



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
FIZIKINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

Kristina Ambrulevičienė

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

**ANODINIŲ TiO₂ - MoS₂ SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS ANT
TITANO IR JŲ FOTOELEKTROCHEMINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS**

Darbo vadovas
prof. dr. Henrikas Cesiulis

Konsultantas
dr. Ramūnas Levinas

Vilnius 2022



VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY

Kristina Ambrulevičienė

Chemistry
Master thesis

**FORMING OF TiO₂ - MoS₂ ANODIC FILMS ONTO
TITANIUM AND INVESTIGATION THEIR
PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES**

Scientific advisor
prof. dr. Henrikas Cesiulis

Consultant
dr. Ramūnas Levinas

Vilnius 2022

SIMBOLIŲ IR TRUMPINIŲ SARAŠAS

<p>E – potencialų skirtumas (įtampa)</p> <p>E_f – Fermi energija</p> <p>E_c – laidumo juostos energija</p> <p>E_v – valentinės juostos energija</p> <p>E_{redoks} – redokso potencialas</p> <p>E₀ – standartinis potencialas</p> <p>E_{ss} – paviršiaus būvių energija</p> <p>E_b – elektronų surišimo energija</p> <p>E_k – kinetinė energija</p> <p>Φ_E – elektrinio lauko stipris</p> <p>ΔU_{sc} – potencialo kritimas erdvinio krūvio srityje</p> <p>U_{FB} – plokščiosios juostos potencialas</p>	<p>v – fotono dažnis</p> <p>λ – bangos ilgis</p> <p>λ_d – Debajaus ilgis</p> <p>ε - dielektrinė skvarba</p> <p>ε₀ – dielektrinė skvarba vakuume</p> <p>δ – oksido sluoksnio storis</p> <p>W_{sc} – erdvinio krūvio srities plotis</p>
<p>j – srovės tankis</p> <p>j_{ss} – pastoviosios būsenos srovės tankis</p> <p>I₀ – fotonų srautas</p>	<p>N_c – būvių tankis laidumo juostoje</p> <p>N_d – defektų tankis</p>
<p>t – laikas</p> <p>T – temperatūra</p> <p>q – krūvis</p> <p>η – naudingumo koeficientas</p>	<p>k_b – Bolcmano konstanta</p> <p>h – Planko konstanta</p> <p>F – Faradėjaus konstanta</p> <p>R – idealių dujų konstanta</p>
<p>IUPAC - Tarptautinė teorinės ir taikomosios chemijos sąjunga (<i>angl. International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)</p> <p>XPS – rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (<i>angl. X-ray photoelectron spectroscopy</i>)</p> <p>SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija</p> <p>DMSO – dimetilsulfoksidai</p>	

TURINYS

ĮVADAS.....	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1 Elektrocheminiai paviršių modifikavimo metodai	6
1.1.1 Elektrokristalizacija	6
1.1.2 Elektroforezinis nusodinimas	6
1.1.3 Elektrocheminis puslaidininkių legiravimas	6
1.2 Anodavimo sąlygų įtaka TiO ₂ dangų morfologijai.....	7
1.2.1 Oksidinių sluoksnių anodinio augimo kinetika	7
1.2.2 TiO ₂ susidarymas anoduojant titaną	7
1.2.3 Tirpiklio įtaka anodavimui.....	9
1.3 Molibdeno sulfido savybės.....	10
1.4 Fotoelektrocheminės puslaidininkių savybės.....	11
1.4.1 Puslaidininkių juostų teorija.....	12
1.4.2 Puslaidininkių sąlytis su elektrolitais.....	12
1.4.3 Chronoamperometrinių fotoelektrocheminės srovės tankio kreivų interpretavimas...	14
1.5 Puslaidininkių heterojungčių savybės.....	15
1.5.1 I tipo heterojungtis.....	15
1.5.2 II tipo heterojungtis.....	15
1.5.3 Puslaidininkio sujautrinimas	15
1.5.4 Z-schema	16
1.6 Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija	16
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	18
2.1 Anodavimas.....	18
2.2 Fotoelektrocheminio aktyvumo matavimai.....	19
2.3 XPS analizė	19
2.4 Paviršiaus morfologijos tyrimai.....	20
2.5 Reagentai ir priemonės.....	20
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	21
3.1 TiO ₂ ir TiO ₂ -MoS _x morfologijos apibūdinimas	21
3.1.1 TiO ₂ sintezė potenciostatinio anodavimo metodu	21
3.1.2 TiO ₂ -MoS _x kompozito sintezė potenciostatinio anodavimo metodu.....	24
3.1.3 TiO ₂ ir TiO ₂ -MoS kompozito sintezė galvanostatinio anodavimo metodu.	27

3.2	Fotoelektrocheminės TiO_2 ir $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ kompozito savybės	30
3.2.1	Potenciostaškai anodotų dangų fotoelektrocheminės savybės	30
3.2.2	Galvanostatiškai anoduotų dangų foto-katalizinės savybės.....	34
3.2.3	Potenciostatinio anodavimo trukmės įtaka foto-katalizinėms savybėms.....	35
	IŠVADOS.....	38
	LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	39
	SANTRAUKA.....	45
	SUMMARY	46

IVADAS

Energijos ir aplinkos tvarumo poreikis atsirado dėl priklausomybės nuo iškastinio kuro, kurio resursai yra baigtiniai. Siekiant sumažinti žalą aplinkai, kuri atsirado dėl naftos produktų vartojimo, kuriamos įvairios technologijos. Viena iš perspektyviausių tvarių technologijų yra saulės energija. Tik 2-5 % Saulės spinduliuotės energijos, kuri pasiekia Žemę, gali užtikrinti visus gyventojų elektros energijos poreikius. Tačiau šiuo metu didžiausias šios technologijos trūkumas yra energijos konvertavimo bei jos saugojimo problema. Vienas iš sprendimų - akumuliatoriai, tačiau dėl energijos kaupimo apimties pertvarkyti visą energijos tinklą taip, kad jis veiktų vien saulės elementais ir akumuliatoriais šiuo metu praktiškai neįmanoma.

Fotoelektrochemija yra perspektyvi mokslo sritis, kuri tiria medžiagas ir jų savybes siekiant išspręsti tokio pobūdžio problemas. Labiausiai plėtojamoms fotoelektrocheminėms technologijoms yra skirtos: vandenilio skyrimosi katalizatoriams, teršalų skaidymui, CO₂ redukcijai ir fotoelementams. Šių technologijų vystymas gali atnešti didžiulę ekonominę naudą, nes panaudojant natūralią Saulės šviesą būtų išspręstos aplinkos taršos ir energijos trūkumo problemos.

Fotoelektrochemijoje dažniausiai tiriamos puslaidininkinės medžiagos. Reikšmingos fotoelektrocheminės sistemos savybės yra tinkamas draustinės juostos plotis kuris apibrėžia saulės spektro dalį kuri gali būti sugerama ir panaudojama elektronų sužadanimui, tinkama paviršiaus morfologija kuri sumažintų atspindėtos šviesos dalį, didelis paviršiaus plotas pagreitinantis krūvio pernašą tarp tirpalo ir elektrolito bei sistemos stabilumas.

Viena svarbiausių ir labiausiai ištyrinėtų puslaidininkių klasių yra metalų oksidai: pvz., chromo, cinko, titano, alavo, cerio ir vanadžio, pasižymi panašiais pirminėmis fotoelektrocheminėmis savybėmis – šviesos absorbcija. Šio proceso metu metalo oksidas aktyvuojamas ultravioletiniais spinduliais ir / ar regimąja šviesa, ir sužadinti elektronai iš valentinės juostos pereina į laidumo juostą, sudarydami elektronų ir skylių porą. Fotogeneruota pora gali redukuoti ir/arba oksiduoti ant fotokatalizatoriaus paviršiaus adsorbuotus junginius.

Kita svarbi puslaidininkių klasė yra metalų chalkogenidai. Jie ne tik pasižymi įvairiomis architektūromis, kurias galima praturtinti integruojant skirtingus metalų jonus, bet ir turi siauresnes draustines juostas (negu metalų oksidai) bei tinkamas juostų padėtis, kurias galima reguliuoti modifikuojant sudėtį. Be to, kombinuojant skirtingus puslaidininkius, jų sandūroje susiformuoja puslaidininkinė heterojungtis. Dėl heterojungties elektroninės struktūros, tokie kompozitai dažnai pasižymi geresnėmis fotoelektrocheminėmis savybėmis.

Šiame darbe yra nagrinėjami TiO₂ ir MoS₂. MoS₂ pagrindu susintetinti fotokatalizatoriai sulaukė didelio dėmesio, nes turi tinkamo pločio draustinę juostą matomos šviesos sugerčiai, todėl

jie yra perspektyvus fotokatalizatoriai vandenilio gamybai, aplinkos valymui ir fotosintezei. Tačiau praktiniam šios medžiagos taikymui trukdo greita fotogeneruojamų elektronų ir skylių porų rekombinacija.

TiO₂-MoS₂ kompozitai pasižymi tinkama puslaidininkių heterojungtimi, todėl TiO₂-MoS₂ fotokatalizatoriai pasižymi puikiais fotoelektrocheminėmis savybėmis. TiO₂-MoS₂ kompozitai gali būti sintetinami keliais būdais: hidroterminiu metodu, kalcinuojant MoS₃ ir TiO₂ mišinį, mechaniškai sutrinant TiO₂ ir MoS₂, cheminio nusodinimo iš garų metodu.

Šio darbo tikslas buvo elektrochemiškai susintetinti TiO₂ ir TiO₂-MoS₂ kompozitų sluoksnius, ištirti bei palyginti pagamintų dangų fotoelektrochemines savybes. Šiam tikslui pasiekti buvo iškeltos šios užduotys:

1. Pagaminti TiO₂ ir TiO₂-MoS_x kompozito fotoanodus;
2. Ištirti kaip anodavimo sąlygos keičia gaunamų paviršių morfologiją;
3. Ištirti pagamintų fotoanodų paviršiaus sudėtį ir struktūrą;
4. Ištirti ir palyginti TiO₂ ir TiO₂-MoS_x kompozitų fotoelektrocheminės savybes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Elektrocheminiai paviršių modifikavimo metodai

1.1.1 Elektrokristalizacija

Tipinių elektrocheminių reakcijų metu vyksta fazių susidarymas ir kristalų augimas. Elektrokristalizacija yra gana platus terminas, apimantis: metalų, puslaidininkių ir lydinių katodinių nusodinimą / katodinę redukciją; puslaidininkių anodinių nusodinimą; anodinių pasyvacinių sluoksnių susidarymą ant metalinių ir puslaidininkinių substratų (anodavimą) [1].

1.1.2 Elektroforezinis nusodinimas

Elektroforezinis nusodinimas yra dviejų stadijų procesas. Pirmojoje stadijoje įkrautos koloidinės dalelės dėl išorinio elektrinio lauko iš tirpalo migruoja prie elektrodo paviršiaus. Dalelės kaupiasi paviršiuje kol pasiekama maksimali jų paviršinė koncentracija. Antros stadijos metu, esant maksimaliai koncentracijai, Van der Waals'o traukos jėga pasidaro didesnė negu elektrostatinė stūmos jėga, todėl dalelės pradeda koaguluoti ir paviršiuje susidaro danga [2]. Šis metodas tinkamas įvairių dangų sintezei, anglies nanovamzdelių dangos nusodinimui [2], kompozito dangų nusodinimui iš koloidinio mišinio [3], [4] ir dangų modifikavimui [5]. Elektroforezinis nusodinimas gali vykti lygiagrečiai su kitu procesu, pavyzdžiui anodavimu. Kai anodavimas vyksta koloidiniame tirpale vienu metu vyksta ir anodavimas ir elektroforezinis nusodinimas. Anoduojant Ti koloidiniame anglies nanopluoštų (angl. *nano ribons*) tirpale yra gaunami TiO₂ nanovamzdeliai su įsiterpusiais anglies nanoplaušeliais [6].

1.1.3 Elektrocheminis puslaidininkių legiravimas

Legiravimas kieto kūno chemijos kontekste yra defektų sukūrimas pakeičiant dalį vieno elemento atomų kristalinėje gardelėje kito elemento atomais (kaitinant oksidą N₂ atmosferoje), sukuriant vakansijas kaitinant oksidą redukuojančioje atmosferoje (H₂), arba sintezės metu į reakcijos mišinį pridant mažą kiekį kito metalo turinčios medžiagos. Elektrocheminio TiO₂ legiravimo metu anodiškai susintetintam TiO₂ elektrodui nustatomas neigimas potencialas, kad redukuotą dalį Ti⁴⁺ iki Ti³⁺. Tokiu būdu TiO₂ plėvelėje susiformuoja deguonies vakansijos [7].

1.2 Anodavimo sąlygų įtaka TiO₂ dangų morfologijai

1.2.1 Oksidinių sluoksnių anodinio augimo kinetika

Anoduojant metalus, pvz., Ti, Al, Hf, W ir kt., paviršiuje formuojasi pasyvacinis oksido sluoksnis. Anoduojant, oksidų plėvelės storio augimą lemia joninis laidumas elektriniame lauke. Jonų pernaša per metalo / oksido fazių sąlyčio ribą yra limituojantis žingsnis, lemiantis oksido sluoksnio augimo greitį. Krūvio pernašos greitis, o atitinkamai ir srovės tankis, priklauso nuo elektrinio lauko stiprio [8]:

$$j = \alpha e^{\beta\Phi_E} \quad (1)$$

čia $\Phi_E = E/\delta$, kur E yra įtampos kritimas oksidiniame sluoksnyje, o δ – oksido sluoksnio storis; j – srovės tankis, α ir β yra nuo medžiagos savybių ir temperatūros priklausomi dydžiai.

Anodavimo metu gali susidaryti tiek kompaktiškos, tiek poringos oksido plėvelės. Kompaktiškos oksido plėvelės susidaro, jeigu oksidai netirpūs elektrolite, o porėtos oksido plėvelės gaunamos kai oksido sluoksnis tirpsta / dalinai tirpsta dėl elektrolito terpės rūgštingumo arba susidarant kompleksiniams junginiams.

Plėvelės elektrocheminis formavimasis priklauso ne tik nuo elektrodo potencialo (E), bet ir nuo elektrolito sudėties, temperatūros, anodavimo laiko ir paviršiaus šiurkštumo. Priklausomai nuo išvardintų sąlygų gali būti gaunami skirtinga morfologija pasižymintys paviršiai bei skirtingas dangų storis. Metalo oksido plėvelės storis greitai auga pradiniais anodavimo momentais. Padidėjus plėvelės storiui mažėja elektrinio lauko stipris oksido sluoksnyje, o dėl to lėtėja plėvelės storio augimo greitis iki kol pasiekiami maksimali reikšmė. Oksido sluoksnio storio priklausomybę nuo anodavimo laiko aprašoma Cabrera – Mott lygtimi [8]:

$$\frac{1}{\delta} = A - B \ln(t) \quad (2)$$

čia t – anodavimo laikas, A ir B – nuo medžiagos savybių ir temperatūros priklausomi dydžiai.

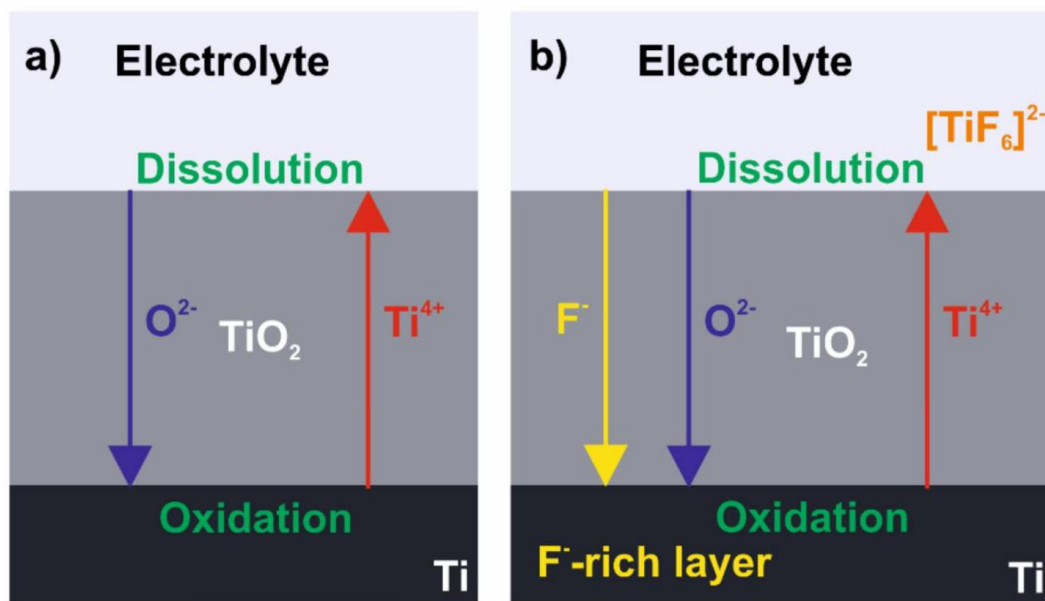
1.2.2 TiO₂ susidarymas anoduojant titaną

Oksido dangų formavimąsi kontroliuoja du procesai, oksido formavimasis, metalo jonui reaguojant su deguonies ar hidroksido anijonais, ir sluoksnio dalinis tirpimas. Didelę įtaką paviršiaus morfologijai turi elektrolito sudėtis. Dėl elektrolite esančių anijonų gebančių kompleksuoti metalo jonus prasiskverbusių pro oksido sluoksnį formuojasi nanoaktytos oksidų struktūros. Panašų efektą turi ir žemas elektrolito pH [9]. Titano atveju nanovamzdeliai gali būti gaunami, kai elektrolite yra ClO₄⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻ jonų [10], [11]. Anoduojant ClO₄⁻, Cl⁻ ir Br⁻ turinčiuose elektrolituose formuojasi netvarkios, blogai prikibusios prie paviršiaus nanovamzdelių struktūros. Anodavimas

tokiuose tirpaluose vadinamas greito skaidymo anodavimu (angl. *Rapid Breakdown Anodization*), dažniausiai naudojamas norint pagaminti ne TiO₂ dangą, o miltelius. Anodavimas elektrolituose, turinčiuose 0,05–2% F⁻ anijonų skatina tolygių nanoaktytų dangų arba nanovamzdelių formavimąsi [12].

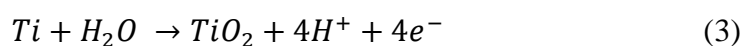
Svarbu paminėti skirtumus tarp nanoaktyto paviršiaus ir nanovamzdelių. Šiame darbe nanoaktytomis struktūromis vadinamos struktūros, kuriose poros nėra atskirtos tarpusavyje, o nanovamzdeliais vadinamos struktūros kur matosi jog nanovamzdeliai atskirti vienas nuo kito. Šis išskirstymas nėra toks akivaizdus, nes tarp dviejų kraštutinių egzistuoja daug morfologijos tipų kurias sunku priskirti vienai ar kitai kategorijai, kaip **1 pav.** kuriame matosi jog nanovamzdeliai formuojasi, tačiau jie nėra atskirti vienas nuo kito.

