinetikáját befolyásolja.



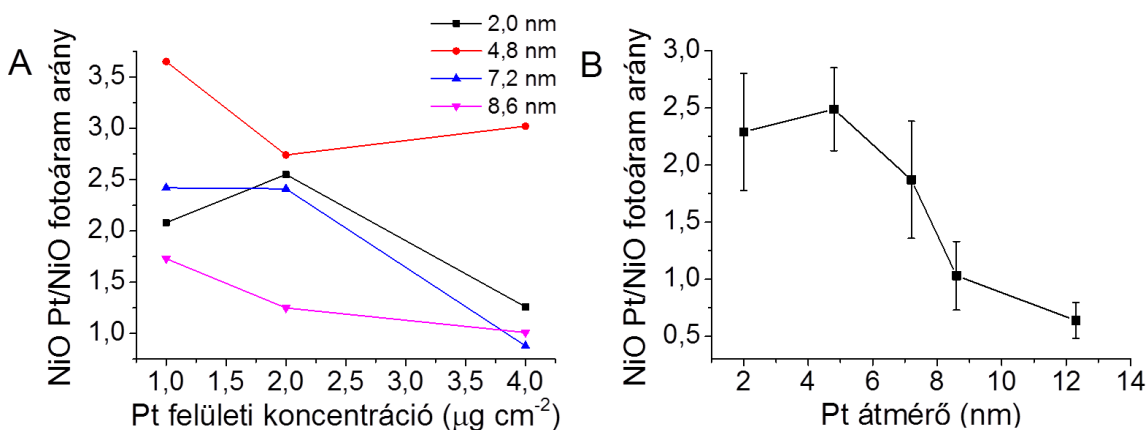
31. ábra: (A) A NiO és a Pt/NiO kompozit ciklikus voltammogramja $2 \mu\text{g cm}^{-2}$ Pt koncentráció esetén, 50 mV s^{-1} pásztázási sebesség mellett; (B) 2 nm-es részecskével dekorált Pt/NiO kompozit lineáris fotovoltammogramja különböző felületre felvitt mennyiség esetén, N_2 -vel telített 0,2 M-os Na_2SO_4 -ban, 2 mV s^{-1} pásztázási sebesség, és 0,1 Hz fényszaggatás frekvencia mellett.

Pozitívabb potenciáltartományon ($E > 0,6 \text{ V}$) nagyobb elektrokémiai aktivitás volt megfigyelhető a Pt-val dekorált NiO esetén, mint a sima NiO-nál. A NiO elektrokémiai átalakulása átfed a platináéval ezen a potenciáltartományon, a megnövekedett elektroaktivitás a Pt redox csúcsához köthető [134,135]. Az elektrokémiai aktivitás a Pt méretével fordítottan változott: az összes tanulmányozott minta közül a 2,0 nm-es Pt nanorészecskével dekorált mintáknak volt a legnagyobb elektrokémiai aktivitása. Ez az adat alapjául szolgált a későbbiekben alkalmazott a fotoelektrokémiai aktivitások

normálásához, amely megmutatta, hogy a segédkatalizátor tényleges felszíne kulcsfontosságú az összteljesítmény vonatkozásában.

A fotovoltammetriás görbéken majdnem minden esetben (kivéve a legnagyobb Pt nanorészecskénél) nagyobb fotoáramokat mértünk a Pt-val dekorált NiO esetén, mint a sima NiO-nál (31. ábra B). Ezt a jelenséget a nanokompozitban végbemenő jobb elektron-lyuk szeparációnak lehet tulajdonítani, azaz a fotogenerált elektronok élettartama lényegesen hosszabb, miután átléptek a Pt katalizátorra [127]. Azáltal, hogy növeltük a Pt mennyiséget a NiO felszínén, a fotoáram növekedését tapasztaltuk egy optimális mértékig. A maximum után további Pt felvitel esetén csökkent a fotoáram nagysága az optikai árnyékolás miatt (32. ábra A). A legnagyobb Pt méretnél az árnyékolás effektus még kisebb felvitt mennyiség esetén is jelentős volt, ami negatív irányba befolyásolta a mérhető fotoáramokat.

A Pt nanorészecskék optimális mennyiségének és méretének meghatározásához a felszínen, a sima NiO-nál mért fotoáramokat felhasználtuk minden Pt-val dekorált minta esetén a normáláshoz. A különböző minták esetén a legnagyobb mértékű növekedést akkor értük el, amikor 2,0 és 4,8 nm-es Pt nanorészecskékkel dekoráltuk a NiO rétegeket (32. ábra B).



32. ábra: (A) A Pt méret és koncentráció hatása a NiO és a Pt/NiO esetében mért fotoáram aránya, amelyet -0,2 V-on határoztunk meg. A vonalak csak a szem vezetésének érdekében vannak összekötve, (B) Nanorészecske méretének hatása a fotoáram növekedésre (2 mg cm^{-2} felületi koncentráció esetén). Az adatok szórása három párhuzamos mérés eredménye, minden egyes Pt átmérő esetén. A pontok összekötése csak illusztráció.

A fotoáram növekedésnek különböző okai lehetnek. Mivel azonos felvitt Pt mennyiség mellett a Pt nanorészecskék méretei más és más felületet eredményeznek, ezért ez egy lehetséges oka megnövekedett fotoáramnak. Azért, hogy kizárhassuk ezt a faktort a többi

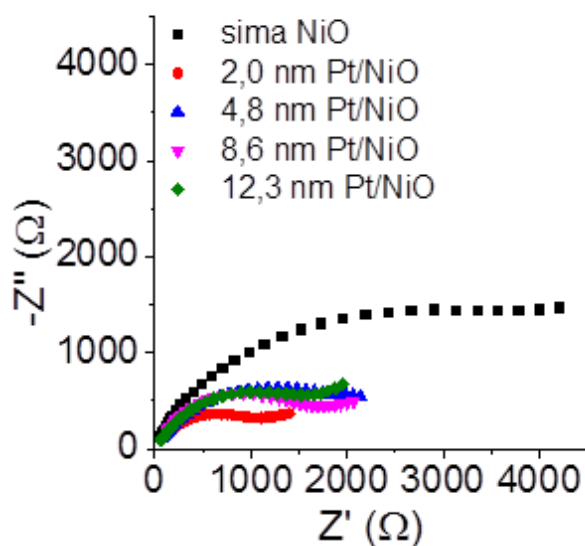
ok közül, valamint más lehetőségeket felfedezhessünk, a mért fotoáram értékeken a Pt nanorészecskék felületét figyelembe vevő normálást hajtottunk végre.

A ciklikus voltamogrammokom +0,8 V-nál tapasztalt extra redoxi csúcs a Pt-val dekorált minták esetében a Pt nanorészecskék oxidációjához rendelhető. A normálás során első lépésben kivontuk a NiO töltéskapacitását a Pt-val dekorált mintákéból. Ezt követően a fotoáram-növekményt normáltuk az előzőekből számolt Pt-felülettel. Amikor csak a Pt felületére normálunk, akkor a fotoáram-növekmény a 4,8 nm-es és 7,2 nm-es Pt nanorészecskék esetén volt a legnagyobb.

Ez a megfigyelés igencsak érdekes, mivel nagyobb heterogén/elektrokatalitikus aktivitást általában a kisebb nanorészecskék esetén kaptak (legtöbbször a nagyobb számú aktív centrum miatt) a szakirodalomban [104,134,136–139]. Azonban a mi esetünkben figyelembe kell venni a kölcsönhatását a NiO és Pt között. A NiO minta átlagos pórusmérete 15 ± 5 nm volt, a nagyméretű Pt részecskék egyszerűen nem képesek behatolni a nanopórusos NiO mélyebb régióiba, ezért inkább a tetején maradnak. Az ilyen szerkezet nyilvánvalóan nem kedvező, amennyiben figyelembe vesszük a kismértékű érintkezési felületet a NiO és Pt között, valamint a lehetséges árnyékolási efféktust. Másrésről, a legkisebb (2 nm-es) Pt részecskék valószínűleg az anodizált NiO pórusos réteg alsó régióiba hatolnak. Mivel a fény behatolása az alsóbb rétegekbe korlátozott, a segédkatalizátor hatását ezen rétegekben nem lehet teljesen kihasználni. Az átmeneti méreteknél (4,8 nm és 7,2 nm) a Pt nanorészecskék részlegesen tudnak behatolni a NiO-ba, ami a Pt/NiO nanoszerkezetnek előnye.

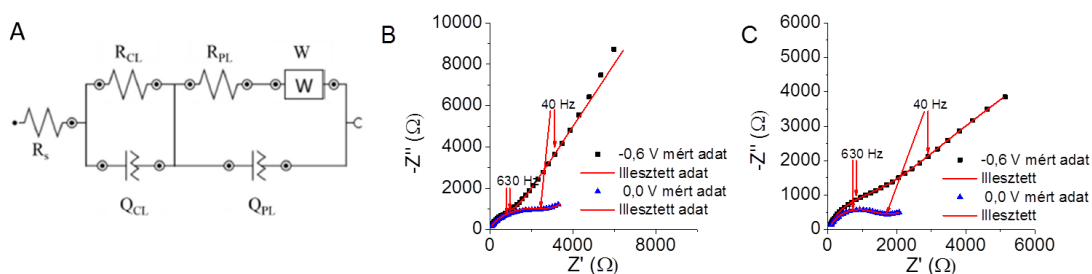
Ezt a felvetést fél-quantitatívan alátámasztottuk XPS mérésekből származó adatokkal is, amikor a Pt nanorészecskék felszíni koncentrációját becsültük meg ezen mérési eredményekből. Azt találtuk, hogy a kis méretű Pt nanorészecskék nagy fajlagos felülete nem tükröződött a felszíni Pt/Ni arányon, ezért valószínűsíthetően a Pt nanorészecskék mélyen behatoltak a NiO rétegbe (ahol „láthatatlanok” a XPS számára).

Elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérésekkel jellemeztük a Pt-val dekorált NiO elektródok elektromos tulajdonságait. A Nyquist-görbék a 33. ábrán láthatók. Megfigyelhető, hogy minden Pt tartalmú mintának kisebb a töltésátviteli ellenállása (a végpontok csökkenése a félkörökben) összehasonlítva a NiO elektróddal. A legkisebb töltésátviteli ellenállást a legkisebb Pt méretnél értük el, de összességében minden Pt-val dekorált minta esetében sokkal kisebb volt ezen érték, mint a tiszta NiO-nak. Ez a trend azt sugallja, hogy a fotoáram növekedés a jobb töltésátvitellel magyarázható az elektród/elektrolit határfelületen.



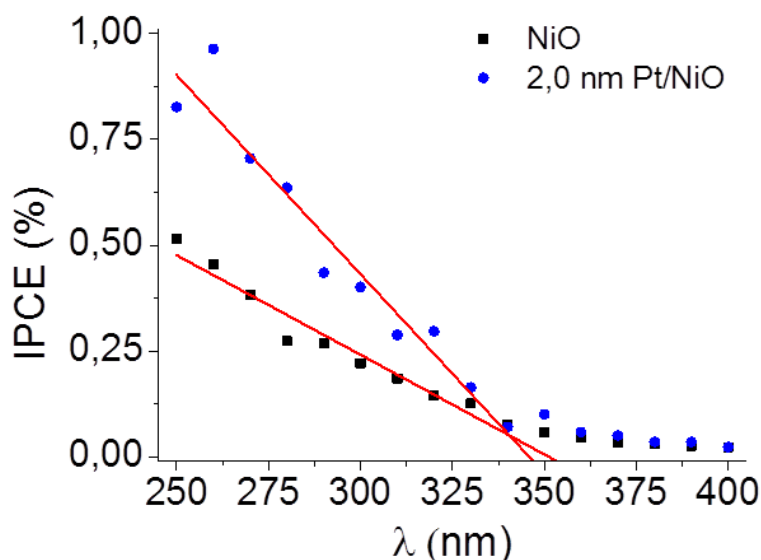
33. ábra: a Nyquist görbék a NiO-ra és a különböző Pt-val dekorált NiO mintákra, $E = 0,6 \text{ V vs. RHE}$, a 10 Hz -0,1 MHz frekvencia tartományban. A méréseket 1,0 M Na_2SO_4 oldatban végeztük.

A szakirodalomban különböző helyettesítő kapcsolásokat javasolnak az anodizációval előállított nanoszerkezetű fém-oxidok elektromos tulajdonságainak leírására. Általános vélekedés az, hogy szét kell választani a kompakt réteg alját (fém) és a pórusos rétegeket (fém-oxid) [140]. Ennek megfelelően a helyettesítési kapcsolásnak az alsó záró réteget és a felső pórusos réteget, valamint az elektrolitot tekintettük. A felszíni egyenetlenségeket úgy vettük figyelembe, hogy kicseréltük a kapacitív elemet egy konstans fázisú elemre. (34. ábra A). Az alsó kompakt réteget (CL) egy réteg ellenállással (R_{CL}) valamint egy kapacitással (Q_{CL}) írtuk le. A felső porózus réteget (PL) hasonlóan egy réteg ellenállással (R_{PL}) és egy kapacitással írtunk le (Q_{PL}), egy Warburg taggal, kiegészítve ami a pórusos rétegen belüli ion diffúziót veszi figyelembe.



34. ábra: (A) Az alkalmazott helyettesítő kapcsolás a NiO és a Pt-val dekorált NiO mintákra, (B) Nyquist görbék a NiO-ra mintára: mérések és az illesztések az A ábrán látható helyettesítő kapcsolást felhasználva. (C) Nyquist görbék a 8,6 nm-es Pt-val dekorált NiO mintára: mérések és az illesztések az (A) ábrán látható helyettesítő kapcsolást felhasználva. A méréseket $E = 0 \text{ V}$ és $E = 0,6 \text{ V}$ potenciálon 10 Hz - 0,1 MHz tartományon 1,0 M Na_2SO_4 oldatban végeztük.

Azért, hogy tovább tanulmányozzuk a fotoáram növekmény eredetét, a minták IPCE spektrumát is rögzítettük. A 35. ábra mutatja a mért IPCE spektrumokat a platinát nem tartalmazó és a 2 nm-es Pt-val dekorált NiO elektród esetén. A tiltotsáv-szélessége a fotoaktív spektrum levágási szakaszára illesztett egyeneséből került meghatározásra úgy, hogy az egyenest extrapoláltunk az x tengelyre. A tiltotsáv-szélessége hasonló volt mindegyik minta esetében ($E_{BG} = 3,55$ eV) ami jó egyezést mutat a szakirodalomban található értékekkel [127]. Kijelenthetjük, hogy a NiO Pt-val való dekorációja nem változtatja meg az oxid tiltotsáv-szélességét. Továbbá megerősíti az előző állításunkat, miszerint a jobb fotoelektrokémiai aktivitás a Pt-val dekorált minták esetén a jobb töltésszeparációnak tudható be, és nem a jobb fényelnyelési tulajdonságoknak.

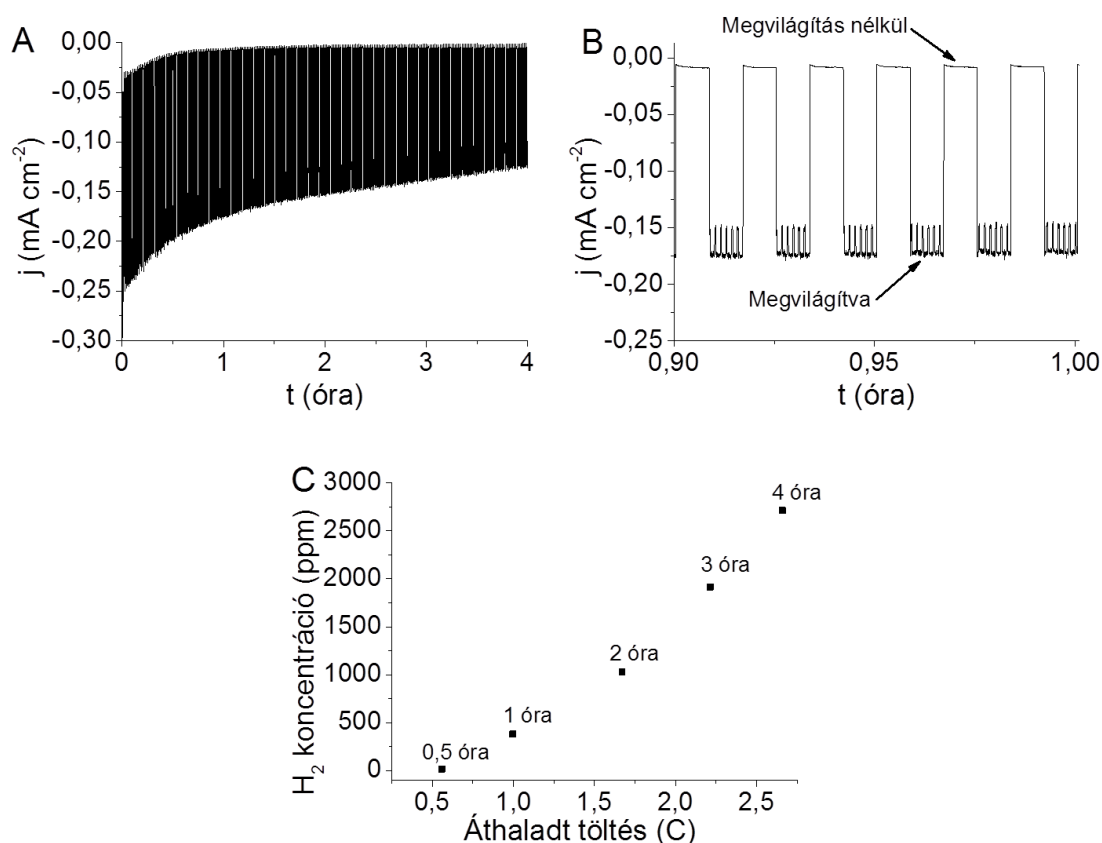


35. ábra: IPCE spektrumok a NiO-ra és a 2,0 nm-es Pt-val dekorált NiO 0,2 M Na_2SO_4 elektrolitban $E = -0,2$ V, $\Delta\lambda = 10$ nm.

A hosszútávú fotoelektrolízist *in-situ* gázfázis-analízissel kombinálva hajtottunk végre annak érdekében, hogy nyomon tudjuk követni a H_2 gáz fejlődését, valamint meg tudjuk vizsgálni a kompozitok stabilitását (36. ábra). A kezdeti szakaszon kismértékű sötétáram volt tapasztalható, amelyre a legvalószínűbb magyarázat az, hogy kis mennyiségű Ni(III)-t redukálunk a mintában (amely a XPS méréseken is látszódott). A fotoáram lassan csökkent az elektrolízis során, ez részben a Pt nanorészecskék mintákból való kimosódásának köszönhető (ez megerősítést nyert XPS mérések által, amelyet elvégeztünk a hosszú távú elektrolízis előtt és után egyaránt).

A mérés megkezdését követően már az első mérési pontban (fél órát követően) detektálható mennyiségű H_2 volt a gázfázisban. A H_2 mennyisége a gázfázisban az áthaladt töltéssel arányosan nőtt. A Faraday hatásfok a fotoelektrolízis során 70% volt. Ennek

legvalószínűbb oka, hogy kis mértékben szivárgott az elektrokémiai cella, így nem sikerült az összes H_2 -t detektálni. A különböző Pt mérettel készített kompozitokon is elvégeztük ezt a mérést, és minden esetben hasonló eredményeket kaptunk. A hosszú időtartamú elektrolízist követően a mintákat XPS segítségével vizsgáltuk. Ezen mérésekből azt a következtetést tudtuk levonni, hogy a Pt és a NiO kémiai állapota nem változik a folyamat során.

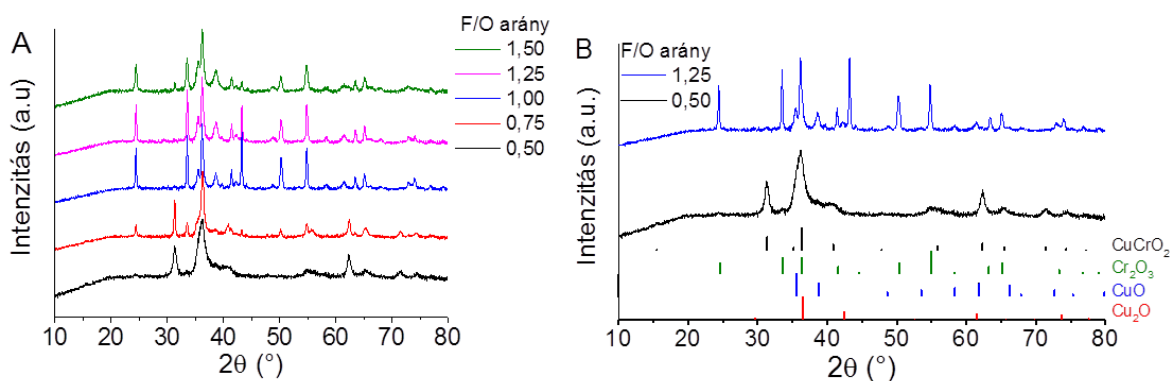


36. ábra: (A) Hosszútávú fotoelektrolízis a 7,2 nm-es Pt-val dekorált Pt/NiO rétegeken ($E = -0,2$ V) 0,2 M Na_2SO_4 -ban. (B) A kronoamperometriás görbe kinagyított része 0,9-1 óra közötti tartományon. (C) A hosszútávú elektrolízis során képződő H_2 mennyisége az áthaladt töltés függvényében.

