

# FOTOKATALIZATORY I FOTOELEKTROKATALIZATORY W PROCESACH WYTWARZANIA NADTLENKU WODORU

## PHOTOCATALYSTS AND PHOTOELECTROKATALYSTS FOR HYDROGEN PEROXIDE SYNTHESIS

**Roman M. Gańczarczyk<sup>1,2</sup>**

*<sup>1</sup>Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny,  
Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Polska*

*<sup>2</sup>Bioelectronics Materials and Devices Laboratory Central European Institute of  
Technology Brno University of Technology, Purkyňova 123, Brno 61200, Czechy*

*e-mail : roman.ganczarczyk.dokt@pw.edu.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Procesy fotokatalityczne i fotoelektrokatalityczne
2. Redukcja tlenu
3. Utlenianie wody
4. Fotokatalizatory i fotoelektrokatalizatory redukcji tlenu
  - 4.1. Półprzewodniki nieorganiczne
  - 4.2. Grafitowy azotek węgla
  - 4.3. Małocząsteczkowe półprzewodniki organiczne
  - 4.4. Wielcząsteczkowe półprzewodniki organiczne
    - 4.4.1. Polimery o przewodnictwie dziurowym
    - 4.4.2. Polimery o przewodnictwie dziurowym i elektronowym (ambipolarne)
5. Fotokatalizatory i fotoelektrokatalizatory utleniania wody

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

**Mgr inż. Roman M. Gańczarczyk** jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. W 2022 roku ukończył kierunek Technologia Chemiczna uzyskując tytuł magistra inżyniera w specjalności „Funkcjonalne materiały polimerowe, elektroaktywne i wysokoenergetyczne”. Obecnie jest doktorantem Szkoły Doktorskiej Politechniki Warszawskiej, gdzie prowadzi prace badawcze z zakresu chemii półprzewodników organicznych w grupie prof. dr. hab. inż. Adama Pronia i dr. Erica D. Głowackiego. Podejmowane przez niego zagadnienia dotyczą inżynierii molekularnej materiałów elektroaktywnych stosowanych w fotokatalizatorach, tranzystorach elektrochemicznych, a także w mikroelektrodowych układach stymulacyjnych. Dotychczas wyróżniony nagrodami takimi jak: Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2020 r.), Stypendium Ministra Edukacji i Nauki (2021 r.), Brązowym Medalem Chemii w ogólnopolskim konkursie prac licencjackich i inżynierskich, organizowanym przez Instytut Chemii Fizycznej PAN (2020 r.) oraz Nagrodą PTChem za wyróżnioną pracę magisterską obronioną w roku 2022 (2023 r.). Aktualnie realizuje autorski projekt naukowy w ramach programu IDUB YOUNG PW.



<https://orcid.org/0000-0001-8917-2586>

## ABSTRACT

A significant contemporary challenge in the field of science and technology pertains to the development of innovative and sustainable methods for energy acquisition. The dynamic advancement of solar energy conversion techniques has led to the swift commercialization of photovoltaic cell technology, concomitantly creating a demand for cost-effective energy conversion and storage systems. An interesting solution to this challenge lies in the application of photocatalytic and photoelectrocatalytic synthesis to produce energy-rich molecules. One of the possible solutions under consideration in this context is hydrogen peroxide artificial photosynthesis. In recent years, several research efforts have been dedicated to the photo-assisted generation of hydrogen peroxide through oxygen reduction and water oxidation.

In this brief review, the fundamental aspects related to photocatalytic and photoelectrocatalytic processes have been presented. Particular attention was paid to issues related to various groups of active photo(electro)catalysts used in the synthesis of hydrogen peroxide, and the latest trends in the molecular engineering of these compounds were highlighted.

Keywords: photocatalyst, hydrogen peroxide, semiconductors, electroactive materials, electrochemistry

Słowa kluczowe: fotokatalizatory, nadtlenuk wodoru, półprzewodniki, materiały elektroaktywne, elektrochemia

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

A	– jednostka akceptorowa
CB	– pasmo przewodnictwa ( <i>ang. Conduction Band</i> )
D	– jednostka donorowa
<i>E</i>	– potencjał elektryczny /V
HOMO	– najwyższy obsadzony orbital molekularny ( <i>ang. Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
LUMO	– najniższy nieobsadzony orbital molekularny ( <i>ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
NHE	– normalna elektroda wodorowa ( <i>ang. Normal Hydrogen Electrode</i> )
ORR	– reakcja redukcji tlenu ( <i>ang. Oxygen Reduction Reaction</i> )
P3HT	– poli(3-heksylofien)
QD	– kropka kwantowa ( <i>ang. Quantum Dot</i> )
VB	– pasmo walencyjne ( <i>ang. Valence Band</i> )
WOR	– reakcja utleniania wody ( <i>ang. Water Oxidation Reaction</i> )

## WPROWADZENIE

Wraz z rozwojem cywilizacyjnym światowe zapotrzebowanie na energię wzrosło w ostatnich 100 latach 1400-krotnie. Popyt ten, napędzany rozwijającym się przemysłem, automatyzacją zakładów pracy i wzrostem liczby ludności na świecie, nie jest zaspokajany w zrównoważony dla środowiska sposób. Udział energii elektrycznej uzyskanej z paliw kopalnych wciąż wielokrotnie przewyższa jej wkład pochodzący ze źródeł odnawialnych. Przykładem nowoczesnego, bezemisyjnego pozyskiwania i magazynowania energii jest wykorzystanie światła słonecznego w ogniwach fotowoltaicznych. Technologie fotowoltaiczne pozwalają na wysokowydajną produkcję energii elektrycznej, a wykorzystanie układów: ogniwo–akumulator sprzyja jej szybkiej komercjalizacji. Należy jednak podkreślić, że składnikami stosowanych baterii często są toksyczne i niebezpieczne substancje. Ponadto, produkcja tych urządzeń wciąż pozostaje kosztowna. Innym sposobem konwersji energii świetlnej jest wykorzystanie reaktorów fotochemicznych, w których promieniowanie elektromagnetyczne generuje powstawanie cząsteczek chemicznych o wysokoenergetycznych wiązańach. Tak skumulowana energia chemiczna może być przetworzona na energię elektryczną w ogniwach paliwowych. Dotychczasowe badania w tym obszarze skupione były przede wszystkim na fotosyntezie wodoru. Niestety mimo wielu zalet  $H_2$ , kwestie dotyczące bezpieczeństwa jego magazynowania i transportu wciąż pozostają wielkim wyzwaniem dla przemysłu.