Vykstant anodavimui oksido / elektrolito fazių sąlyčio riboje vyksta vandens elektrolizė ir formuojasi deguonies ir hidroksido anijonai, kurie dėl didelio elektrinio lauko stiprio skverbiasi prie metalo paviršiaus, o metalo / oksido sąlyčio riboje formuojasi metalo katijonai, kurie per oksido sluoksnį skverbiasi į tirpalą **1 pav.** (a). Per oksido sluoksnį prie metalo taip pat skverbiasi elektrolite esantys anijonai **1 pav.** (b).

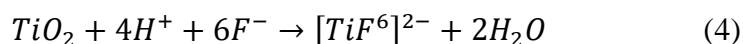


1 pav. Anodavimo metu vykstančių procesų schema (a) elektrolite be F⁻, (b) elektrolite su F⁻ jonais [13].

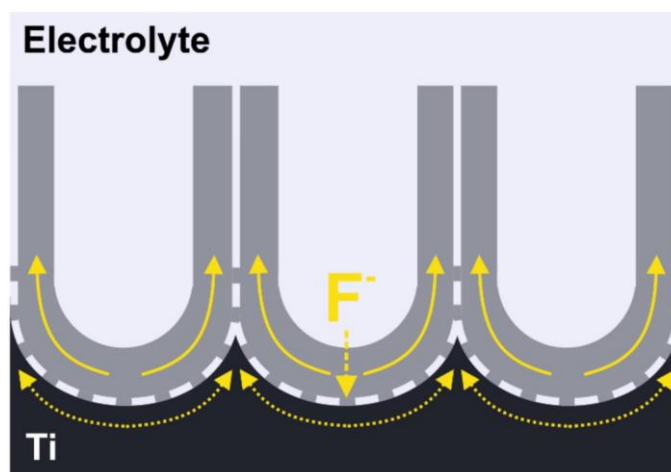
Prasiskverbę pro oksidą O²⁻ anijonai reaguoja su Ti⁴⁺ formuodami naują oksido sluoksnį (lygtis 3). Naujai susidaręs oksidas išstumia esamą oksidą ir palaipsniui auga link metalinio pagrindo. Šis reiškinys vadinamas "plastiniu tekėjimu" [14].



Kai elektrolite yra fluorido anijonų, susidaro TiO₂ bei prasiskverbę pro oksido paviršių Ti⁴⁺ katijonai sudaro tirpius fluoridinius kompleksus ir pasišalina nuo paviršiaus palikdami „kiaurymę“:



Toks viršutinio oksido sluoksnio tirpimas nulemia pradinių griovelių, porų užuomazgų bei tolimesnį porų formavimąsi. Perėjimas nuo akytos struktūros prie nanovamzdelių struktūros prasideda išilgai ribų tarp porų [14]. F⁻ jonų judris pro susiformavusį oksido sluoksnį yra maždaug dvigubai didesnis negu O²⁻, todėl Ti / TiO₂ fazių sąlyčio riboje formuojasi F praturtintas sluoksnis [14]. Dėl plastinio tekėjimo F praturtintas sluoksnis yra išstumiamas prie porų pakraščių ir galiausiai į paviršių kur jis ištirpsta, todėl poros atsiskiria viena nuo kitos, susiformuoja nanovamzdeliai ir pusrutulio formos grioveliai metalo (2 pav.).



2 pav. Diagrama parodanti pusrutulio formos įdumtinių formavimosi titano paviršiuje dėl F⁻ anijonų. Strėlytės prado plastinio tekėjimo kryptis [13].

1.2.3 Tirpiklio įtaka anodavimui

Darbinis potencialų langas anoduojant Ti vandeniniuose tirpaluose yra nuo 5 iki 30 V. Norint anoduoti esant aukštesnei įtampai būtina naudoti organinius tirpiklius, pvz., etilenglikolis, glicerolis, dimetilsulfoksidas (DMSO), formamidas. Kadangi vanduo yra būtinas oksido formavimuisi, organiniai tirpikliai dažniausiai praskiedžiami iki 20 % vandens [15]. Vandens kiekis organiniame elektrolite kontroliuoja kokių greičių formuojasi oksidas ir kokių greičių tirpsta F⁻ sukompleksuotas Ti⁴⁺. Organiniai elektrolitai yra kur kas silpnesni deguonies donorai negu vanduo, todėl mažinant vandens kiekį elektrolite lėtėja oksido formavimasis. Taip, pat organiniuose tirpikliuose F⁻ sunkiau kompleksuoja ir tirpina TiO₂, todėl galiausiai gaunami ilgesni nanovamzdeliai [16].

Keičiant elektrolito klampą ar dielektrinę skvarbą galima reguliuoti nanovamzdelių morfologiją. Elektrolito klampa yra viena iš pagrindinių tirpiklio savybių įtakojančių anodavimo procesą. Jonų mobilumas, elektrolito laidumas ir srovės tankis įtakoja anodavimo procesą ir yra atvirkščiai proporcingi tirpiklio klampai. Kaip nurodyta [13], [17], [18], susidariusio oksido storis yra atvirkščiai proporcingas klampai, o atstumas tarp porų yra tiesiogiai proporcingas dinaminės klamos logaritmui. Titano anodavimo atveju pakeitus pagrindinį tirpiklį vandenį į etilenglikolį ar glicerolį, TiO₂ nanovamzdelių ilgio ir pločio santykis padidėja nuo 3-5 (vandeniniame elektrolite) iki 32 (etilenglikolyje) ir 150 (glicerolyje) [19], [20].

Dielektrinė skvarba reguliuoja kaip smarkiai tirpiklis ekranuoja jonų krūvį (Debajaus ilgs $\lambda_d \propto \sqrt{\epsilon}$, kur ϵ - dielektrinė skvarba). Didesnės dielektrinės skvarbos elektrolite, dvigubame elektriniame sluoksnyje esančių priešjonių (F⁻) koncentracija didesnė, o tai užtikrina pakankama F⁻ kiekį ir galimybę formuoti F⁻ praturtintam sluoksniui. Taip pat elektrolito pusėje sustiprėja elektrinis laukas, ir dėl to Ti⁴⁺ jonai lengviau palieka paviršių ir formuoja naują oksido sluoksnį. Dėl šių priežasčių ypač didelę dielektrinę skvarbą turinčiuose tirpikliuose (formamidas, N-metil-formamidas dielektrinė skvarba atitinkamai 111 ir 184,2) nanovamzdelių ilgs užauga iki ~130 μm [16].

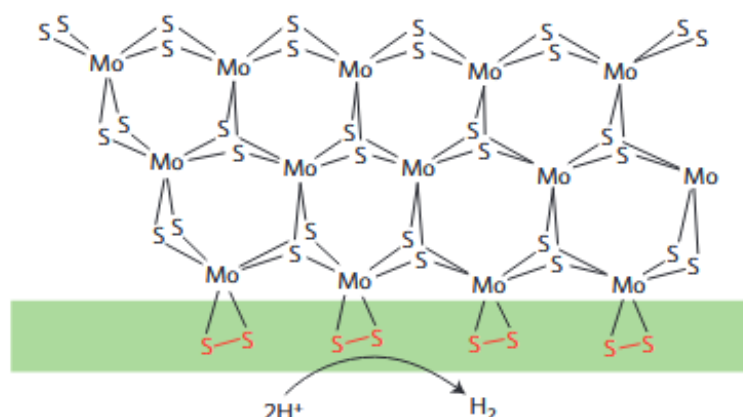
1.3 Molibdeno sulfido savybės

Stabilaus molibdeno oksidacijos laipsniai varijuoja nuo 0 iki +6, o siera neorganiniuose sulfiduose dažniausiai būna S²⁻ arba S₂²⁻ pavidalu. Dėl stiprių Mo (VI) oksidacinių savybių neutralūs Mo (VI) ir S²⁻ junginiai yra neįmanomi, tačiau MoS₄²⁻ kompleksai yra gana stabilūs vandeniniuose tirpaluose. Bandant izoliuoti MoS₄²⁻ atitinkantį sulfidą MoS₃ įvyksta sulfido anijonų oksidacija ir molibdeno redukcija iki žemesnių oksidacijos laipsnių (V, IV) [21]. Dažniausiai minimi fotoelektrochemijos literatūroje molibdeno sulfidai yra kristalinis MoS₂, amorfiniai α-MoS_x ir įvairios stochiometrijos koordinaciniai kompleksai [Mo₃S₄]⁴⁺, [Mo₃S₁₃]²⁻, [Mo₂S₁₂]²⁻ [22]. Svarbu paminėti, kad amorfinių α-MoS_x nano-dangų ir nano-dalelių bei [Mo₃S₁₃]²⁻ koordinacinių kompleksų XPS ir Ramano spektrai nurodo labai panašią struktūrą.

Molibdeno sulfidai pasižymi geromis fotoelektrocheminėmis savybėmis. Kristaliniai MoS₂ turi sluoksniuotą į grafitą panašią struktūrą, o nekompensuoti asimetrinę apsuptį turintys sieros atomai kristalų kraštinėse veikia kaip aktyvūs kataliziniai centrai gebantys redukuoti vandenilį (**3 pav.**) [23].

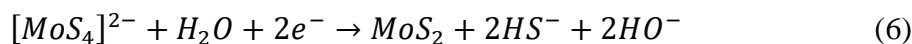
Tūrinio MoS₂ draustinės juostos plotis (~1,3 eV) nėra pakankamas, kad efektyviai vyktų foto kataliziniai procesai, tačiau MoS₂ 2D nano-dalelėse padidėja laidumo juostos energija ir draustinės juostos plotis padidėja iki ~1,8 eV [24]. Padidėjusi laidumo juostos energija leidžia MoS₂ 2D nano-

dalelėms atlikti fotosensibilizatoriaus vaidmenį kompozituose [25], nes su kitais puslaidininkiais tokiomis kaip TiO₂ gali sudaryti II tipo puslaidininkių sandūrą, kuri palengvina krūvio atsiskyrimą [26].



3 pav. Sieros aktyvūs centrai susidarantys ant MoS₂ kristalo briaunos ir MoS₂ 2D nano-dalelių [22].

MoS₂ 2D nano-dalelių sintezė yra sudėtinga ir reikalauja daug energijos bei laiko išteklių. Paprastesnis būdas pagaminti daug katalizinių centrų turintį katalizatorių yra anodinė (NH₄)₂[MoS₄] pradmens oksidacija, kurios metu susidaro amorfinis α-MoS_x. Tiek MoS₂ tiek α-MoS_x sulfidai gali būti sintetinami elektrochemiškai [27]. MoS₂ sintetinamas katodiškai, redukuojant (NH₄)₂MoS₄, o MoS_x sintetinamas anodiškai oksiduojant.



1.4 Fotoelektrocheminės puslaidininkių savybės

Tarptautinė teorinės ir taikomosios chemijos sąjunga (IUPAC) fotokatalizatorius apibrėžia kaip „katalizatorių, kuris apšviestas, sugeba sukelti cheminę reaguojančių medžiagų transformaciją“. Pagal šį apibrėžimą į fotokatalizatorių kategoriją patenka daug skirtingų medžiagų: nuo pavienių molekulių iki kvantinių taškų ir puslaidininkių. Labiausiai ištyrinėta fotokatalizatorių klasė yra puslaidininkiai. Šiame skyriuje bus trumpai aptarti pagrindiniai fotoelektrocheminiai procesai vykstantys fotokatalizės metu:

- šviesos absorbcija;
- krūvio atsiskyrimas;
- krūvio pernaša.

1.4.1 Puslaidininkų juostų teorija

Puslaidininkų savybės aiškinamos energijos juostų modeliu. Visos kietos medžiagos turi dvi juostas: laidumo juostą ir valentinę juostą. Metaluose šios juostos yra dalinai persiklojusios, todėl metalai pasižymi metaliniu laidumu. Puslaidininkiuose ir izoliatoriuose tarp laidumo ir valentinės juostos yra draustinė juosta, kurioje nėra jokių energijos lygmenų. Puslaidininkų draustinės juostos plotis įprastai yra 0,6 – 4 eV. Svarbus dydis puslaidininkų fizikoje yra Fermi energija (E_f) – darbas reikalingas atlikti elektrono perkėlimą iš vakuumo į medžiagą. Nuo šio termodinaminio dydžio priklauso elektronų kiekis laidumo juostoje [28]:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_b T}\right) \quad (8)$$

čia N_c - būvių tankis laidumo juostoje, E_c laidumo juostos energija, k_b – Bolcmano konstanta, T – temperatūra absoliučioje skalėje [28].

1.4.2 Puslaidininkų sąlytis su elektrolitais

Puslaidininkio paviršius kontaktuojant su kitu puslaidininkiu arba elektrolitu spontaniškai įsikrauna. Puslaidininkų sąlytyje tai įvyksta dėl laidumo ir valentinės juostos energijų (E_v) neatitikimo. Kai idealaus puslaidininkio paviršius yra panardintas į elektrolitą, patogus atskaitos taškas potencialui ir krūvio pasiskirstymui per fazių sandūrą yra plokščiosios juostos potencialas, U_{FB} (angl. *flat band potential*) [29]. Tai elektrodo potencialas, esant kuriam sandūros puslaidininkinėje pusėje nėra perteklinio krūvio. Kadangi puslaidininkyje nėra perteklinio krūvio, sandūroje nėra elektrinio lauko. Jei potencialas tampa labiau teigiamas už U_{FB} , elektronai yra ištraukiami iš puslaidininkio ir atsiranda teigiamo erdvinio krūvio sritis. Erdvinio krūvio sritis kietų elektrolitų atveju gali būti tiriami diferencinio fazinio kontrasto skenuojančios peršvietimo elektronų mikroskopijos metodu [30]. Erdvinio krūvio srities plotis W_{SC} priklauso nuo defektų tankio N_d , santykinės elektrinės skvarbos ϵ ir potencialo kritimo erdvinio krūvio srityje ΔU_{SC} :

$$W_{SC} = \left(\frac{2\Delta U_{SC}\epsilon\epsilon_0}{qN_d}\right) \quad (9)$$

Potencialo skirtumas erdvinio krūvio srityje pakeičia elektronų ir skylių energiją. Dėl to valentinės ir laidumo juostų energijos tampa priklausomos nuo atstumo iki sandūros. Artėjant prie paviršiaus juostos deformuojasi (angl. *band bending*).

Jeigu elektrolitas į kurį yra panardinamas kietas puslaidininkis yra *Red/Ox* aktyvus, pusiausvyra tarp puslaidininkio ir elektrolito gali būti pasiekta dėl elektronų pernašos per fazių sąlyčio ribą [31]. Šie fizikiniai principai yra panašūs į fizikinius principus aiškinančius p-n puslaidininkų sandūros savybes. Elektrocheminis elektronų potencialas arba Fermi potencialas turi būti vienodas

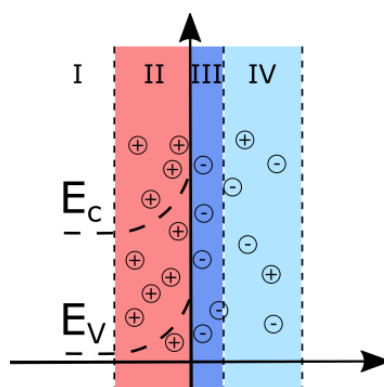
abejose fazėse. Elektrolitui turinčiame *Red/Ox* porą galima apibrėži Fermi *Red/Ox* potencialą – darbas reikalingas atlikti elektrono perkėlimą iš vakuumo į *Red/Ox* tirpalą, ir gali būti paskaičiuojamas Nernsto lygtimi [31]:

$$E_{redox} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln (C_{Red}/C_{Ox}) \quad (10)$$

čia E_0 – standartinis *Red/Ox* poros potencialas, R – idealių dujų konstanta, F – Faradėjaus konstanta, T – temperatūra absoliučioje skalėje, z – elektronų skaičius, dalyvaujantis elektrocheminėje reakcijoje; C_{Red} ir C_{Ox} redukuotos ir oksiduotos formos koncentracija.

Fermi lygių skirtumas tarp puslaidininkio ir *Red/Ox* elektrolito apsprendžia kaip deformuojasi puslaidininkio juostos. Kaip jau buvo paminėta, panardinus puslaidininkį į *Red/Ox* elektrolitą, elektrocheminis elektronų potencialas arba Fermi lygiai abejose fazėse turi susilyginti t.y. pasiekti pusiausvyrą. Fazių sąlyčio ribos polinkis pasiekti pusiausvyrą priverčia krūvininkus judėti iš vienos fazės į kitą, dėl ko atsiranda erdvinio krūvio sritis ir deformuojasi puslaidininkio valentinė ir laidumo juostos.

Puslaidininkiuose, kuriuose elektronų koncentracija yra didesnė negu skylių (n-tipo), tokiuose kaip TiO_2 , fermi lygis yra aukštesnis negu elektrolite, todėl elektronai palieka kietąją fazę, ir susiformuoja teigiamai įkrauta erdvinio krūvio sritis, o tirpale redukuojama dalis oksiduotos formos ir susiformuoja dvigubas elektrinis sluoksnis (4 pav.).



4 pav. Valentinės ir laidumo juostų deformacija kai puslaidininkis panardinamas į elektrolito tirpalą. Paveiksle išskirtos keturios sritys: tūrinis puslaidininkis (i), erdvinio krūvio sritis (ii), Helmholtz'o sluoksnis (iii), difuzinis dvigubas elektrinis sluoksnis (iv) [32].

Kai tokia fazių sandūra yra apšviečiama, dalis elektronų puslaidininkyje sužadunami į laisvas būsenas laidumo juostoje, atsiranda elektronų - skylių poros [32]. Atsiradusios skylės gali dalyvauti oksidacijos reakcijoje su redukuota *Red/Ox* poros dalimi. Tačiau n-tipo puslaidininkyje elektronų koncentracija yra žymiai didesnė negu skylių, todėl dalis elektronų rekombinuojasi su skylėmis.

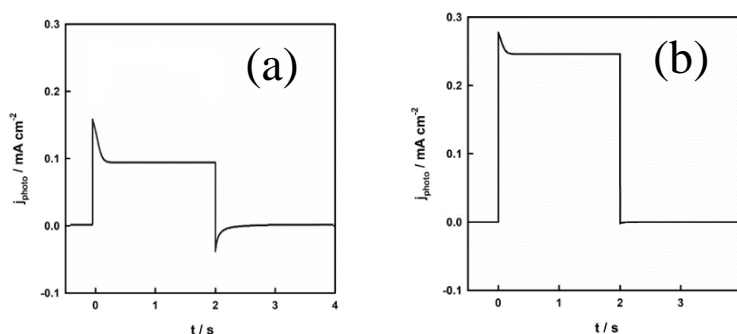
Rekombinacijos procesas mažina paminėtos reakcijos naudingumo koeficientą. Erdvinio krūvio srityje esantis elektrinis laukas skyles ir elektronus veikia į priešingas puses, o tai sulėtina rekombinacijos procesą ir padidina fotoelektrocheminės srovės generavimo efektyvumą. Kita vertus, jeigu krūvio pernašos reakcija yra labai lėta, skylių koncentracija paviršiuje padidėja, erdvinio krūvio sluoksnyje sumažėja elektrinio lauko stipris, todėl fotoelektrocheminė srovė sumažėja [33].

1.4.3 Chronoamperometrinių fotoelektrocheminės srovės tankio kreivų interpretavimas

Fotoelektrocheminės srovės tankio kreivėse matoma kelių vykstančių procesų iš kurių susideda srovės visuma: skylių judėjimas link fazių sąlyčio ribos, erdvinio krūvio srities talpos įkrovimas, krūvio pernaša, elektronų judėjimas link paviršiaus dėl paviršinės rekombinacijos.