5.2. CuCrO_2 fotoelektród előállítás és jellemzése

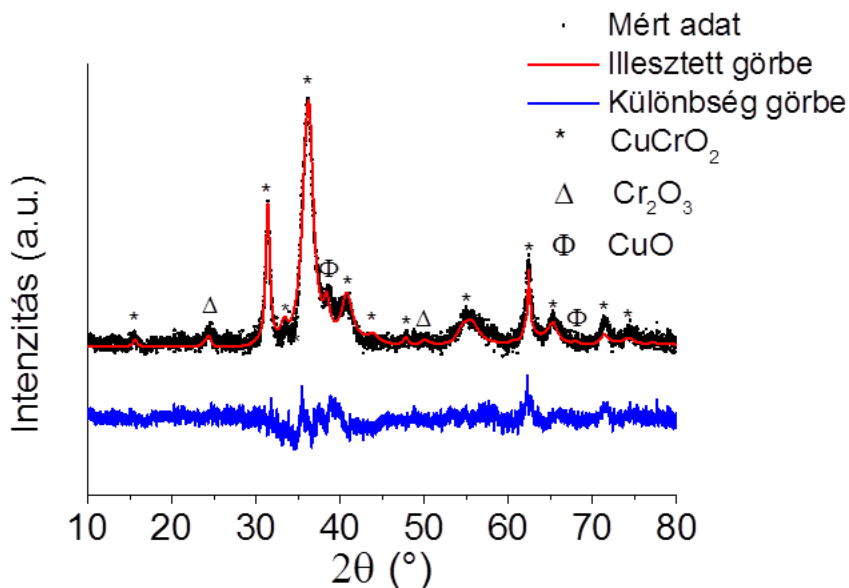
5.2.1. Szerkezeti jellemzés

Röntgendiffraktometriás méréseket végeztünk annak érdekében, hogy a CuCrO_2 minták kristályosságát és a fázisösszetételét jellemezzük. A minták minden F/O aránynál kristályosak voltak, azonban az alkalmazott aránytól függően jelentősen változott a fázisösszetétel (37. ábra A). Majdnem tiszta fázisú CuCrO_2 állítottunk elő 0,5-ös F/O aránynál (37. ábra B), a minta kis mennyiségű CuO (~4 m/m%) és $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (~6 m/m%) szennyeződést tartalmazott (38. ábra).



37. ábra: Az oxid minták röntgendiffraktogramja különböző F/O arányoknál; (B) a 0,5-ös és a 1,25-ös F/O aránynál készült minták röntgendiffraktogramjai, valamint a komponensek referencia adatai (CuCrO_2 , $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, CuO , és Cu_2O). A láthatóság kedvéért a görbék el lettek tolva egymástól.

Érdekesség, hogy a CuCrO_2 -nak két kristályos fázismódosulata egyszerre létezett a mintában. A fő fázis (~ 61 m/m%) a $\bar{R}3m$ (JCPDS #89-6744) polimorf volt, míg a $P63/mmc$ (JCPDS #89-0540) fázis kisebb mennyiségben volt jelen (~ 29 m/m%). Azáltal, hogy növeltük a F/O arányt, főleg $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ keletkezett. Amikor a F/O arány 1 vagy nagyobb volt, akkor több fázis keveréke keletkezett (ezt Rietveld-felbontás segítségével igazoltuk). Ezek: Cu_2O (JCPDS #05-0667), Cu (JCPDS #04-0836), CuO (JCPDS #80-1917), és $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (JCPDS #38-1479) voltak. Ezt a trendet a láng hőmérséklet változásának lehet tulajdonítani, amely a különböző F/O arányoknál eltérő [141].

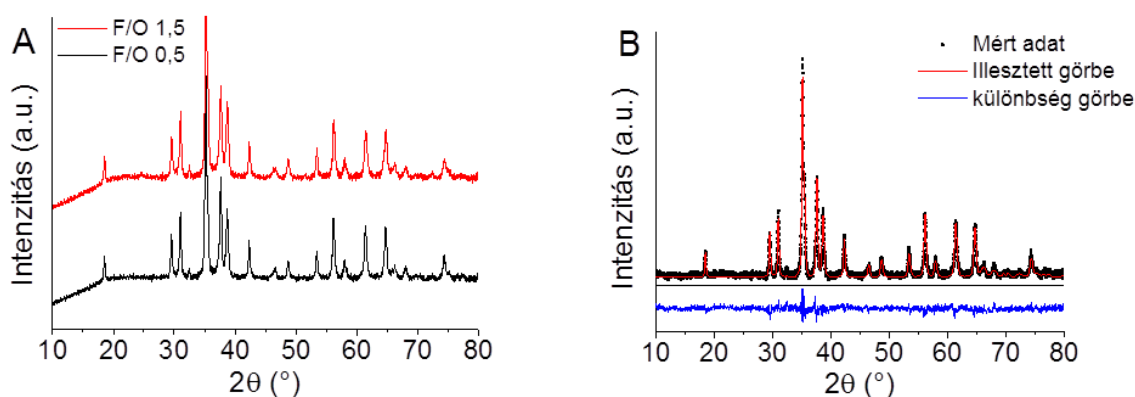


38. ábra: A 0,5 F/O arány esetén készült oxid minta diffraktogramjának Rietveld felbontása.

A minták kristályosságának növelésének érdekében utólagos hőkezelést alkalmaztunk, egy órán keresztül Ar -ban vagy levegőben. Függetlenül attól, hogy milyen összetételből

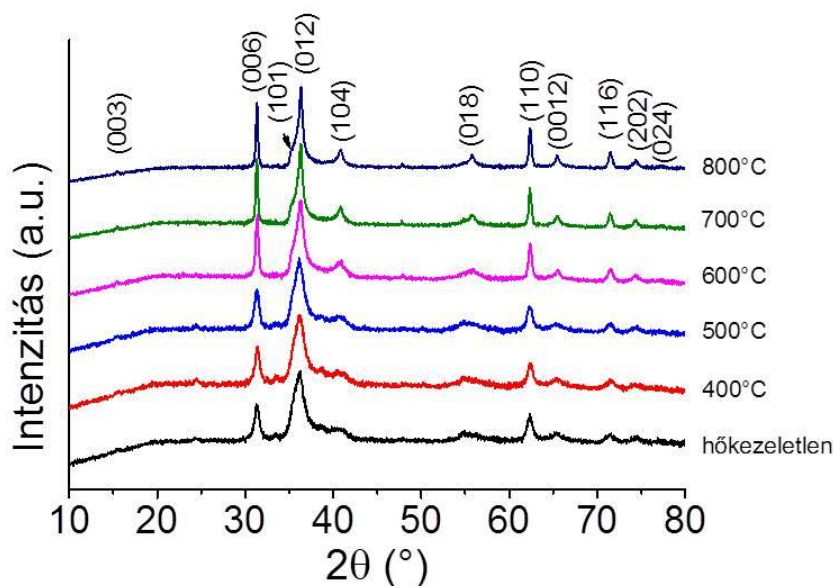
indultunk ki a 700 °C-on levegőben való hőkezelés során, a minták 3:1 tömeg arányú spinell szerkezetű CuCr_2O_4 (JCPDS #34-0424) és CuO keverékévé alakultak (39. A, B ábra).

Az előzőekben tapasztalt jelenségnek a hajtóereje az, hogy a Cu^+ ion Cu^{2+} -vé oxidálódik a kristályrácsban oxigén jelenlétében 450 °C hőmérséklet felett [49]. Annak érdekében, hogy elkerüljük a Cu^+ oxidációját, a mintákat inert Ar atmoszférában is hőkezeltük. Ezek között a körülmények között, a 0,5 F/O-nál szintetizált minta megőrizte a delafosszit szerkezetét, és a hőkezeletlen mintához képest kisebb mennyiségű egyfémes oxidot detektáltunk a szerkezetében (40. ábra).



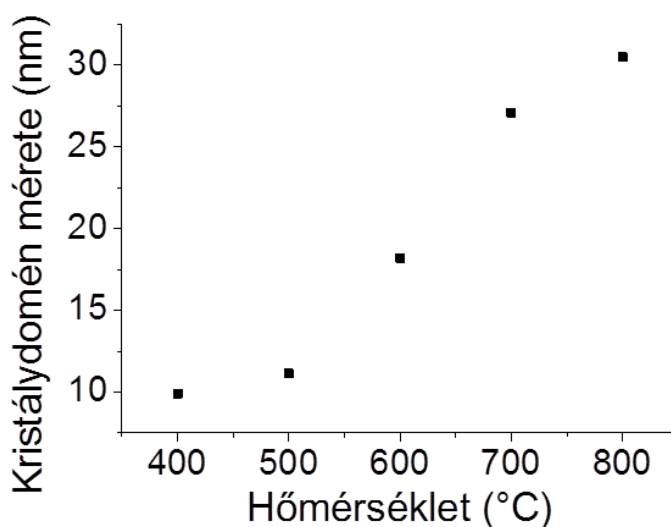
39. ábra: (A) A különböző F/O-nál előállított minták röntgendiffraktogramjai melyeket levegőn hőkezeltünk 700 °C-on 1 órán keresztül. . A láthatóság kedvéért a görbék el lettek tolvá egymástól. (B) A 0,5 F/O aránynál készült minta Rietveld felbontása, amelyet levegőn hőkezeltünk.

A hőkezelés hőmérsékletének emelésével elérhető volt, hogy a kisebbségi fázisok mennyisége fokozatosan csökkenjen a termékben. Ehhez két különböző folyamat vezethetett: (i) a CuO és $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ átalakulása CuCrO_2 -á, valamint (ii) a P63/mmc kisebbségi fázis átalakulása $\bar{\text{R}}3\text{m}$ fázissá [142].



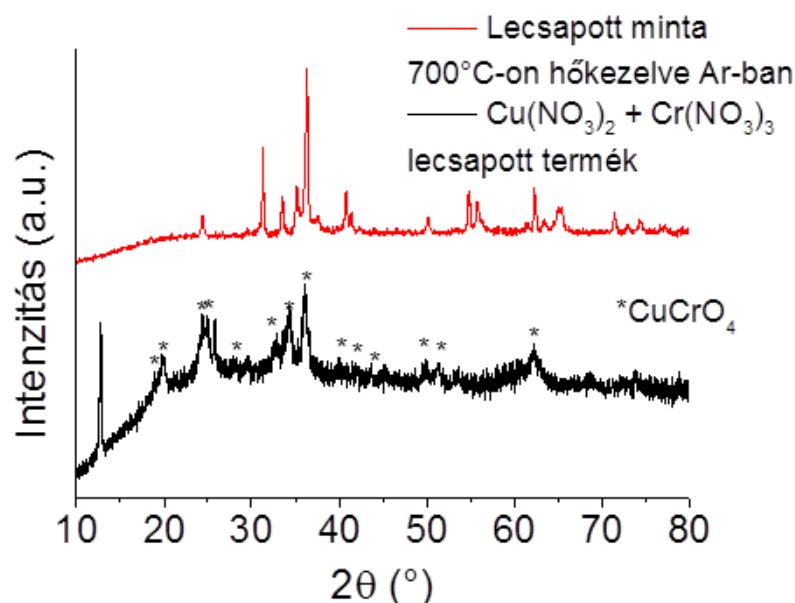
40. ábra: Ar atmoszférában, különböző hőmérsékleteken hőkezelt, 0,5 F/O aránynál készült CuCrO_2 minták röntgendiffraktogramjai.

Az összetétel változás mellett, a hőkezelés hatással volt a kristályos domének méretére, amelyet a teljes diffraktogramra való illesztés segítségével határoztunk meg. Figyelembe vettünk minden krisztallográfiai irányt (az átlag kristály átmérőt adtuk meg), és ezzel a módszerrel a műszer által okozott hibát is ki tudtuk küszöbölni. Az átlagos domén méret 11 nm volt a hőkezelés előtti minták esetén. A hőmérséklet emelésének csak 500 °C felett volt hatása. Amennyiben tovább növeltük a hőmérsékletet, a domén méret is növekedett. A legmagasabb hőmérsékleten ($T = 800\text{ °C}$) a kristályos domének átlagos mérete 31 nm volt (41. ábra).



41. ábra: A hőmérséklet hatása a CuCrO_2 kristálydomén mérete (0,5 F/O aránynál készült CuCrO_2 , 1 óra Ar-ban való hőkezelést követően). A domén méretének változásai az egész diffraktogram illesztése alapján lettek meghatározva.

Annak érdekében, hogy bizonyítsuk a belobbantásos reakció szerepét, a szintézist végrehajtottuk üzemanyag hozzáadása nélkül is. Ezzel egy egyszerű együttes lecsapást hajtottunk végre, amely során a fém prekursorokat feloldottuk, majd az oldatokat alaposan összekevertük, és végül 350 °C-ra előmelegített főzőlapra helyeztük. A szintézist követően a kapott termék barna volt, és CuCrO_4 -ként (JCPDS #34-0507) tudtuk azonosítani röntgendiffraktometria segítségével (42. ábra). Ezt követően, 700 °C-on hőkezeltük Ar atmoszférában (hasonlóan a CuCrO_2 mintákhoz). Az így előállított minta főleg spinell szerkezetű CuCr_2O_4 -t, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -t tartalmazott, a CuCrO_2 csak kisebbségi fázisként volt azonosítható. Ez bizonyítja, hogy a SCS valóban egy olyan eljárás, aminek a segítségével majdnem fázistiszta delafosszit szerkezetű CuCrO_2 állítható elő. Az összes további kísérlet során csak a 0,5 F/O aránynál készített CuCrO_2 -t (mind a hőkezeletlen, mind az Ar-ban, 700°C-on hőkezelt mintákat) vizsgáltuk.



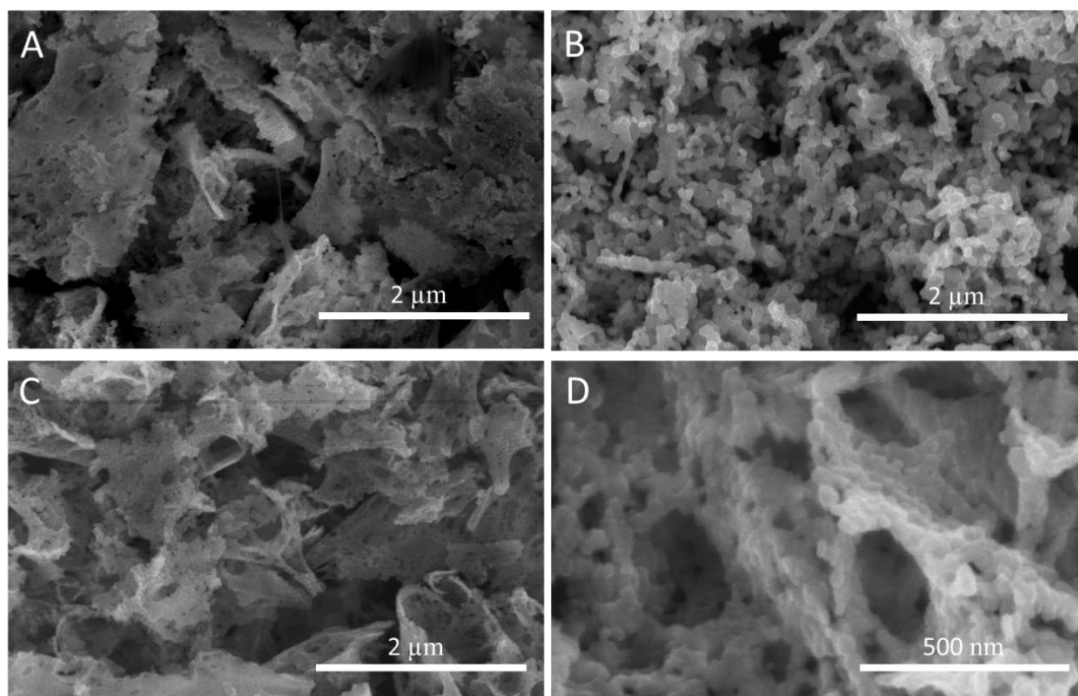
42. ábra: Az együttes lecsapással készült hőkezeletlen és hőkezelt minták röntgendiffraktogramjai (700 °C-on 1 órán keresztül Ar atmoszférában).

Pásztázó elektronmikroszkópiás felvételeket készítettünk annak érdekében, hogy jellemezzük a minták morfológiáját (43. ábra). A hőkezeletlen minták esetében mikrométeres nagyságú pórusos struktúrákat figyeltünk meg, melyek kisebb, szorosan összekapcsolódott CuCrO_2 nanorészecskékből épültek fel. A mintát hőkezelésnek alávetve teljesen más morfológia alakult ki: a pórusos szerkezet eltűnt, és a nagyobb méretű szemcsék összeolvadtak.

Az előbbi trendek tükröződtek a fajlagos felület értékében is. Amíg a hőkezeletlen minta fajlagos felülete $36,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (a BET egyenletből számolva), addig a hőkezelést

követően az $9,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -ra csökkent. Amikor a CuCrO_2 -t porlasztva fűjásos technika segítségével üvegszén elektród (GC) felszínére vittük fel, akkor a hőkezelést követően megmaradt a CuCrO_2 eredeti struktúrája.

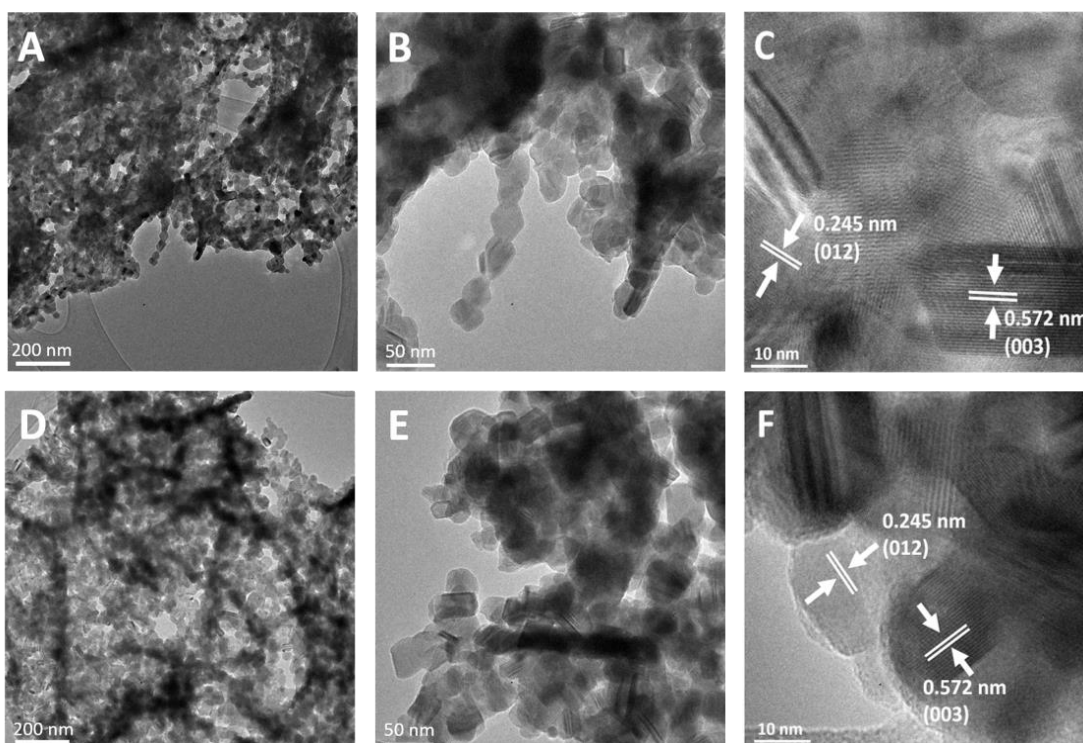
EDX méréseket végeztünk a minták elemi összetételének felderítésére. A Cu:Cr atom aránya $(1,06 \pm 0,02):(0,94 \pm 0,02)$ volt a mintákban, ami jó egyezést mutat az elméleti aránnyal. Ezen mérések arról is információt adtak, hogy a hőkezelést követően nincs szénzennyeződés a mintában.



43. ábra: A 0,5 F/O aránynál készült CuCrO_2 SEM felvételei: (A) Hőkezelés nélkül; (B) 700°C -on 1 órán keresztül hőkezelést követően; (C-D) 700°C -on 1 órán keresztül Ar atmoszférában hőkezelt minta, amely hőkezelés előtt üvegszén elektród felszínre volt felfűjva.

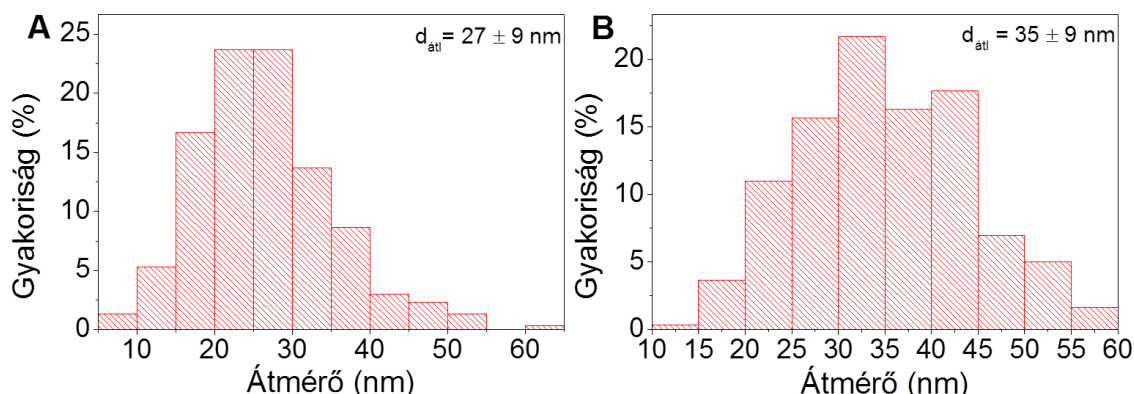
A hőkezelést megelőzően és az azt követően készített TEM felvételek (44. ábra) megerősítik a SEM mérések eredményeit, mint pl. a szorosan összekapcsolódott szerkezetet.

A primer nanorészecskék méreteloszlásának meghatározása érdekében, 300 egyedi nanorészecske átmérőjét mértük meg. A hőkezelés előtt a CuCrO_2 átlagos részecskemérete $27 \pm 9 \text{ nm}$ volt, a hőkezelést követően ez $35 \pm 9 \text{ nm}$ -re változott (45. ábra). Összehasonlítva ezeket az értékeket azokkal a kristálydomén méretekkel, amelyeket az XRD mérésekből kaptunk, egy érdekes tendenciát figyeltünk meg.



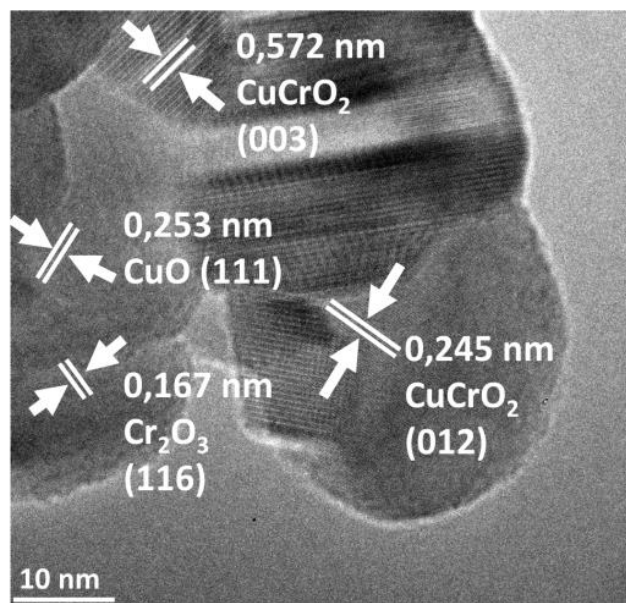
44. ábra: A 0,5 F/O arányánál készült CuCrO_2 TEM és HR-TEM felvételei; (A-C) hőkezelés előtt, (D-F) hőkezelést követően GC felületén 700°C -on Ar atmoszférában 1 órán keresztül. A nagyfelbontású TEM képeken a kristálysíkok a CuCrO_2 -hoz rendelhetőek.