O alternatywie dla wodoru pisał już w 2008 roku Disselkamp [1], wskazując, że wykorzystanie wodnego roztworu nadtlenu wodoru równie dobrze sprawdziłoby się w „zielonych” ogniwach paliwowych. Koncepcję tę rozwinięto w kolejnych latach, czego efektem było powstanie pierwszych urządzeń tego typu [2,3]. Teoretyczne napięcie takiego ogniwa wynosi bowiem  $V_{oc} = 1,1$  V (dla wodorowego jest to: 1,23 V). Porównując nadtlenek wodoru i wodór pod względem gęstości energetycznej można zauważyć, że  $H_2O_2$  (60%; 2,1 MJ/kg) ma mniejszą pojemność niż  $H_2$  (35 MPa; 3,5 MJ/kg) [4]. Należy jednak pamiętać, że w przypadku wodoru konieczna jest dodatkowa instalacja do jego skraplania. Z kolei, nadtlenek wodoru, ze względu na właściwości utleniające oraz skłonność do dysproporcjonowania, wymaga wykorzystywania instalacji pozbawionych elementów metalowych, w szczególności wykonanych ze stopów żelaza i/lub manganu. Procesy degradacji  $H_2O_2$  można jednak w znaczący sposób ograniczyć poprzez stosowanie roztworów rozcieńczonych. Prace nad fotochemicznym procesem otrzymywania nadtlenu wodoru są technologicznie uzasadnione nie tylko ze względu na przytoczone powyżej zastosowanie w ogniwach paliwowych, ale także ze względu na fakt, że  $H_2O_2$  jest jednym z kluczowych surowców przemysłu chemicznego. Związek ten

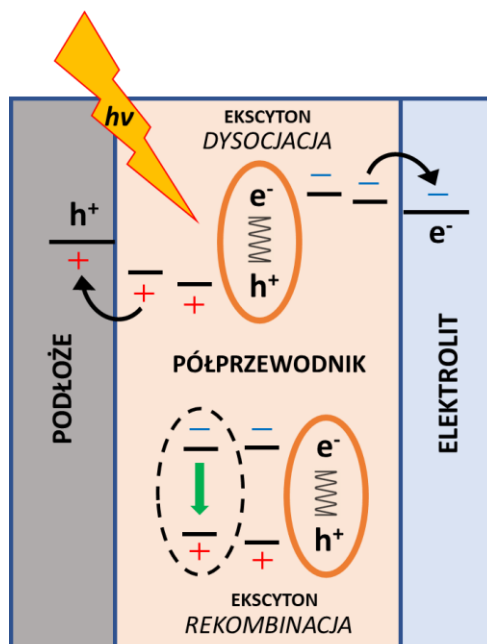
wykorzystywany jest bowiem w przemyśle papierniczym, rolniczym, medycznym i w procesach uzdatniania wody [5]. Aktualnie stosowana, wielkotonażowa metoda otrzymywania nadtlenu wodoru (tzw. proces antrachinonowy [5]) wymaga stosowania wysokich ciśnień, dużych strumieni rozpuszczalników i katalizatorów w postaci metali szlachetnych. Znana jest także metoda otrzymywania  $H_2O_2$  na drodze elektrosyntezy w silnie zasadowych roztworach wodnych, jednak ze względu na niewielką czystość otrzymanego tak produktu, stosowana jest w ograniczonym zakresie [6].

Stąd też, w ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania inżynierią molekularną związków półprzewodnikowych, które byłyby zdolne do selektywnego foto- i fotoelektrokatalizowania reakcji wytwarzania nadtlenu wodoru. Niniejsza praca omawia podstawowe zjawiska istotne w aspekcie fotogeneracji  $H_2O_2$ , przedstawia zróżnicowanie wykorzystywanych w tym kontekście materiałów, a także wskazuje wyzwania, którym należy sprostać w dążeniu do opracowania efektywniejszych układów fotokatalitycznych.

## **1. PROCESY FOTOKATALITYCZNE I FOTOELEKTROKATALITYCZNE**

Proces fotokatalityczny zachodzi w wyniku działania promieniowania UV, widzialnego lub podczerwonego na fotokatalizator, który absorbując światło uczestniczy w przemianach chemicznych reagentów, pełniąc rolę promotora zachodzących reakcji. Fotokatalizatorami są zazwyczaj związki wykazujące przerwę energii wzbronionych nie większą niż 3 eV. Pod wpływem ich naświetlania, fotony o odpowiedniej energii mogą być zaabsorbowane z utworzeniem tzw. ekscytonu, czyli pary elektron ( $e^-$ ) – dziura elektronowa ( $h^+$ ) związanej oddziaływaniami elektrostatycznymi (Rysunek 1.). Ekscyton może ulec samoistnej rekombinacji z wydzieleniem energii lub dysocjować. Drugi ze wspomnianych procesów jest kluczowy z punktu widzenia oczekiwanej fotokatalizy, gdyż utworzone w ten sposób  $e^-$  lub  $h^+$  mogą stać się promotorami fotokatalizowanej tak reakcji chemicznej. Zdolność do tworzenia ekscytonów jest warunkiem koniecznym, lecz niewystarczającym w ujęciu selektywności fotokatalitycznej. Istotnymi czynnikami są także struktura chemiczna zastosowanego fotokatalizatora oraz jego właściwości elektronowe, optyczne i morfologiczne [7]. Zjawisko fotoelektrokatalizy, w odróżnieniu od fotokatalizy, wykorzystuje dodatkowo efekt „ekstrakcji” odpowiednio dziur lub elektronów z objętości fotokatalizatora na skutek działania zewnętrznego pola elektrycznego. Efekt ten osiąga się poprzez przyłożenie odpowiedniego potencjału do przewodzącego podłoża, na którym osadzony jest

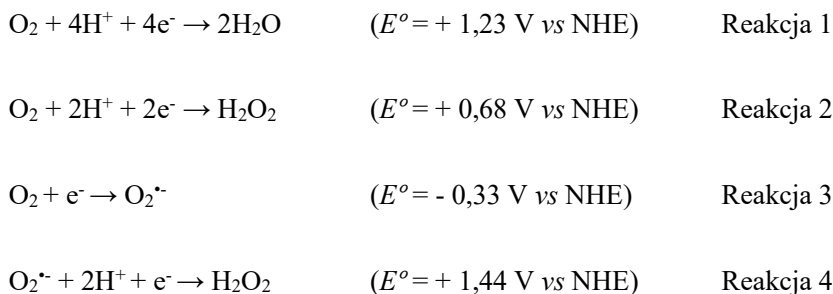
materiał aktywny. Proces fotoelektrokatalityczny pozwala na zminimalizowanie niepożądanej rekombinacji fotoindukowanego ekscytonu sprzyjając jednocześnie dyfuzji utworzonych tak nośników ładunku.