Apšvietus puslaidininkio paviršių išorinėje grandinėje matuojamos srovės tankis turi kelias dedamąsias [34]. Matuojama fotoelektrocheminė srovė nėra lygi tik krūvio pernašos srovei, nes taip pat matuojama ir paviršiaus įkrovimo dedamoji. Matuojamoji srovė tampa lygi krūvio pernašos srovei tik tada, kai pasiekiami pastovioji būseną $t \rightarrow \infty$. Srovės tankis įjungus ir išjungus šviesos šaltinį turėtų būti simetriškas (idealaus paviršiaus atveju). Tačiau paviršiuose, ypač nanostruktūrinuose paviršiuose, dėl ryšių asimetrijos atsiranda papildomi energetiniai būviai [35] kurie skiriasi nuo Fermi lygio. Todėl, tarp tūrinio puslaidininkio ir paviršiaus gali vykti elektronų pernaša.

Kai Fermi lygio energija yra didesnė negu paviršiaus būvių energija E_{ss} , paviršiaus būviai įsikrauna neigiamai ($E_{ss} < E_f$ būdinga n tipo puslaidininkiams kai Fermi lygis yra arčiau laidumo juostos). Keičiant elektrodo potencialą E_f mažėja kol pasiekia E_{ss} . Tolesnis potencialo keitimas į teigiamą pusę pašalina elektronus iš paviršinių būvių, o visas potencialo kritimas tenka Helmholtz'o sluoksniui kol pašalinami visi elektronai. Tai reiškia, kad juostų išsilenkimas yra žymiai mažesnis kol paviršiaus būviuose yra elektronų. Todėl sakoma, kad Fermi lygis užstrigo paviršiaus būvyje (angl. *band edge unpinning*). Kai kuriais atvejais dėl šio efekto fotoelektrocheminės srovės augimas (įjungus šviesos šaltinį) ir kritimas (išjungus šviesos šaltinį) tampa nesimetrišiais **5 pav. (a)** [34].



5 pav. Nesimetriščių chronoamperometrinių fotoelektrocheminės srovės tankio kreivų pavyzdžiai [34].

1.5 Puslaidininkių heterojungčių savybės

Fotoelektrocheminių katalizatorių padarytų iš puslaidininkių kompozito veikimo mechanizmai priklauso nuo abiejų puslaidininkių elektroninės struktūros. Pagrindiniai faktoriai lemiantis fotoanodo savybes yra draustinės juostos plotis, kuris nulemia šviesos sugerties sritį ir galimos *Red/Ox* reakcijos potencialą, ir Fermi potencialų skirtumas, kuris įtakoja energijos juostų deformaciją ir elektronų-skylių rekombinacijos greitį. Puslaidininkių heterojungčių elektroninės struktūros yra skirstomos į I, II ir III tipo [36], III tipo heterojungtis nepasižymi fotoelektrocheminiams procesams naudingomis savybėmis, todėl plačiau III tipo heterojungtis nebus aptarinėjamos. Papildomai yra išskiriami du mechanizmai leidžiantys efektyviau atskirti krūvį heterojungtyje: Z-schemos mechanizmas ir puslaidininkio sujautrinimas [37].

1.5.1 I tipo heterojungtis

I tipo puslaidininkių heterojungtyje vieno iš puslaidininkių draustinės juostos plotis yra mažesnis ir laidumo juostos energija yra žemesnė. Apšvietus sistemą tiek elektronai tiek skylės migruoja į šį puslaidininkį. Elektronų ir skylių rekombinacija vyksta, tačiau dėl skirtingo elektronų ir skylių pernašos greičio jų rekombinacija gali būti sulėtinta [36].

1.5.2 II tipo heterojungtis

Kai abiejuose puslaidininkiuose susidaro elektronų-skylių poros, elektronai iš puslaidininkio, kurio laidumo juostos energija yra aukštesnė, gali migruoti į puslaidininkį, kurio laidumo juostos energija yra žemesnė. Skylės, priešingai, iš žemesnės valentinės juostos migruoja į aukštesnės energijos valentinę juostą. Tokiu būdu atsiskiria krūviai ir sulėtinama rekombinacija, tačiau sumažėja potencialų skirtumas tarp elektronų ir skylių. Gerai parinkus abiejų puslaidininkinių komponentų juostų energijas gaunami labai efektyvūs fotoelektrocheminiai katalizatoriai [38]. II tipo heterojungtis susidaro tarp S ir N legiruoto TiO_2 nanovamzdelių ir In_2S_3 nanodalelių. Potencialo skirtumas tarp In_2S_3 ir TiO_2 valentinių juostų yra 0,81 eV. Toks didelis potencialų skirtumas lemia greitą skylių migraciją iš TiO_2 į In_2S_3 ir efektyvų krūvio atsiskyrimą [38].

1.5.3 Puslaidininkio sujautrinimas

Kai tik vieno puslaidininkinio komponento elektronai yra sužadunami šviesa foto-generuojami krūviai gali pereiti į kitą nesužadintą puslaidininkį. Toks mechanizmas vadinamas sujautrinimu. Būtina sąlyga, kad įvyktų sujautrinimas, yra jog tik vienas iš krūvio nešėjų (elektronai arba skylės) pereitų į kitą puslaidininkį. II tipo heterojungties juostų struktūra yra labai panaši, tačiau esminis

skirtumas tame, kad sužadunami abu puslaidininkiai. Toks krūvio atskyrimo mechanizmas stebimas CdS / TiO₂ heterojungtyje. CdS draustinės juostos plotis yra 2,4 eV, todėl CdS gali būti naudojamos kaip fotosensibilizatorius nes gerai sugeria matomą spinduliuotę (laidumo juostos lygis: -0,7 V; valentinės juostos lygis: 1,7 V). Tokie TiO₂/ CdS katalizatoriai pasižymėjo puikiu aktyvumu skaidant rodaminą B (RhB) [39].

1.5.4 Z-schema

Z-schemos modelio juostų diagrama irgi panaši į II tipo puslaidininkių heterojungties diagramą. Elektronai iš puslaidininkio, kurio laidumo juostos energija yra mažesnė, gali tiesiogiai rekombinuotis su fotogeneruotomis skylėmis iš kito puslaidininkio, kurio valentinės juostos energija yra didesnė. Kitaip negu II tipo heterojungtyje, *Red / Ox* potencialas yra didesnis negu kiekvieno iš komponentų paimtų atskirai [36]. Fotoelektrokatalizinėje sistemoje Z-schema dažniausiai įgyvendinama naudojant fotoanodą ir fotokatodą.

Sėkmingam Z-schemos fotoelektrocheminės sistemos veikimui būtina sąlyga, kad fotoanodo Fermi energijos lygmuo būtų labiau teigiamas nei fotokatodo. Tokią sąlygą tenkina titano (TiO₂) ir vario (Cu₂O) oksidų derinys, kur Cu₂O veikia kaip fotokatodas, o TiO₂ kaip fotoanodas [40].

1.6 Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija

Fotoelektrocheminiai procesai vyksta elektrodų paviršiuje. Kadangi rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija matuoja elektronų išmuštų nuo paviršiaus energijas, šis metodas yra vienas patogiausių struktūrinių metodų fotokatalizatorių tyrimams. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija yra pagrįsta elektronų emisija iš šviesa apšvitintų paviršių. Einšteinas aprašė šviesą kaip sudarytą iš energijos kvantų (vėliau pavadintų fotonais), kurių kiekvieno energija $h\nu$, kur h yra Planko konstanta, o ν fotono dažnis. Emisija vyksta tik tada, kai kietajame kūne elektrono įgyta energija viršija minimalią energiją, reikalingą elektronui palikti paviršių E_b . Jei $h\nu < E_b$, elektronas negali ištrūkti, o bet koks fotonų srauto padidėjimas tik padaugina mažos energijos elektronų skaičių kietajame kūne, bet negali sukurti nė vieno elektrono, kurio energija būtų pakankamai didelė, kad jis galėtų pasišalinti nuo paviršiaus. Elektronas sugeria visą fotono energiją, todėl dėl energijos tvermės dėsnio visa perteklinė energija virsta elektrono kinetine energija E_k . Žinant spinduliuotės šaltinio energiją ($h\nu$) ir fotoelektronų energiją (E_k) galima apskaičiuoti potencinės duobės energiją $E_b = h\nu - E_k$.

Platus XPS metodo taikumas medžiagotyroje priklauso nuo to, kad atomo cheminė aplinka turi ryškų poveikį elektronų surišimo energijoms (E_b). Šis poveikis paprastai vadinamas cheminiu

poslinkiu [41]. Informacija apie esamus ryšius paprastai gaunama lyginant išmatuotas E_b vertes su literatūros duomenų bazėmis [42].

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1 Anodavimas

Anodavimas buvo atliktas naudojant maitinimo šaltinį Consort EV245 nuosekliai sujungtą su skaitmeniniu multimetru Agilent 34401A, dviejų elektrodų elektrocheminėje celėje. Darbinis elektrodas buvo Ti plokštelės (išgauta iš „Alfa Aesar“), kurių paviršiaus plotas 2 cm², pagalbinis elektrodas - nerūdijančio plieno viela. Titano plokštelės buvo paruošiamos dviem metodais (žr. žemiau). Anodavimas buvo atliekamas galvanostatiškai ir potenciostatiškai dvejuose tirpaluose (žr. žemiau). Anodavimo sąlygų suvestinė pateikta **1 lentelėje**.

Ti plokštelės paruošimas prieš matavimus:

1. Valomos 2-propanoliu, ir valomos ultragarso vonelėje 2-propanolyje 5 minutes;
2. Po to paruoštas paviršius po anodavimo I tirpale katodiškai nuvalomas (-25 mA/cm², 5 min) 1 M H₂SO₄ tirpale.

Anodavimo tirpalai:

- I. 85 % glicerolis, 0,2 M NH₄F, 0,02 M Trilonas-B;
- II. 85 % glicerolis, 0,2 M NH₄F, 0,02 M Trilonas-B, 0,025 mM (NH₄)₂MoS₄.

1 lentelė. Anodavimo sąlygos.

Potenciostatinis anodavimas			
Anodavimo laikas, min	Anodavimo įtampa, V	Elektrolitas	Metodas
30	20	I/ II	1
	40	I/ II	1
	60	I/ II	1
	80	I/ II	1
	100	I/ II	1
5	20	I/ II	1
30		I/ II	1
60		I/ II	1
30	20	I/ II	2

1 lentelė, tęsinys.

Galvanostatinis anodavimas			
Anodavimo laikas, min	Anodavimo srovės tankis, mA/cm ²	Elektrolitas	Metodas
5	5	I/ II	1
	10	I/ II	1
	25	I/ II	1

2.2 Fotoelektrocheminio aktyvumo matavimai.

Voltamperometrinis ir chronoamperometrinis atsakas buvo matuojamas fotoelektrocheminėje kvarcinėje celėje trijų elektrodų sistemoje: nerūdijančio plieno pagalbinis elektrodas, Ag / AgCl palyginamasis elektrodas ir darbinis Ti elektrodas padengtas tiriamuoju sluoksniu. Darbinis elektrodas buvo apšviečiamas iš priekio, galinė jo pusė buvo izoliuojama lipniąja juosta. Matavimai buvo atliekami naudojant „Autolab Optical Bench System“ (sukalibruotas 365 nm UV LED, šviesos galia iki 30 mW cm⁻²) kartu su Autolab N302 potenciostatu. Matavimai buvo atliekami 0,1 M Na₂SO₄ tirpale. Fotoelektrocheminiai tyrimai buvo atliekami tokia seka:

- 1) Atviros grandinės potencialo nustatymas 60 s.
- 2) Voltamperinių kreivių matavimas nuo atviros grandinės potencialo iki 2,0 V pagal Ag / AgCl palyginamą elektrodą, skleidimo greitis 2 mV/s su šviesos impulsais.
- 3) Potenciostatiniai šviesos impulsai esant 0,4 V, 0,8 V, 1,2 V, 1,6 V ir 2,0 V potencialams pagal Ag / AgCl palyginamai elektrodą. UV impulsas: 30 mW cm⁻², 20 s išjungta, 30 s įjungta, 20 s išjungta.

2.3 XPS analizė

XPS analizė buvo atlikta spektrometru „Kratos Axis Supra“ naudojant monochromatinį AlK (α) rentgeno spindulių šaltinį (25 mA, 15 kV). Matuojamo sluoksnio storis yra 5-7 nm, o nustatymo riba svyruoja nuo 0,1 iki 0,5 at. % priklausomai nuo elemento. Prietaisas sukalybuotas taip, kad metalinio ryšio Au 4f_{7/2} linija būtų ties 83,96 eV, o spektrometro dispersija buvo pakoreguota, kad metalinio vario Cu 2p_{3/2} linija būtų ties 932,62 eV. Krūvio neutralizacijos sistema buvo taikyta visiems mėginiams. Atliktos apžvalginės (plačios) skenavimo analizės, kurių analizės plotas - 300 x 700 mikronų, o praleidžiamoji energija - 160 eV. Didelės skiriamosios gebos analizės buvo atliekamos, kai analizės plotas buvo 300 x 700 mikronų, o praleidimo energija - 20 eV. Spektrai buvo pakoreguoti pagal pagrindinę anglies 1s spektro liniją (atsitiktinė anglis), kurios vertė yra

284,8 eV. Spektrai buvo analizuojami naudojant CasaXPS programinę įrangą (2.3.23rev1.1R versija).

2.4 Paviršiaus morfologijos tyrimai

Paviršiaus morfologija ir dangų storis buvo tiriamas skenuojančiu elektronų mikroskopu, Hitachi TM 3000 ir SU-70, „Hitachi“. Dangų storio įvertinimui, prieš darant nuotraukas, elektrodai po anodavimo buvo sulenkti ir perlaužti, taip, kad oksido plėvelė suskilinėtų. Tokiu būdu storis iš nuotraukų buvo nustatomas tose vietose, kur matosi tiek danga tiek titano paviršius ir tose vietose kur matėsi atskilusių nuo metalo paviršiaus dangos dribsnių skersinis pjūvis. Tokios nuotraukos taip pat leidžia nustatyti ar formuojasi TiO₂ nanovamzdeliai, nes matomi po oksido sluoksnių esantis pusrutulio formos grioveliai.

2.5 Reagentai ir priemonės

Titano plokštelė, 0,25 mm storio, atkaitinta, 99,5 % grynumas, (išigyta iš „Alfa Aesar“).

Nerūdijančio plieno viela, 2 mm storio (pagalbinis elektrodas).

Palyginamasis Ag / AgCl / Cl⁻ elektrodas.

Glicerolis 85 %, gamintojas „Fluka analytical“.

2-propanolis, ≥99,5 %, gamintojas „Roth“.

Amonio fluoridas (NH₄F), 96 % grynumas, gamintojas „Fluorochem“.

Trilonas-B, grynumas 98,5 – 100,5 %, gamintojas „Peaxum“.

Sieros rūgštis (H₂SO₄) 97 %, gamintojas „Honeywell“

Natrio sulfatas (Na₂SO₄) ≥99 %, gamintojas „Carl Roth“

Ammonio heptamolibdato tetrahidratas ((NH₄)₂MoO₄·4H₂O) ≥99 %, gamintojas „Roth“

Natrio sulfido hidratas (Na₂S) 60 %, gamintojas „Roth“

Potenciostatas / galvanostatas Autolab N302, gamintojas „Metrohm“.

Spektrometras, Axis Supra, gamintojas „Kratos“.

Skaitmeninis multimetras, 34401A, gamintojas „Agilent“.

Maitinimo šaltinis, Consort EV245, gamintojas „Consort“.

LED šviesos šaltinis, COP1-A, gamintojas „THORLABS OLYPMUS“.

Skenuojantis elektronų mikroskopas, Hitachi TM 3000, gamintojas „Hitachi“.

Skenuojantis elektronų mikroskopas, Hitachi SU-70, gamintojas „Hitachi“.

Termometras ETS-D5, gamintojas „IKA“

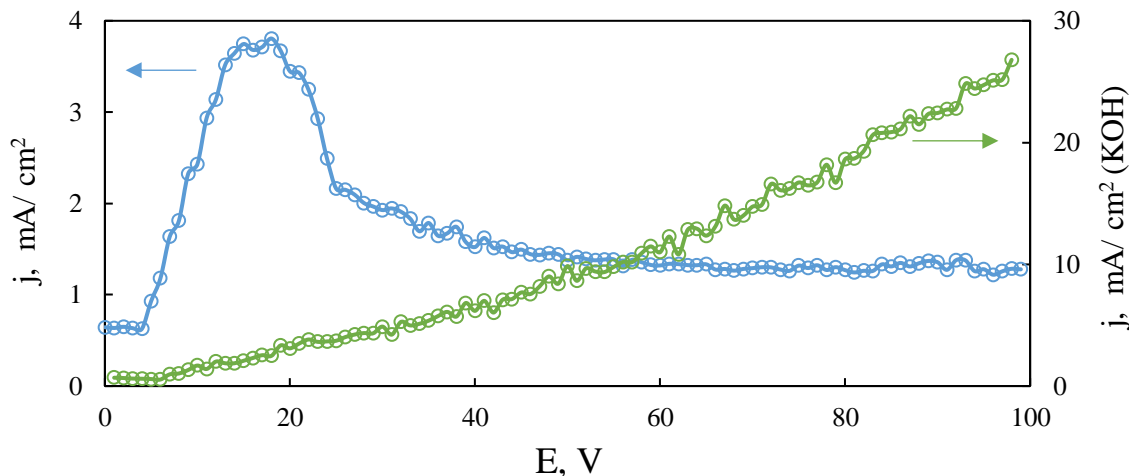
Ultragarso vonelė, Emmi – 20HC, gamintojas „EMAG Technologies“.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 TiO₂ ir TiO₂-MoS_x morfologijos apibūdinimas