Kisebb hőmérsékleten a kristály domén mérete jelentősen kisebb, mint az átlagos részecskeméret. A hőkezelés hőmérsékletének növekedésével a részecske méret egyre jobban közelít a 800°C -on hőkezelt mintánál meghatározott domén méretéhez (41. ábra). Ez a trend azt jelzi, hogy a nagyobb hőkezelési hőmérséklet elsősorban a nanorészecskék kristályosodását segíti elő.



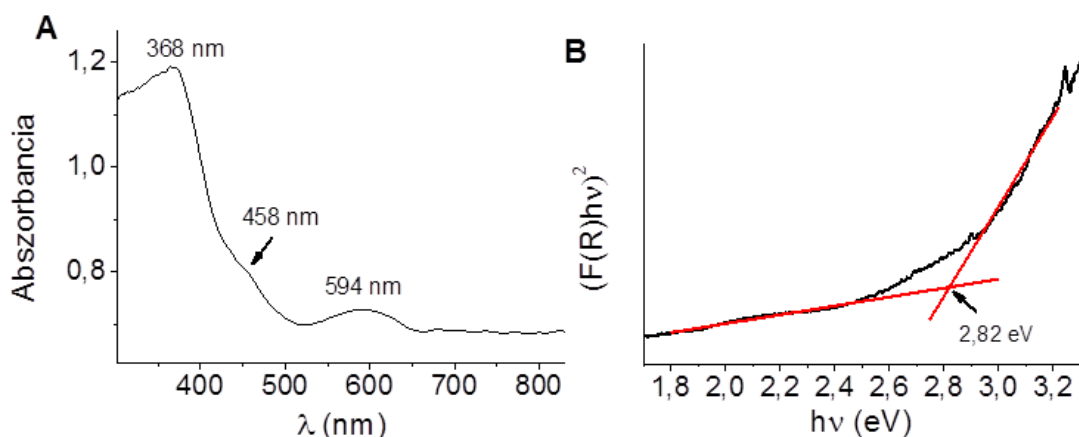
45. ábra: 0,5 F/O arányánál készített CuCrO_2 részecskeméret-eloszlása (A) hőkezelés előtt; és (B) 700°C -on 1 órás Ar atmoszférában való hőkezelést követően, üvegszén felszínén lévő CuCrO_2 minta esetén.

Nagy felbontású TEM felvételeket készítettünk, hogy megfigyeljük a delafosszitra jellemző kristálysíkokat. Mind a hőkezelés előtt és után a $\bar{R}3m$ CuCrO_2 -nak (012) és (003) kristálysíkjait tudtuk azonosítani (44. ábra C, F). Bizonyos területeken a Cr_2O_3 -hoz és CuO -hoz tartozó kristálysíkok is megtalálhatóak (46. ábra).



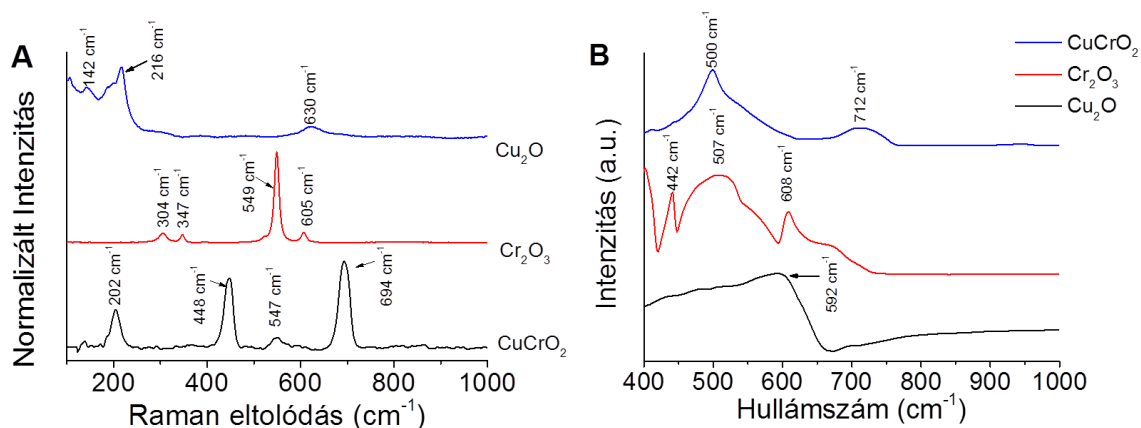
46. ábra: A 0,5 F/O aránynál készült, nem hőkezelt CuCrO_2 nagyfelbontású TEM felvétele.

A CuCrO_2 minták fizikai tulajdonságainak jellemzésére UV-látható diffúz reflexiós, Raman és infravörös spektroszkópiás vizsgálatokat végeztünk. A tiltotsáv-szélességnek a meghatározásához Tauc görbét használtunk, feltételezve, hogy a CuCrO_2 mintáknak direkt tiltotsáv-átmenettel rendelkeznek [48]. Az optikai tiltotsáv-szélesség 2,82 eV-nek adódott (47. ábra B), ami kisebb, mint a szakirodalomban közölt érték (3,15 eV) [48]. Figyelembe véve a szakirodalomban megtalálható, kétfémes oxidokra megadott értékek változatosságát [143], a tiltotsáv-szélességben tapasztalható ilyen mértékű különbségek nem meglepőek. A diffúz reflexiós spektrumon kisebb sávok is találhatóak (458 és 594 nm), közel a fő abszorbanca csúcsához (368 nm). Ezek a sávok a szerkezetben található oktaéderes Cr^{3+} d-d átmenetéhez köthetőek [66].



47. ábra: (A) 0,5 F/O aránynál előállított, 700 °C-on 1 órán keresztül Ar atmoszférában hőkezelt CuCrO₂ UV-látható diffúz reflektancia spektruma. (B) A származtatott Tauc görbe a direkt tiltott-sávszélesség meghatározásához

A Raman spektrumokon látható, hogy a Cu₂O-nak három fő Raman modusa van 142, 216 és 630 cm⁻¹-nél [34], míg az α-Cr₂O₃ csúcsai 304, 347, 549 és 605 cm⁻¹-nél [144] találhatóak (48. ábra A). A CuCrO₂ fő Raman modulusai (E_g, A_{1g}) 448 cm⁻¹-nél és 694 cm⁻¹-nél helyezkednek el, amely jó egyezést mutat a szakirodalomban található eredményekkel [145]. A kereskedelmi forgalomban kapható Cu₂O-nak és α-Cr₂O₃-nak nincs közös modusa az általunk előállított CuCrO₂-al. Csak egy Raman modus (547 cm⁻¹) van közel az α-Cr₂O₃ legintenzívebb sávjához, ami valószínűleg egy rácsközi oxigénhez vagy a Cu helyén egy oktaéderesen koordinálódott Cr³⁺-hoz köthető (48. ábra A) [146]. Ugyanezen a por mintákon FT-IR méréseket is végeztünk. A Cu₂O-nak egy fő rezgése van 592 cm⁻¹-nél [147], amíg a α-Cr₂O₃ esetén három intenzív rezgés figyelhető meg 442, 507, és 608 cm⁻¹-nél [144]. A CuCrO₂ rezgései 500 és 712 cm⁻¹-nél jelentek meg, ami jól egyezik szakirodalmi értékekkel (48. ábra B) [148].

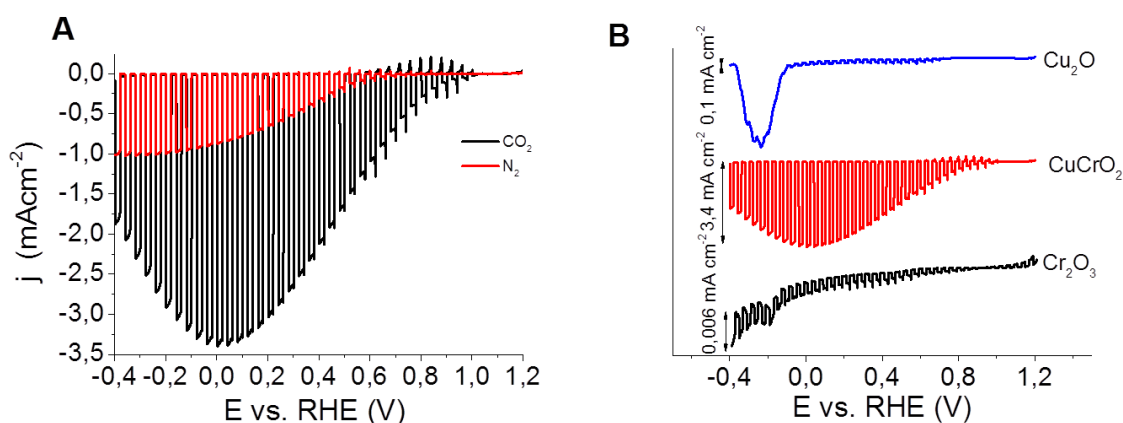


48. ábra: A kereskedelmi forgalomban kapható Cu₂O és Cr₂O₃ és a 0,5 F/O aránynál szintetizált hőkezeletlen CuCrO₂ (A) Raman és (B) FT-IR spektrumai. A láthatóság kedvéért a görbék el lettek tolva egymástól.

5.2.2. Fotoelektrokémiai tulajdonságok

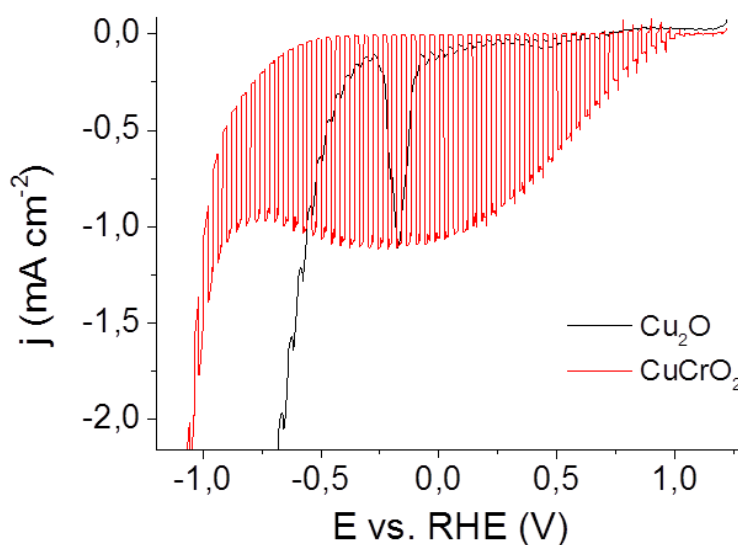
Az anyagok fotoelektrokémiai aktivitását pásztázó lineáris fotovoltammetriával vizsgáltuk UV-látható fény megvilágítás mellett. A méréseket nitrogénnel buborékoltatott $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 oldatban és CO_2 -al telített NaHCO_3 -ban is elvégeztük, hogy közel azonos kémhatású oldatban vizsgálhassuk a CO_2 és a víz redukcióját (49. ábra A). Amennyiben ugyanazokon a rétegen végeztük el a méréseket a két különböző oldatban, akkor a legfontosabb különbségként azt tapasztaltuk, hogy: (i) körülbelül kétszer nagyobb fotoáramok mérhetőek CO_2 jelenlétében, mint N_2 -ben, (ii) CO_2 -al telített oldatban a fotoáram megindulási (onset) potenciálja eltolódott a pozitívabb potenciálok felé ($E = +1,12 \text{ V}$ CO_2 -ban vs. $+0,96 \text{ V}$ N_2 -ben vs. RHE). Ezek a megfigyelések arra mutatnak, hogy egy többlet folyamat játszódik le a CO_2 -al telített oldatban (a vízredukción felül, amely mindkét oldatban lejátszódik).

Annak érdekében, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható Cu_2O , $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, és az általunk szintetizált CuCrO_2 -nak a fotoelektrokémiai tulajdonságait összehasonlítsuk, lineáris pásztázó fotovoltammetriával vizsgáltuk a mintákat (49. ábra B). A Cu_2O fotoelektrodokat a szuszpenzió felfújása segítségével készítettük, amelyen kisebb fotoáramok voltak mérhetőek ezen a potenciál tartományon, mint a CuCrO_2 -n. Ez valószínűsíthetően a részecske/részecske határfelületen végbemenő töltéshordozó rekombinációnak, valamint a kisebb fajlagos felületnek köszönhető. Fontos megjegyezni, hogy a nem kereskedelmi forgalomban kapható, elektrokémiai leválasztással készített Cu_2O minták esetén ennél sokkal nagyobb fotoáramokat mértek [149–152].



49. ábra: (A) CO_2 -al telített $0,1 \text{ M}$ NaHCO_3 -ban, valamint N_2 -el öblített $0,1 \text{ M}$ Na_2SO_4 oldatban mért CuCrO_2 lineáris pásztázó fotovoltammetriás görbéi. (B) CO_2 -al telített $0,1 \text{ M}$ NaHCO_3 elektrolitban a kereskedelmi Cu_2O -nak és a Cr_2O_3 -nak, valamint a CuCrO_2 -nak ($0,5 \text{ F/O}$ aránynál szintetizált és 700°C -on 1 órán keresztül hőkezelt) lineáris pásztázó fotovoltammetriás görbéi (minden esetben a felfújott tömeg $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$), 2 mV s^{-1} pásztázási sebesség és $0,1 \text{ Hz}$ -es fényszaggatás mellett.

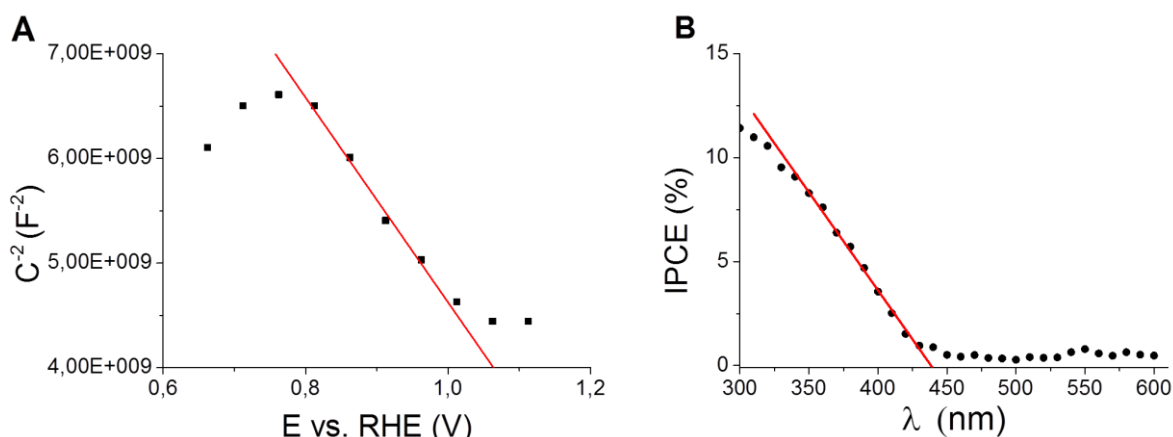
Negatívabb potenciálokon ($-0,1$ V alatt) a Cu_2O esetén a sötétáram növekedése tapasztalható. Ez a Cu_2O fém rézzé való redukciójához köthető [34,38]. A CuCrO_2 -nál nem tapasztaltunk korrózióhoz köthető sötétáramot (50.ábra) még abban az esetben sem, amikor méréseinket egy szélesebb potenciáltartományban végeztük el. Negatív potenciálon azonban megfigyelhető egy sötétáram növekedése, amely a víz elektrokémiai redukciós folyamathoz köthető. Ez azonban jóval negatívabb potenciálon indul el mint a Cu_2O -on. Ellentétben a CuCrO_2 -al és a Cu_2O -al, az $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ fotoelektrokémiai aktivitása ezen a potenciáltartományon elhanyagolható.



50. ábra: CO_2 -al telített $0,1$ M NaHCO_3 - oldatban CuCrO_2 és Cu_2O lineáris pásztázó fotovoltammogramjai, 2 mV s^{-1} pásztázási sebesség mellett. Mindkét esetben a felvitt tömegek azonosak ($0,1 \text{ mg cm}^{-2}$). A fényszaggatás frekvenciája $0,1 \text{ Hz}$ volt.

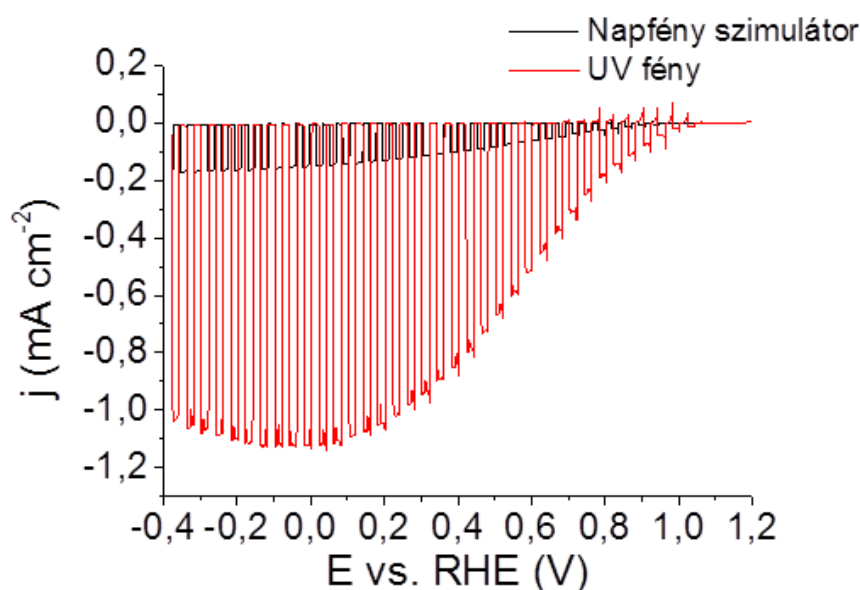
Annak érdekében, hogy meghatározzuk a CuCrO_2 sima sáv potenciálját (amely közel van a vegyértéksávhoz a p-típusú félvezetők esetén), elektrokémiai impedancia spektroszkópiás méréseket végeztünk (51. ábra A). A negatív meredekség a Mott–Schottky görbéken azt mutatja, hogy az előállított anyag p-típusú félvezetőként viselkedik. Az $E_{\text{FB}} = 1,35 \text{ V}$ érték adódott, amely jó egyezést mutat azzal értékkel, amelyet a fotoáram megindulási potenciáljából határoztunk meg.

A tiltotsáv-szélesség meghatározásához rögzítettük az CuCrO_2 IPCE görbéjét (51. ábra B). Az IPCE értékek csökkentek, ahogy közeledtünk a látható hullámhosszúságú fény tartományához, és 438 nm körül a fotoaktivitás megszűnt. Az ebből számolt tiltotsáv-szélesség $2,83 \text{ eV}$ -nak felel meg, amely nagyon jó egyezést ad az optikai spektroszkópiával meghatározott értékkel ($2,82 \text{ eV}$).



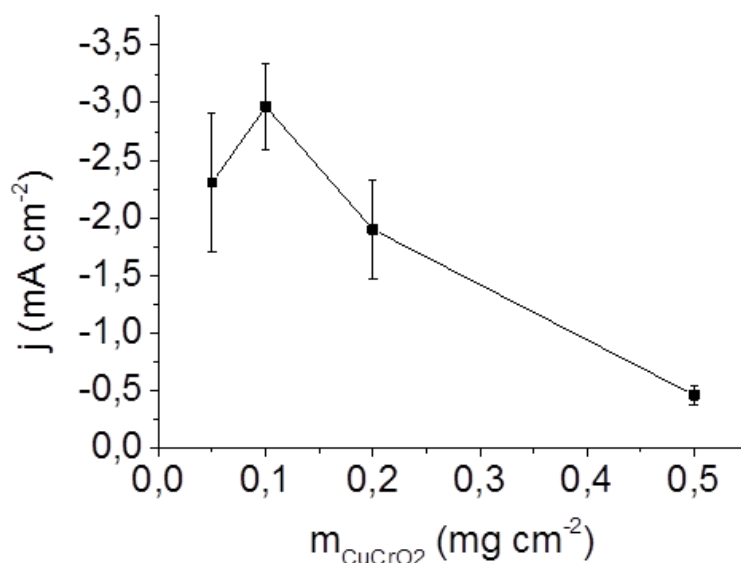
51. ábra: (A) Egy CuCrO₂ elektródra mért Mott–Schottky görbe. (0,5 F/O aránynál szintetizált, 700 °C-on 1 órán keresztül hőkezelt minta) az illesztett EIS adatból 0,1 M NaHCO₃ elektrolitban, (B) CuCrO₂ IPCE görbéje (CO₂-al telített 0,1 M NaHCO₃ oldatban).

A CuCrO₂ rétegek fotoaktivitását szimulált napfénnel való megvilágítás mellett is vizsgáltuk. A megfigyelt fotoáram-csökkenés (összehasonlítva az UV megvilágításhoz képest) azt jelzi, hogy a CuCrO₂ valóban az UV tartományban nyel el, és ezen megvilágítás mellett nagyobb fotoaktivitást mutat (52. ábra).



52. ábra: 0,5 F/O aránynál szintetizált, és 700 °C-on, 1 órán keresztül hőkezelt CuCrO₂-réteg lineáris fotovoltammogramjai, 2 mV s⁻¹ pásztázási sebesség mellett, különböző fényforrásokat alkalmazva CO₂-al telített 0,1 M NaHCO₃ oldatban. A fényszaggatás frekvenciája 0,1 Hz volt.

A rétegvastagság fotoelektrokémiai viselkedésre gyakorolt hatását 0,05 – 0,5 mg cm⁻² felületi borítottság tartományon vizsgáltuk. Az elektródok tömegét felfűzés előtt és felfűzés után mikromérlegen mértük. Az optimális felszíni borítottság 0,1 mg cm⁻²-nek adódott (54. ábra).