Rysunek 1. Schemat procesów zachodzących w objętości katalizatora reakcji fotoredukcji  
 Figure 1. Scheme demonstrating processes which occur within the bulk volume of a photoreduction catalyst

## 2. REDUKCJA TLENU

Proces redukcji tlenu (ORR) w roztworach wodnych może przebiegać na drodze reakcji czteroelektronowej (Reakcja 1) prowadzącej do powstawania  $H_2O$  lub dwuelektronowej z utworzeniem nadtlenu wodoru (Reakcje 2-4) [8]. O tym, która z reakcji będzie dominująca decyduje selektywność fotokatalizatora [7]. Interesująca, w kontekście niniejszej pracy dwuelektronowa redukcja tlenu jest najszerszej opisaną metodą fotochemicznego otrzymywania  $H_2O_2$ . W modelu tym, fotoindukowane w warstwie aktywnej elektrony ( $e^-$ ) zużywane są w procesie redukcji  $O_2$ , podczas gdy dziury elektronowe ( $h^+$ ) reagują z występującymi w elektrolicie podstawowymi depolaryzatorami (np. szczawianami, alkoholami czy wodą). Możemy wyróżnić dwie ścieżki ORR: bezpośrednią, jednostopniową redukcję (Reakcja 2) oraz proces pośredni, dwustopniowy (Reakcje 3 i 4) [9].



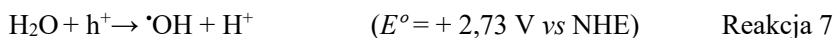
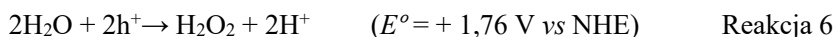
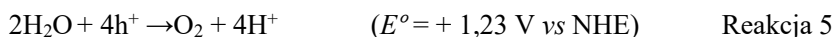
Porównując potencjały redoks dla Reakcji 2 i 3 można zauważyć, że ścieżka bezpośrednia jest uprzywilejowana termodynamicznie. Mając na uwadze jednak aspekt kinetyczny, jednoelektronowe procesy Reakcji 3 i 4 mogą okazać się dominujące w rzeczywistym przebiegu fotokatalizy. Przy analizie mechanizmu redukcji tlenu kluczowe znaczenie ma także położenie pasma przewodnictwa (CB) – w przypadku fotokatalizatorów nieorganicznych lub energia orbitalu LUMO – dla półprzewodników organicznych. Jeśli dolnej krawędzi tego pasma (lub poziomowi LUMO) odpowiada potencjał o wartości poniżej  $-0,33 \text{ V}$  (vs NHE), obie ścieżki reakcji dwuelektronowej redukcji ( $2e^-$ ) są termodynamicznie możliwe; dla potencjału z przedziału  $-0,33 \text{ V}$  do  $0,68 \text{ V}$  (vs NHE) zachodzi tylko Reakcja 2. W przypadku, kiedy potencjał  $E_{CB/LUMO} > 0,68 \text{ V}$  (vs NHE) reakcja tworzenia nadtlenu wodoru nie może zachodzić ze względów termodynamicznych [9]. Powyższa analiza dotyczy układów, w których aktywność nadtlenu wodoru jest jednostkowa. W rzeczywistych układach eksperymentalnych, początkowa aktywność  $H_2O_2$  jest najczęściej o kilka rzędów wielkości mniejsza. Uwzględniając ten fakt w równaniu Nernsta, przekonać się można, że potencjał redukcji  $2e^-$  tlenu jest porównywalny do potencjału czteroelektronowego procesu ( $4e^-$ ), czyniąc te procesy konkurencyjnymi w aspekcie termodynamicznym.

### 3. UTLENIANIE WODY

Utlenianie wody (WOR) może przebiegać na drodze reakcji czteroelektronowej (Reakcja 5) z wydzieleniem gazowego  $O_2$  oraz dwuelektronowej z utworzeniem nadtlenu wodoru (Reakcje 6-8) [8]. Tak jak w przypadku redukcji tlenu, mechanizm tej reakcji można kontrolować poprzez dobór odpowiedniego fotokatalizatora [7]. W procesie syntezy  $H_2O_2$  kluczowe jest zatem wyjaśnienie procesu dwuelektronowego. Powstające w katalizatorze w procesie fotoindukcji dziury elektronowe ( $h^+$ ) przenoszone są na cząsteczki  $H_2O$ , wymuszając zmianę otoczenia elektronowego tlenu. Analogicznie jak dla dwuelektronowej redukcji  $O_2$ , w tym przypadku również



możliwe jest wskazanie prawdopodobnych ścieżek reakcji: jednoetapowej (Reakcja 6) oraz dwustopniowej pośredniej (Reakcje 7 i 8) [9].



Bezpośredni, termodynamicznie uprzywilejowany  $2\text{h}^+$  proces (Reakcja 6) konkuruje z faworyzowanym kinetycznie dwustopniowym procesem tworzenia rodnika hydroksylogowego w pierwszym etapie i rekombinacji dwóch rodników w drugim (Reakcje 7 i 8). Na kierunek reakcji utleniania ma także wpływ struktura elektronowa zastosowanego fotokatalizatora, m.in. położenie jego pasma walencyjnego (VB), a w przypadku fotokatalizatora molekularnego energii orbitalu HOMO. Obie ścieżki reakcji  $2\text{h}^+$  są możliwe, gdy wartość potencjału  $E_{\text{VB(HOMO)}}$  przekracza 2,73 V (vs NHE). Przy potencjałach w zakresie od 1,76 V do 2,73 V (vs NHE) zachodzi tylko Reakcja 6, a dla  $E_{\text{VB(HOMO)}} < 1,76 \text{ V}$  synteza nadtlenu wodoru jest termodynamicznie zabroniona [9]. Jak już wspomniano w paragrafie poświęconym procesom redukcji tlenu, przy porównywaniu wartości potencjałów utleniania wody konieczne jest uwzględnienie rzeczywistych stężeń nadtlenu wodoru. Tak przeprowadzona analiza wskazuje, że dla niskich aktywności  $\text{H}_2\text{O}_2$  potencjały utleniania  $2\text{h}^+$  wody przyjmują odpowiednio niższe wartości.