3.1.1 TiO₂ sintezė potenciostatinio anodavimo metodu

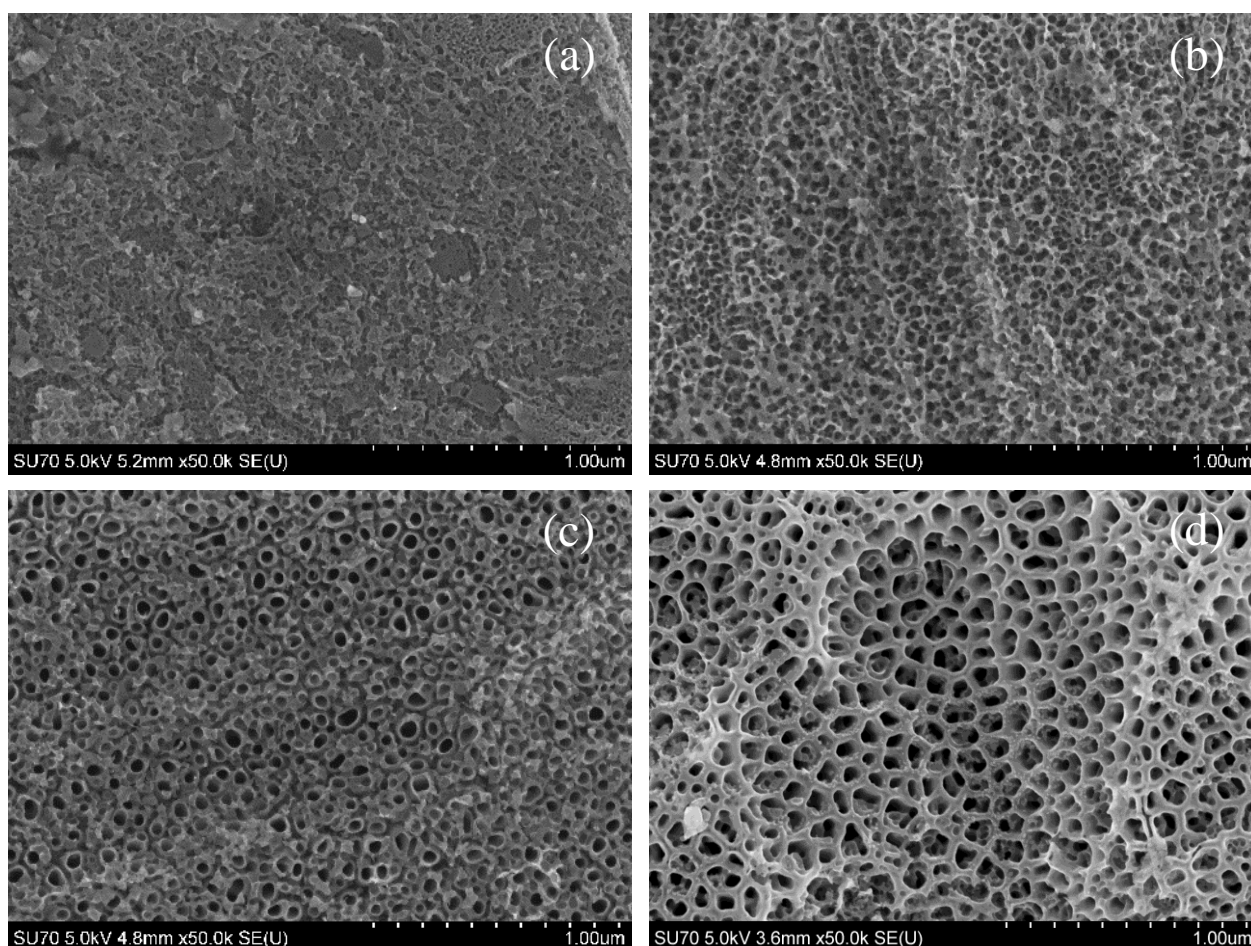
TiO₂ plėvelės buvo gautos anoduojant 30 minučių tirpale (I) įtampų intervale nuo 20 V iki 100 V. Anoduojant tirpale (I) srovės tankis kilo sparčiai iki maksimalios ~3,8 mA/cm² vertės esant ~18 V (**6 pav.** mėlyna kreivė). Toliau didinant įtampą, srovės tankis staigiai sumažėjo iki ~2 mA esant 30 V, dar toliau didinant įtampą srovės tankis sumažėjo iki ~1,25 mA/cm² reikšmės. Anoduojant 0,1 M KOH tirpale srovės tankis kyla iki pat 100 V, be to srovės tankis šiame elektrolite yra žymiai didesnis, kai įtampa >55 V. Didesnis srovės tankis KOH tirpale aiškinamas didesniu tirpalo laidumu, bei matyt, labiau poringa ir netvarkinga susidarančio oksidinio sluoksnio struktūra. Nepasiekus kritinės įtampos srovės tankis ir TiO₂ auga proporcingai [43], o pasiekus kritinę įtampą (~200 V, 0,1 M KOH) susiformavęs TiO₂ sluoksnio elektroninis laidumas staigiai padidėja ir pasiekiamą srovės sieną (angl. *current wall*) [43]. KOH tirpale formuojasi tankios mikro/nano porėtos dangos, tačiau nesiformuoja nanovamzdeliai [44], todėl toliau tokios dangos nebuvo tirtos.



6 pav. Potenciostatinio anodavimo kreivės 0,2 M NH₄F, 0,02 M Trilonas-B, 85% glicerolio tirpale (mėlyna), 0,1 M KOH tirpale (žalia), sklaidimo greitis 1 V/min.

Siekiant įvertinti kaip dangos morfologija priklauso nuo anodavimo laiko, buvo pasirinkta įtampa ties kuria stebimas srovės tankis yra arti maksimalaus – 20 V. Tyrimai atlikti esant skirtingiems anodavimo laikams: 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min ir 60 min. Nanovamzdelių formavimasis parodytas **7 pav.** Anoduojant 5 minutes susiformuoja netvarkinga danga su porų

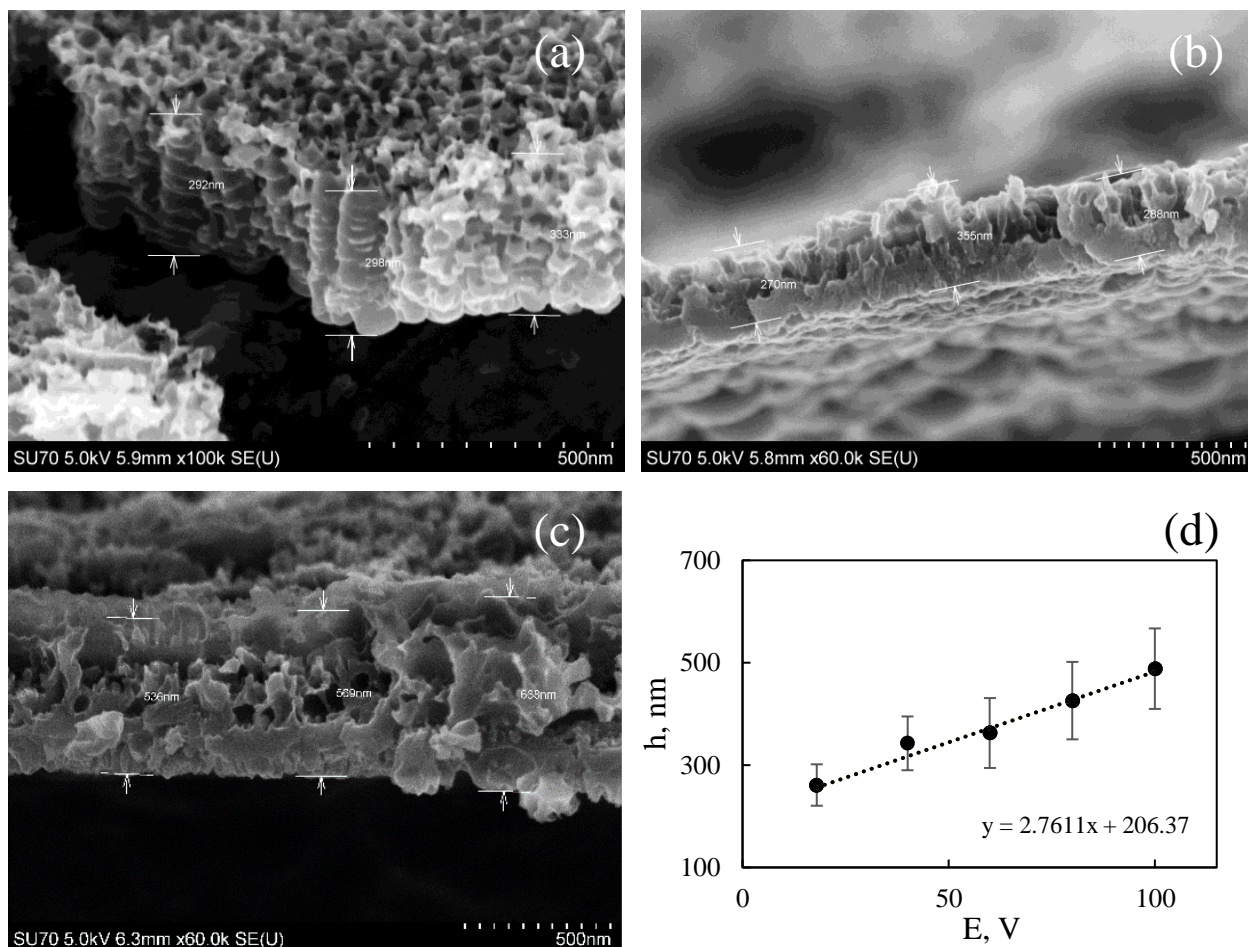
užuomazgomis **7 pav.** (a), po 30 minučių netvarkingų porų tinklas **7 pav.** (b), o po 60 min susiformuoja nanovamzdeliai (**7 pav.** (c)). Anoduojant 30 minučių, vėliau katodiškai nuvalant oksido plėvelę (5 min palaikant 1 M H₂SO₄ tirpale) ir pakartotinai atliekant anodavimą, po 30 minučių, susiformuoja tvarkingesnis porų tinklas negu vieno anodavimo metu **7 pav.** (d). Be to susiformavusios poros yra ~2-3 kartus didesnės, o jų sienelės yra ~3-6 kartus storesnės. Taigi, siekiant gauti tvarkingesnę akytą struktūrą, paviršių reikia aktyvuoti anoduojant, o vėliau katodiškai nuvalyti.



7 Pav. SEM nuotraukos TiO₂ dangų, gautų 0,2 M NH₄F, 0,02 M Trilonas-B, 85% glicerolio tirpale anoduojant 5 min (a), 30 min (b), 60 min (c) ir du kartus anoduojant 30 min., tarp anodavimų nuvalius oksido plėvelę 1 M H₂SO₄ tirpalu (d).

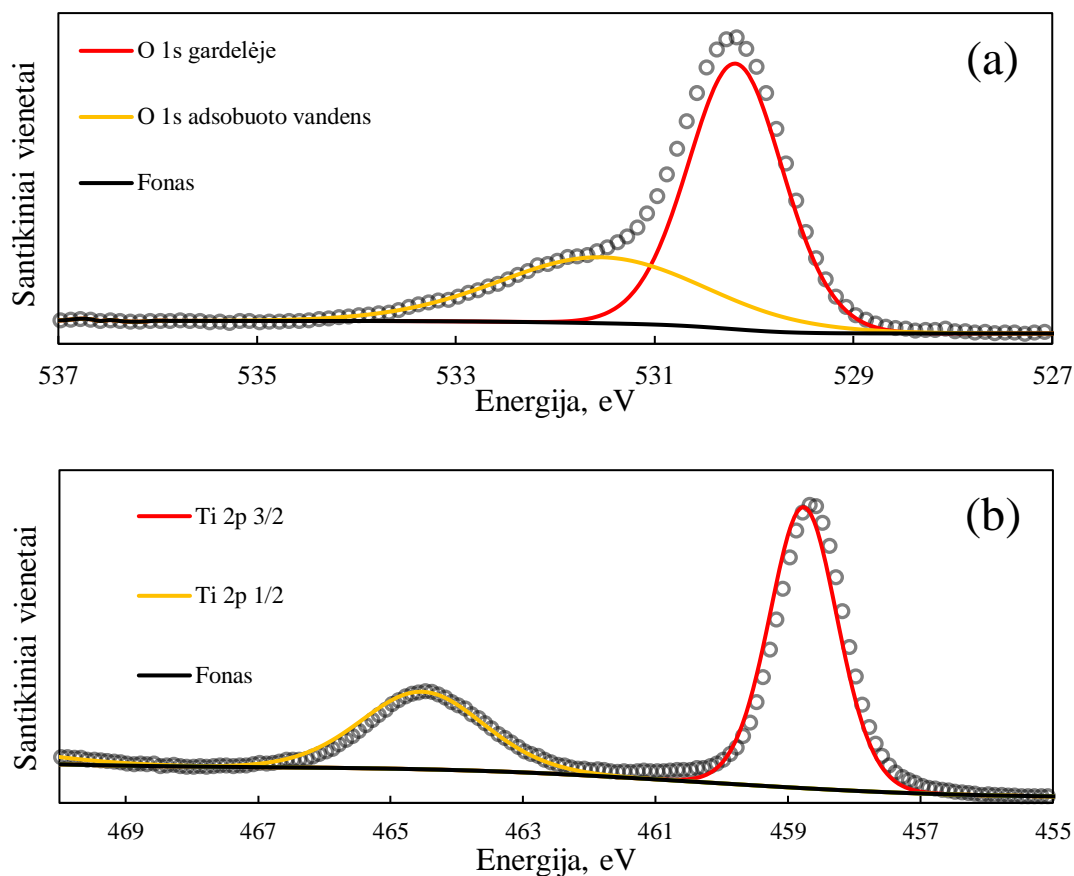
Anodavimo įtampa taip pat daro įtaką TiO₂ morfologijai. Tvarkingiausia nanovamzdelių struktūra formuojasi anoduojant esant 20 V įtampai **8 pav.** (a). Mėginiuose, kurie buvo anoduoti aukštesnėje nei 40 V įtampoje **8 pav.** (b, c), nebesimato nanovamzdelių struktūros, tačiau vis dar išlieka pusrutulio formos įdubimai Ti/TiO₂ fazių sąlyčio riboje. Labiausiai tikėtina, kad nanovamzdelių struktūra suyra dėl F⁻ poveikio. Taigi nustatyta, kad esant aukštesnėms anodavimo įtampoms gaunamos ženkliai netvarkesnės struktūros. Dangų storio priklausomybės nuo anodavimo

potencialo nustatymui buvo padarytos SEM nuotraukos. Nustatyta, kad dangos storis nuo potencialo priklauso tiesiškai **8 pav.** (d), o anodavimo konstanta yra 2.76 nm/V. Tiesinė priklausomybė parodo, kad TiO₂ formavimasis anoduojant tirpale (I) puikiai sutampa su oksido dangų kinetine teorija [8].



8 pav. SEM nuotraukos, kuriose pavaizduotas TiO₂ dangos skersinis pjūvis anoduojant tirpale (I) esant 20 V (a), 60 V (b), 100 V (c), bei storių priklausomybė nuo anodavimo įtampos (d).

Susintetintos dangos buvo papildomai ištirtos XPS metodu, siekiant sužinoti ar susintetintas TiO₂, ar kitoks oksidų mišinys. **9 pav.** pavaizduoti anodavimo būdu gautos TiO₂ plėvelės Ti 2p ir O 1s XPS spektrai. **9 pav.** (a) parodytas TiO₂ plėvelės O_{1s} spektras, kuriame yra 2 smailės. Smailė ties 529,9 eV atitinka O_{1s} kristalinėje gardelės, o smailė ties 531,3 eV priskiriama absorbuoto vandens deguoniui [45]. **9 pav.** (b) spektre dupletas Ti_{2p3/2} (458,6 eV) ir Ti_{2p1/2} (energija 464,4 eV) atsiranda dėl sukinių orbitų skilimo. Šios smailės atitinka Ti⁴⁺ įsiterpimus TiO₂ gardelėje. Kadangi kitų smailių atitinkančių kito valentingumo Ti ar smailių atitinkančių O prie kito valentingumo Ti nėra, susintetintas TiO₂ neturi pastebimo kiekio vakansijų ar intarpų. TiO₂ XPS spektras anoduojant 85% glicerolio, 0,2 M NH₄F, (NH₄)₂MoS₄ 0,025 mM tirpale nepasikeitė.



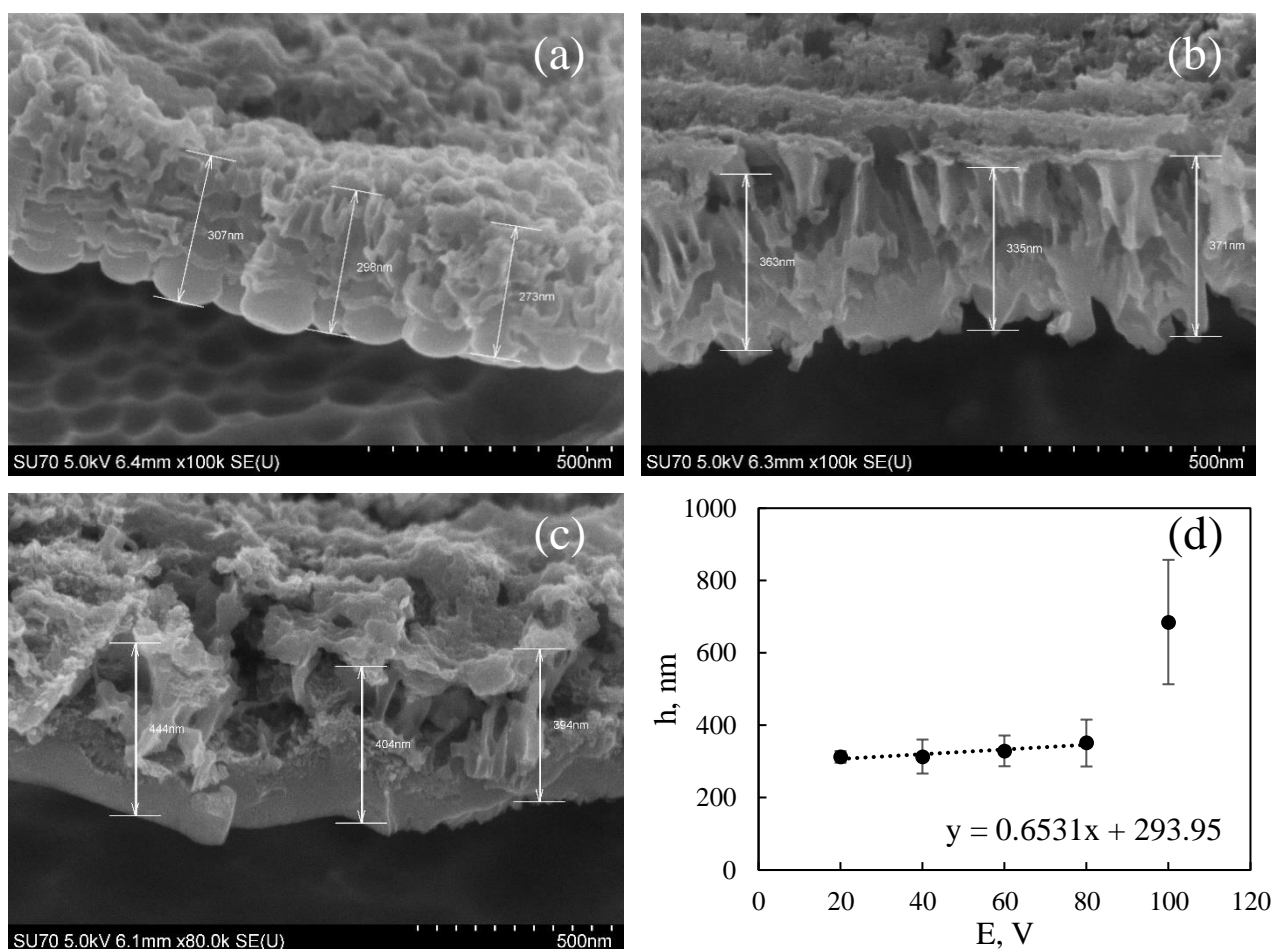
9 pav. TiO₂ Rentgeno spindulių fotoelektronų spektras, deguonies (a) titano (b).