53. ábra: Az LSV görbékéről -0,1 V potenciálon leolvasott fotoáram függése a CuCrO_2 (0,5 F/O aránynál készült, 700 °C 1 órán keresztül hőkezelt minta) a felvitt anyag mennyiségétől, CO_2 -al telített 0,1 M NaHCO_3 oldatban. A hibasávok három különböző elektródokon mért eredményeket reprezentálják.

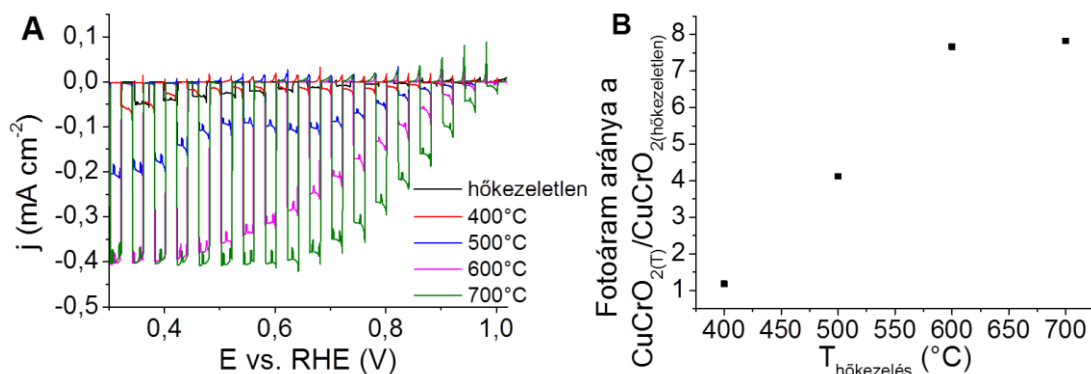
A CuCrO_2 a maximális fotoáramot kb. -0,1 V potenciálon (vs. RHE) érte el, és a legjobban teljesítő elektródon mért fotoáram sűrűsége $-3,4 \text{ mA cm}^{-2}$ volt. Fontos megjegyezni, hogy a vizsgált potenciáltartományon nem tapasztaltuk egyszer sem sötét áram megjelenését.

Az elektród vastagságát keresztmetszeti SEM felvételekből határoztuk meg. A réteg-vastagság néhány mikrométernek adódott, ami sokkal nagyobb, mint a $0,17 \text{ }\mu\text{m}$ elméleti vastagság (ezt az anyag sűrűségéből számoltuk, feltételezve, hogy tökéletesen kompakt réteget alkot). Ez a különbség még jobban kiemeli az anyag pórusos jellegét.

Annak érdekében, hogy bizonyítsuk, hogy a mért fotoáramok nem az esetlegesen a felszínre levált Pt hozzájárulásának köszönhetők (ellenelektródról való leoldódás és a munkaelektródra történő leválás eredményeként) [153], kicseréltük az ellenelektródot aranyra. Ezen mérés eredményeként elmondható, hogy az ellenelektród cseréje nem volt hatással a kapott fotoáram nagyságára.

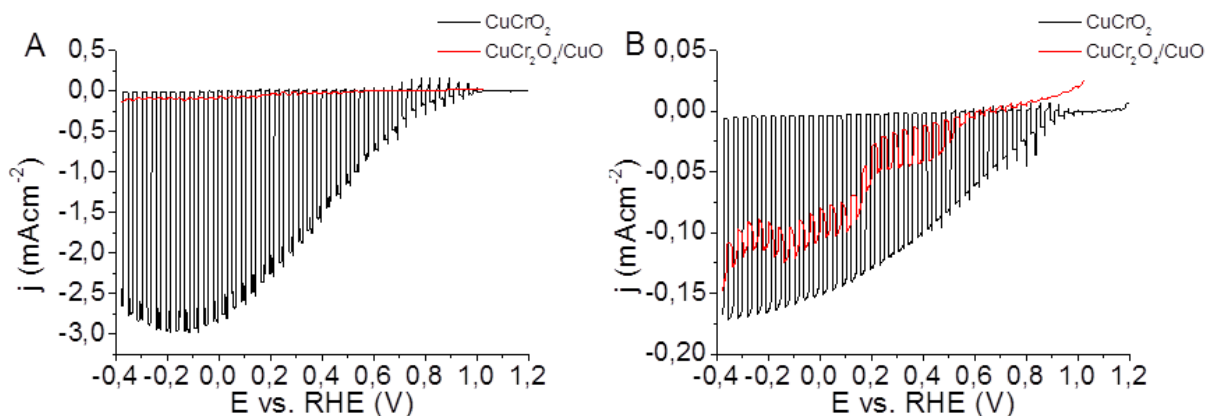
Amennyiben a mintákat $0,1 \text{ W cm}^{-2}$ fényintenzitással világítottuk meg $0,69 \text{ W cm}^{-2}$ helyett (annak érdekében, hogy a természetes napfény intenzitását imitáljuk), a fotoáram nagysága ($j_{\text{foto}} = 0,6 \text{ mA cm}^{-2}$) lineárisan csökkent. A fotoáram értékek, amelyeket a különböző elektródokkal mértünk (ugyanabból a szintézisből azonos mennyiségű felfűjt mennyiségek esetén) esetenként jelentősen eltérőek voltak, attól függően, hogy milyen hálózat alakult ki az elektród felszínén.

Azért, hogy megvizsgáljuk a hőkezelés fotoelektrokémiai aktivitásra gyakorolt hatását, a CuCrO_2 mintákat különböző hőmérsékleten hőkezeltük. A maximális fotoáram értéke 600 °C-ig növekedett (54. ábra), majd ezt követően nem változott a hőkezelés hőmérsékletének további emelésével.



54. ábra: (A) A hőkezelés hatása az 0,5 F/O aránynál szintetizált CuCrO_2 lineáris fotovoltammogramjaira, azonos felvitt tömeg esetén ($0,1 \text{ mg cm}^{-2}$), CO_2 -al telített 0,1 M NaHCO_3 oldatban, 2 mV s^{-1} pásztázási sebesség és 0,1 Hz fényszaggatás mellett. (B) A hőkezelés hatása a fotoelektrokémiai aktivitásra. Az elektródokra optimálisan felvitt tömegeknél, a 0,4 V-nál mért fotoáramokat normalizáltuk a hőkezeletlen CuCrO_2 -ra mért fotoáram értékeivel azonos potenciálon.

Vizsgáltuk azoknak a mintáknak a fotoelektrokémiai aktivitását is, amelyeket levegőn hőkezeltünk, és főleg spinell szerkezetű CuCr_2O_4 -ból és CuO -ból álltak. Ezek a minták sokkal kisebb fotoáramokat mutattak, mint a CuCrO_2 minták; mind UV-látható (55. ábra A), mind napfény szimulátor megvilágítás mellett (55. ábra B). Ezen minták esetén jelentős növekedés figyelhető meg továbbá a sötét áramban (0,2 V-tól kezdve), amely a CuCrO_2 -nál nem volt tapasztalható.

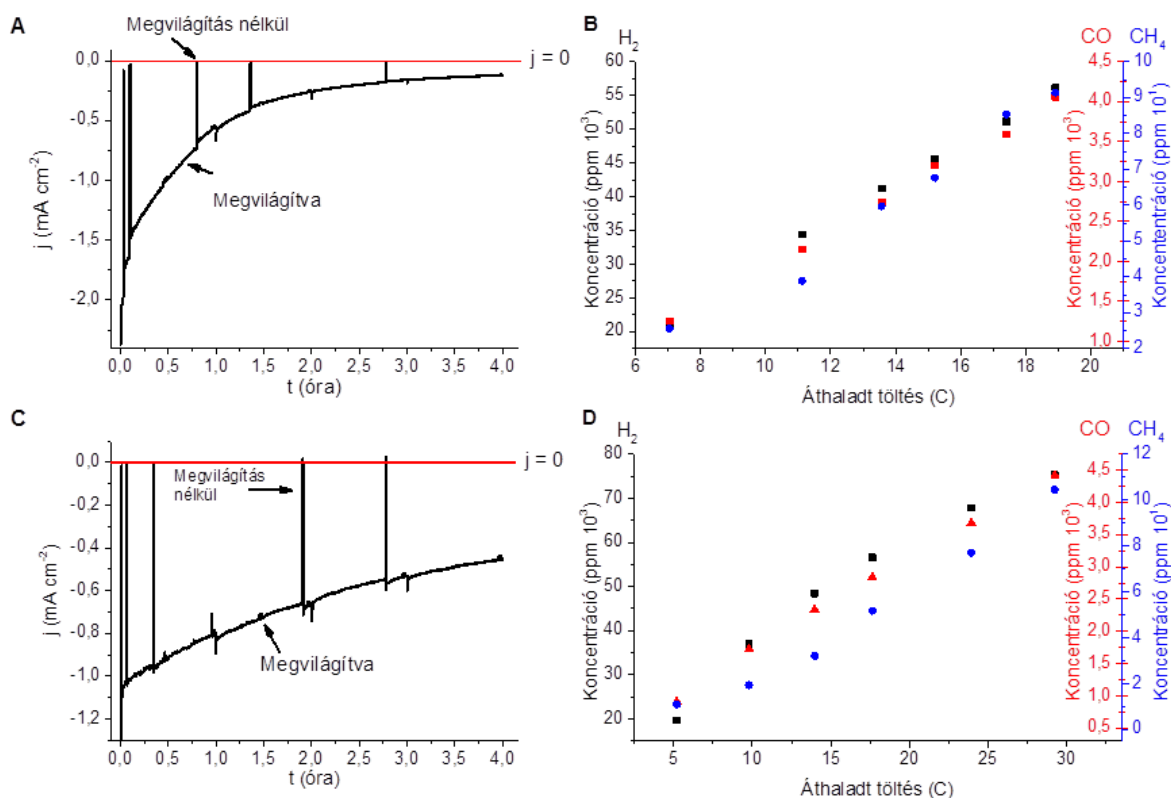


55. ábra: 0,5 F/O aránynál szintetizált, 700 °C-on 1 órán keresztül hőkezelt CuCrO_2 és a $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ fotoelektródok lineáris fotovoltammogramjai, 2 mV s^{-1} pásztázási sebesség és 0,1 Hz fényszaggatás frekvenciája mellett, különböző fényforrásokat alkalmazva CO_2 -al telített 0,1 M NaHCO_3 oldatban mérve. (A) 300 W Hg-Xe (UV) fényforrást, és (B) napfény szimulátort használva.

5.2.3. A CO₂ hosszú időtartamú fotoelektrolízise és termékek azonosítása

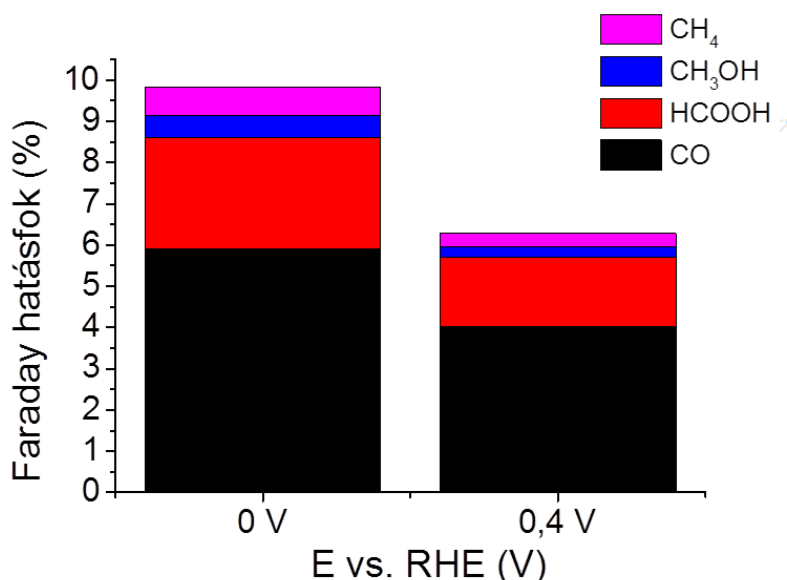
Azért, hogy nyomon tudjuk követni a különböző CO₂ redukciós termékek keletkezését és információt kapjunk a fotoelektród stabilitásáról, hosszú távú fotoelektrolízist végeztünk két különböző potenciálon (0,4 és 0,0 V vs. RHE). A megvilágító fényt periodikusan megszakítottuk annak érdekében, hogy megfigyelhessük az esetleges sötétáram megjelenését. Egyik esetben sem tapasztaltunk sötétáramot a mérés ideje alatt.

A negatívabb potenciálon végrehajtott fotoelektrolízis során a fotoáram értéke egy óra után jelentősen lecsökkent, amíg pozitívabb potenciálon a csökkenés sokkal lassabban következett be (56. ábra A, C). Mind két esetben a CO₂ redukciós termékek, (CO és CH₄) valamint H₂ voltak a gázfázisban (56. ábra B, D), továbbá HCOOH és CH₃OH a folyadékfázisban. A folyadékfázis összetételét NMR és GC-MS mérésekkel egyaránt megerősítettük. A redukciós termékek mennyisége lineárisan növekedett az áthaladt töltéssel, ami azt jelzi, hogy a vizsgált időintervallumban a lejátszódó folyamatok nem változtak.



56. ábra: A 0,5 F/O aránynál szintetizált, 700 °C-on 1 órán keresztül hőkezelt CuCrO₂ kronoamperometriás görbéje, CO₂-al telített 0,1 M NaHCO₃ oldatban (A) 0,0 V és (C) és 0,4 V potenciálokon. A termékek koncentrációi a gázfázisban az áthaladt töltés függvényében (B) 0,0 V és (D) és 0,4 V potenciálokon.

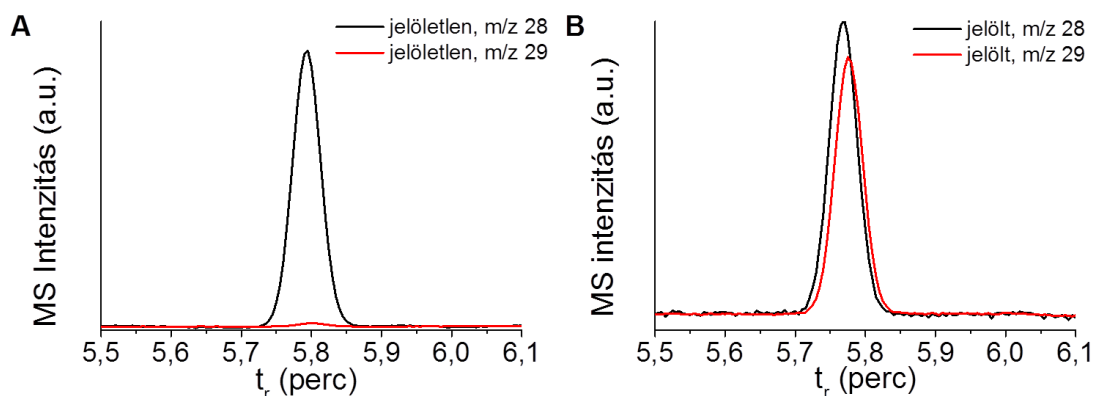
Az áthaladt töltés legnagyobb része mindkét esetben H_2 fejlődésére fordítódott, ugyanakkor egy fontos különbség van a két potenciálon való elektrolízis között. A negatívabb potenciálon több CO , HCOOH , CH_3OH és CH_4 keletkezett (57. ábra). A teljes Faraday hatásfok minden esetben 85-90% volt, a többi töltés feltehetően a CuCrO_2 fotokorróziójára fordítódott, hasonlóan, mint a Cu_2O esetében [34].



57. ábra: A CO_2 redukciós termékek Faraday hatásfoka 240 perc fotoelektrolízis után. A hosszútávú mérés során CO_2 -al telített 0,1 M NaHCO_3 oldatot használtunk.

Hosszútávú méréseket végeztünk N_2 atmoszférában is. Ezen mérések során nem volt más termék a fotoelektrolízis során, csak H_2 . Ez bizonyította, hogy a GC elektród a fotoelektrolízis során nem viselkedik szénforrásként. Amennyiben kicseréltük a munkaelektrod anyagát rozsdamentes acélra, akkor azon mérések során a termékek azonosak voltak az üvegszén hordozó esetében mért termékekkel.

A méréseket megismételtük a CO_2 gáz ^{13}C izotópjelzése mellett is. Az eredeti mérés során a 29 m/z és 28 m/z aránya 0,01 volt a CO -ban (58. Ábra A), ami jó egyezést mutat a levegőben mérhető természetes aránnyal. Amikor ^{13}C -al jelzett CO_2 -ot használtunk a hosszú távú mérés során, akkor a 29 m/z és a 28 m/z aránya megváltozott 0,86-ra a CO -ban (58. Ábra B). Ez a növekedés bizonyítja, hogy a termék a CO_2 redukciós reakciójából származik és nem a CuCrO_2 szennyeződéseiből. Amennyiben a termékek a szennyeződések átalakulásából származott volna, akkor mind a két esetben azonos 29 m/z és 28 m/z arányt kellett volna tapasztalnunk.



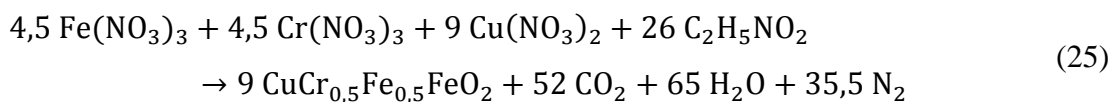
58. ábra: A 28-as és a 29-es m/z molekula-ionok kromatogramjai a keletkezett szén-monoxid esetén $^{12}\text{CO}_2$ (A) és $^{13}\text{CO}_2$ (B)-t alkalmazva, a 240 perc fotoelektrolízist követően.

Összességében ezekkel a mérésekkel bizonyítottuk, hogy a CuCrO_2 képes redukálni a CO_2 -t és a vizet, amelyre bizonyíték nem volt korábban a szakirodalomban. Az a tény, hogy képes volt egy 8 e^- redukcióra (pl. metán képződése) bizonyítja, hogy egy ígéretes fotoelektród alapanyag.

5.3. $\text{CuCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ ötvözet elektródok előállítása és jellemzése

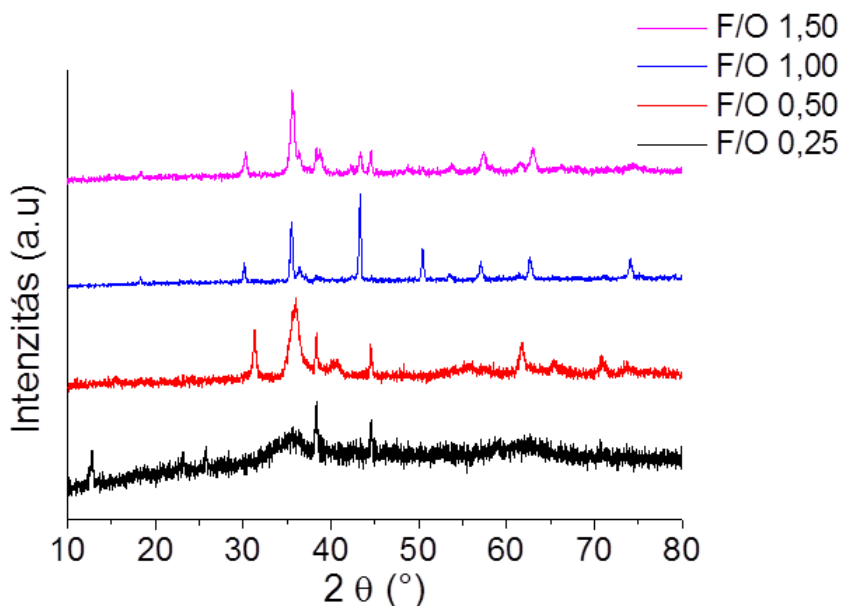
5.3.1. CuFeO_2 , $\text{CuCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ ötvözetek előállítása

A CuFeO_2 -ot és a $\text{CuCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ -ot hasonló módon állítottuk elő, mint a CuCrO_2 -ot. A referencia anyagként felhasznált CuFeO_2 előállítása során annyi változtatást történt a 16-os egyenletben leírtakhoz képest, hogy a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ helyett $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -ot használtunk. Erre azért volt lehetőség, mert feltehetően hasonló módon megy végbe a delafosszitok keletkezése [113,154]. Az ötvözetek előállítása során a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ és $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ arányát a kívánt összetételnek megfelelően választottuk meg. Erre egy példa a 25. egyenlet, mely a $\text{CuCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ képződését mutatja be:



Az előállított termék nagy mennyiségű gázfejlődés mellett alakult ki exoterm reakció során, ennek köszönhetően nagy felületű, pórusos szerkezet várható. Ezen minta esetén is vizsgáltuk a F/O arány hatását az összetételre. A kémiaiilag közel tiszta terméket itt is a 0,5 F/O arány esetén értük el. Amíg kisebb arány esetén egy amorf fázis alakult ki, addig ennél nagyobb F/O arány esetén kristályos anyagot kaptunk. Ám nem delafosszit szerkezetű

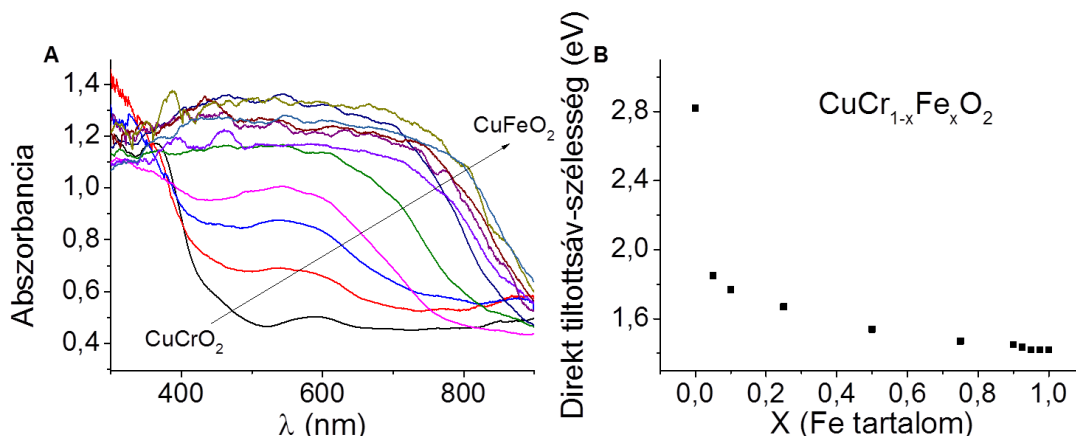
termék alakult ki, hanem kétfázisú kristályos CuFe_2O_4 (JCPDS# 73-2315) és CuCr_2O_4 spinellek keletkeztek (59. ábra).