#### 4. FOTOKATALIZATORY I FOTOELEKTROKATALIZATORY REDUKCJI TLENU

Związki elektroaktywne zdolne do foto- i fotoelektrokatalitycznej redukcji tlenu są najszerzej opisanymi w literaturze promotorami reakcji powstawania nadtlenu wodoru [8,9]. Fakt ten wynika ze stosunkowo łatwych do spełnienia potencjałowych warunków brzegowych, determinujących efektywną redukcję cząsteczkowego tlenu do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . W poniższych podrozdziałach omówiono foto- i fotoelektrokatalizatory o zróżnicowanej strukturze chemicznej, wykazujące zdolność do  $2\text{e}^-$  redukcji  $\text{O}_2$ .

##### 4.1 PÓLPRZEWODNIKI NIEORGANICZNE

Pierwszej obserwacji procesu fotoindukowanego powstawania nadtlenu wodoru dokonano w 1927 roku z wykorzystaniem nieorganicznego półprzewodnika

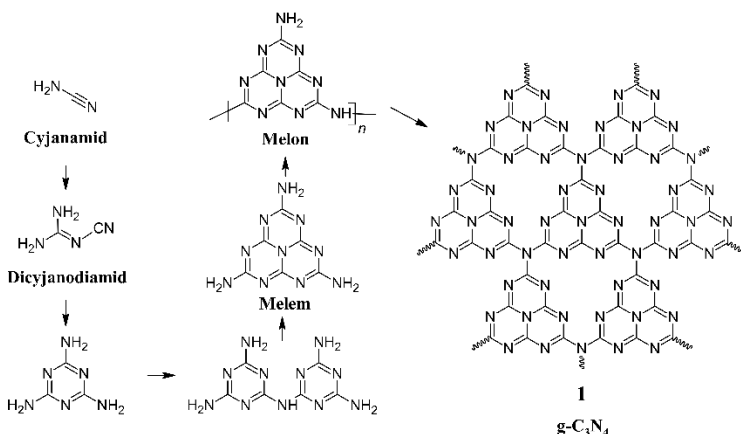
ZnO [10]. Choć już w 1931 roku Frenkel przedstawił koncepcję istnienia ekscytonu, wiele lat potrzebnych było do zrozumienia mechanizmu procesów fotokatalitycznych. Istotny postęp nastąpił dopiero w drugiej połowie XX wieku, gdy półprzewodniki stały się przedmiotem intensywnych badań. Prace te zaowocowały wieloma opracowaniami dotyczącymi fotogeneracji nadtlenu wodoru z wykorzystaniem takich związków półprzewodnikowych jak np.: ZnO [11], TiO<sub>2</sub> [12], czy CdS [13]. Wymienione materiały wykorzystywano do fotokatalizy w formie zawiesiny w roztworze elektrolitu podstawowego zawierającym sole kwasów: szczawiowego, mrówkowego lub fenol. Niewątpliwą wadą tych materiałów był wąski zakres promieniowania elektromagnetycznego, w którym możliwe było zarejestrowanie zjawiska fotokatalizy. Ze względu na duże wartości przerwy energii wzbronionych tych związków jedynie promieniowanie o długości fal z przedziału 280 – 450 nm było zdolne do fotoindukcji ekscytonu. W literaturze można doszukać się szeregu doniesień poświęconych modyfikacjom wyżej wymienionych półprzewodników. I tak na przykład stosowano zróżnicowane metody inżynierii molekularnej, w tym: domieszkowanie jonami obcymi [14,15], czy też tworzenie dwufazowych układów hybrydowych np. z metalami szlachetnymi [16], nanocząstkami stopowymi [17] lub z pochodnymi grafenu [18]. W tym miejscu należy zaznaczyć, że zdolność materiału do efektywnej fotokatalizy jest wypadkową wielu czynników, między innymi: ich właściwości elektronowych, optycznych oraz cech morfologicznych wynikających z chemicznej struktury powierzchni fotokatalizatora (rozwinęcia powierzchni, obecności defektów i centrów rekombinacji). Maurino *et al.* [14,15] wykazali, że „blokowanie” grup hydroksylowych, występujących na powierzchni TiO<sub>2</sub>, na drodze kompleksowania kationami Zn<sup>2+</sup> lub substytucji anionami F<sup>-</sup>, pozwoliło na subtelną „kontrolę” efektywności generowania nadtlenu wodoru w roztworach o różnych wartościach pH. Jednocześnie taki zabieg miał wpływ na zminimalizowanie przebiegu niepożądanych procesów degradacji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kolejną podjętą strategią modyfikacji półprzewodników nieorganicznych było tworzenie układów dwufazowych. W tym celu przebadano układy hybrydowe, w których powierzchnia TiO<sub>2</sub> pokryta została nanocząstkami złota, platyny [16] lub nanocząstkami stopowymi Ag/Au [17]. Przeprowadzona modyfikacja wspomagała separację nośników ładunku powstających w objętości tlenku tytanu, sprzyjając tym samym efektywniejszemu fotoredukowaniu tlenu. Ponadto, przy zastosowaniu nanocząstek o kontrolowanych wymiarach możliwe było zaobserwowanie absorpcji w świetle widzialnym na drodze rezonansu plazmonowego, wprost zwiększającej zdolność fotokatalityczną badanego układu [19]. Z drugiej strony niektóre metale szlachetne (np. Au) wykazywały zdolność powierzchniowej adsorpcji nadtlenu wodoru sprzyjającej degradacji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do wody. Przykładem innego fotokatalizatora o hybrydowej strukturze był układ,

w którym kropki kwantowe (QD) otrzymane ze zdomieszkowanego azotem i siarką grafenu osadzono na powierzchni ZnO [18]. Tego typu układy hybrydowe wykazały wysoką absorpcję w szerokim zakresie długości fal światła widzialnego oraz stały się obiecującym kierunkiem badań w aspekcie oczekiwanej aktywności fotokatalitycznej.

Podsumowując tę część publikacji, omówione powyżej układy fotokatalityczne w większości charakteryzowały się znaczną selektywnością w reakcji fotoredukcji tlenu. Niestety, jednocześnie stosunkowo łatwo ulegały degradacji w kwaśnych i/lub zasadowych roztworach wodnych. Warto zaznaczyć, że jednym z istotnych ograniczeń tych materiałów jest ich fotoaktywność jedynie w obszarze ultrafioletu. Ten wąski zakres fotoaktywności wpływa istotnie na efektywność całego procesu fotoredukcji tlenu, zwłaszcza w kontekście dążenia do wykorzystania w nim promieniowania słonecznego. Dodatkowym ograniczeniem zastosowania materiałów nieorganicznych jako katalizatorów w wielkoskalowych procesach ciągłych, jest ich wysoki koszt. Co więcej w większości przypadków przedstawionych fotokatalizatorów, konieczne jest użycie odpowiednich depolaryzatorów, pełniących rolę donorów par elektronowych (np. alkoholi, soli kwasu szczawiowego lub mrówkowego).