3.1.2 TiO₂-MoS_x kompozito sintezė potenciostatinio anodavimo metodu

Anoduojant tirpale (I) ir (II) esant 20 V įtampai dangos storis yra praktiškai vienodas 268±40 nm **8 pav.** (a) ir 313±16 nm **10 pav.** (a). Anoduojant elektrolite kuriame yra (NH₄)₂MoS₄ (tirpalas (II)) nanovamzdeliai formuojasi tik anoduojant esant 20 V įtampai **10 pav.** (a), o esant aukštesnei nei 20 V įtampai gaunamų dangų morfologija skiriasi iš esmės. TiO₂ būdingų F⁻ anijonais sukeltamų morfologinių savybių nebelyka **10 pav.** (b, c), t.y. po TiO₂ sluoksniu nebesimato pusrutulio formos įdubimų, o TiO₂ sluoksnis formuojasi be nanovamzdelių. Be to, didinant įtampą formuojasi vis tankesnis ir storesnis oksido sluoksnis arčiau metalo paviršiaus. Plėvelės storio priklausomybė nuo įtampos tampa nebetiesiška tarp 80 V ir 100 V **10 pav.** (d), iki 80 V plėvės storis auga nežymiai, o anodavimo konstanta paskaičiuota intervale nuo 20 V iki 80 V yra 4.2 karto mažesnė (0,65 nm/V). Anodujuont esant 100 V įtampai dangos storis yra dvigubai didesnis nei anoduojant esant 80 V įtampai.

Tokie žymūs nuo potencialo priklausomi morfologiniai pokyčiai galimai atsiranda dėl MoS_x sluoksnio, dengiančio TiO₂. Esant aukštesnėms įtampoms (40 – 100 V) nesusiformuoja pusrutulio formos įdubimai, įtampų intervale nuo 20 V iki 80 V dangos formavimas tirpale (II) yra žymiai

lėtesnis negu tirpale (I), o esant 20 V įtampai TiO_2 nanovamzdeliai formuojasi vienodai abiejuose tirpaluose. Kadangi oksido sluoksnio augimas priklauso nuo F^- ir O^{2-} jonų judrumo, šie pastebėjimai leidžia daryti išvadą, kad įtampų intervale nuo 40 V iki 80 V per trumpą laiką susiformuoja kompaktiškas MoS_x sluoksnis, kuri sumažina šių jonų judrumą ir pakeičia judrumų santykį. Dėl sumažėjusio F^- judrumo nesusiformuoja F^- praturtintas sluoksnis Ti / TiO_2 fazių sąlyčio riboje dėl ko nesiformuoja pusrutulio formos įdubimai, o dėl sumažėjusio O^{2-} judrumo TiO_2 dangos storio augimas yra sulėtintas

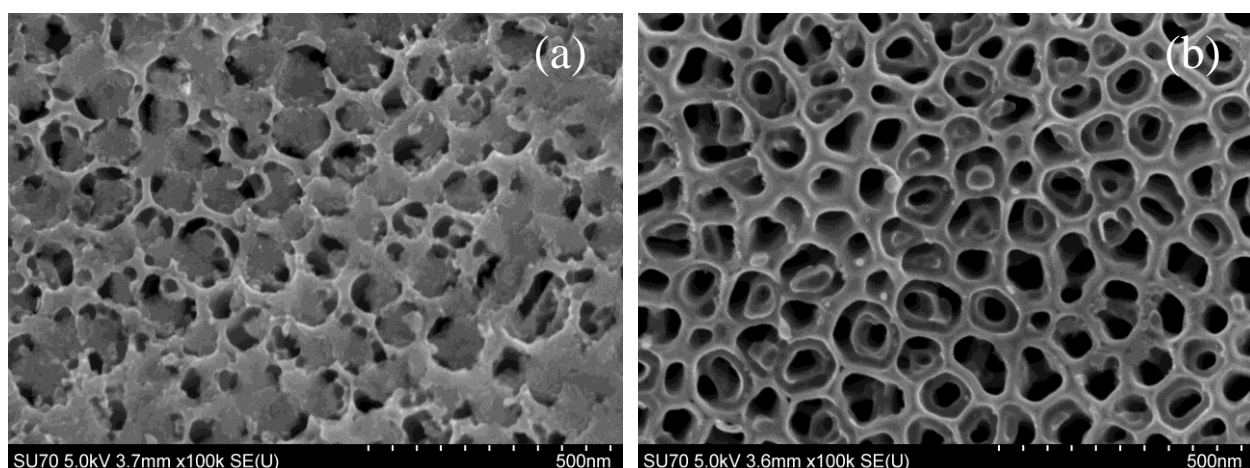


10 pav. SEM nuotraukos kuriose pavaizduotas TiO_2 - MoS_x dangos skersinis pjūvis anoduojant esant 20 V (a), 60 V (b), 100 V (c) ir storių priklausomybė nuo anodavimo įtampos (d).

Papildomai TiO_2 - MoS_x kompozitas buvo susintetintas potenciostatinio anodavimo metodu paviršių paruošų metodu (II), kaip paviršius atvaizduotas **7 pav.** (d). Tokiu būdu pagamintų kompozitų morfologija yra panaši į anoduoto TiO_2 t.y. porų dydis ir porų sienelių storai yra praktiškai nepakitę 150 ± 30 nm, 20 ± 5 nm TiO_2 - MoS_x **11 pav.** (a) ir 150 ± 30 nm, 25 ± 5 nm TiO_2 **11 pav.** (b).

Esminis morfologinis skirtumas tarp anoduoto TiO_2 ir TiO_2 - MoS_x kompozito parodytas **11 pav.**, TiO_2 poros yra tarsi užpildytos MoS_x . Tačiau teigti, kad susintetiname TiO_2 - MoS_x

kompozitą vien iš morfologinių pokyčių SEM nuotraukose negalima, todėl papildomai buvo atlikta XPS analizė.

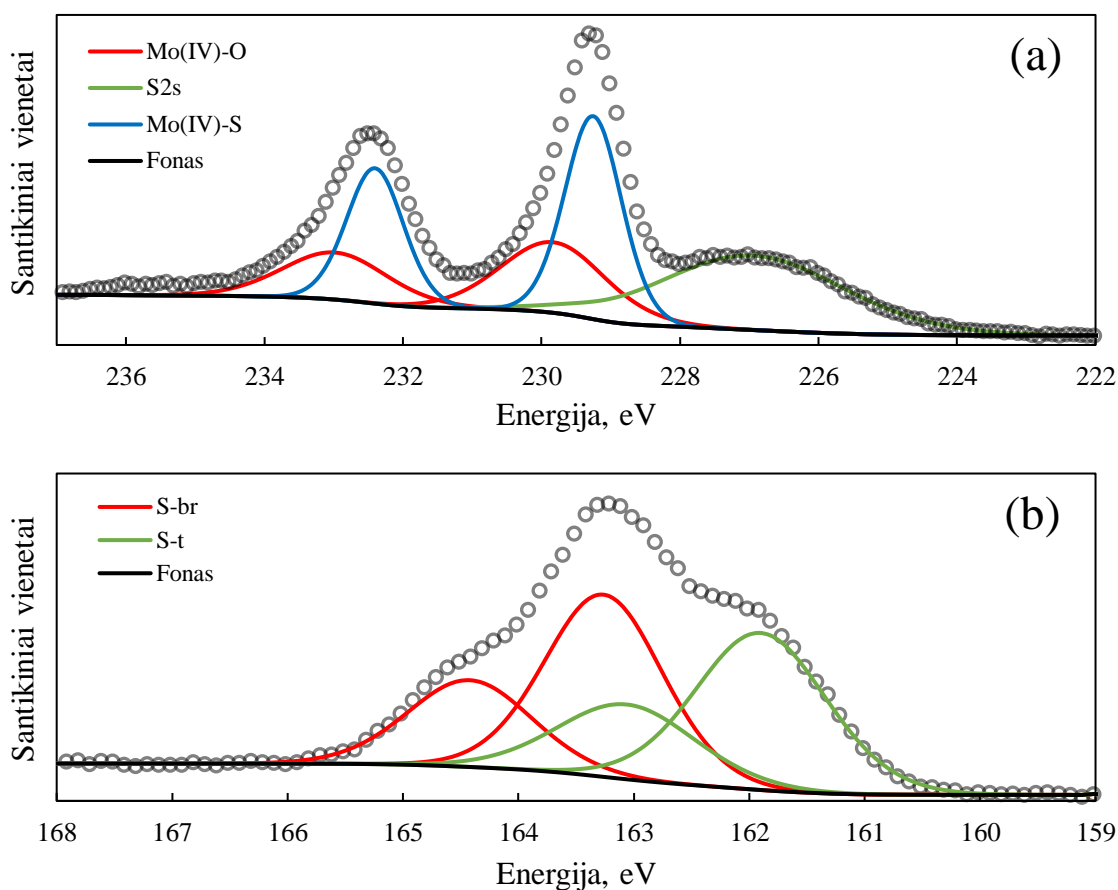


11 pav. TiO₂ dangų, gautų anoduojant skirtinguose elektrolituose. 85% glicerolio, 0,2 M NH₄F, (NH₄)₂MoS₄ 0,025 mM (a), 85% glicerolio, 0,2 M NH₄F (b). Abiem atvejais buvo vykdomas katodinis valymas 1 M H₂SO₄ tirpale.

MoS_x junginių susidarymas paviršiuje buvo patvirtintas rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos metodu. Spektrai pavaizduoti **12 pav.** pasižymi tomis pačiomis charakteringomis smailėmis kurios stebimos elektrochemiškai nusodinant α -MoS_x koordinacinį polimerą ([Mo₃S₁₃]²⁻) [22]. Be MoS_x susiformavo ir MoO₂ kaip matosi iš Mo(IV)-O dupletu (**12 pav.** (a) – raudona kreivė). Paveiksle **12 pav.** (b) atvaizduotas spektras dekonvoliuotas į du dupletus kuriuos galima priskirti tilteliniams (angl. *bridging*) (S-br: S_{2p3/2} 163,2 eV, 2S_{p1/2} 164,2 eV) ir galiniams (angl. *terminal*) (S-t: S_{2p3/2} 161,8 eV; S_{p1/2} 163 eV) S-S ryšiams [22]. Dėl didelio anglies kiekio mėginyje kiekybinė XPS elementinė analizė yra nepatikima. Apytiksliai nustatytas Mo ir S molinis santykis ~1/6 stochiometriškai atitinka MoS₃ – anodinio nusodinimo produktą [46]. Literatūroje dažnai nurodoma anodiškai nusodinto MoS junginio stochiometrija yra MoS_{3,8} [47].

2 lentelė. TiO₂-MoS_x elementinė sudėtis nustatyta XPS metodu.

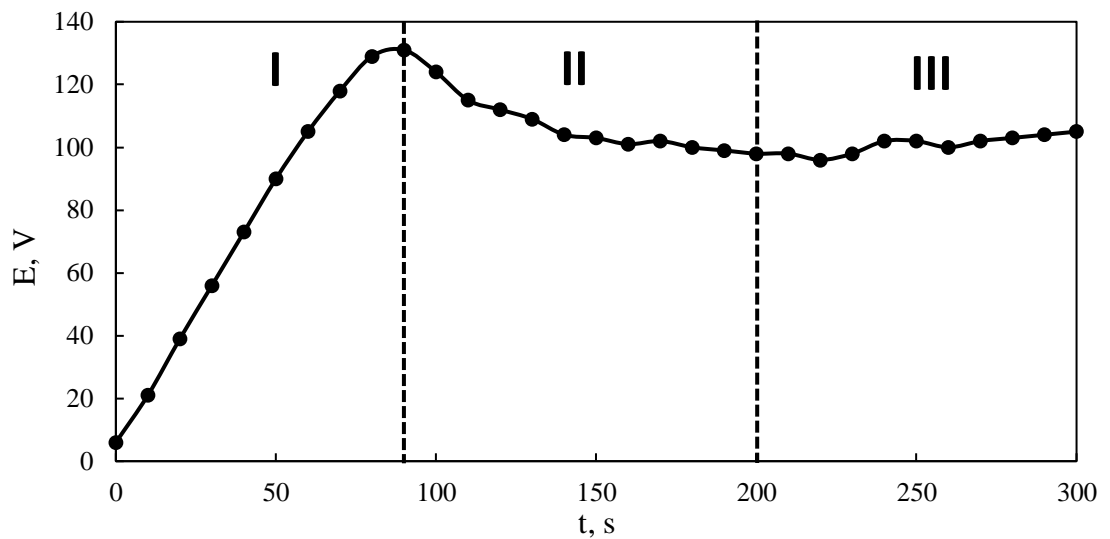
C _{1s} , %	F _{1s} , %	Mo _{3d} , %	N _{1s} , %	O _{1s} , %	S _{2p} , %	Ti _{2p} , %
31,49	1,72	6,27	27,86	15,39	12,91	4,36



12 pav. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektrai ir jų dekonvoliucija į Mo_{3d} (a) ir S_{2p} (b) mėginių anoduotų 30 min esant 20 V tirpale (2).

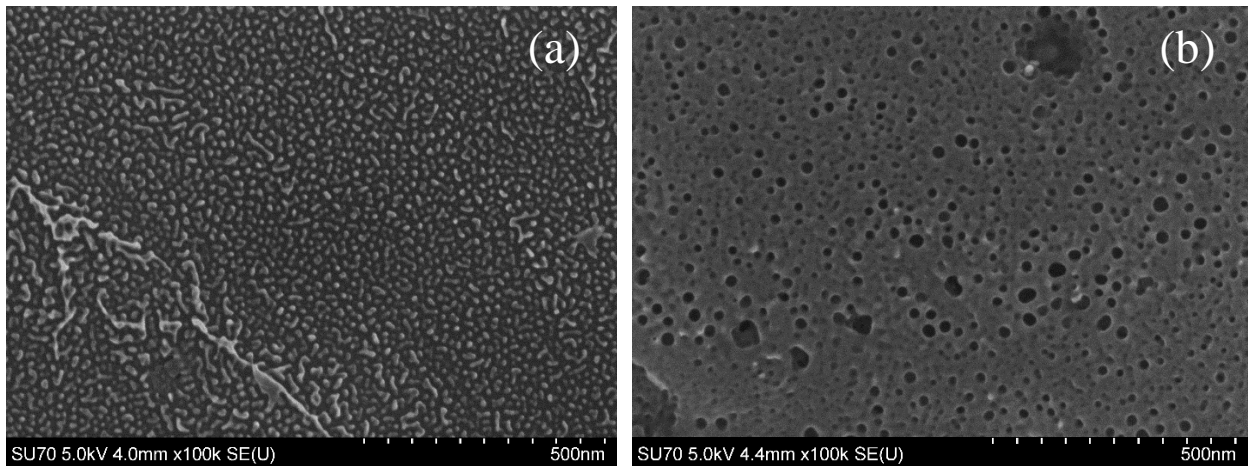
3.1.3 TiO_2 ir $\text{TiO}_2\text{-MoS}$ kompozito sintezė galvanostatinio anodavimo metodu.

TiO_2 plėvelės buvo paruošiamos galvanostatiškai anoduojant 5 min, esant 5 mA/cm^2 , 10 mA/cm^2 ir 25 mA/cm^2 srovės tankiui $0,2 \text{ M NH}_4\text{F}$, $0,02 \text{ M}$ Trilonas-B, 85% glicerolio tirpale. Tipinė anodavimo kreivė pateikta **13 pav.** Kreivėje parodyti TiO_2 galvanostatinio anodavimo etapai. Pirmajame etape formuojasi kompaktinis oksido sluoksnis Ti / TiO_2 ir $\text{TiO}_2/\text{elektrolitas}$ fazių sąlyčio ribose. Pirmojo etapo metu dominuoja joninė srovė [48]. Pasiekus kritinį anodinio sluoksnio storį, joninis laidumas pasidaro apsunkintas ir dėl to stebimas nežymus įtampos maksimumas (90 s ~130 V). Ti^{4+} katijonui reikia prasiskverbti pro oksido sluoksnį tam, kad pasiektų elektrolitą, o O_2^-/OH^- ir F^- anijonams reikia prasiskverbti pro oksido sluoksnį, kad pasiektų metalo paviršių. Ti / TiO_2 fazių sąlyčio riboje pradeda formotis anijonais užterštas sluoksnis. Tada padidėja elektroninė srovės dedamoji ir pradeda skirtis deguonis, kurio burbuliukai sukuria porų užuomazgas [49]. Trečiojo etapo metu, deguonies skyrimasis ir TiO_2 sluoksnio augimas pasiekia pusiausvyrą, ir prasideda pastovaus augimo fazė (angl. *steady state growth*), todėl potencialas nusistovi ties pastove reikšme (200 s, ~105 V). Šios augimo fazės buvo stebimos anoduojant esant 10 mA/cm^2 ir 25 mA/cm^2 srovės tankiui 5 minutes.



13 pav. Tipinė galvanostatinio anodavimo kreivės kurioje matosi trys atskiros dangos augimo fazės. Kreivė registruota tirpale (II) esant 10 mA/cm^2 srovės tankiui.

Anoduojant Ti plokštelę 5 min esant 5 mA/cm^2 srovės tankiui susiformuoja lygi danga be matomų porų **14 pav.** (a). Dangos raštas primeną spino dalinį fazių atsiskyrimą. **14 pav.** (b) ir **15 pav.** (a) stebimos būdingos TiO_2 -ui porų užuomazgos, tačiau porėtai ar nanovamzdelių struktūrai gauti 5 min trukmės anodavimas yra per trumpas.

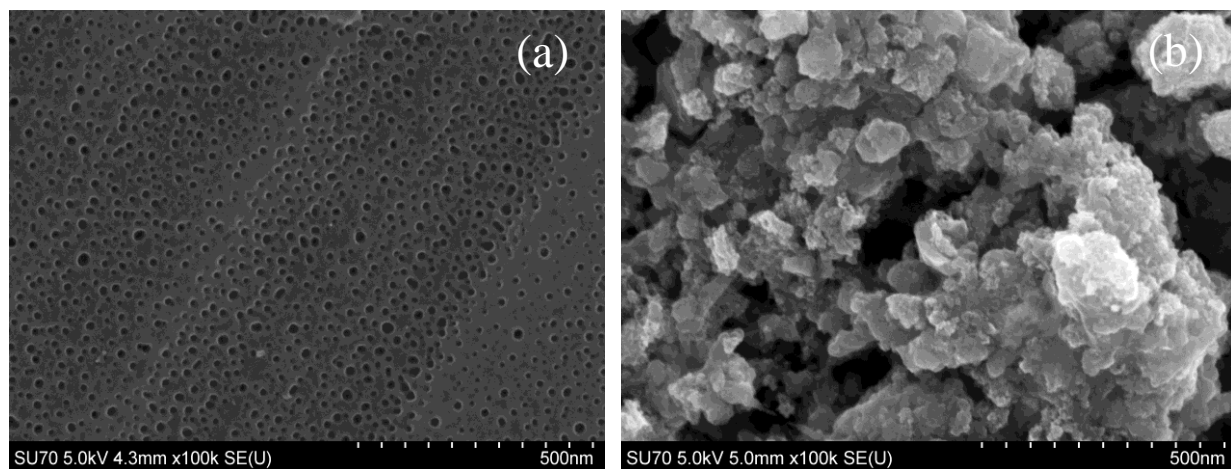


14 pav. Paviršių, gautų anoduojant 5 min galvanostatinėmis 5 mA/cm^2 (a) ir 10 mA/cm^2 (b) sąlygomis tirpale (I) SEM nuotraukos.

Kompozito sintezei į elektrolito tirpalą buvo pridėta $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, kad galutinė koncentracija būtų $0,025 \text{ mM}$. Tokiame elektrolite anodavimo metu vyksta du procesai:

- 1) TiO_2 plėvelės augimas;
- 2) Anodinis MoS_x nusodinimas ir jo anodinis skilimas.