59. ábra: Különböző F/O aránynál előállított, Fe és Cr-t tartalmazó minták röntgendiffraktogramjai. A láthatóság kedvéért a görbék el lettek tolva egymástól.

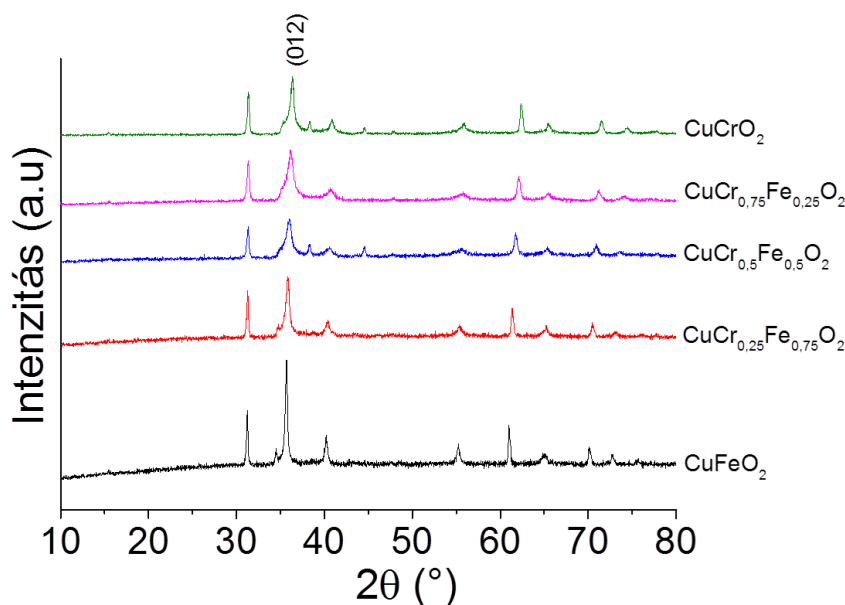
5.3.2. Szerkezeti jellemzés

Azért, hogy megfigyelhessük a Fe beépülésének az optikai tulajdonságokra gyakorolt hatását, DR-UV-látható spektrumokat rögzítettünk (60. ábra A). Azáltal, hogy változtattuk az ötvözet összetételét (amelyet EDX mérésekkel erősítettünk meg), fokozatos vörös eltolódást lehetett megfigyelni a spektrumokon. Amikor kis mennyiségű vas épült be a tiszta CuCrO_2 -ba, az jelentősen változtatta a tiltottsáv-szélességet. A vas mennyiségének további növelése kismértékű változást okozott csak a tiltott sáv szélességében. Nagyobb vastartalomnál ($0,9 < X < 1,0$) csak elhanyagolható nagyságú változás volt megfigyelhető (60. ábra B).



60. ábra: (A) A $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ötvözetek UV-látható spektruma. (B) A direkt átmenethez tartozó tiltott-sávszélessége a különböző összetételű ötvözetek esetén (Tauc ábrázolásból meghatározva).

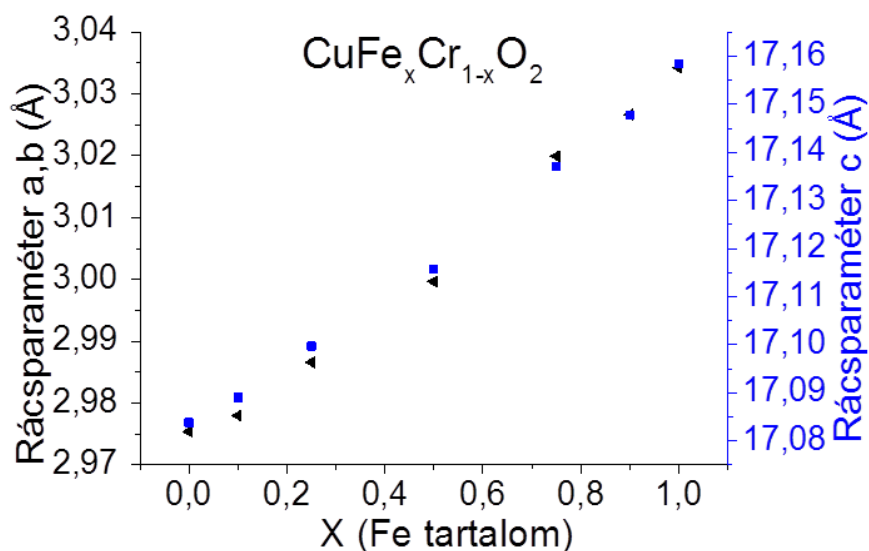
A vas beépülésének a delafosszitok kristályszerkezetére gyakorolt hatását XRD mérésekkel követtük nyomon. Fokozatos eltolódás volt tapasztalható a diffrakciók helyében; ez a tiszta CuFeO_2 -ra és CuCrO_2 -ra jellemző értékek között változott (61. ábra).



61. ábra: A CuCrO_2 , CuFeO_2 és ötvözeiteinek röntgen diffraktogramma. A láthatóság kedvéért a görbék el lettek tolva egymástól.

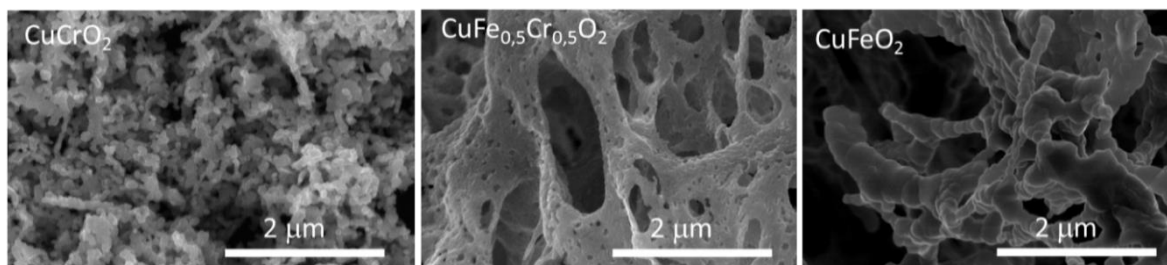
A delafosszit elemi cella változásának jobb nyomonkövethetősége miatt, a (006) és (110) diffrakciókból meghatároztuk a kristálysík paramétereit (62. ábra). Azért választottuk ezt a két diffrakciót a számolásokhoz, mert a delafosszitok szerkezetéből adódóan a két rácsparaméter (a, b) azonos, így egy olyan reflexióból lehet kiszámolni, amely független a c paramétertől. A (110)-as reflexió ideális ehhez a számoláshoz mivel itt az a és a b paraméter ugyanolyan mértékben járul hozzá a reflexióhoz és a c paraméternek nincs hozzájárulása.. A számolt krisztallográfiai paraméterek lineárisan változtak a két

tiszta anyagra kapott értékek között [155]. Ez jó egyezést mutat a Vegard-szabállyal [156], ami röviden azt jelenti, hogy amennyiben van két tiszta anyag, amelyeknek hasonló a rácsstípusa, valamint a rácsállandói, akkor az ezekből alkotott elegykristályokban a rácsparaméterek az összetétellel lineárisan változnak. (62. ábra).



62. ábra: A rácsparaméterek változása az összetétel függvényében.

A CuFeO_2 és az ötvözet morfológiájának vizsgálatához, SEM felvételeket készítettünk (63. ábra). Látható, hogy a CuFeO_2 -nak sokkal simább felszíne, valamint nem annyira porózus. Összekapcsolódott szerkezetet alkot, amely hasonló a CuCrO_2 -hoz. Ezen anyag esetén is elmondható, hogy apró részecskék szoros összekapcsolódásából épül fel. Az ötvözet esetén megfigyelhető, hogy hasonlóan másik két anyaghoz, kisebb részecskékből épül fel, valamint az összekapcsolódott szerkezet is megfigyelhető. Viszont összehasonlítva a CuFeO_2 -al, nagyobb porozitás figyelhető meg.

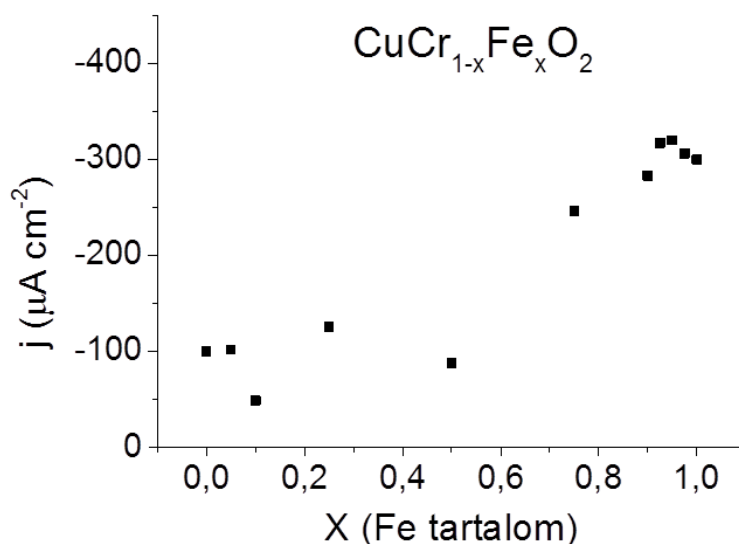


63. ábra: A CuCrO_2 és CuFeO_2 és ötvözeteiknek a SEM képe.

5.3.3. Fotoelektrokémiai viselkedés

Lineáris fotovoltammetria segítségével vizsgáltuk az anyagok fotoelektrokémiai aktivitását CO_2 -al telített 0,1 M NaHCO_3 oldatokban. Fényforrásként minden esetben napfénystimulátort alkalmaztunk. Minden esetben a legnagyobb fotoáram értéket 1 mg cm^{-2} felvitt mennyiség esetén értük el. Az $E = 0,3 \text{ V}$ vs. RHE potenciálon meghatározott fotoáram értékek lineárisan változtak az összetétellel (64. ábra).

Érdekesség, hogy a megnövekedett fényelnyelés nem tükrözi az előzőekben elmondott trendet. Egy nagymértékű növekedést vártunk a fotoáram értékekben kis mennyiségű vas beépülése során és kismértékű változást nagy vas tartalomnál (hasonlóan a tiltotsáv-szélesség változásához). Azonban a változás lineáris volt, amely azt mutatja, hogy az ötvöződés során az elektromos tulajdonságok változnak anyag összetételével.



64. ábra: A különböző $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ötvözetek fotoáram értékei $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$ elektródra felvitt tömeg esetén, napfény szimulátor fényforrást használva ($0,3 \text{ V}$ potenciálon leolvasva).

5.4. CuCrO_2 és CuFeO_2 kétfázisú elektródok előállítása és jellemzése

5.4.1. Szintézis

Az összetett elektródok előállításának másik útja az, hogy nem az előzőekben bemutatott ötvözetet, hanem egy kétfázisú rendszert alakítunk ki a CuCrO_2 -ból és CuFeO_2 -ből. Amennyiben elérjük, hogy a keletkezett fázisok szoros kapcsolatban legyenek, akkor a két különböző anyagnak kihasználhatjuk az előnyös tulajdonságait, és nem kell számolnunk az előzőekben bemutatott elektromos változásokkal.

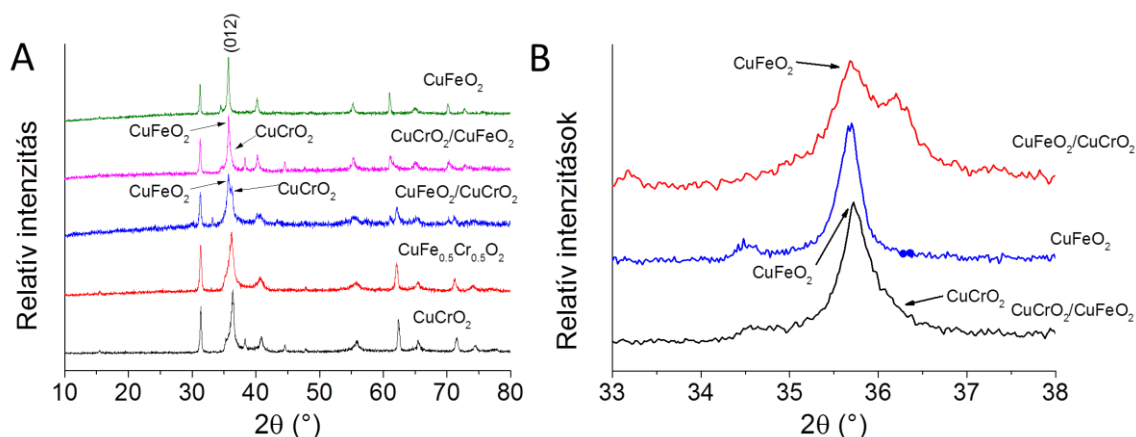
Ahhoz, hogy a CuCrO_2 és CuFeO_2 kétfázisú rendszert előállítsuk, különböző üzemanyagokat igyekeztünk alkalmazni, például citromsavat és hexametiléntetramint (mint azt láthattuk glicinnel közvetlenül csak ötvözet alakítható ki egy lépésben). A szintézist követően ezekkel az üzemanyagokkal két lépésben előállíthatóak voltak a kétfázisú összetett oxidok. A $700\text{ }^\circ\text{C}$ -os Ar atmoszférában való hőkezelést követően azonban a kétfázisú rendszerekből egyfázisú rendszer alakult ki minden esetben.

Két típusú kompozitot állítottunk elő, egyik esetben a CuCrO_2 hordozó felszínén választottunk le CuFeO_2 -t, ezt $\text{CuFeO}_2/\text{CuCrO}_2$ -ként jelöltük. A második kompozit ennek fordítottja, a $\text{CuCrO}_2/\text{CuFeO}_2$. Mivel a kétfázisú rendszerek szintézisét nem lehet egy lépésben kivitelezni, két egymást követő oldatbelobbantásos szintézist hajtottunk végre. Az első lépésében a korábban ismertetett módon előállítottuk a hordozó összetett oxidot. A második lépésben a felszíni delafosszit előállításához szükséges reakcióelegy a megfelelő prekursorokon kívül tartalmazta az első lépésben előállított hordozót is.

Különböző felszíni/hordozó delafosszit arányú kompozitokat állítottunk elő. Ehhez a második lépés során a hordozó állandó mennyisége mellett a felszíni összetett oxid kiindulási anyagainak mennyiségét változtattuk. Az így kapott elegyet az előmelegített főzőlapra helyezve hajtottuk végre a reakciót. A terméket mostuk, majd szárítószekrényben szárítottuk. Ezen kétfázisú anyagokból az ötvözeteknél ismertetett módon készítettünk elektródokat.

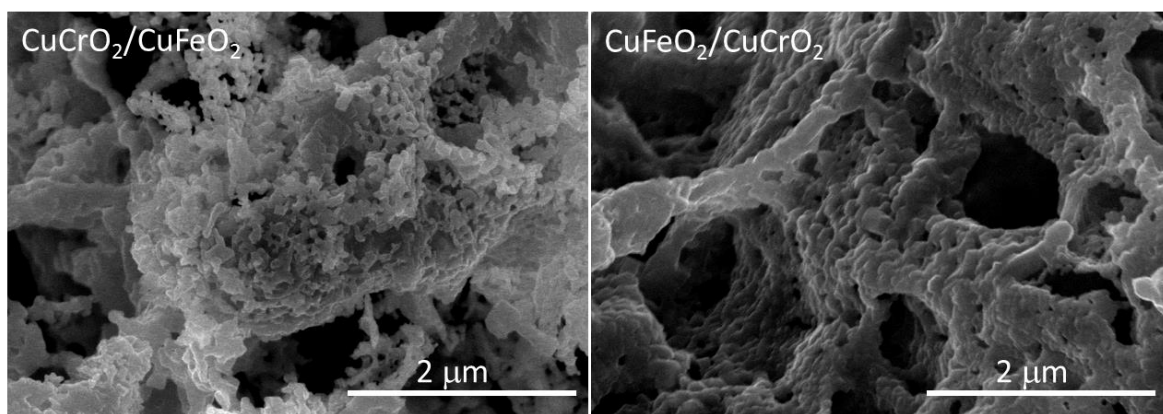
5.4.2. Szerkezeti jellemzés

Azért, hogy megvizsgáljuk az elkészített elektródok szerkezeti tulajdonságait, XRD méréseket végeztünk. Elmondható mind a $\text{CuCrO}_2/\text{CuFeO}_2$, mind a $\text{CuFeO}_2/\text{CuCrO}_2$ esetén, hogy ezzel a módszerrel sikerült kialakítani kétfázisú rendszert (65. ábra). Ezen rendszerek a hőkezelés hatására sem alakultak át ötvözeté.



65. ábra: (A) A hőkezelt CuCrO₂, CuFeO₂ és kétfázisú keverékek röntgen diffraktogramjai; (B) A kétfázisú keverékek diffraktogramjai 33-38 2θ közötti tartományon felnagyítva. A láthatóság kedvéért a görbék el lettek tolva egymástól.

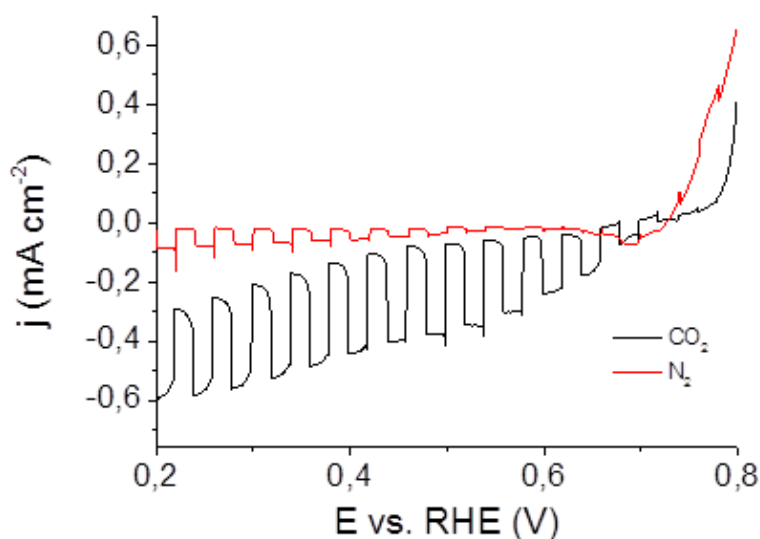
A SEM felvételeken látható, hogy a különböző kétfázisú rendszereknél morfológiája nagymértékben különbözik. A CuCrO₂/CuFeO₂ morfológiáját (66. ábra) úgy lehet jellemezni, hogy a CuFeO₂ felszínét beburkolja a CuCrO₂. Így a kapott struktúra képes átengedni a látható fényt, és az alsóbb réteg (CuFeO₂) képes ezt elnyelni. A másik kialakított szerkezet ennek a fordítottja (66. ábra), itt a CuFeO₂ burkolja be a CuCrO₂-t. Ennél a szerkezetnél a fény nagy része a CuFeO₂-ban nyelődik el, viszont az alatta lévő CuCrO₂ előnyös a töltéshordozók gyors transzportjához. Ezt megerősítette az ezen anyagokra mért tiltotsáv-szélesség érték is, ahol minden esetben a burkoló delafosszit értékét tudtuk meghatározni. A kompozitok összetételét EDX-el vizsgálva elmondható, hogy minden esetben jó egyezést mutatott a tervezettel (a tervezett összetételtől a Cr: Fe arányban ±1% volt az eltérés).



66. ábra A kétfázisú CuCrO₂ és CuFeO₂ minták SEM képei.

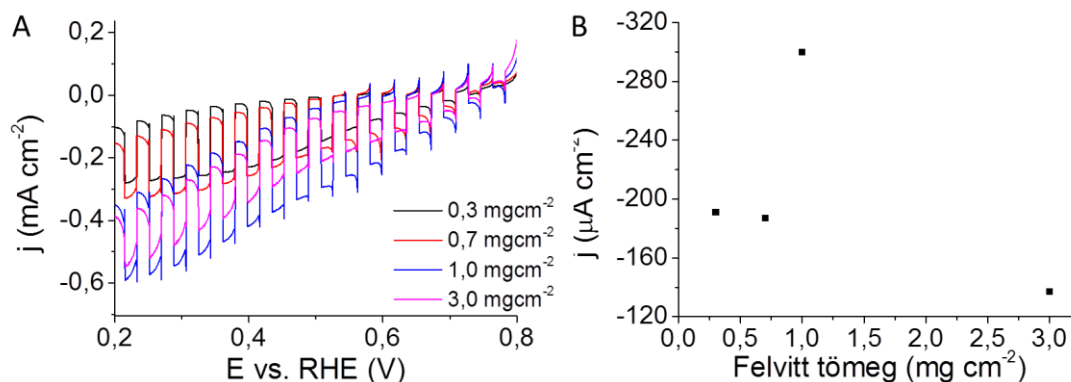
5.4.3. Fotoelektrokémiai tulajdonságok

A kétfázisú oxidok fotoelektrokémiai aktivitásának jellemzésére lineáris fotovoltammetriás méréseket végeztünk, CO₂-al telített 0,1 M NaHCO₃-ban, valamint N₂-el telített 0,1 M Na₂SO₄ oldatban, napfényszimulátor fényforrás használatával. Első lépésben referenciaként az oldatbelobbantásos eljárással készített CuFeO₂ fotoelektrokémiai aktivitását vizsgáltuk (67. ábra). A voltammogrammmokon jól látszik, hogy ebben az esetben is a CO₂ jelenlétében nagyobb fotoáramokat mértünk, amely a CO₂ redukciójához köthető.



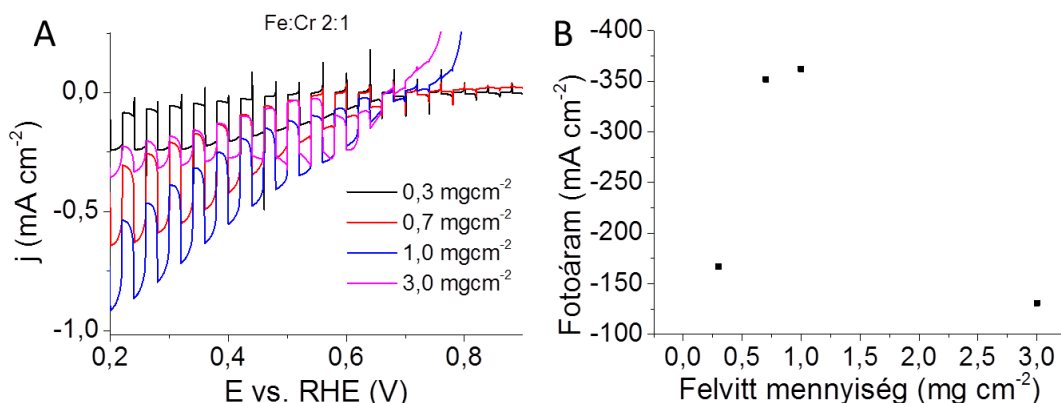
67. ábra: CuFeO₂ lineáris fotovoltammogrammjá CO₂-al telített 0,1 M NaHCO₃ valamint N₂-el telített 0,1 M Na₂SO₄ oldatban, napfényszimulátor fényforrást használva, felületi borítottság 1 mg cm⁻¹.