## 4.2 GRAFITOWY AZOTEK WĘGLA

Grafitowy azotek węgla ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) (1) jest półprzewodnikiem dwuwymiarowym. Otrzymuje się go na drodze kontrolowanej, stopniowej kalcynacji cyjanamidu. W reakcji tej powstają kolejno: melamina, melam, melem, melon i ostatecznie warstwowy  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Rysunek 2.) [20].



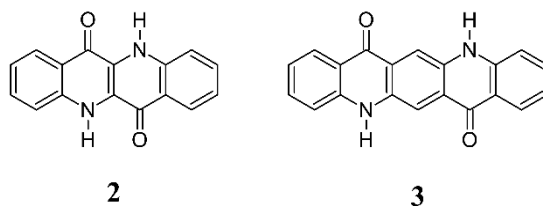
Rysunek 2. Schemat syntezy grafitowego azotku węgla ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) (1) [20]

Figure 2. The synthesis of graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) (1) [20]

W 2014 roku Shiraiishi *et al.* [21] jako pierwsi donieśli o możliwości zastosowania grafitowego azotku węgla (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) jako bardzo selektywnego heterogenicznego fotokatalizatora syntezy nadtlenu wodoru (~90%,  $\lambda > 420\text{nm}$ , depolaryzator: etanol). Grafitowy azotek węgla, występujący w postaci nanopłytek, charakteryzował się dużą trwałością chemiczną i fotochemiczną oraz z łatwością można było go modyfikować poprzez domieszkowanie atomami potasu, fosforu, siarki lub tlenu [22,23]. Uzyskane w ten sposób układy wykazywały większy współczynnik absorpcji w zakresie światła widzialnego i wysoką selektywność fotoredukcji tlenu. Z kolei zastosowanie układów hybrydowych typu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/nanocząstki złota pozwoliło na przeciwdziałanie negatywnemu zjawisku rekombinacji fotoindukowanego ekscytonu [24,25]. Innym sposobem modyfikacji g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> było wprowadzenie akceptorowych dibezwodników arylowych na etapie kalcynacji melemu [26–28]. Zastosowanie tej metody pozwoliło na otrzymanie szeregu nowych fotokatalizatorów o obniżonych energiach pasma przewodnictwa co sprzyjało selektywnej dwuelektronowej redukcji tlenu.

#### 4.3 MAŁOCZĄSTECZKOWE PÓLPRZEWODNIKI ORGANICZNE

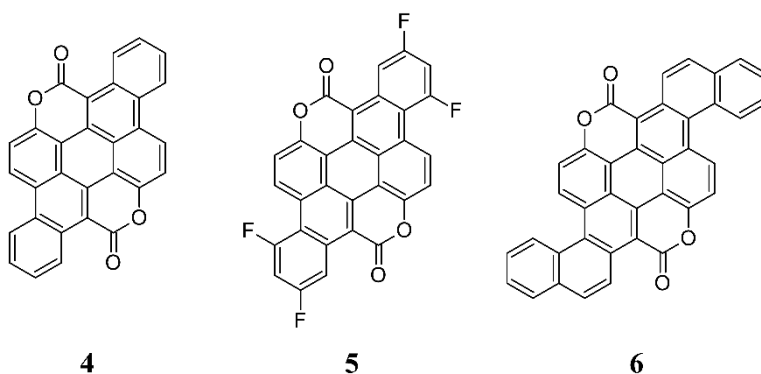
Ze względu na swoje unikalne właściwości elektronowe i spektroskopowe, półprzewodniki organiczne coraz częściej konkurują z materiałami nieorganicznymi. Łatwość ich funkcjonalizacji oraz zdolność do przetwarzania z roztworów sprawiły, że związki te znalazły zastosowanie w wielu urządzeniach elektroniki organicznej [29]. Niektóre z właściwości półprzewodników organicznych wykorzystywanych w ogniwach fotowoltaicznych są pożądane również w przypadku fotokatalizatorów i fotoelektrokatalizatorów. Do najważniejszych z nich należą: rozwinięta powierzchnia granicy faz (ułatwiająca przeniesienie ładunków elektrycznych), szeroki zakres absorpcji promieniowania (skutkujący efektywniejszą konwersją energii świetlnej) oraz stabilność powstających ekscytonów (przeciwdziałająca rekombinacji par dziura-elektron). Trafność koncepcji wykorzystania półprzewodników organicznych jako heterofazowych fotoelektrokatalizatorów syntezy nadtlenu wodoru potwierdzona została w 2016 roku przez zespół E. D. Głowackiego [30]. W pracy tej, autorzy opisali dwa związki: epindolidion (**2**) i chinakrydon (**3**) (Rysunek 3.). Jak się okazało wydajność powstawania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w przeliczeniu na masę fotoelektrokatalizatora **2** (4,06 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mg kat./h; pH = 1 (HCl<sub>aq</sub>),  $E = 0$  vs Ag/AgCl, lampa halogenowa) była średnio 1000-krotnie większa w porównaniu do układów fotokatalitycznych opartych na g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Rysunek 3. Struktura chemiczna epindolidionu (2) i chinakrydonu (3) [30]

Figure 3. The chemical structure of epindolidione (2) and quinacridone (3) [30]

Obiecująca fotoelektroaktywność tej klasy związków przyczyniła się do zapoczątkowania intensywnych poszukiwań innych materiałów organicznych zdolnych do selektywnej  $2e^-$  redukcji tlenu. I tak na przykład Węclawski *et al.* [31] otrzymali szereg akceptorowych, biskumarynowych pochodnych pentacenu (4, 5 i 6) (Rysunek 4.), wskazując także na kluczową rolę karbonylowego tlenu w procesie  $2e^-/2H^+$  powstawania nadtlenu wodoru. Związki te charakteryzowały się jednak niskim współczynnikiem ilości generowanego  $H_2O_2$  w stosunku do masy katalizatora (1,5  $\mu\text{g}$ -3,3  $\mu\text{g}$   $H_2O_2/\text{mg}$  kat./h,  $\text{pH} = 2$  ( $\text{HCl}_{\text{aq}}$ ),  $E = 0$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , światło białe LED).