Anoduojant Ti plokštelę 5 min esant 25 mA/cm^2 srovės tankiui susiformuoja plona TiO_2 plėvelė su porų užuomazgomis **15 pav. (a)**. Anoduojant tomis pačiomis sąlygomis elektrolite II susiformuoja į dribsnius panašus MoS_x viršutinis sluoksnis **15 pav. (b)**.



15 pav. Paviršių, gautų galvanostatiškai anoduojant 5 min esant 25 mA/cm^2 elektrolite (I) (a) ir tirpale (II) (b), SEM nuotraukos

Molibdeno ir sieros kiekiai paviršiuje buvo įvertinti EDX metodu. Gauti duomenys patvirtino, kad Mo ir S yra paviršiuje. Be to Mo ir S koncentracijos 2d žemėlapyje koreliuoja, kas liudija, jog paviršiuje yra Mo ir S junginys. Be to esant 25 mA/cm^2 srovės tankiui paviršiuje yra gerokai daugiau S ir Mo. Bendra Mo ir S koncentracija paviršiuje nustatyta EDX metodu pateikta **3 lentelėje**.

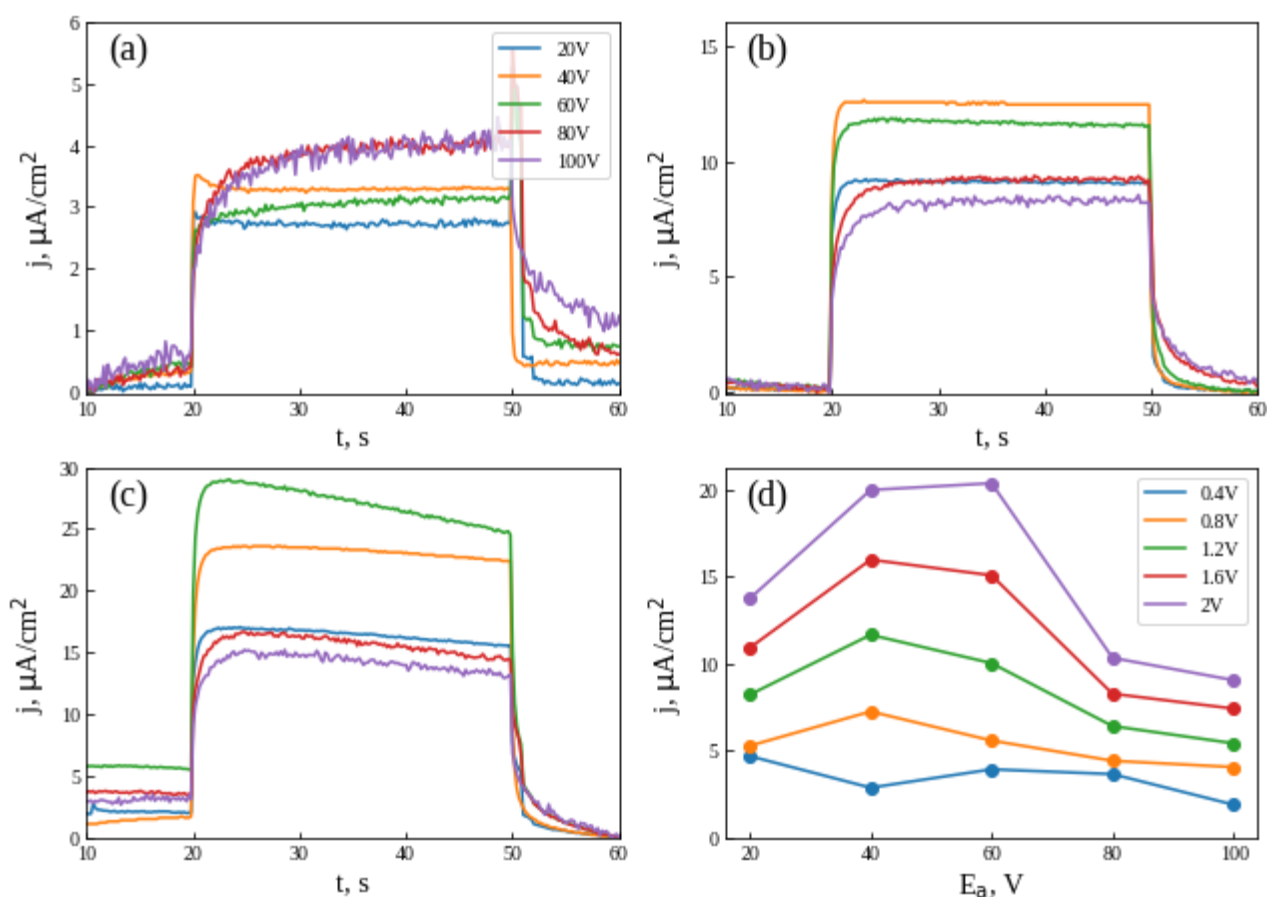
3 lentelė. $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ elementinė sudėtis nustatyta energijos dispersinės rentgeno spindulių spektroskopijos metodu.

Mėginys	5 min, 5 mA/cm^2		5 min, 10 mA/cm^2		5 min, 25 mA/cm^2	
	m, at %	std, at %	m, at %	std, at %	m, at %	std, at %
O	36,01	0,45	38,08	0,21	34,92	1,92
S	0,24	0,08	0,27	0,09	1,17	1,22
Ti	63,61	0,34	61,55	0,21	62,71	0,71
Mo	0,14	0,033	0,10	0,10	1,20	1,39

3.2 Fotoelektrocheminės TiO_2 ir $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ kompozito savybės

3.2.1 Potenciostaškai anodotų dangų fotoelektrocheminės savybės

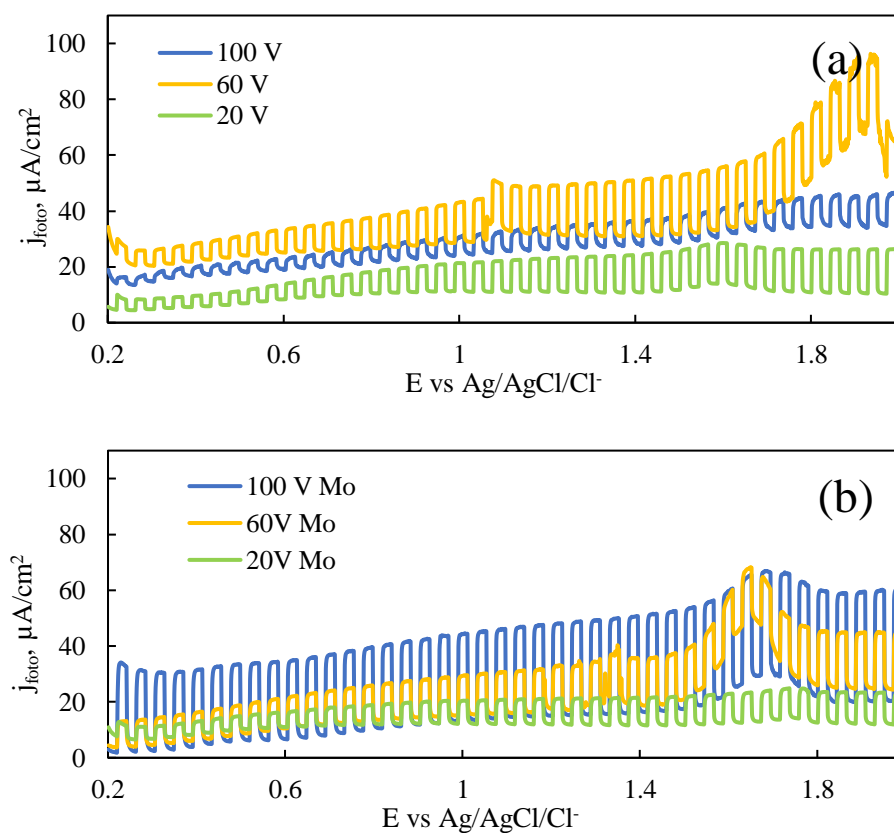
16 pav. parodytas TiO_2 fotoelektrocheminės srovės tankio pokytis apšvietus paviršių 30 s, 365 nm, 30 mW cm^{-2} šviesos impulsu esant skirtingiems elektrodo potencialams. Apšvietus mėginį stebima teigiama srovė, kas yra būdinga n-tipo puslaidininkiams [50].



16 pav. TiO_2 chronoamperometrinės fotosrovės tankio kreivės registruotos esant 0,4 V potencialui (a), 1,2 V potencialui (b), 2,0 V potencialui (c) (vs Ag / AgCl / Cl^-), fotosrovės priklausomybė nuo TiO_2 anodavimo įtampos (d). Matuota 0,1 M Na_2SO_4 tirpale esant 30 mW cm^{-2} galingumui.

16 pav. (a) parodytos dviejų tipų kreivės, (i) TiO_2 anoduoto esant 20 V, 40 V įtampai (mėlyna ir oranžinė kreivės) ir (ii) TiO_2 anoduoto esant 60 V 80 V, ir 100 V įtampai (žalia, raudona ir violetinė kreivės). Pirmo tipo kreivėse po pradinio staigaus srovės tankio šuolio stebimas ilgą gyvavimo trukmę turintis srovės tankio mažėjimas iki pastovios būsenos įjungus šviesos šaltinį, o išjungus šviesos šaltinį matosi staigus srovės tankio kritimas be neigiamo nuosmukio (angl. *overshoot*). Antro tipo

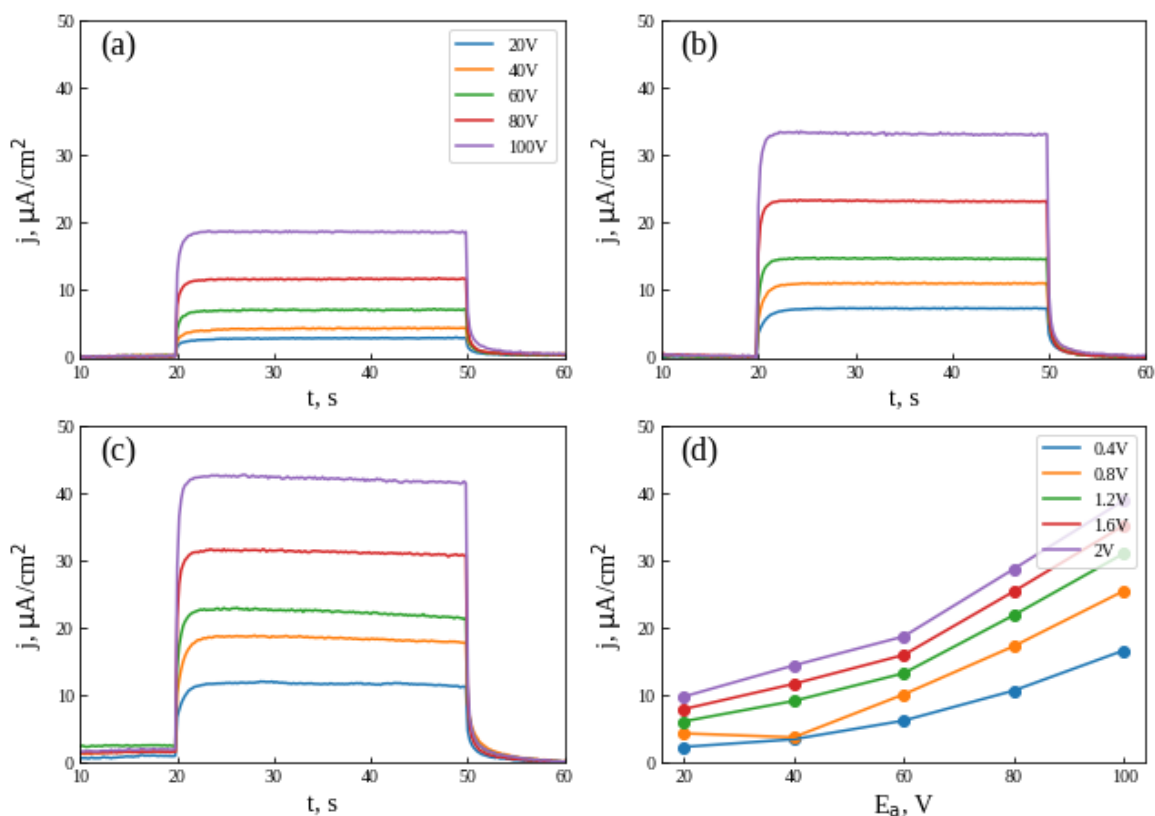
kreivėse, įjungus šviesos šaltinį, po pradinio staigaus srovės tankio šuolio stebimas lėtas srovės tankio augimas, išjungus šviesos šaltinį matomas staigus srovės tankio sumažėjimas ir vėliau lėtas srovės mažėjimas iki pastoviosios būsenos. Pradinis staigus šuolis visais atvejais atsiranda dėl elektronų-skylių porų generavimo, o lėtas fotoelektrocheminės srovės augimas (**16 pav.** (a), 60 V 80 V ir 100 V), greičiausiai susijęs su lėta krūvio pernašos per fazių sąlyčio ribą kinetika. Pirmo tipo kreivėse stebimas srovės tankio mažėjimas (po pradinio šuolio) gali būti aiškinamas elektronų-skylių porų rekombinacija. Kitas efektas sukiantis srovės mažėjimą po pradinio šuolio yra Fermi lygio užstrigimas (angl. *Fermi pinning* arba *band edge unpinning*) paviršiniame būvyje, tačiau, kad šis efektas matytųsi, kreivėje be neigiamo nuosmukio skylių-porų rekombinacijos greitis turi būti nereikšmingas [28]. Perėjimas nuo pirmo prie antro tipo kreivių dažnai stebimas didinant šviesos šalinio galingumą [51], [52], tačiau šiuo atveju keičiasi tik paviršiaus morfologija ir TiO₂ dangos storis (**8 pav.**). Didinant potencialą visos kreivės tampa antro tipo kreivėmis, o fotoelektrocheminė srovė didėja nepriklausomai nuo dangos storio / anodavimo potencialo **16 pav.** (d), kas gerai apibūdinama erdvinio krūvio srities augimu [28]. Augant erdvinio krūvio sričiai elektronų-porų rekombinacija yra apsunkinama, todėl pirmo tipo kreivėse stebimas fotosrovės mažėjimas greičiausiai yra susijęs su elektronų-porų rekombinacija.



17 pav. TiO₂ (a) ir TiO₂-MoS_x (b) voltamperometrinės kreivės. Matuota 0,1 M Na₂SO₄ tirpale esant 30 mW cm⁻² galingumui.

Fotoelektrocheminės srovės mažėjimas po pirminio šuolio **16 pav.** (c) atsiranda dėl Faradėjinės srovės fono. TiO_2 paviršiai gauti anoduojant esant vis aukštesnei įtampai pasižymi didesne Faradėjine srove **17 pav.** (a). Toks Faradėjinės srovės fono didėjimas greičiausiai susijęs su paviršiaus ploto padidėjimu. $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ dangos Faradėjinė srovė praktiškai nepriklauso nuo anodavimo įtampos **17 pav.** (b). Be to $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ Faradėjinė srovė yra mažesnė negu TiO_2 . Toks Faradėjinės srovės padidėjimas gerai dera su SEM nuotraukomis, mat TiO_2 elektrodų paviršius didinant anodavimo įtampa tampa vis netvarkingesnis ir paviršiaus plotas yra didesnis negu tankios $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ dangos.

18 pav. atvaizduotos analogiško kaip **16 pav.** chronoamperometrinės $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ fotoelektros srovės tankio kreivės. Elektrodų dangos gautos anoduojant esant 20 V ir 40 V įtampai nepasižymi reikšmingu srovės tankio pokyčiu, tačiau anoduotų esant aukštesnei įtampai $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ dangų generuojama fotoelektrocheminė srovė yra ~2-5 karto didesnė negu TiO_2 (priklausomai nuo anodavimo įtampos 60 V – 100 V intervale ir potencialo). Mažas generuojamos fotoelektrocheminės srovės pokytis dangų anoduotų esant 20 V įtampai gerai koreliuoja su nežymių dangų storio skirtumų, ir dar kartą patvirtina, kad esant 20 V MoS_x formuojasi kitokių savybių sluoksnis.



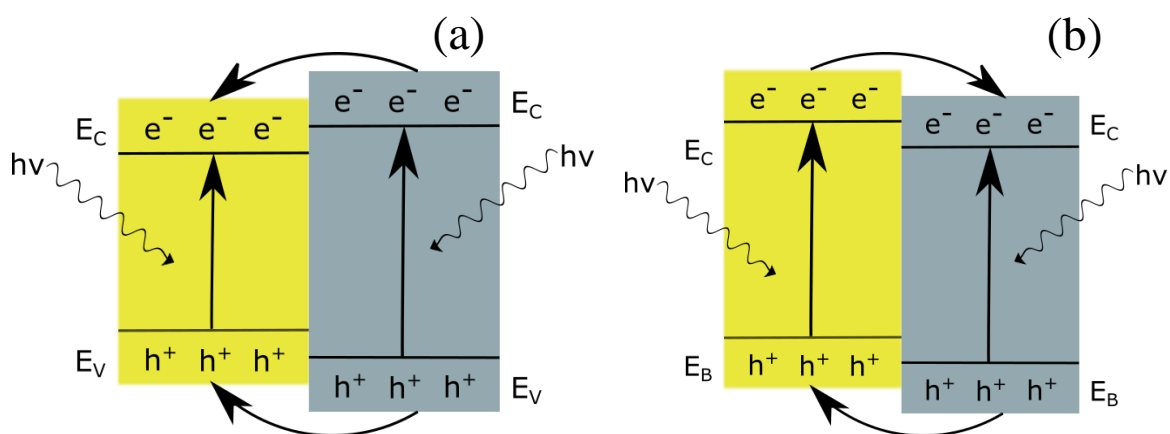
18 pav. $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ chronoamperometrinės fotoelektros srovės tankio kreivės registruotos esant 0,4 V potencialui (a), 1,2 V potencialui (b), 2,0 V potencialui (c) (vs Ag / AgCl / Cl^-), fotoelektros srovės priklausomybė nuo TiO_2 anodavimo įtampos (d). Matuota 0,1 M Na_2SO_4 , tirpale esant 30 mW cm^{-2} galingumui.

Keliant elektrodo potencialą abi dangos nedemonstruoja žybaus srovės įsisotinimo. Tai rodo, kad abu paviršiai turi gana platų potencialų langą ir tai, jog erdvinio krūvio srities plotis nepasiekė šviesos prasiskverbimo gylio.

Fotoelektrocheminės srovės tankio priklausomybė nuo anodavimo įtampos **18 pav.** (d), skirtingai nei **16 pav.** (d) neturi maksimumo ties 40 – 60 V, bet didėja tolygiai keliant anodavimo įtampą. Šis rezultatas buvo netikėtas, nes susiformavusios dangos anoduojant 85% glicerolio, 0,2 M NH_4F , 0,02 M Trilonas-B, 0,025 mM $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ tirpale aukštesnėje nei 40 V įtampoje nesuformavo porėto paviršiaus, esant 100 V įtampai gavosi $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ „sumuštinis“, o susiformavęs apatinis TiO_2 sluoksnis yra gana homogeniškas.