A CuFeO₂ esetén a fotoredukciós folyamat megindulási potenciálja 0,75 V-nál észlelhető, a fotoárama potenciál csökkenésével fokozatosan nő ~0,5 V-ig (68. ábra). A felületi mennyiség növelésével a fotoáram maximum-görbe szerint változott, az optimális felületi mennyiség 1 mg cm⁻²-nek adódott. A 0,3 V vs. RHE potenciál értéknél leolvasott maximális fotoáram nagysága 300 μA cm⁻² volt. Ez az érték hasonló a szakirodalomban közöltekhez [50].



68. ábra (A) A CuFeO_2 lineáris fotovoltammogramja 0,1 M NaHCO_3 oldatban, napfény szimulátor megvilágítása mellett, (B) $E = 0,3$ V potenciálon leolvasott fotoáramok nagysága különböző felvitt tömeg esetén.

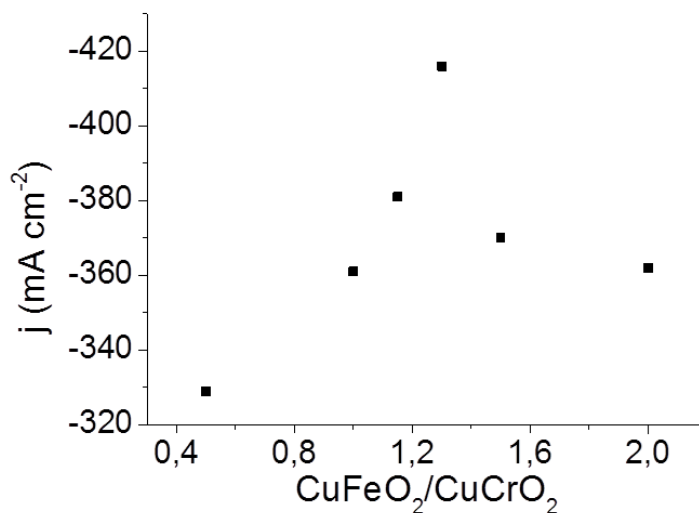
Ezt követően, a különböző $\text{CuFeO}_2/\text{CuCrO}_2$ kompozitok fotoelektrokémiai viselkedését vizsgáltuk. A voltammogramok alakja hasonlóságot mutat a CuFeO_2 voltammogramjához, azonban láthatóan a felületi mennyiség növekedésével nagyobb mértékben növekedett a sötét áram. A legnagyobb sötét áramot és fotoáramot minden esetben a 1 mg cm^{-2} felületi mennyiség esetén kaptuk (69. ábra). A felületi mennyiséget tovább növelve a sötét áramban, valamint a fotoáramban is csökkenést tapasztaltunk, amely feltehetően annak köszönhető, hogy a réteg olyan vastagságot ért el, hogy szigetelőként kezdett el viselkedni. A maximális fotoáram $j_{\text{foto}} = -416 \mu\text{A cm}^{-2}$ volt.



69. ábra: (A) A $\text{CuFeO}_2/\text{CuCrO}_2$ lineáris fotovoltammogramja 0,1 M NaHCO_3 oldatban napfény szimulátor megvilágítása mellett, 700 °C-os Ar atmoszférában való hőkezelést követően, 2 mV s^{-1} pásztázási sebesség és 0,1 Hz fényszaggatás mellett, (B) $E = 0,3$ V potenciálon leolvasott fotoáramok nagysága különböző felvitt tömeg esetén, napfény szimulátor fényforrást alkalmazva.

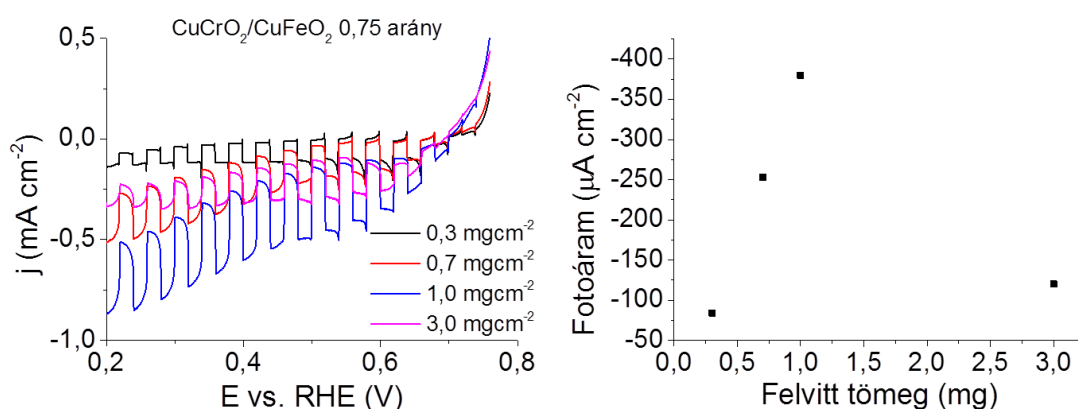
A maximálisan mért fotoáram értékeket ábrázolva a $\text{CuFeO}_2/\text{CuCrO}_2$ arány függvényében állandó 1 mg cm^{-2} felületi borítottság mellett egy maximum görbe szerint változás figyelhető meg. A legnagyobb fotoáram értéket 1,33:1 $\text{CuFeO}_2/\text{CuCrO}_2$ arány

esetében mértük (70. ábra). Az ekkor mért fotoáramsűrűség nagyobb volt, mint amit a CuCrO_2 -ra vagy a CuFeO_2 -ra mértünk külön-külön. Ez azt mutatja, hogy a több Fe fontos az elnyelés szempontjából, viszont a CuCrO_2 szerkezete elősegíti a jobb töltéstranszportot.



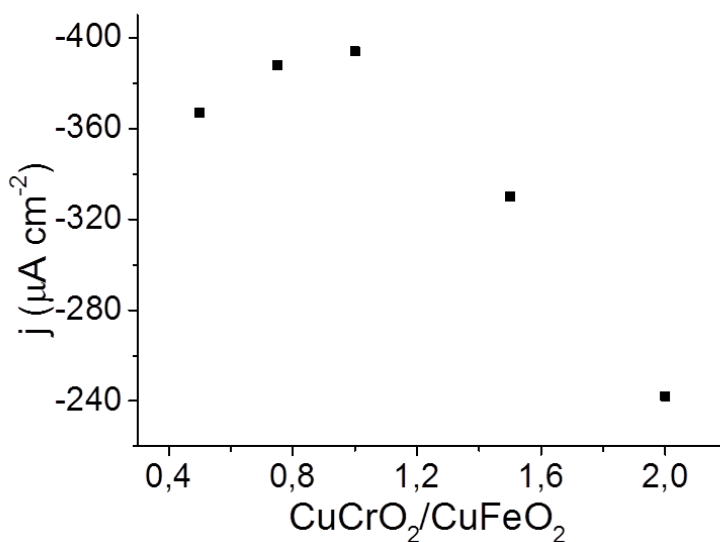
70. ábra: A $\text{CuFeO}_2/\text{CuCrO}_2$ rendszer fotoáram értékei CO_2 -al telített 0,1 M NaHCO_3 oldatban $E = 0,3$ V vs. RHE potenciál értéknél leolvasva különböző összetételeknél, napfény megvilágítás mellett, 700 °C-os Ar atmoszférában való hőkezelést követően 1 mg cm^{-2} felületre felvitt mennyiség esetén.

Azon minták esetén is elvégeztük a fotoelektrokémiai jellemzést, amelyeknél a CuFeO_2 -t fedtük be a CuCrO_2 -al (71. ábra). Ezen minták esetén hasonló karakterisztikájú fotovoltammogramokat kaptunk, mint előző esetben. A fotoáram valamint a sötét áram értékek hasonlóan növekedtek. Amennyiben a 0,3 V potenciálértéknél leolvasott fotoáramokat ábrázoljuk a felvitt mennyiség függvényében, akkor látható, hogy itt is 1 mg cm^{-2} -nél érjük el a legnagyobb fotoelektrokémiai aktivitást.



71. ábra: (A) A $\text{CuCrO}_2/\text{CuFeO}_2$ lineáris fotovoltammogramja 0,1 M NaHCO_3 oldatban napfény szimulátor megvilágítása mellett 700 °C-os Ar atmoszférában való hőkezelést követően, (B) $E = 0,3$ V potenciálon leolvasott fotoáramok nagysága különböző felvitt tömeg esetén.

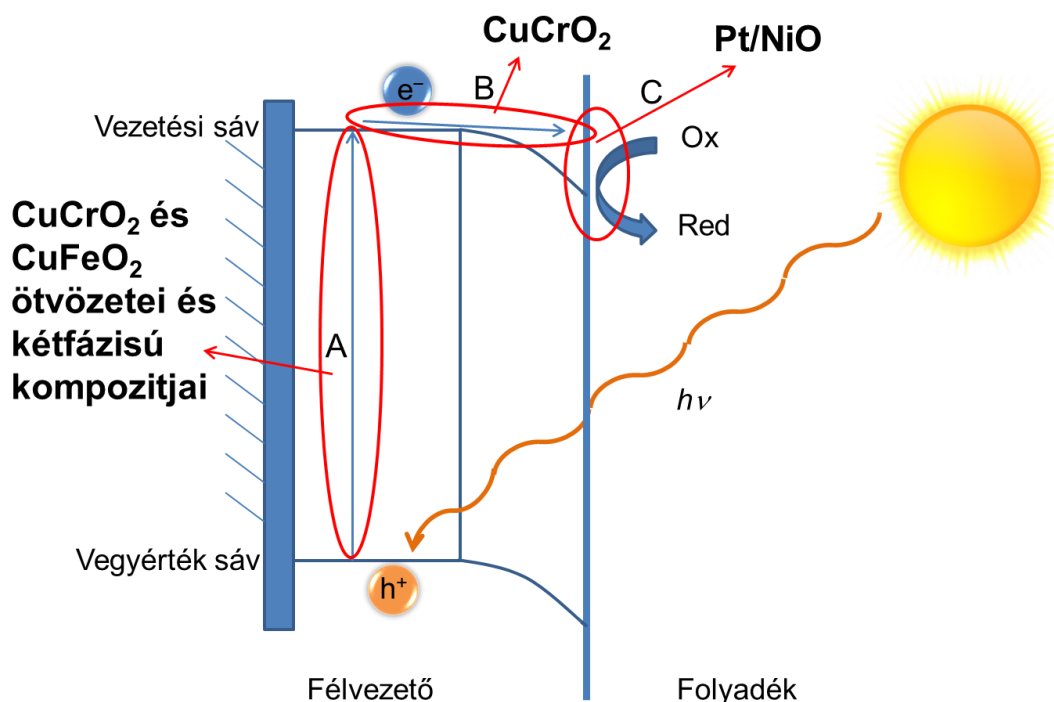
Amennyiben ábrázoljuk a 0,3 V potenciálon leolvasott fotoáram értékeket különböző arányoknál, akkor itt is egy maximum jellegű görbét kapunk (72. ábra). Ennek a maximuma 1,0 CuCrO₂/CuFeO₂ aránynál található. Ezt követően a fotoáram nagysága elkezd csökkenni.



72. ábra: A CuCrO₂/CuFeO₂ rendszer fotoáram értékei CO₂-al telített 0,1 M NaHCO₃ oldatban E = 0,3 V vs. RHE potenciál értéknél leolvasva különböző összetételeknél, 700 °C-os Ar atmoszférában való hőkezelést követően 1 mg cm⁻² felületre felvitt mennyiség esetén, napfény szimulátor fényforrást alkalmazva.

6. Összefoglalás

Munkám során p-típusú félvezető oxidokat készítettem különböző szintézismódszerekkel, amelyeken fotoelektrokémiai víz és szén-dioxid redukciós folyamatokat vizsgáltam. A félvezetőkön megvilágítás hatására végbemenő három fő folyamatot mindenyikének, a gerjesztésnek, töltéstranszportnak, ill. töltés-átlépésnek tanulmányozásával kívántuk a víz és a CO₂ minél hatékonyabb átalakítását megvalósítani.



73. ábra Az elősegíteni kívánt, a fotokatódon megvilágítás hatására végbemenő folyamatok: (A) Fény elnyelése és elektron-lyuk szeparáció; (B) Töltéstranszport; (C) Töltésátlépés.

Pórusos NiO elektródokat állítottunk elő anodizáció segítségével. A szakirodalomban található anodizációs eljárásokat kívántuk adaptálni, azonban ezek nem vezettek sikerre. Ezért két eljárást kombinálva hoztuk létre a saját anodizációs módszerünket. A SEM felvételek alapján elmondható, hogy az elkészült rétegek pórusos szerkezettel rendelkeztek, és ezen pórusok átmérője a 10 – 20 nm-es mérettartományba estek. Vizsgáltuk továbbá a hőkezelés hatását a kialakított rétegeken, amelyek alapján azt a következtetést lehetett levonni, hogy az 500 °C feletti hőkezelés kristályos anyag keletkezéséhez vezet, amelynek hatására a mért fotoáramok is megnövekednek. Az előállított rétegeken mért fotoáram értékek jelentősen meghaladták a kompakt oxid, valamint NiO nanorészecskék rögzítésével kialakított fotoelektrodok esetében mért értékeket.

Annak érdekében, hogy megnöveljük a fotoelektrokémiai vízredukció során a töltésátlépés hatékonyságát, Pt nanorészecskéket vittünk fel a NiO rétegek felszínére. Ennek hatására a pórusok átmérői lecsökkentek a SEM képek alapján. A NiO és Pt közötti kapcsolatot TEM felvételek segítségével vizsgáltuk, amelyeken megfigyelhető, hogy a Pt nanorészecskék egyenletesen oszlanak el a NiO felszínén, és nem képeznek aggregátumokat. Az XPS mérések alapján elmondható, hogy a hőkezelést követően a vizsgált mintákat főleg NiO alkotja, azonban további kisebbségi fázisok vannak jelen, mint például NiOOH és Ni(OH)₂. Annak érdekében, hogy megvizsgáljuk anyagaink elektrokémiai viselkedését, azonos felületi Pt koncentrációk esetén ciklikus voltammogramokat vettünk fel a különböző Pt átmérővel készített kompozitokkal. Minden esetben nagyobb áramok haladtak át Pt mentes NiO-hoz képest a mérések során, amelyet a megnövekedett felülethez lehetett kötni. Ezzel összhangban lineáris fotovoltammetriás méréseket végeztünk, és ezen mérések során is minden esetben nagyobb fotoelektrokémiai aktivitás volt tapasztalható, mint a sima NiO esetén. IPCE mérések alapján elmondható volt, hogy a kompozit fényelnyelése nem változik a Pt felvitelének hatására. Impedancia spektroszkópiás méréseket végeztünk, amelyből származtatott Nyquist ábrákon megfigyelhető volt a töltésátlépési ellenállás csökkenése a Pt-val dekorált minták esetén a dekorálatlan mintákéhoz képest. Így ennek tudható be a jobb elektrokémiai viselkedés a tiszta NiO-hoz képest.

A Pt/NiO kompozitokat teszteltük víz redukciós folyamatokban. Minden esetben H₂ fejlődést volt tapasztalható, és más gázt nem tudtunk detektálni a mérések során. A fejlődött H₂ mennyisége arányosan nőtt az áthaladt töltéssel, és a Faraday hatásfok 70% volt.

CuCrO₂ összetett oxidot állítottunk elő oldatbelobbantásos eljárással, melyet a fotoelektrokémiai CO₂ redukciós folyamatban alkalmaztunk. A készített termékek a szintézist követően kristályosak voltak, valamint az összetételüket hangolni tudtuk a szintézisparaméterek változtatásával. Közel tiszta fázis anyagot állítottunk elő 0,5 F/O arány alkalmazásával, amelyet IR és Raman-spektroszkópiával valamint röntgen diffraktometriával erősítettünk meg. Vizsgáltuk az utólagos hőkezelés hatását levegő, illetve Ar atmoszférában. A levegőn hőkezelt minták teljesen átalakultak spinell szerkezetű anyaggá, amíg az argonban kezelt minták esetén ilyen változást nem tapasztaltunk. Ezen mintáknál a kristályosság, valamint a fotoelektrokémiai aktivitás a hőkezelés hatására növekedett.

A félvezető morfológiáját SEM képekkel jellemeztük, és azt tapasztaltuk, hogy a CuCrO_2 pórusos szerkezettel rendelkezik. A TEM képeken megfigyelhető volt, hogy ez a pórusos szerkezet nanorészecskék (25-45 nm) szoros összekapcsolódásából áll össze. Annak érdekében, hogy meghatározzuk a tiltottsáv-szélességet, Tauc ábrázolást, valamint IPCE méréseket végeztünk. Mindkét módszerrel közel azonos (2,83; 2,82 eV) tiltottsáv-szélességet kaptunk.

Fotoelektrokémiai mérések alapján elmondható, hogy CO_2 -dal telített oldatban nagyobb fotoelektrokémiai aktivitást mutat a félvezető, mint N_2 -el telített oldat esetén, amely a CO_2 -redukcióhoz köthető. Az alkotó egyfémes oxidokkal összehasonlítva a CuCrO_2 elektródokon nagyobb fotoáramokat mértünk, valamint nagyobb stabilitás volt megfigyelhető a Cu_2O -hoz képest. Vizsgáltuk a fotoáram nagyságát a CuCrO_2 felvitt mennyiségének függvényében és az optimális mennyiség $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ adódott. Hosszú időtartamú mérésekkel bizonyítottuk, hogy a CuCrO_2 képes a CO_2 -t fotoelektrokémiai úton redukálni. Termékekként minden mérés során H_2 -t, CO -t, CH_4 -t tudtunk azonosítani a gázfázisból, és HCOOH -t, CH_3OH -t a folyadékfázisból. ^{13}C izotóppal jelzett CO_2 segítségével bizonyítottuk, a keletkezett termékek valóban a CO_2 -redukciójából származnak.

Acélból, hogy a CuCrO_2 minél nagyobb részét képes elnyelni a látható fénynek, egy olyan anyaggal kombináltuk, amely kisebb tiltottsáv-szélességgel rendelkezik, valamint már bizonyítottan alkalmazták fotoelektrokémiai CO_2 redukációs folyamatokban. Ehhez CuCrO_2 és CuFeO_2 ötvözeit, valamint kétfázisú kompozitjaikat állítottuk elő.

Ehhez első lépésben referencia anyagként oldatbelobbantásos eljárással CuFeO_2 -t szintetizáltunk. A kapott anyagra mért fotoáram $-300 \mu\text{A cm}^{-2}$, amely nagyságrendileg megegyezik a szakirodalomban található mért értékekkel. Ezt követően az ötvözeteket állítottuk elő úgy, hogy a CuCrO_2 prekursorait tartalmazó oldatban $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -ot oldottunk fel. Különböző szerkezetvizsgáló módszerekkel, valamint UV látható spektroszkópiával is megvizsgáltuk az ötvözeteket. Röntgendiffrakciós vizsgálatok során az összetétel változtatásával párhuzamosan az egyes diffrakciók pozíciójában csúszás volt tapasztalható. Ez jó egyezést mutatott a Vegard szabállyal. A UV-látható spektroszkópiás mérések bizonyították, hogy a Fe beépülése a CuCrO_2 szerkezetébe befolyásolta a tiltott sáv szélességét. A legnagyobb mértékű változást akkor tapasztaltuk, amikor csak kis mennyiségű Fe-t építettünk be a CuCrO_2 szerkezetébe. Az ötvözetek esetén a SEM felvételek alapján elmondható, hogy az őket alkotó két delafosszit szerkezetének ötvözése tapasztalható, ebben az esetben is megfigyelhető a hálós szerkezet, csakúgy mint a tiszta

CuCrO₂ esetén. A fotoelektrokémiai mérések azt bizonyították, hogy az ötvözetek rendelkeznek fotoaktivitással a látható hullámhosszúságú tartományban, és a mért fotoáramok a két tiszta anyag esetében meghatározott értékei közé estek.

Oldatbelobbantásos eljárással kétfázisú CuCrO₂/CuFeO₂ illetve CuFeO₂/CuCrO₂ oxidokat hoztunk létre, melyekben a fázisok egymással szoros kapcsolatban voltak. A röntgen diffraktogramokon a CuCrO₂-ra és CuFeO₂-ra jellemző diffrakciók egymás mellett jelentek meg, amely bizonyította, hogy kétfázisú rendszer jött létre melyek hőkezelés hatására se olvadnak egybe. A SEM felvételek alapján ezen anyagok morfológiája azt mutatta, hogy az egyik delafosszit teljesen beburkolja a másik anyagot. Ezt támasztják alá az UV-látható spektroszkópiás mérések, ahol csak egy delafosszit spektruma látszódik. A fotoelektrokémiai mérések bizonyították, hogy a kompozitoknak a látható fény hatására van fotoelektroémiai aktivitása. Ezen hibrideknél is a legnagyobb fotoelektrokémiai aktivitást 1 mg cm⁻² felszíni borítottság mellett érték el. Mind a két kompozit esetén van olyan CuFeO₂/CuCrO₂ vagy CuCrO₂/CuFeO₂ arány, amelynél látható hullámhosszúságú fénnel történő megvilágítás hatására a mért fotoáramok nagyobbak, mint az egyes alkotó delafosszitokra külön-külön. A maximális -416 μA cm⁻² fotoáramot a CuFeO₂/CuCrO₂ rendszernél érték el.

7. Summary

In my work, I synthesized and characterized different p-type semiconductors and I tested them in photoelectrochemical water and CO₂ reduction processes. To achieve the best efficiency, we wanted to enhance the main three processes occurring in the electrodes, the excitation, the transport and the transfer of the photoelectron.