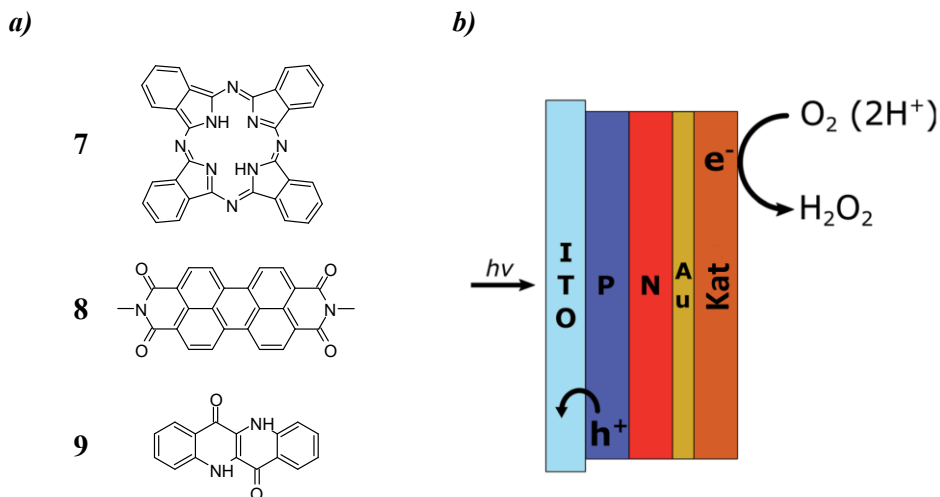


Rysunek 4. Wzory strukturalne biskumarynowych pochodnych pentacenu 4, 5 i 6 [31]

Figure 4. The chemical structures of the biscoumarin pentacene derivatives 4, 5, and 6 [31]

Stosowanie fotoelektrokatalizatorów o charakterze wyłącznie akceptorowym niesie ze sobą niebezpieczeństwo znacznego ograniczenia ruchliwości dziur elektronowych. Fakt ten bezpośrednio wpływa na wydajność wytwarzania nadtlenu wodoru, gdyż hamuje proces dysocjacji fotoindukowanego ekscytonu. Interesujące rozwiązanie tego problemu przedstawili Gryszel *et al.* [32] wykorzystując konstrukcję heterozłącza. Koncepcja ta polega na otrzymaniu wielowarstwowej powłoki z materiałów o zróżnicowanych wartościach przerwy energii wzbronionych.

Takie podejście umożliwiło separację powstających  $e^-$  i  $h^+$ , jednocześnie marginalizując prawdopodobieństwo ich rekombinacji. Układ zaprezentowany na Rysunku 5. otrzymano napyłając kolejne warstwy: ftalocyjaniny (7), perylenodiimidu (8), złota oraz właściwego katalizatora syntezy nadtlenu wodoru, którym był odpowiednio perylenodiimid (8) lub epindolidion (9).



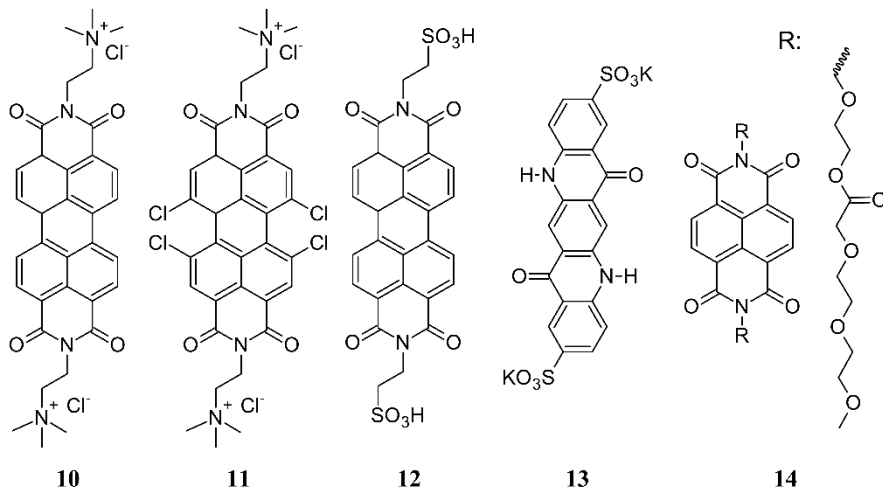
Rysunek 5. a) Wzory strukturalne stosowanych związków 7, 8 i 9; b) schemat budowy fotoelektrokatalizatora z heterozłączeniem: P - ftalocyjanina; N - perylenodiimid; Au – warstwa złota; Kat. – katalizator syntezy  $H_2O_2$  [32]

Figure 5. a) Chemical structure of the compounds 7, 8, and 9; b) scheme of the catalyst with a heterojunction: P - phthalocyanine; N - perylenediimide; Au - gold layer; Kat. (Cat.) -  $H_2O_2$  synthesis catalyst [32]

Pomiary fotoelektrochemiczne, zarówno dla katalizatora perylenodiimidowego, jak i epindolidionowego, wskazały na wysoką wydajność fotoelektrokatalityczną powstawania  $H_2O_2$  przy selektywności wynoszącej  $\sim 80\%$  ( $pH = 2$  ( $HCl_{aq}$ ),  $E = 0$  vs  $Ag/AgCl$ , lampa wolframowa) [32]. Warto podkreślić także, że układ ten wykazywał znaczącą stabilność w czasie, co w kontekście ewentualnej komercjalizacji było istotną zaletą.

Bardzo pożądaną cechą organicznych związków półprzewodnikowych jest możliwość łatwej modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych na drodze odpowiedniej ich funkcjonalizacji. Przedstawione powyżej związki takie jak perylenodiimid czy chinakrydon stosowano jako fotoelektrokatalizatory heterogeniczne osadzone na przewodzących podłożach. Możliwa jest jednak ich funkcjonalizacja grupami hydrofilowymi, których obecność pozwala na rozpuszczal-

ność tych materiałów w roztworach wodnych (**10 - 14**) (Rysunek 6.) [33,34].  
Otrzymać można w ten sposób fotokatalizatory homogeniczne.



Rysunek 6. Struktury chemiczne hydrofilowych pochodnych perylenodiimidu (**10-12**), chinakrydonu (**13**) i naftalendiimidu (**14**) [33,34]

Figure 6. The chemical structures of hydrophilic derivatives of perylenediimide (**10-12**), quinacridone (**13**), and naphthalenediimide (**14**) [33,34]

Efektywność syntezy  $H_2O_2$  dla tej grupy związków jest w dużej mierze zależna od zastosowanego depolaryzatora [33,34]. Co ciekawe, wstępne badania przeprowadzane dla organicznych fotokatalizatorów homogenicznych wskazywały, że szybkie spadki przyrostów stężenia nadtlenu wodoru, obserwowane w trakcie eksperymentu, spowodowane były postępującą degradacją materiałów fotoaktywnych [33]. Poglębione prace nad tym zjawiskiem wykazały jednak, że czynnikiem limitującym powstawanie  $H_2O_2$  jest w rzeczywistości zmniejszanie się rozpuszczalności tlenu wraz ze wzrostem stężenia nadtlenu w wodzie [34].