Taip, pat $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ nepasižymi matoma elektronų – skylių rekombinacija, t.y. nebėra pirmo tipo kreivių kaip **16 pav.** (a) (20 V ir 40 V). Viena iš galimų apsunkintos rekombinacijos priežasčių yra krūvio pernaša puslaidininkių sandūroje atsiradusi dėl palankiai išsidėsčiusių E_c ir E_v energetinių lygmenų [53].

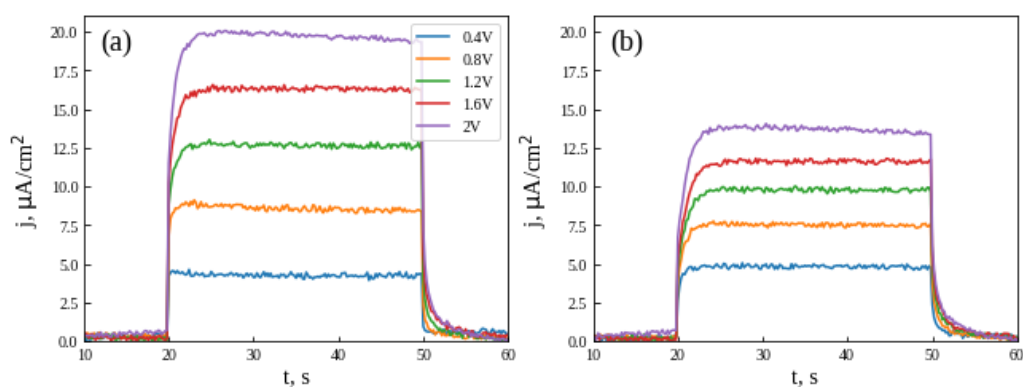
Nors susintetinto MoS_x savybės tokios kaip draustinės juostos plotis, laidumo juostos energija ir valentinės juostos energija nėra žinomos, pagerėjusias foto savybes galima paaiškinti keliais būdais. Tūrinis MoS_2 pasižymi sluoksniuota struktūra kurioje Mo atomų sluoksnis yra tarp dviejų S atomų sluoksnių, o tūrinio MoS_2 draustinės juostos plotis yra ~1,3 eV [26], [54]. Tūrinio MoS_2 ir TiO_2 sandūros diagrama pavaizduota **19 pav.** (a). Tiek skylės tiek elektronai dėl termodinaminių priežasčių migruoja į MoS_2 , tačiau skylių ir elektronų migracijos greitis į MoS_2 skiriasi dėl skirtingų atstumų tarp energetinių lygmenų ($E_c(\text{MoS}_2) - E_c(\text{TiO}_2)$ ir $E_v(\text{MoS}_2) - E_v(\text{TiO}_2)$)).



19 pav. Galimi $\text{TiO}_2\text{-MoS}_x$ krūvio atsiskyrimo mechanizmai, TiO_2 ir tūrinio MoS_2 pirmo tipo heterogeninė jungtis (a) ir TiO_2 ir MoS_2 2D antro tipo heterogeninė jungtis (b) (pagal [53]).

MoS₂ 2D nanodalelėse draustinės juostos plotis užauga iki 1,9 eV (monosluoknis), o laidumo juostos energija pasidaro labiau neigiama negu TiO₂, todėl susiformuoja Z tipo sandūra (II tipo puslaidininkių sandūra **19 pav.** (b)). Elektronai iš nano 2D MoS₂ laidumo juostos keliauja į žemesnės energijos TiO₂ laidumo juostą, o skylės iš TiO₂ migruoja į MoS₂ [54], [55]. Tokiu būdu atsiskiria krūvis ir sulėtėja rekombinacija.

Paviršiaus paruošimas nuvalant anoduoto TiO₂ sluoksnį ir vėl anoduojant ženkliai pakeičia gauto TiO₂ morfologiją, tačiau žymių pokyčių foto-katalizinėms savybėms nėra. Fotelektrocheminės srovės tankis padidėja ~25 % TiO₂ atveju ir ~30 % TiO₂ – MoS_x atveju (**20 pav.**). Lyginant su kelių kartų skirtumu tarp TiO₂ ir TiO₂-MoS_x, 30 % padidėjimas nėra labai didelis, tačiau toks foto-anodų sintezės metodas yra pranašesnis.

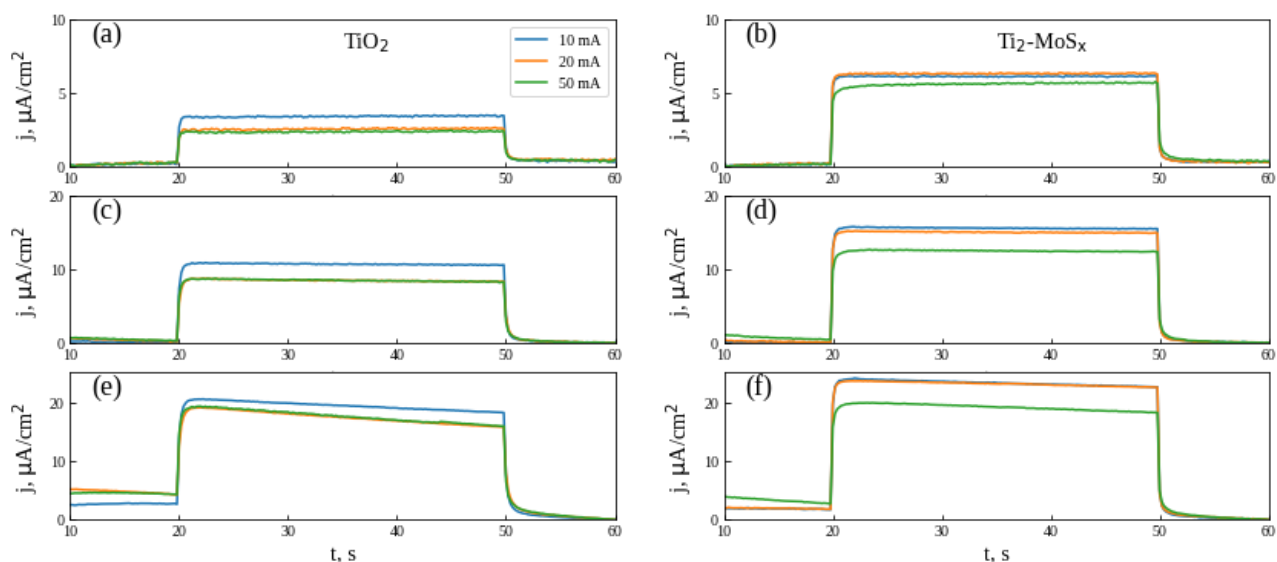


20 pav. TiO₂ (a) ir TiO₂-MoS_x (b) chronoamperometrinės fotelektrocheminės srovės tankio kreivės registruotos esant skirtingiems potencialams. Potenciostatinis anodavimas atliktas pakartotinai 30 min. esant 20 V įtampai su tarpiniu katodiniu valymu 1 M H₂SO₄ tirpale.

3.2.2 Galvanostatiškai anoduotų dangų foto-katalizinės savybės

Didinant srovės tankį galvanostatiškai pagamintų TiO₂ dangų foto-katalizinės savybės prastėja (**21 pav.** (a,c,e)). Tikėtina, kad taip įvyksta dėl tos pačios priežasties dėl kurios TiO₂ dangų foto-katalizinės savybės prastėja anoduojant esant didesnei nei ~40 – 60 V įtampai. Anoduojant esant 5 mA/cm², 10 mA/cm², 25 mA/cm² srovės tankiams maksimalios įtampos yra virš 100 V (kaip **13 pav.**). Toks prastėjantis srovės atsakas galimai atsiranda dėl perteklinio TiO₂ tirpinimo F⁻ anijonais ir nanovamzdelių struktūros suirimo.

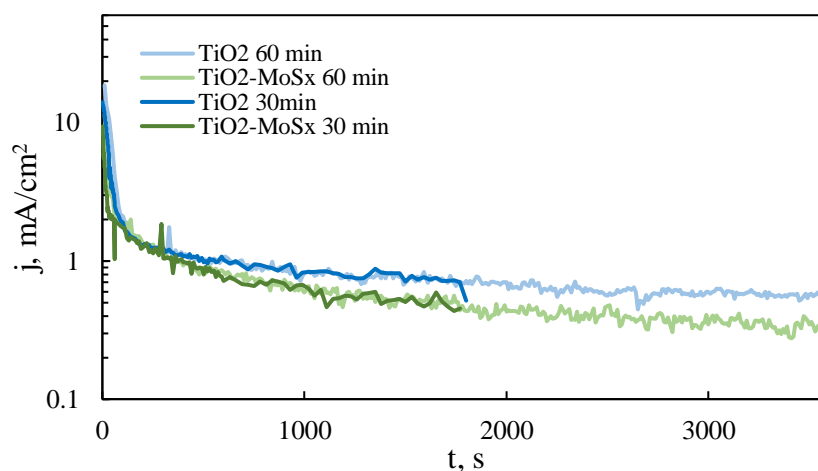
Priešingai negu įtampos kėlimas TiO₂-MoS_x kompozitas, susintetintas galvanostatiškai anoduojant esant aukštesniam srovės tankiui, generuoja mažesnę fotelektrocheminę srovę. Maksimalus srovės skirtumas tarp dangos anoduotos esant 5 mA/cm² ir 25 mA/cm² siekia ~20 %, o maksimalus skirtumas tarp potenciostatiškai anoduotų dangų esant 20 V ir 100 V siekia ~300 %, todėl norint optimizuoti anoduotos dangos savybės geriau anoduoti potenciostatiškai.



21 pav. Galvanostatiškai nusodintų TiO₂ (a, c, e) ir TiO₂-MoS_x (b, d, f) dangų chronoamperometrinės fotoelektros srovės tankio kreivės registruotos esant esant 0,4 V potencialui (a, b), 1,2 V potencialui (c, d), 2,0 V potencialui (e, f) pagal Ag / AgCl / Cl⁻. Galvanostatinis anodavimas buvo atliekamas 5 min.

3.2.3 Potenciostatinio anodavimo trukmės įtaka foto-katalizinėms savybėms.

Potenciostatiškai anoduojant MoS_x sluoksnis trukdo krūvio pernašai, kas trukdo TiO₂ porų ir nanovamzdelių formavimuisi (**9 pav.** (b,c)). Tokios pačios išvados buvo padarytos lyginant potenciostatinio anodavimo metu pamatuotas chronoamperometrinės kreives. Praėjus valandai po anodavimo pradžios srovės tankis pro TiO₂-MoS_x plėvelę yra dvigubai mažesnis negu pro TiO₂ (**22 pav.**). Be to, anoduojant (NH₄)₂MoS₄ turinčiame elektrolite, stebimas staigesnis srovės tankio smukimas per pirmąsias 10 s.

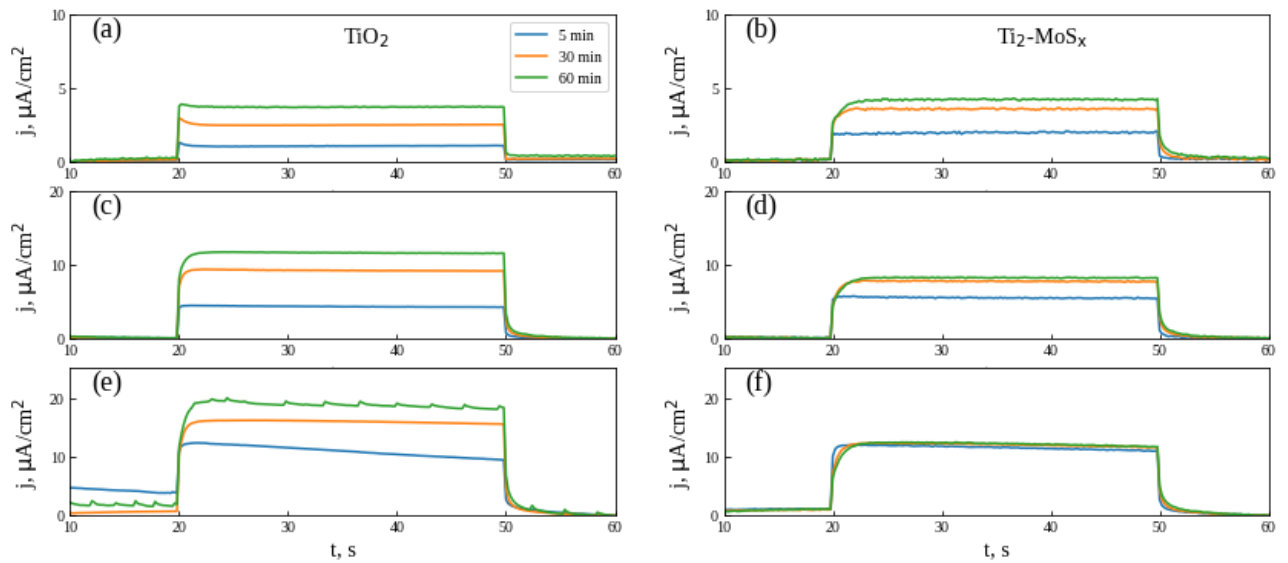


22 pav. Chronoamperometrinės kreivės nustatytos potenciostatinio anodavimo metu esant 20 V įtampai, mėlinos kreivės tirpale (I), žalios kreivės tirpale (II).

TiO₂-MoS_x sluoksnio generuojamas fotoelektros srovės tankis buvo mažesnis už TiO₂ tik anoduojant esant 20 V įtampai (**16 pav.** ir **18 pav.**). Tai ypač gerai matosi lyginant skirtingą laiką anoduotų dangų chronoamperometrines fotoelektrocheminės srovės tankio kreivės (**23 pav.**). Priešingai nei anoduojant esant aukštesnėms įtampoms, TiO₂-MoS_x (20 V, 60 min) generuojama srovė įsisotina ties 1,2 V potencialu pagal Ag / AgCl. Šis pastebėjimas reiškia vieną iš dviejų dalykų:

- TiO₂-MoS_x (20 V, 60 min) erdvinio krūvio sritis yra storesnė
- TiO₂-MoS_x (20 V, 60 min) šviesos prasiskverbimo gylis yra mažesnis

Abiejų medžiagų sugertis ties 365 nm yra labai panaši [56], todėl antras variantas yra mažai tikėtinas.



23 pav. Potenciostatiškai susintetintų TiO₂ (a, c, d) ir TiO₂-MoS_x (b, e, f) dangų chronoamperometrines fotoelektros srovės tankio kreivės registruotos esant 0,4 V potencialui (a, b), 1,2 V potencialui (c, d), 2,0 V potencialui (e, f) pagal Ag / AgCl / Cl⁻. Anoduota esant 20 V įtampai. Matuota 0,1 M Na₂SO₄ tirpale esant 30 mW cm⁻² galingumui.

Anodavimo metodų, skirtingomis sąlygomis pagaminti paviršiai, pasižymi skirtingomis fotoelektrocheminėmis savybėmis. Geriausias būdas tiesiogiai palyginti generuojama elektros srovę apšvietus fotoanodą yra palyginti jų šviesos konversijos naudingumo koeficientą. Praktiškiausia konversijos naudingumo koeficiento išraiška tiesiogiai susieja fotonų ir generuojamų foto-elektronų srautus:

$$\eta = \frac{j_{ss}(mA\ cm^{-2})1240(V\ nm)}{I_0(mW\ cm^{-2})\ \lambda(nm)} \times 100\% \quad (11)$$

čia η – fotogeneruojamos srovės naudingumo koeficientas, j_{ss} – pastoviosios būsenos srovės tankis, I_0 – fotonų srauto galingumas, λ – bangos ilgis.

Apskaičiuotų TiO₂ fotoanodams konversijos koeficientų reikšmės (**4 lentelė**) varijuoja nuo 0,01 % iki 0,19 % ir nuo 0,02 % iki 0,44 % TiO₂-MoS_x. Didžiausias naudingumo koeficientas apskaičiuotas TiO₂-MoS_x dangai, gautai potenciostatinio anodavimo metodų esant 100 V įtampai. Svarbu paminėti, kad šis rezultatas neturėtų būti interpretuojamas kaip optimizuoto anodavimo metodo rezultatas. Dėl didelio laisvės laipsnių skaičiaus šio darbo metu nebuvo iškeltas uždavinys optimizuoti anodavimo sąlygas TiO₂-MoS_x sintezei.

4 lentelė . Fotoelektrocheminės srovės naudingumo koeficientai.

Įtampa, V	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Anodavimo sąlygos	Naudingumo koeficientas %				
TiO ₂ , 5 min, 5 mA/cm ²	0,03	0,08	0,11	0,15	0,19
TiO ₂ , 5 min, 10 mA/cm ²	0,02	0,06	0,09	0,12	0,16
TiO ₂ , 5 min, 25 mA/cm ²	0,02	0,05	0,09	0,12	0,16
TiO ₂ -MoS _x , 5 min, 5 mA/cm ²	0,06	0,12	0,17	0,21	0,25
TiO ₂ -MoS _x , 5 min, 10 mA/cm ²	0,07	0,12	0,16	0,21	0,24
TiO ₂ -MoS _x , 5 min, 25 mA/cm ²	0,06	0,10	0,13	0,16	0,19
TiO ₂ , 5 min, 20 V	0,01	0,03	0,05	0,07	0,09
TiO ₂ , 30 min, 20 V	0,03	0,06	0,10	0,13	0,16
TiO ₂ , 60 min, 20 V	0,04	0,08	0,12	0,16	0,19
TiO ₂ -MoS _x , 5 min, 20 V	0,02	0,04	0,06	0,08	0,11
TiO ₂ -MoS _x , 30 min, 20 V	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
TiO ₂ -MoS _x , 60 min, 20 V	0,04	0,06	0,08	0,10	0,11
TiO ₂ , 30 min, 20V	0,05	0,06	0,09	0,12	0,16
TiO ₂ , 30 min, 40V	0,03	0,08	0,13	0,18	0,23
TiO ₂ , 30 min, 60V	0,04	0,06	0,11	0,17	0,23
TiO ₂ , 30 min, 80V	0,04	0,05	0,07	0,09	0,12
TiO ₂ , 30 min, 100V	0,02	0,05	0,06	0,08	0,10
TiO ₂ -MoS _x , 30 min, 20V	0,03	0,05	0,07	0,09	0,11
TiO ₂ -MoS _x , 30 min, 40V	0,04	0,04	0,10	0,13	0,16
TiO ₂ -MoS _x , 30 min, 60V	0,07	0,11	0,15	0,18	0,21
TiO ₂ -MoS _x , 30 min, 80V	0,12	0,19	0,25	0,29	0,32
TiO ₂ -MoS _x , 30 min, 100V	0,19	0,29	0,35	0,40	0,44
TiO ₂ , 30 min, 20V, nuvalytas (-25 mA/cm ² , 5 min) 1 M H ₂ SO ₄	0,04	0,09	0,13	0,16	0,19
TiO ₂ -MoS _x , 30 min, 20V, nuvalytas (-25 mA/cm ² , 5 min) 1 M H ₂ SO ₄	0,05	0,07	0,09	0,11	0,13