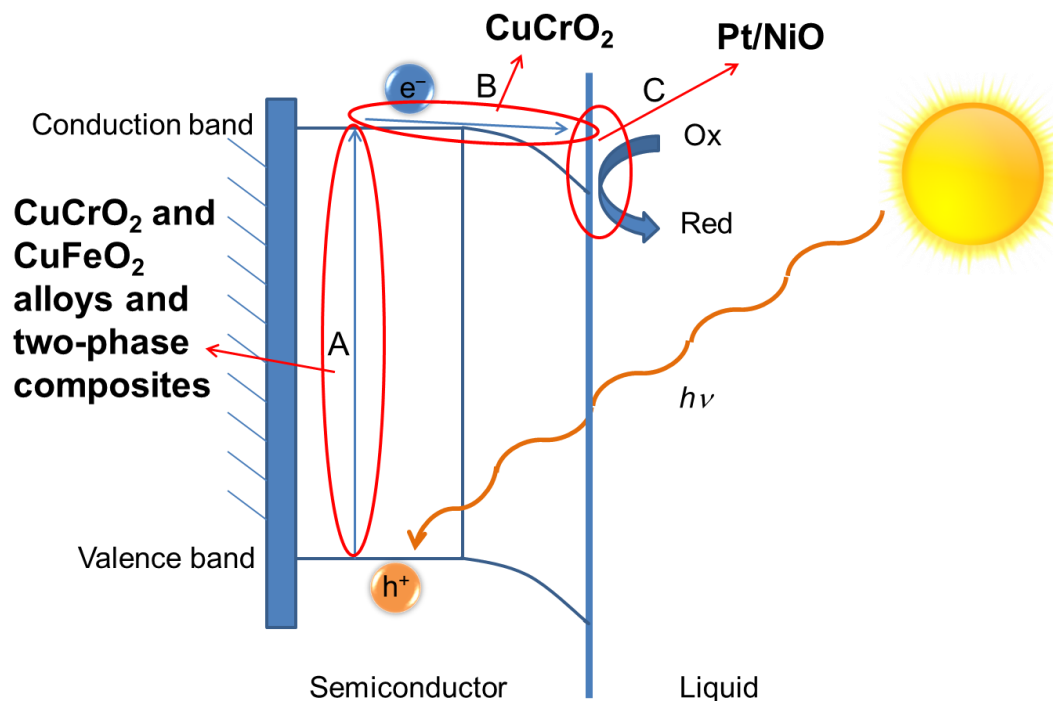


Figure 1. Different processes induced by illumination in photocathode which we wanted to enhance, (A) Light absorption and electron – hole separation; (B) Charge transport; (C) Charge transfer.

We synthesized porous NiO layers by anodization. We wanted to adopt the synthesis conditions from the literature, however the desired nanoporous and photoactive layer could not be achieved by these methods. Therefore we developed a new method, with the combination of two previous ones. According to the SEM images, the NiO layers were porous and the diameters of the pores were between 10 – 20 nm. We investigated the effect of heat treatment on the layers and we proved that crystalline semiconductor was formed above 500°C, and consequently higher photocurrents were observed. Notably, higher photocurrent could be achieved on the anodized sample compared to the compact oxid and on the nanopowder NiO.

To increase the charge transfer efficiency during the photoelectrochemical water reduction, we decorated the bare NiO electrodes with Pt nanoparticles. According to the SEM images, the pore diameters decreased as an effect of the presence of Pt. We

investigated the interaction between the NiO and the Pt by TEM. The TEM images showed that the Pt nanoparticles had a homogenous distribution on the surface of the NiO and there were no aggregates. According to the XPS measurements, after the heat treatment the main phase was NiO, however some minority phases could be observed, such as NiOOH and Ni(OH)₂. To investigate the electrochemical behavior of the layers, we applied the same loading of Pt particles with different sizes during the cyclic voltammetry. In every measurement we observed higher photocurrents compared to the bare NiO, which we could explain by the higher surface area. In accordance, linear sweep photovoltammetry measurements were performed, and higher photoelectrochemical activity was observed than on the bare NiO. The IPCE measurements showed that the absorbance of the composites did not change in a presence of the Pt. We also investigated the samples with electrochemical impedance spectroscopy, from the derived Nyquist plots, we observed the decrease of the charge transfer resistance in Pt loaded NiO layers. Thus, a better electrochemical behavior was achieved on the Pt loaded NiO compared to the bare NiO.

Finally, we tested the Pt/NiO composites in photoelectrochemical water reduction. In all measurements H₂ evolution was observed on the electrodes, and we could not detect any other product in the gas phase. The amount of the H₂ linearly increased with the passed charge, and the faradaic efficiency was between 70% in every measurement.

We synthesized CuCrO₂ by solution combustion synthesis, and it was used in photoelectrochemical CO₂ reduction process. After the synthesis the product was crystalline. The composition of the product could be controlled by changing the synthesis parameters. Nearly phase pure semiconductor has been achieved at 0.5 F/O ratio proved by IR and Raman spectroscopy and XRD measurements. We investigated the effect of post annealing on the materials in Ar or air atmosphere. The materials which was annealed in air atmosphere transformed into spinell structure, meanwhile in Ar atmosphere the structure did not changed. As an effect of increasing temperature of the annealing, the crystallinity and the photoelectrochemical performance increased.

The semiconductor morphology was investigated by SEM, and we could observe that the material has a porous structure. The TEM proved that, this porous structure build-up by interconnected nanoparticles (25-45 nm). To obtain the bandgap, Tauc plot was derived from UV-vis spectroscopy and IPCE measurements were performed. Nearly the same bandgaps (2.83; 2.82 eV) were determined by both methods.

The linear photovoltammetry showed that CuCrO₂ had higher photocurrents in CO₂ saturated solution than in N₂ saturated solution, as the result of CO₂ reduction. The

comparison of CuCrO_2 and the monometallic counterparts proved that CuCrO_2 had higher photocurrents and stability compared to the Cu_2O . We investigated the effect of the different loading on the photocurrent, and it was found that the optimal loading was 0.1 mg cm^{-2} . We proved that the CuCrO_2 capable to reduce the CO_2 by long-term measurements. In every measurements we could detect H_2 , CO and CH_4 in the gas phase and HCOOH and CH_3OH in liquid phase. We proved that the product actually originated from the CO_2 reduction by ^{13}C isotope labeling.

To increase the CuCrO_2 absorbance in the visible light region, we combined with another delafossite which has smaller bandgap and it was already tested in photoelectrochemical CO_2 reduction process. Therefore we synthesized alloys and two-phase composites of CuCrO_2 and CuFeO_2 .

In the first step we synthesized CuFeO_2 as a reference by solution combustion. The maximum photocurrent of the synthesized CuFeO_2 was $-300 \mu\text{A cm}^{-2}$ which was in good agreement with the literature. Then we synthesized the alloys by adding $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ to the CuCrO_2 precursor solution. XRD measurements showed that the change in the composition resulted in a shift on the diffractograms. This was in a good agreement with the Vegard's law. The UV-vis spectroscopy measurements proved the Fe incorporation into the CuCrO_2 matrix and it changed the bandgap. The biggest change in the bandgap occurred when we added only a small amount of Fe into the matrix. The alloys morphology was investigated by SEM and we could observe that the two delafossite constituting parts were combined, and it had an interconnected structure. The photoelectrochemical measurements proved that alloys had a photoelectrochemical activity in the wavelength range of visible light, and the photocurrent values varying between the values of the two pure materials.

We synthesized two-phased $\text{CuCrO}_2/\text{CuFeO}_2$ and $\text{CuFeO}_2/\text{CuCrO}_2$ composites by solution combustion. The X-ray diffractograms showed that the CuCrO_2 and the CuFeO_2 diffractions appear next to each other, which proved that the two phases formed, and these diffractions did not disappear after annealing. According to the SEM images, one of the delafossite completely covered the other one. The UV-vis spectroscopy images proved that only the top delafossite could be observed. The best photoelectrochemical performance was achieved in a case of 1 mg cm^{-2} loading. There was an optimal ratio of the components in both composites where we could measure higher photocurrents than to the constituting materials separately. The maximum value of the photocurrent was $-416 \mu\text{A cm}^{-2}$ on the composites.

8. Hivatkozások

- [1] <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>. Utolsó megnyitás: 2019.02.15
- [2] H. Frei, L. Berkeley, Front Matter, in: 2013: pp. P001–P004. doi:10.1039/9781849737739-FP001.
- [3] C.A. Raines, The Calvin cycle revisited, *Photosynth. Res.* 75 (2003) 1–10. doi:10.1023/A:1022421515027.
- [4] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C.P. Kubiak, Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63 (2012) 541–569. doi:10.1146/annurev-physchem-032511-143759.
- [5] G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catal. Today.* 148 (2009) 191–205. doi:10.1016/j.cattod.2009.07.075.
- [6] E. Lewis, N. S., Crabtree, G., Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Washington, DC, 2005.
- [7] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K.S. Prakash, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy: Second Edition, Beyond Oil Gas Methanol Econ. Second Ed. (2009) 1–334. doi:10.1002/9783527627806.
- [8] C.A. Raines, Photoelectrochemical Hydrogen Production, Springer US, Boston, MA, 2012. doi:10.1007/978-1-4614-1380-6.
- [9] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, Cu₂O: a catalyst for the photochemical decomposition of water?, *Chem. Commun.* (1999) 1069–1070. doi:10.1039/a901232j.
- [10] W. Zhao, W. Fu, H. Yang, C. Tian, M. Li, Y. Li, L. Zhang, Y. Sui, X. Zhou, H. Chen, G. Zou, Electrodeposition of Cu₂O films and their photoelectrochemical properties, *CrystEngComm.* 13 (2011) 2871. doi:10.1039/c0ce00829j.
- [11] L. Junfu, C. Baozhu, Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide on a p⁺/p-Si photocathode in aqueous electrolyte, *J. Electroanal. Chem.* 324 (1992) 191–200. doi:10.1016/0022-0728(92)80045-6.
- [12] M.S. Faber, M.A. Lukowski, Q. Ding, N.S. Kaiser, S. Jin, Earth-Abundant Metal Pyrites (FeS₂, CoS₂, NiS₂, and Their Alloys) for Highly Efficient Hydrogen Evolution and Polysulfide Reduction Electrocatalysis, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 21347–21356. doi:10.1021/jp506288w.
- [13] M.H. Lee, K. Takei, J. Zhang, R. Kapadia, M. Zheng, Y.-Z. Chen, J. Nah, T.S. Matthews, Y.-L. Chueh, J.W. Ager, A. Javey, p-Type InP Nanopillar Photocathodes for Efficient Solar-Driven Hydrogen Production, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 10760–10764. doi:10.1002/anie.201203174.

- [14] X. Chang, T. Wang, P. Zhang, Y. Wei, J. Zhao, J. Gong, Stable Aqueous Photoelectrochemical CO₂ Reduction by a Cu₂O Dark Cathode with Improved Selectivity for Carbonaceous Products, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 8840–8845. doi:10.1002/anie.201602973.
- [15] Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, W. Deng, Y. Wang, Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide with Water into Methane: Platinum and Copper(I) Oxide Co-catalysts with a Core-Shell Structure, *Angew. Chemie Int. Ed.* 52 (2013) 5776–5779. doi:10.1002/anie.201301473.
- [16] I. Sullivan, B. Zoellner, P.A. Maggard, Copper(I)-Based p -Type Oxides for Photoelectrochemical and Photovoltaic Solar Energy Conversion, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5999–6016. doi:10.1021/acs.chemmater.6b00926.
- [17] E. Kecsenvity, B. Endrődi, Z. Pápa, K. Hernádi, K. Rajeshwar, C. Janáky, Decoration of ultra-long carbon nanotubes with Cu₂O nanocrystals: a hybrid platform for enhanced photoelectrochemical CO₂ reduction, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 3139–3147. doi:10.1039/C5TA10457B.
- [18] H.-L. Wu, X.-B. Li, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, Recent Advances in Sensitized Photocathodes: From Molecular Dyes to Semiconducting Quantum Dots, *Adv. Sci.* 136 (2018) 1700684. doi:10.1002/advs.201700684.
- [19] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, *Fundamentals and Applications*, 2nd Edition (2000)
- [20] J.L. White, M.F. Baruch, J.E. Pander III, Y. Hu, I.C. Fortmeyer, J.E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu, Y. Yan, T.W. Shaw, E. Abelev, A.B. Bocarsly, Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12888–12935. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00370.
- [21] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Solar Water Splitting Cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6446–6473. doi:10.1021/cr1002326.
- [22] L.L. Snuffin, L.W. Whaley, L. Yu, Catalytic Electrochemical Reduction of CO₂ in Ionic Liquid EMIMBF₃Cl, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) F155. doi:10.1149/1.3606487.
- [23] K. Hirota, D.A. Tryk, T. Yamamoto, K. Hashimoto, M. Okawa, A. Fujishima, Photoelectrochemical Reduction of CO₂ in a High-Pressure CO₂ + Methanol Medium at p-Type Semiconductor Electrodes, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 9834–9843. doi:10.1021/jp9822945.
- [24] L. Zhang, Z.-J. Zhao, J. Gong, Nanostructured Materials for Heterogeneous Electrocatalytic CO₂ Reduction and their Related Reaction Mechanisms, *Angew. Chemie Int. Ed.* 56 (2017) 11326–11353. doi:10.1002/anie.201612214.
- [25] J. Yu, J.C. Yu, W. Ho, Z. Jiang, Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films, *New J. Chem.* 26 (2002) 607–613. doi:10.1039/b200964a.

- [26] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes, *ChemSusChem*. 4 (2011) 432–449. doi:10.1002/cssc.201000416.
- [27] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃, *Phys. Rev. B*. 87 (2013) 115111. doi:10.1103/PhysRevB.87.115111.
- [28] J. Li, F. Meng, S. Suri, W. Ding, F. Huang, N. Wu, Photoelectrochemical performance enhanced by a nickel oxide–hematite p–n junction photoanode, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8213. doi:10.1039/c2cc30376k.
- [29] J.C. Hill, K.-S. Choi, Synthesis and characterization of high surface area CuWO₄ and Bi₂WO₆ electrodes for use as photoanodes for solar water oxidation, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 5006. doi:10.1039/c3ta10245a.
- [30] Q. Hua, T. Cao, X.-K. Gu, J. Lu, Z. Jiang, X. Pan, L. Luo, W.-X. Li, W. Huang, Crystal-Plane-Controlled Selectivity of Cu₂O Catalysts in Propylene Oxidation with Molecular Oxygen, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 4856–4861. doi:10.1002/anie.201402374.
- [31] Y.-K. Hsu, C.-H. Yu, Y.-C. Chen, Y.-G. Lin, Synthesis of novel Cu₂O micro/nanostructural photocathode for solar water splitting, *Electrochim. Acta*. 105 (2013) 62–68. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.003.
- [32] Y.-K. Hsu, J.-R. Wu, M.-H. Chen, Y.-C. Chen, Y.-G. Lin, Fabrication of homojunction Cu₂O solar cells by electrochemical deposition, *Appl. Surf. Sci.* 354 (2015) 8–13. doi:10.1016/j.apsusc.2015.05.142.
- [33] K.E.R. Brown, K.-S. Choi, Electrochemical synthesis and characterization of transparent nanocrystalline Cu₂O films and their conversion to CuO films., *Chem. Commun. (Camb)*. 1 (2006) 3311–3313. doi:10.1039/b604097g.
- [34] C. Janáky, D. Hursán, B. Endrődi, W. Chanmanee, D. Roy, D. Liu, N.R. de Tacconi, B.H. Dennis, K. Rajeshwar, Electro- and Photoreduction of Carbon Dioxide: The Twain Shall Meet at Copper Oxide/Copper Interfaces, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 332–338. doi:10.1021/acsenergylett.6b00078.
- [35] T. ITO, H. YAMAGUCHI, K. OKABE, T. MASUMI, Single-crystal growth and characterization of Cu₂O and CuO, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3555–3566. doi:10.1023/A:1004690809547.
- [36] X. Zhang, J. Song, J. Jiao, X. Mei, Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1215–1219. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.03.009.
- [37] M.D. Susman, Y. Feldman, A. Vaskevich, I. Rubinstein, Chemical Deposition of Cu₂O Nanocrystals with Precise Morphology Control, *ACS Nano*. 8 (2014) 162–174. doi:10.1021/nn405891g.
- [38] S. Chen, L. Wang, Thermodynamic Oxidation and Reduction Potentials of Photocatalytic Semiconductors in Aqueous Solution, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3659–3666. doi:10.1021/cm302533s.

- [39] C.G. Morales-Guio, S.D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel, X. Hu, Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–7. doi:10.1038/ncomms4059.
- [40] J. Choi, J.T. Song, H.S. Jang, M.-J. Choi, D.M. Sim, S. Yim, H. Lim, Y.S. Jung, J. Oh, Interfacial band-edge engineered TiO₂ protection layer on Cu₂O photocathodes for efficient water reduction reaction, *Electron. Mater. Lett.* 13 (2017) 57–65. doi:10.1007/s13391-017-6316-1.
- [41] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, High-Efficiency Cu₂O-Based Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Ga₂O₃ Thin Film as N-Type Layer, *Appl. Phys. Express.* 6 (2013) 044101. doi:10.7567/APEX.6.044101.
- [42] S. Piccinin, D. Rocca, M. Pastore, Role of Solvent in the Energy Level Alignment of Dye-Sensitized NiO Interfaces, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 22286–22294. doi:10.1021/acs.jpcc.7b08463.
- [43] C. Hu, K. Chu, Y. Zhao, W.Y. Teoh, Efficient Photoelectrochemical Water Splitting over Anodized p -Type NiO Porous Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 18558–18568. doi:10.1021/am507138b.
- [44] M. Gong, W. Zhou, M.-C. Tsai, J. Zhou, M. Guan, M.-C. Lin, B. Zhang, Y. Hu, D.-Y. Wang, J. Yang, S.J. Pennycook, B.-J. Hwang, H. Dai, Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4695. doi:10.1038/ncomms5695.
- [45] A.P. Amrute, Z. Łodziana, C. Mondelli, F. Krumeich, J. Pérez-Ramírez, Solid-State Chemistry of Cuprous Delafossites: Synthesis and Stability Aspects, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4423–4435. doi:10.1021/cm402902m.
- [46] D. Li, X. Fang, Z. Deng, S. Zhou, R. Tao, W. Dong, T. Wang, Y. Zhao, G. Meng, X. Zhu, Electrical, optical and structural properties of CuCrO₂ films prepared by pulsed laser deposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 4910–4915. doi:10.1088/0022-3727/40/16/023.
- [47] M.S. Prévot, N. Guijarro, K. Sivula, Enhancing the Performance of a Robust Sol-Gel-Processed p-Type Delafossite CuFeO₂ Photocathode for Solar Water Reduction, *ChemSusChem.* 8 (2015) 1359–1367. doi:10.1002/cssc.201403146.
- [48] A.K. Díaz-García, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, Sol-gel copper chromium delafossite thin films as stable oxide photocathodes for water splitting, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 19683–19687. doi:10.1039/C5TA05227K.
- [49] D. Xiong, Z. Xu, X. Zeng, W. Zhang, W. Chen, X. Xu, M. Wang, Y.-B. Cheng, Hydrothermal synthesis of ultrasmall CuCrO₂ nanocrystal alternatives to NiO nanoparticles in efficient p-type dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24760. doi:10.1039/c2jm35101c.
- [50] U. Kang, S.K. Choi, D.J. Ham, S.M. Ji, W. Choi, D.S. Han, A. Abdel-Wahab, H. Park, Photosynthesis of formate from CO₂ and water at 1% energy efficiency via copper iron oxide catalysis, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2638–2643. doi:10.1039/C5EE01410G.

- [51] M.M.D. Ursu, S.K.I. Grozescu, Hexagonal polytype of CuCrO₂ nanocrystals obtained by hydrothermal method, (2012) 2–9. doi:10.1007/s11051-012-1110-3.
- [52] L. Huang, F. Peng, H. Yu, H. Wang, Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion, *Solid State Sci.* 11 (2009) 129–138. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.013.
- [53] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, P. Diao, Cu₂O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction, (2016) 1–13. doi:10.1038/srep35158.
- [54] J. Gu, Y. Yan, J.W. Krizan, Q.D. Gibson, Z.M. Detweiler, R.J. Cava, A.B. Bocarsly, P-type CuRhO₂ as a self-healing photoelectrode for water reduction under visible light, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 830–833. doi:10.1021/ja408876k.
- [55] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂, *Nature*. 389 (1997) 939–942. doi:10.1038/40087.
- [56] R. Brahimi, M. Trari, A. Bouguelia, Y. Bessekhoud, Electrochemical intercalation of O²⁻ in CuAlO₂ single crystal and photoelectrochemical properties, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2009) 1333–1338. doi:10.1007/s10008-009-0935-x.
- [57] S. Omeiri, B. Bellal, a. Bouguelia, Y. Bessekhoud, M. Trari, Electrochemical and photoelectrochemical characterization of CuFeO₂ single crystal, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2008) 1395–1401. doi:10.1007/s10008-008-0703-3.
- [58] S. Bassaid, M. Chaib, S. Omeiri, a. Bouguelia, M. Trari, Photocatalytic reduction of cadmium over CuFeO₂ synthesized by sol–gel, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 201 (2009) 62–68. doi:10.1016/j.jphotochem.2008.09.015.
- [59] M.S. Prévot, X.A. Jeanbourquin, W.S. Bourée, F. Abdi, D. Friedrich, R. van de Krol, N. Guijarro, F. Le Formal, K. Sivula, Evaluating Charge Carrier Transport and Surface States in CuFeO₂ Photocathodes, *Chem. Mater.* 29 (2017) 4952–4962. doi:10.1021/acs.chemmater.7b01284.
- [60] M.A. Sarabia, S.D. Rojas, Z. López-cabaña, R. Villalba, G. González, A.L. Cabrera, Journal of Physics and Chemistry of Solids Carbon dioxide adsorption studies on delafossite CuFeO₂ hydrothermally synthesized, *J. Phys. Chem. Solids*. 98 (2016) 271–279. doi:10.1016/j.jpcs.2016.07.013.
- [61] X. Yang, E.A. Fugate, Y. Mueannern, L.R. Baker, Photoelectrochemical CO₂ Reduction to Acetate on Iron-Copper Oxide Catalysts, *ACS Catal.* 7 (2017) 177–180. doi:10.1021/acscatal.6b02984.
- [62] J. Gu, A. Wuttig, J.W. Krizan, Y. Hu, Z.M. Detweiler, R.J. Cava, A.B. Bocarsly, Mg-Doped CuFeO₂ Photocathodes for Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 12415–12422. doi:10.1021/jp402007z.