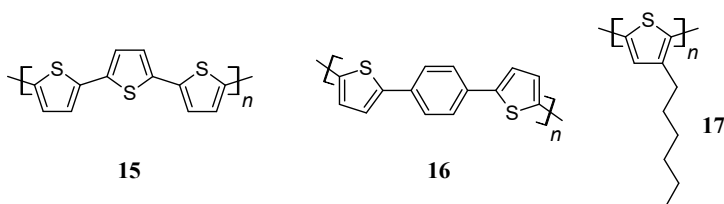
#### 4.4 WIELKOCZĄSTECzkowe PÓLPRZEWODNIKI ORGANICZNE

Wielkocząsteczkowe półprzewodniki organiczne są coraz częściej wykorzystywane w procesach foto- i fotoelektrokatalitycznych [35]. Długie sekwencje sprzężonych wiązań podwójnych tych związków sprzyjają dużej ruchliwości elektronów i/lub dziur elektronowych oraz wzrostowi współczynnika absorpcji promieniowania, ze względu na poszerzenie pasm i ich batochromowe przesunięcie ze wzrostem masy molowej. Należy także zwrócić uwagę, że związki wielkocząsteczkowe wykazują doskonałe właściwości błonotwórcze i mają zdolność

do tworzenia warstw o otwartej morfologii, charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą. Jest to niezwykle ważne z punktu widzenia fotokatalizy, gdyż znaczne rozwińnięcie powierzchni warstwy aktywnej pozwala na efektywniejszy transfer ładunków na granicy faz.

#### 4.4.1 Polimery o przewodnictwie dziurowym

Politiofen jest szeroko wykorzystywanym półprzewodnikiem typu p. Jego pochodne, dzięki swojej stabilności oraz dużej ruchliwości dziurowej, znalazły zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych [36], tranzystorach z efektem polowym [37] oraz urządzeniach biomedycznych [38]. Już w 1985 roku dowiedziono także, że związek ten i jego pochodne wykazują właściwości fotoredukujące w środowisku wodnym [39]. Zjawisko to wykorzystano między innymi w produkcji gazowego wodoru na drodze elektrolizy wody wspomaganą światłem [40]. Politertiofen (**15**) [41], kopolimer naprzemienny fenyleny i bitiofenu (**16**) [42] oraz poli(3-heksylotiofen) (P3HT) (**17**) [43] z powodzeniem zastosowano także w syntezie  $H_2O_2$  (Rysunek 7.).



Rysunek 7. Wzory strukturalne pochodnych politiofenu: **15** [41], **16** [42] i **17** [43]

Figure 7. The chemical structures of polythiophene derivatives: **15** [41], **16** [42] and **17** [43]

Elektropolimeryzacja tertiofenu na papierze węglowym pozwoliła na otrzymanie związku **15**, którego warstwy cechowały się trójwymiarową, nanoporowatą strukturą. Redukcja tlenu w środowisku zasadowym, w obecności tego fotoelektrokatalizatora przebiegała z wydajnością faradajowską sięgającą 90% ( $pH = 13$  ( $KOH_{aq}$ ),  $E \approx -0,3$  vs  $Ag/AgCl$ , symulator światła słonecznego). Po 11 h naświetlania warstwy fotokatalizatora, stężenie nadtlenu wodoru osiągnęło rekordowe 110 mM (dla powierzchni elektrody pracującej wynoszącej 9  $cm^2$ ) [41].

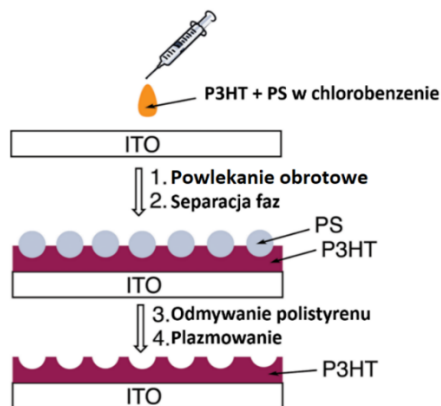
W polimerze **16** jednostki tiofenowe zostały rozdzielone mostkami parafenylenowymi, czego skutkiem było obniżenie się energii HOMO do wartości -5,5 eV, w porównaniu do polimeru **15** (-5,13 eV). Umożliwiło to konstrukcję selektywnego, hybrydowego (96%,  $pH = 12$ ,  $NaOH_{aq}$ ,  $\lambda_{zr\u00f3d\u0142a \ \text{swiat\u0142a}} > 320$  nm) ogniwa (K)16|| $MnO_x$ (A), niewymagającego utrzymywania stałego potencja\u0142u przez zewn\u0119-



trzone źródło zasilania. Dodatkowo, ze względu na niższą wartość  $E_{\text{HOMO}}$ , procesy autoutleniania jednostek tiofenowych zostały w znacznym stopniu ograniczone. Efektem tego było zwiększenie się stabilności materiału w szerokim zakresie stężeń nadtlenu wodoru. Stężenie  $\text{H}_2\text{O}_2$  po 10 h prowadzenia reakcji w zaprojektowanym tak układzie wynosiło 0,34 mM. Należy jednak zwrócić uwagę, że warstwę **16** otrzymano na węglu szklistym stosując polimeryzację chemiczną w parach jodu. Rozwinięcie powierzchni polimeru uzyskanego tą metodą jest znacznie mniejsze, co jest powodem trudności w rzetelnym porównaniu wydajności fotoelektrokatalitycznej związków **15** i **16** jedynie w aspekcie zróżnicowania ich struktur chemicznych.

Poruszona powyżej kwestia morfologii powierzchni fotoelektrokatalizatora ma kluczowe znaczenie dla wydajnego wytwarzania  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Badania parametrów morfologicznych warstwy aktywnej w procesie redukcji tlenu przeprowadzono wykorzystując polimer **17** [43].

W tym celu zastosowano technikę szablonowania z separacją faz, w której cienką warstwę polimerową nanoszono z chlorobenzenuowego roztworu mieszanin polimerów P3HT (**17**) i polistyrenu (PS) na przewodzące podłoże ITO metodą powlekania obrotowego (*spin coating*). W kolejnym kroku polistyren odmywany był acetonem, a zmodyfikowana w ten sposób warstwa P3HT poddawana działaniu plazmy (Rysunek 8.).