IŠVADOS

- 1) Šiame darbe TiO_2 ir $\text{TiO}_2 - \text{MoS}_x$ kompozito fotoanodų dangos buvo sėkmingai susintetintos potenciostatinio ir galvanostatinio anodavimo metodais 85% glicerolis, 0,2 M NH_4F , 0,02 M Trilonas-B ir 85% glicerolis, 0,2 M NH_4F , 0,02 M Trilonas-B 0,025 mM $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ tirpaluose.
- 2) TiO_2 nanovamzdelių formavimasis 85% glicerolis, 0,2 M NH_4F , 0,02 M Trilonas-B elektrolite priklauso nuo potencialo ir trukmės. Anoduojant potenciostatiškai aukštesnėje negu 60 V įtampoje TiO_2 nanovamzdeliai suyra, tikėtina dėl F^- įtakos. Optimali įtampa TiO_2 nanovamzdelių sintezei potenciostatiškai anoduojant yra 20-40 V. Anoduojant 0,2 M NH_4F , 0,02 M Trilonas-B tirpaluose, 0,025 mM $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ tirpale virš TiO_2 sluoksnio susidaro MoS_x sluoksnis, kuris trukdo oksido sluoksnio augimui, todėl pagamintų šiame tirpale dangų storio priklausomybė nuo anodavimo įtampos nėra tiesinė. Be to susiformavęs MoS_x sluoksnis trukdo nanovamzdelių formavimuisi tikėtina dėl kitokio F^- ir O^{2-} jonų judrio ir judrių santykio per MoS_x sluoksnį.
- 3) Susiformavęs MoS_x sluoksnis buvo ištirtas XPS metodu. Mo ir S spektrai pasižymi būdingoms $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ koordinaciniams kompleksams smailėmis, todėl MoS_x greičiausiai yra amorfinis $\alpha\text{-MoS}_x$. Nustatytas Mo : S molinis santykis yra 1 : 6, kas atitinka $\alpha\text{-MoS}_x$ kurio molinis santykis yra 1 : 3,8, o didesnis santykis dažniausiai priskiriamas elementinės sieros nusėdimui.
- 4) Geriausiomis fotoelektrocheminėmis savybėmis pasižymi $\text{TiO}_2 - \text{MoS}_x$ kompozito dangos gautos potenciostatiškai anoduojant esant 100 V įtampai, tačiau anoduojant esant 20 V įtampai 0,2 M NH_4F , 0,02 M Trilonas-B tirpaluose, 0,025 mM $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ tirpale fotoelektrocheminės savybės yra prastesnės negu TiO_2 sluoksnio. Galvanostatiškai anoduojant gaunamos prastomis fotoelektrocheminėmis savybėmis pasižyminčios dangos, dėl didelio potencialo reikalingo palaikyti srovės tankį anodavimo metu. Fotoelektrocheminės dangos savybės pagerėja paviršių anoduojant du kartus o tarp anodavimų katodiškai nuvalant 1 M H_2SO_4 tirpale.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] G. Staikov, 'ELECTROCHEMICAL THEORY | Electrocrystalization', J. B. T.-E. of E. P. S. Garche, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 32–40.
- [2] M. Atiq Ur Rehman, Q. Chen, A. Braem, M. S. P. Shaffer, and A. R. Boccaccini, 'Electrophoretic deposition of carbon nanotubes: recent progress and remaining challenges', *Int. Mater. Rev.*, vol. 66, no. 8, pp. 533–562, Nov. 2021, doi: 10.1080/09506608.2020.1831299.
- [3] M. Hasanpoor, M. Aliofkhazraei, and M. Hosseinali, 'Electrophoretic deposition of ZnO–CeO₂ mixed oxide nanoparticles', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 3, pp. 901–910, Mar. 2017, doi: <https://doi.org/10.1111/jace.14625>.
- [4] A. Jagminas *et al.*, 'A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate', *J. Solid State Electrochem. - J SOLID STATE Electrochem*, vol. 14, pp. 271–277, Feb. 2010, doi: 10.1007/s10008-009-0820-7.
- [5] S. Khanmohammadi, M. Ojaghi-Ilkhchi, and M. Farrokhi-Rad, 'Development of bioglass coating reinforced with hydroxyapatite whiskers on TiO₂ nanotubes via electrophoretic deposition', *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 1, pp. 1333–1343, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.255>.
- [6] T. A. S. Soares *et al.*, 'One-step anodization-electrophoretic deposition of titanium nanotubes-graphene nanoribbon framework for water oxidation', *J. Electroanal. Chem.*, vol. 902, p. 115802, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115802>.
- [7] H. Li *et al.*, 'Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts', *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 229–236, Jan. 2014, doi: 10.1039/C3TA13963H.
- [8] A. Apolinário *et al.*, 'Modeling the Growth Kinetics of Anodic TiO₂ Nanotubes', *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 845–851, Mar. 2015, doi: 10.1021/jz502380b.
- [9] K. Indira, U. K. Mudali, T. Nishimura, and N. Rajendran, 'A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications', *J. Bio- Tribo-Corrosion*, vol. 1, no. 4, p. 28, 2015, doi: 10.1007/s40735-015-0024-x.
- [10] S. Ali, H. Granbohm, J. Lahtinen, and S.-P. Hannula, 'Titania nanotubes prepared by rapid breakdown anodization for photocatalytic decolorization of organic dyes under UV and natural

- solar light’, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 1, p. 179, 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2591-5.
- [11] Q. A. Nguyen, Y. V Bhargava, and T. M. Devine, ‘Titania nanotube formation in chloride and bromide containing electrolytes’, *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 3, pp. 471–475, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.01.010>.
- [12] H. Cesiulis, T. Maliar, N. Tsyntaru, F. Wenger, P. Ponthiaux, and E. Podlaha, ‘Anodic Titanium Oxide Films: Photoelectrochemical and Tribocorrosion Behavior’, *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, vol. 9, Apr. 2014, doi: 10.1166/jno.2014.1575.
- [13] A. M. Brudzisz, D. Giziński, and W. J. Stępniewski, ‘Incorporation of Ions into Nanostructured Anodic Oxides-Mechanism and Functionalities’, *Molecules*, vol. 26, no. 21, p. 6378, Oct. 2021, doi: 10.3390/molecules26216378.
- [14] H. Yoo, M. Kim, Y.-T. Kim, K. Lee, and J. Choi, ‘Catalyst-Doped Anodic TiO₂ Nanotubes: Binder-Free Electrodes for (Photo)Electrochemical Reactions’, *Catalysts*, vol. 8, no. 11. 2018, doi: 10.3390/catal8110555.
- [15] K. Lee, ‘Anodic Growth of Porous Metal Oxides and their Applications’, 2013.
- [16] M. Paulose *et al.*, ‘Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length’, *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, Nov. 2008, doi: 10.1021/jp809312r.
- [17] M. Michalska-Domańska, M. Norek, W. J. Stępniewski, and B. Budner, ‘Fabrication of high quality anodic aluminum oxide (AAO) on low purity aluminum—A comparative study with the AAO produced on high purity aluminum’, *Electrochim. Acta*, vol. 105, pp. 424–432, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.160>.
- [18] M. Michalska-Domańska, W. J. Stępniewski, and L. R. Jaroszewicz, ‘Characterization of nanopores arrangement of anodic alumina layers synthesized on low-(AA1050) and high-purity aluminum by two-step anodizing in sulfuric acid with addition of ethylene glycol at low temperature’, *J. Porous Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 779–786, 2017, doi: 10.1007/s10934-016-0316-7.
- [19] J. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, ‘High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium’, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 44, pp. 2100–2102, Apr. 2005, doi: 10.1002/anie.200462459.
- [20] J. M. Macak and P. Schmuki, ‘Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes’, *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1258–1264, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.021>.

- [21] P. Afanasiev, 'Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials', *Comptes Rendus Chim.*, vol. 11, no. 1, pp. 159–182, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2007.04.009>.
- [22] P. D. Tran *et al.*, 'Coordination polymer structure and revisited hydrogen evolution catalytic mechanism for amorphous molybdenum sulfide', *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 640–646, 2016, doi: [10.1038/nmat4588](https://doi.org/10.1038/nmat4588).
- [23] B. Hinnemann *et al.*, 'Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 5308–5309, May 2005, doi: [10.1021/ja0504690](https://doi.org/10.1021/ja0504690).
- [24] Y.-J. Yuan, H.-W. Lu, Z.-T. Yu, and Z.-G. Zou, 'Noble-Metal-Free Molybdenum Disulfide Cocatalyst for Photocatalytic Hydrogen Production', *ChemSusChem*, vol. 8, no. 24, pp. 4113–4127, Dec. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201501203>.
- [25] L. Wang, C. Wang, W. Liu, Q. Chen, and M. He, 'Visible-light-induced aerobic thiocyanation of indoles using reusable TiO₂/MoS₂ nanocomposite photocatalyst', *Tetrahedron Lett.*, vol. 57, no. 16, pp. 1771–1774, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.03.028>.
- [26] Z. Li, X. Meng, and Z. Zhang, 'Recent development on MoS₂-based photocatalysis: A review', *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 35, pp. 39–55, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.002>.
- [27] C. G. Morales-Guio and X. Hu, 'Amorphous Molybdenum Sulfides as Hydrogen Evolution Catalysts', *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 8, pp. 2671–2681, Aug. 2014, doi: [10.1021/ar5002022](https://doi.org/10.1021/ar5002022).
- [28] L. M. Peter, 'CHAPTER 1 Photoelectrochemistry: From Basic Principles to Photocatalysis', in *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*, The Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 1–28.
- [29] A. Hankin, F. E. Bedoya-Lora, J. C. Alexander, A. Regoutz, and G. H. Kelsall, 'Flat band potential determination: avoiding the pitfalls', *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 45, pp. 26162–26176, 2019, doi: [10.1039/C9TA09569A](https://doi.org/10.1039/C9TA09569A).
- [30] L. Wang *et al.*, 'In-situ visualization of the space-charge-layer effect on interfacial lithium-ion transport in all-solid-state batteries', *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 5889, 2020, doi: [10.1038/s41467-020-19726-5](https://doi.org/10.1038/s41467-020-19726-5).
- [31] C. Cavallo, F. Pascasio, A. Latini, M. Bonomo, and D. Dini, 'Nanostructured Semiconductor Materials for Dye-Sensitized Solar Cells', *J. Nanomater.*, vol. 2017, pp. 1–31, Jan. 2017, doi: [10.1155/2017/5323164](https://doi.org/10.1155/2017/5323164).

- [32] X. Xu, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, and J.-J. Zou, 'Rational Design and Construction of Cocatalysts for Semiconductor-Based Photo-Electrochemical Oxygen Evolution: A Comprehensive Review', *Adv. Sci.*, vol. 6, Nov. 2018, doi: 10.1002/advs.201801505.
- [33] P. C. E.-D. A. A. Cavalheiro, 'Theory of Charge Transport in the Illuminated Semiconductor/Liquid Junctions', Rijeka: IntechOpen, 2022, p. Ch. 5.
- [34] L. M. Peter, A. B. Walker, T. Bein, A. G. Hufnagel, and I. Kondofersky, 'Interpretation of photocurrent transients at semiconductor electrodes: Effects of band-edge unpinning', *J. Electroanal. Chem.*, vol. 872, p. 114234, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114234>.
- [35] A. J. Bard, A. B. Bocarsly, F. R. F. Fan, E. G. Walton, and M. S. Wrighton, 'The concept of Fermi level pinning at semiconductor/liquid junctions. Consequences for energy conversion efficiency and selection of useful solution redox couples in solar devices', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 11, pp. 3671–3677, May 1980, doi: 10.1021/ja00531a001.
- [36] R. Li, T. Li, and Q. Zhou, 'Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review', *Catalysts*, vol. 10, no. 7, 2020, doi: 10.3390/catal10070804.
- [37] S. Bai, J. Jiang, Q. Zhang, and Y. Xiong, 'Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 10, pp. 2893–2939, 2015, doi: 10.1039/C5CS00064E.
- [38] J. Park *et al.*, 'Hydrothermally obtained type-II heterojunction nanostructures of In₂S₃ / TiO₂ for remarkably enhanced photoelectrochemical water splitting', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 295, p. 120276, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120276>.
- [39] Y.-H. Wu, T. Wu, and Y.-W. Lin, 'Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on cadmium sulfide-sensitized titanium dioxide film', *Mater. Res. Bull.*, vol. 118, p. 110500, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110500>.
- [40] N. Kaneza, P. S. Shinde, Y. Ma, and S. Pan, 'Photoelectrochemical study of carbon-modified p-type Cu₂O nanoneedles and n-type TiO_{2-x} nanorods for Z-scheme solar water splitting in a tandem cell configuration', *RSC Adv.*, vol. 9, no. 24, pp. 13576–13585, 2019, doi: 10.1039/C8RA09403A.
- [41] T. Sekine, N. Ikeo, and Y. Nagasawa, 'Comparison of AES chemical shifts with XPS chemical shifts', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 100–101, pp. 30–35, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00251-6](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00251-6).

- [42] B. V. Crist, 'XPS in industry—Problems with binding energies in journals and binding energy databases', *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 231, pp. 75–87, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.02.005>.
- [43] A. Mathis, E. Rocca, D. Veys-Renaux, and J. Tardelli, 'Electrochemical behaviour of titanium in KOH at high potential', *Electrochim. Acta*, vol. 202, pp. 253–261, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.027>.
- [44] J. Alipal, T. C. Lee, P. Koshy, H. Z. Abdullah, and M. I. Idris, 'Evolution of anodised titanium for implant applications', *Heliyon*, vol. 7, no. 7, pp. e07408–e07408, Jun. 2021, doi: [10.1016/j.heliyon.2021.e07408](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07408).
- [45] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. Lévy, 'Electronic structure of anatase TiO₂ oxide', *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 6, pp. 2945–2951, Mar. 1994, doi: [10.1063/1.356190](https://doi.org/10.1063/1.356190).
- [46] D. Belanger, G. Laperriere, F. Girard, D. Guay, and G. Tourillon, 'Physicochemical characteristics of electrochemically deposited molybdenum sulfide and polypyrrole-tetrathiomolybdate/molybdenum trisulfide composite electrodes', *Chem. Mater.*, vol. 5, no. 6, pp. 861–868, Jun. 1993, doi: [10.1021/cm00030a024](https://doi.org/10.1021/cm00030a024).
- [47] D. Bélanger, G. Laperrière, and B. Marsan, 'The electrodeposition of amorphous molybdenum sulfide', *J. Electroanal. Chem.*, vol. 347, no. 1, pp. 165–183, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80086-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80086-W).
- [48] B. Chong *et al.*, 'Theoretical derivation of anodizing current and comparison between fitted curves and measured curves under different conditions', *Nanotechnology*, vol. 26, p. 145603, Apr. 2015, doi: [10.1088/0957-4484/26/14/145603](https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/14/145603).
- [49] J. Oh and C. V Thompson, 'The role of electric field in pore formation during aluminum anodization', *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 11, pp. 4044–4051, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.002>.
- [50] H. Chettah and D. Abdi, 'Effect of the electrochemical technique on nanocrystalline ZnO electrodeposition, its structural, morphological and photoelectrochemical properties', *Thin Solid Films*, vol. 537, pp. 119–123, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.024>.
- [51] F. Le Formal *et al.*, 'Rate Law Analysis of Water Oxidation on a Hematite Surface', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 20, pp. 6629–6637, May 2015, doi: [10.1021/jacs.5b02576](https://doi.org/10.1021/jacs.5b02576).
- [52] I. Hwang, C. McNeill, and N. Greenham, 'Modelling the photocurrent transients currents in bulk heterojunction solar cells', *J. Appl. Phys.*, vol. 106, p. 94506, Dec. 2009, doi: <https://doi.org/10.1063/1.3254448>.

10.1063/1.3247547.

- [53] S. San Martín Gómez, M. Rivero, and I. Ortiz, ‘Unravelling the Mechanisms that Drive the Performance of Photocatalytic Hydrogen Production’, *Catalysts*, vol. 10, p. 901, Aug. 2020, doi: 10.3390/catal10080901.
- [54] S. Ma *et al.*, ‘Constructing 2D layered hybrid CdS nanosheets/MoS₂ heterojunctions for enhanced visible-light photocatalytic H₂ generation’, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 580–591, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.067>.
- [55] L. Zheng, F. Teng, X. Ye, H. Zheng, and X. Fang, ‘Photo/Electrochemical Applications of Metal Sulfide/TiO₂ Heterostructures’, *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 1, p. 1902355, Jan. 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201902355>.
- [56] G. Mahalakshmi, M. Rajeswari, and P. Ponnarasi, ‘Fabrication of dandelion clock-inspired preparation of core-shell TiO₂@MoS₂ composites for unprecedented high visible light-driven photocatalytic performance’, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, pp. 1–13, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04726-4.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

KRISTINA AMBRULEVIČIENĖ

ANODINIŲ TiO_2 - MoS_2 SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS ANT TITANO IR JŲ FOTOELEKTROCHEMINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Siekiant sumažinti žalą aplinkai yra kuriamos įvairios technologijos. Fotoelektrocheminės technologijų vystymas gali atnešti didžiulę ekonominę naudą, nes panaudojant saulės šviesą, galima padaryti darnesniais tokius procesus kaip vandenilio išskyrimas, teršalų skaidymas, CO_2 redukcija.

Šiame darbe yra nagrinėjami TiO_2 ir MoS_2 , kaip daug žadantys foto-elektrokatalizatoriai. Elektrocheminiai paviršių modifikavimo metodai yra pigūs ir darnūs, todėl TiO_2 ir TiO_2 - MoS_x kompozitas buvo sintetinami anodavimo metodu. Pagamintu fotoanodų morfologijos ir fotoelektrocheminių savybių tyrimas atskleidė, kad TiO_2 ir TiO_2 - MoS_x dangų formavimasi kinetika ir katalizinis aktyvumas skiriasi. Anoduojant 85 % glicerolio, 0,2 M NH_4F , 0,02 M Trilonas-B, 0,025 mM $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ tirpale vyksta anodinis MoS_4^{2-} skilimas ir ant TiO_2 susiformuoja MoS_x sluoksnis kuris trukdo formuotis TiO_2 nanovamzdeliams. TiO_2 - MoS_x kompozitas generuoja didesnę fotoelektrosrovę kai anoduojama aukštesnėje negu 20 – 40 V įtampoje. Be to, fotoelektrosrovės generavimo naudingumo koeficientas didėja didinant anodavimo įtampą.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY

FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

KRISTINA AMBRULEVIČIENĖ

FORMING OF TiO₂ - MoS₂ ANODIC FILMS ONTO TITANIUM AND INVESTIGATION THEIR PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Various technologies are being developed to reduce environmental damage. The development of photoelectrochemical technologies can bring huge economic benefits by using sunlight to increase sustainability of processes such as hydrogen evolution, the decomposition of pollutants and CO₂ reduction.

In this work, TiO₂ and MoS₂ are considered as promising photo-electrocatalysts. Electrochemical surface modification methods are cheap and sustainable, hence TiO₂ and TiO₂-MoS_x composite were synthesized by anodization method. Investigation of the morphology and photoelectrochemical properties of the fabricated photoanodes revealed that the formation kinetics and catalytic activity of the TiO₂ and TiO₂-MoS_x coatings differ significantly. Anodization in a solution of 85% glycerol, 0.2 M NH₄F, 0.02 M Trilon-B, 0.025 mM (NH₄)₂MoS₄ leads to anodic decomposition of MoS₄²⁻ and the formation of a MoS_x layer on TiO₂, which interferes with the formation of the TiO₂ nanotubes. The TiO₂-MoS_x composite generates a higher photocurrent when anodized at voltages above 20 - 40 V. In addition, the efficiency of photocurrent generation increases with increasing anodization voltage.