- [63] A. Wuttig, J.W. Krizan, J. Gu, J.J. Frick, R.J. Cava, A.B. Bocarsly, The effect of Mg-doping and Cu nonstoichiometry on the photoelectrochemical response of CuFeO_2 , *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 165–171. doi:10.1039/C6TA06504J.
- [64] S. Song, D. Kim, H.M. Jang, B.C. Yeo, S.S. Han, C.S. Kim, J.F. Scott, $\beta\text{-CuGaO}_2$ as a Strong Candidate Material for Efficient Ferroelectric Photovoltaics, *Chem. Mater.* 29 (2017) 7596–7603. doi:10.1021/acs.chemmater.7b03141.
- [65] W.A. Dunlap-Shohl, T.B. Daunis, X. Wang, J. Wang, B. Zhang, D. Barrera, Y. Yan, J.W.P. Hsu, D.B. Mitzi, Room-temperature fabrication of a delafossite CuCrO_2 hole transport layer for perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 469–477. doi:10.1039/C7TA09494A.
- [66] Y. Ma, X. Zhou, Q. Ma, A. Litke, P. Liu, Y. Zhang, C. Li, E.J.M. Hensen, Photoelectrochemical Properties of CuCrO_2 : Characterization of Light Absorption and Photocatalytic H_2 Production Performance, *Catal. Letters* 144 (2014) 1487–1493. doi:10.1007/s10562-014-1318-1.
- [67] W. Ketir, a. Bouguelia, M. Trari, Photocatalytic removal of M^{2+} (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Ag^+) over new catalyst CuCrO_2 , *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 257–263. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.074.
- [68] A.P. Amrute, G.O. Larrazábal, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, CuCrO_2 delafossite: A stable copper catalyst for chlorine production, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 9772–9775. doi:10.1002/anie.201304254.
- [69] K. Rajeshwar, N.R. de Tacconi, G. Ghadimkhani, W. Chanmanee, C. Janáky, Tailoring copper oxide semiconductor nanorod arrays for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol., *Chemphyschem* 14 (2013) 2251–2259. doi:10.1002/cphc.201300080.
- [70] M.S. Prévot, Y. Li, N. Guijarro, K. Sivula, Improving charge collection with delafossite photocathodes: a host–guest $\text{CuAlO}_2/\text{CuFeO}_2$ approach, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 3018–3026. doi:10.1039/C5TA06336A.
- [71] U. Kang, H. Park, A facile synthesis of CuFeO_2 and CuO composite photocatalyst films for the production of liquid formate from CO_2 and water over a month \dagger , *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 5 (2017) 2123–2131. doi:10.1039/C6TA09378G.
- [72] C.G. Read, Y. Park, K.-S. Choi, Electrochemical Synthesis of p-Type CuFeO_2 Electrodes for Use in a Photoelectrochemical Cell, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1872–1876. doi:10.1021/jz300709t.
- [73] S.Y. Choi, C.-D. Kim, D.S. Han, H. Park, Facilitating hole transfer on electrochemically synthesized p-type CuAlO_2 films for efficient solar hydrogen production from water, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 10165–10172. doi:10.1039/C7TA01919J.
- [74] P.P. Sahoo, B. Zoellner, P.A. Maggard, Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the p-type $\text{Cu}_{3-x}\text{VO}_4$ semiconductor, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 4501–4509. doi:10.1039/C4TA04876H.

- [75] A. Kormányos, A. Thomas, M.N. Huda, P. Sarker, J.P. Liu, N. Poudyal, C. Janáky, K. Rajeshwar, Solution Combustion Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry of CuNb_2O_6 and ZnNb_2O_6 Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 16024–16034. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12738.
- [76] N. King, I. Sullivan, P. Watkins-Curry, J.Y. Chan, P.A. Maggard, Flux-mediated syntheses, structural characterization and low-temperature polymorphism of the p-type semiconductor $\text{Cu}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, *J. Solid State Chem.* 236 (2016) 10–18. doi:10.1016/j.jssc.2015.08.041.
- [77] C.G. Morales-Guio, L.-A. Stern, X. Hu, Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 6555. doi:10.1039/C3CS60468C.
- [78] I.C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces, *ChemCatChem*. 3 (2011) 1159–1165. doi:10.1002/cctc.201000397.
- [79] J. Li, N. Wu, Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1360–1384. doi:10.1039/C4CY00974F.
- [80] P. V Kamat, Manipulation of Charge Transfer Across Semiconductor Interface. A Criterion That Cannot Be Ignored in Photocatalyst Design, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 663–672. doi:10.1021/jz201629p.
- [81] W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, Conduction and Valence Band Positions of Ta_2O_5 , TaON , and Ta_3N_5 by UPS and Electrochemical Methods, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 1798–1803. doi:10.1021/jp027593f.
- [82] Y. Xu, W. Zhao, R. Xu, Y. Shi, B. Zhang, Synthesis of ultrathin CdS nanosheets as efficient visible-light-driven water splitting photocatalysts for hydrogen evolution, *Chem. Commun.* 49 (2013) 9803. doi:10.1039/c3cc46342g.
- [83] X. Li, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 11973–12000. doi:10.1039/C6TA02334G.
- [84] Y.-X. Yu, L. Pan, M.-K. Son, M.T. Mayer, W.-D. Zhang, A. Hagfeldt, J. Luo, M. Grätzel, Solution-Processed Cu_2S Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 760–766. doi:10.1021/acsenergylett.7b01326.
- [85] Y. Sun, Z. Sun, S. Gao, H. Cheng, Q. Liu, F. Lei, S. Wei, Y. Xie, All-Surface-Atomic-Metal Chalcogenide Sheets for High-Efficiency Visible-Light Photoelectrochemical Water Splitting, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1300611. doi:10.1002/aenm.201300611.
- [86] F.E. Osterloh, Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2294–2320. doi:10.1039/C2CS35266D.

- [87] I. Robel, M. Kuno, P. V. Kamat, Size-dependent electron injection from excited CdSe quantum dots into TiO₂ nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4136–4137. doi:10.1021/ja070099a.
- [88] A. Ishikawa, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, Oxysulfide Sm₂Ti₂S₂O₅ as a Stable Photocatalyst for Water Oxidation and Reduction under Visible Light Irradiation ($\lambda \leq 650$ nm), *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13547–13553. doi:10.1021/ja0269643.
- [89] M. Hara, J. Nunoshige, T. Takata, J.N. Kondo, K. Domen, Unusual enhancement of H₂ evolution by Ru on TaON photocatalyst under visible light irradiation, *Chem. Commun.* (2003) 3000. doi:10.1039/b309935k.
- [90] Y. Lee, K. Nukumizu, T. Watanabe, T. Takata, M. Hara, M. Yoshimura, K. Domen, Effect of 10 MPa Ammonia Treatment on the Activity of Visible Light Responsive Ta₃N₅ Photocatalyst, *Chem. Lett.* 35 (2006) 352–353. doi:10.1246/cl.2006.352.
- [91] K. Maeda, K. Domen, New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 7851–7861. doi:10.1021/jp070911w.
- [92] T. Zhu, M.N. Chong, E.S. Chan, Nanostructured tungsten trioxide thin films synthesized for photoelectrocatalytic water oxidation: A review, *ChemSusChem.* 7 (2014) 2974–2997. doi:10.1002/cssc.201402089.
- [93] H. Tsuchiya, J.M. Macak, I. Sieber, L. Taveira, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, Self-organized porous WO₃ formed in NaF electrolytes, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 295–298. doi:10.1016/j.elecom.2005.01.003.
- [94] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 234–239. doi:10.1038/nnano.2008.54.
- [95] J. Chen, J. Xu, S. Zhou, N. Zhao, C. Wong, Facile and scalable fabrication of three-dimensional Cu(OH)₂ nanoporous nanorods for solid-state supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 17385–17391. doi:10.1039/C5TA04164C.
- [96] S.K. Shinde, D.P. Dubal, G.S. Ghodake, D.Y. Kim, V.J. Fulari, Nanoflower-like CuO/Cu(OH)₂ hybrid thin films: Synthesis and electrochemical supercapacitive properties, *J. Electroanal. Chem.* 732 (2014) 80–85. doi:10.1016/j.jelechem.2014.09.004.
- [97] C. Ajay Kushwaha, Roozbeh S. Moakhara, G.K.L. Goha, Goutam K. Dalapatia, Morphologically tailored CuO photocathode using aqueous solution technique for enhanced visible light driven water splitting, *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* 337 (2017) 54–61. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.01.014.
- [98] N. Mukherjee, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C. a. Grimes, Fabrication of nanoporous tungsten oxide by galvanostatic anodization, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2296–2299. doi:10.1557/JMR.2003.0321.

- [99] A. Watcharenwong, W. Chanmanee, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, K. Rajeshwar, Anodic growth of nanoporous WO₃ films: Morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion, *J. Electroanal. Chem.* 612 (2008) 112–120. doi:10.1016/j.jelechem.2007.09.030.
- [100] N.K. Allam, C.A. Grimes, Electrochemical fabrication of complex copper oxide nanoarchitectures via copper anodization in aqueous and non-aqueous electrolytes, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1949–1955. doi:10.1016/j.matlet.2011.03.105.
- [101] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. doi:10.1002/anie.201001374.
- [102] J.M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium, *Angew. Chemie Int. Ed.* 44 (2005) 2100–2102. doi:10.1002/anie.200462459.
- [103] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 74 (2013) 377–406. doi:10.1016/j.mser.2013.10.001.
- [104] H. Wang, A. Sapi, C.M. Thompson, F. Liu, D. Zhrebetskyy, J.M. Krier, L.M. Carl, X. Cai, L.-W. Wang, G.A. Somorjai, Dramatically Different Kinetics and Mechanism at Solid/Liquid and Solid/Gas Interfaces for Catalytic Isopropanol Oxidation over Size-Controlled Platinum Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 10515–10520. doi:10.1021/ja505641r.
- [105] K. Rajeshwar, N.R. de Tacconi, Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1984–1998. doi:10.1039/b811238j.
- [106] F. Li, J. Ran, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion, *Nanoscale.* 7 (2015) 17590–17610. doi:10.1039/C5NR05299H.
- [107] A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K. V. Manukyan, Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14493–14586. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00279.
- [108] J.J. Kingsley, K.C. Patil, A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials, *Mater. Lett.* 6 (1988) 427–432. doi:10.1016/0167-577X(88)90045-6.
- [109] J. Zhang, Q. Guo, Y. Liu, Y. Cheng, Preparation and Characterization of Fe₂O₃/Al₂O₃ Using the Solution Combustion Approach for Chemical Looping Combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 12773–12781. doi:10.1021/ie301804c.
- [110] P. Erri, P. Pranda, A. Varma, Oxidizer–Fuel Interactions in Aqueous Combustion Synthesis. 1. Iron(III) Nitrate–Model Fuels, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3092–3096. doi:10.1021/ie030822f.
- [111] S.L. González-Cortés, F.E. Imbert, Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS), *Appl. Catal. A Gen.* 452 (2013) 117–131. doi:10.1016/j.apcata.2012.11.024.

- [112] F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 439–450. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012.
- [113] T.W. Chiu, B.S. Yu, Y.R. Wang, K. Te Chen, Y. Te Lin, Synthesis of nanosized CuCrO_2 porous powders via a self-combustion glycine nitrate process, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2933–2935. doi:10.1016/j.jallcom.2010.11.162.
- [114] K. Nagaveni, M.S. Hegde, N. Ravishankar, G.N. Subbanna, G. Madras, Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO_2 with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity, *Langmuir*. 20 (2004) 2900–2907. doi:10.1021/la035777v.
- [115] A. MURPHY, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91 (2007) 1326–1337. doi:10.1016/j.solmat.2007.05.005.
- [116] E.L. Simmons, Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories, *Appl. Opt.* 14 (1975) 1380. doi:10.1364/AO.14.001380.
- [117] K.S. Waseda Yoshio, Matsubara Eiichiro, *X-Ray Diffraction Crystallography*, 2011. doi:10.1007/978-3-642-16635-8.
- [118] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos Natl. Lab. Rep. (2004) 86–748.
- [119] B.H. Toby, EXPGUI , a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210–213. doi:10.1107/S0021889801002242.
- [120] Z. Chen, T.G. Deutsch, H.N. Dinh, K. Domen, K. Emery, A.J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, C. Heske, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E. Miller, K. Takanabe, J. Turner, *Photoelectrochemical Water Splitting*, Springer, 2013. doi:10.1007/978-1-4614-8298-7_1.
- [121] N.K. Shrestha, M. Yang, P. Schmuki, Self-Ordered Nanoporous Nickel Oxide/Fluoride Composite Film with Strong Electrochromic Contrast, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) C21. doi:10.1149/1.3430656.
- [122] G.F. Samu, K. Pencz, C. Janáky, K. Rajeshwar, On the electrochemical synthesis and charge storage properties of WO_3 /polyaniline hybrid nanostructures, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 2741–2751. doi:10.1007/s10008-015-2820-0.
- [123] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO_2 nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 254–266. doi:10.1016/j.jelechem.2008.01.005.
- [124] G. Zhou, D.-W. Wang, L.-C. Yin, N. Li, F. Li, H.-M. Cheng, Oxygen Bridges between NiO Nanosheets and Graphene for Improvement of Lithium Storage, *ACS Nano*. 6 (2012) 3214–3223. doi:10.1021/nn300098m.
- [125] A.G. Marrani, V. Novelli, S. Sheehan, D.P. Dowling, D. Dini, Probing the Redox States at the Surface of Electroactive Nanoporous NiO Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 143–152. doi:10.1021/am403671h.

- [126] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I.Über das nickel (II)-hydroxidhydrat, *Electrochim. Acta.* 11 (1966) 1079-1081. doi:10.1016/0013-4686(66)80045-2.
- [127] B.A. Nail, J.M. Fields, J. Zhao, J. Wang, M.J. Greaney, R.L. Brutchey, F.E. Osterloh, Nickel Oxide Particles Catalyze Photochemical Hydrogen Evolution from Water—Nanoscaling Promotes P-Type Character and Minority Carrier Extraction, *ACS Nano.* 9 (2015) 5135–5142. doi:10.1021/acsnano.5b00435.
- [128] E.L. Ratcliff, J. Meyer, K.X. Steirer, A. Garcia, J.J. Berry, D.S. Ginley, D.C. Olson, A. Kahn, N.R. Armstrong, Evidence for near-Surface NiOOH Species in Solution-Processed NiO_x Selective Interlayer Materials: Impact on Energetics and the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Photovoltaics, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4988–5000. doi:10.1021/cm202296p.
- [129] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.S.C. Smart, X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 324–332. doi:10.1002/sia.3026.
- [130] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [131] Y. Sun, Y. Wang, J.S. Pan, L. Wang, C.Q. Sun, Elucidating the 4f Binding Energy of an Isolated Pt Atom and Its Bulk Shift from the Measured Surface- and Size-Induced Pt 4f Core Level Shift, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14696–14701. doi:10.1021/jp904445a.
- [132] J.Z. Shyu, K. Otto, Identification of platinum phases on γ -alumina by XPS, *Appl. Surf. Sci.* 32 (1988) 246–252. doi:10.1016/0169-4332(88)90085-2.
- [133] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25–300 °C, *Corros. Sci.* 39 (1997) 969–980. doi:10.1016/S0010-938X(97)00002-4.
- [134] M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic, The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6819–6829. doi:10.1021/ja043602h.
- [135] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt-Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 14433–14440. doi:10.1021/jp051735z.
- [136] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles : Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity, *Nano Lett.* 11 (2011) 3714–3719.

- [137] A. Sapi, F. Liu, X. Cai, C.M. Thompson, H. Wang, K. An, J.M. Krier, G.A. Somorjai, Comparing the Catalytic Oxidation of Ethanol at the Solid–Gas and Solid–Liquid Interfaces over Size-Controlled Pt Nanoparticles: Striking Differences in Kinetics and Mechanism, *Nano Lett.* 14 (2014) 6727–6730. doi:10.1021/nl5035545.
- [138] H. Wang, Y. Wang, Z. Zhu, A. Sapi, K. An, G. Kennedy, W.D. Michalak, G.A. Somorjai, Influence of size-induced oxidation state of platinum nanoparticles on selectivity and activity in catalytic methanol oxidation in the Gas phase, *Nano Lett.* 13 (2013) 2976–2979. doi:10.1021/nl401568x.
- [139] V. V. Pushkarev, K. An, S. Alayoglu, S.K. Beaumont, G.A. Somorjai, Hydrogenation of benzene and toluene over size controlled Pt/SBA-15 catalysts: Elucidation of the Pt particle size effect on reaction kinetics, *J. Catal.* 292 (2012) 64–72. doi:10.1016/j.jcat.2012.04.022.
- [140] S.A. Ali Yahia, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, E.M.M. Sutter, Effect of Anodizing Potential on the Formation and EIS Characteristics of TiO₂ Nanotube Arrays, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) K83. doi:10.1149/2.077204jes.
- [141] A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, Solution combustion synthesis of nanomaterials, *Proc. Combust. Inst.* 31 II (2007) 1789–1795. doi:10.1016/j.proci.2006.07.052.
- [142] O. Crottaz, Preparation of Trigonal and Hexagonal Cuprous Chromite and Phase Transition Study Based on Single Crystal Structure Data, *J. Solid State Chem.* 122 (1996) 247–250. doi:10.1006/jssc.1996.0109.
- [143] D. Roy, G.F. Samu, M.K. Hossain, C. Janáky, K. Rajeshwar, On the measured optical bandgap values of inorganic oxide semiconductors for solar fuels generation, *Catal. Today.* (2017) 1–9. doi:10.1016/j.cattod.2017.03.016.
- [144] L.M. Alrehaily, J.M. Joseph, A.Y. Musa, D.A. Guzonas, J.C. Wren, Gamma-radiation induced formation of chromium oxide nanoparticles from dissolved dichromate, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 98–107. doi:10.1039/C2CP43150E.
- [145] O. Aktas, K.D. Truong, T. Otani, G. Balakrishnan, M.J. Clouter, T. Kimura, G. Quirion, Raman scattering study of delafossite magnetoelectric multiferroic compounds: CuFeO₂ and CuCrO₂, *J. Phys. Condens. Matter.* 24 (2012) 036003,1-7. doi:10.1088/0953-8984/24/3/036003.
- [146] A.B. Garg, A.K. Mishra, K.K. Pandey, S.M. Sharma, Multiferroic CuCrO₂ under high pressure: In situ X-ray diffraction and Raman spectroscopic studies, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 133514-1–8. doi:10.1063/1.4896952.
- [147] M. Hosseini-Sarvari, F. Moeini, Nano copper(i) oxide/zinc oxide catalyzed N-arylation of nitrogen-containing heterocycles with aryl halides and arylboronic acids in air, *RSC Adv.* 4 (2014) 7321–7329. doi:10.1039/c3ra46548a.
- [148] D. Ursu, M. Miclau, Thermal stability of nanocrystalline 3R-CuCrO₂, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2160 (1-7). doi:10.1007/s11051-013-2160-x.

- [149] E. Kecszenovity, B. Endrodi, Z. Pápa, K. Hernadi, K. Rajeshwar, C. Janaky, Ultralong carbon nanotubes decorated with Cu₂O nanocrystals: a hybrid platform for enhanced photoelectrochemical CO₂ reduction, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 3139–3147. doi:10.1039/C5TA10457B.
- [150] E. Kecszenovity, B. Endrődi, P.S. Tóth, Y. Zou, R.A.W. Dryfe, K. Rajeshwar, C. Janáky, Enhanced Photoelectrochemical Performance of Cuprous Oxide/Graphene Nanohybrids, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 6682–6692. doi:10.1021/jacs.7b01820.
- [151] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, E. Thimsen, Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction, *Nat. Mater.* 10 (2011) 456–461. doi:10.1038/nmat3017.
- [152] A. Paracchino, N. Mathews, T. Hisatomi, M. Stefik, S.D. Tilley, M. Grätzel, Ultrathin films on copper(i) oxide water splitting photocathodes: a study on performance and stability, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8673–8681. doi:10.1039/c2ee22063f.
- [153] R. Chen, C. Yang, W. Cai, H.-Y. Wang, J. Miao, L. Zhang, S. Chen, B. Liu, Use of Platinum as the Counter Electrode to Study the Activity of Nonprecious Metal Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 1070–1075. doi:10.1021/acseenergylett.7b00219.
- [154] T.-W. Chiu, P.-S. Huang, Preparation of delafossite CuFeO₂ coral-like powder using a self-combustion glycine nitrate process, *Ceram. Int.* 39 (2013) 575–578. doi:10.1016/j.ceramint.2012.10.138.
- [155] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, P. Tailhades, Synthesis and Thermostructural Studies of a CuFe_{1-x}Cr_xO₂ Delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 6065–6071. doi:10.1021/ic900437x.
- [156] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard's law, *Phys. Rev. A*. 43 (1991) 3161–3164. doi:10.1103/PhysRevA.43.3161.

9. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani **Dr. Tóth Ágotának** a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék vetőjének, amiért lehetővé tette számomra, hogy a tanszéken végezhessem doktori munkámat.

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Janáky Csabának**, hogy lehetőséget biztosított, hogy ebben a kutatócsoportban készíthessem el a doktori munkámat, valamint, hogy kérdéseimmel mindig bátran fordulhattam hozzá.

Köszönöm **Dr. Visy Csaba** emeritus professzornak, hogy bebocsátást adott a hajdani Elektrokémia kutatócsoportba, ahol elkezdtem pályafutásom.

Szeretném megköszönni **Dr. Sági Andrásnak**, az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék adjunktusának, hogy együttműködésünk során rendelkezésemre bocsátotta a Pt nanorészecskéket.

Továbbá szeretném megköszönni **Dr. Samu Gergelynek**, hogy munkám során mindig bátorított és sok más segítség mellett segített a Rietveld felbontások elkészítésében.

Továbbá szeretném megköszönni **Dr. Endrődi Balásznak**, **Dr. Kormányos Attilának**, **Hursán Dorottyának** valamint **Takács Bettinának**, hogy segítettek munkám során valamint, mindig jó kedvel tudtam betenni a lábam a laborba.

Köszönöm **Dr. Lazányi Istvánnak**, hogy segített lektorálni a disszertációm korai szakaszában.

Végül szeretném megköszönni páromnak, **Mesterházy Editnek** valamint **családomnak és barátaimnak**, hogy mindvégig bátorítottak még a legnehezebb időszakokban is.