Rysunek 8. Schemat procesu szablonowania z separacją faz [43]

Figure 8. The scheme of the phase separation templating [43]

Odmycie PS z warstwy spowodowało powstanie porów o różnej wielkości, zależnej od początkowych stosunków wagowych wykorzystanego P3HT oraz polistyrenu. Wraz ze zwiększaniem się udziału zastosowanego PS wielkość porów w

warstwie P3HT wyraźnie rosła, a dla warstwy powstałej z mieszaniny P3HT:PS (3:7 /wag.) materiał aktywny miał charakter „wyspowy”. Badania fotoredukcji tlenu, przeprowadzone dla przygotowanych w ten sposób fotoelektrokatalizatorów ( $\text{pH} = 1$ , ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$ ),  $E = 0$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , lampa wolframowa), dowiodły natomiast, że procedura ta pogorszyła właściwości katalityczne P3HT. Otrzymane wyniki wskazują, że oprócz samego rozwinięcia powierzchni warstwy aktywnej istotnym parametrem jest także jej zwilżalność. P3HT ze względu na obecność grup alkilowych wykazuje silne właściwości hydrofobowe. Ogranicza to efektywny kontakt z elektrolitem na granicy faz i hamuje proces fotokatalizy. Autorzy omawianej pracy rozwiązali ten problem poddając warstwę działaniu plazmy w atmosferze tlenu. Kąt zwilżania warstw otrzymanych bezpośrednio po odmywaniu PS zawierał się w przedziale  $95^\circ - 120^\circ$ , podczas gdy traktowanie ich plazmą tlenową skutkowało zmniejszeniem się kąta zwilżania do  $45^\circ - 55^\circ$  [43]. Powtórzone badania fotoelektrokatalityczne z wykorzystaniem aktywowanych w plazmie warstw aktywnych potwierdziły pierwotnie wysuniętą hipotezę, że większa porowatość powierzchni fotoelektrokatalizatora (rozwinięta powierzchnia aktywna, wyspowy charakter materiału polimerowego) przyczyniają się do wzrostu wydajności wytwarzania nadtlenu wodoru.

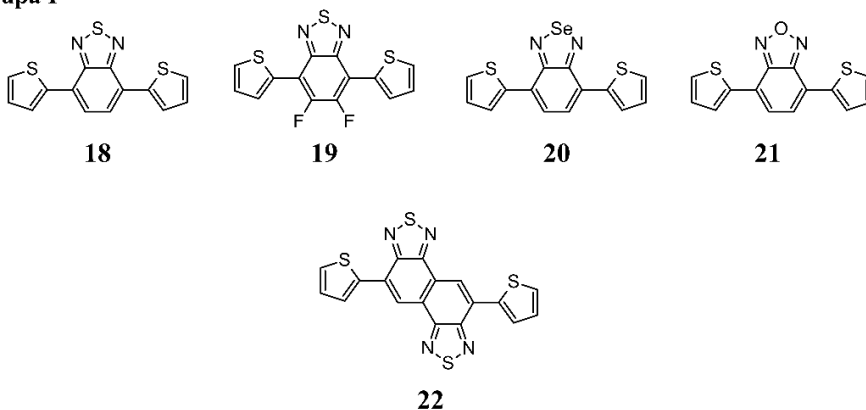
#### 4.4.2 Polimery o przewodnictwie dziurowym i elektronowym (ambipolarne)

W pracy [44] przedstawiono wyniki badań fotoelektrokatalitycznego otrzymywania nadtlenu wodoru przy wykorzystaniu wielkocząsteczkowych półprzewodników o charakterze donorowo-akceptorowym (D-A). Autorzy pracy otrzymali w tym celu osiem monomerów, w których centralna jednostka akceptorowa (odpowiednio: benzotiadiazolu, benzoksadiazolu, benzoselenadiazolu, naftobistiadiazolu lub difluorobenzotiadiazolu) podstawiona została symetrycznie ugrupowaniami donorowymi (odpowiednio: tiofenem, tienotiofenem, bitiofenem lub etylenodioksatiofenem) (Rysunek 9.). Struktury otrzymanych związków zostały zaprojektowane tak, aby po otrzymaniu z nich odpowiednich polimerów możliwe było zbadanie wpływu jednostki centralnej oraz bocznych pierścieni heterocyklicznych na właściwości katalityczne. Zaprezentowane w artykule związki można podzielić na dwie grupy:

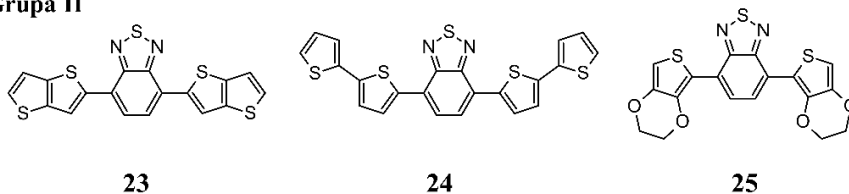
- I. Modyfikowane w obrębie rdzenia akceptorowego – zastosowano różne jednostki centralne przy zachowaniu tej samej jednostki donorowej – tiofenu.
- II. Modyfikowane w obrębie jednostki donorowej przy zachowaniu tego samego rdzenia centralnego – benzotiadiazolu.

Zaprojektowane tak monomery poddano kolejno elektropolimeryzacji na przezroczystych elektrodach przewodzących takich jak: ITO, FTO czy Au/PET, a następnie rejestrując prądy fotokatodowe porównano pod kątem zdolności do efektywnej  $2e^-$  fotoredukcji tlenu. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że efektywność fotoelektrokatalityczna polimerów nie jest wyłącznie warunkowana ich parametrami elektronowymi i optycznymi, lecz wynika ze złożenia wielu czynników, w tym cech morfologicznych uzyskiwanych warstw.

### Grupa I



### Grupa II

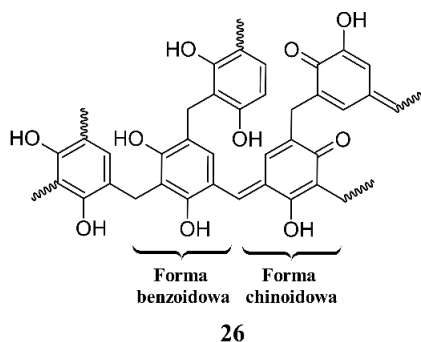


Rysunek 9. Wzory strukturalne monomerów donorowo-akceptorowych: 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 i 25 [44]  
 Figure 9. The chemical structures of donor-acceptor derivatives: 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 and 25 [44]

Autorzy badań przedstawili także prostą modyfikację warstwy aktywnej surfaktantem (dodecylosulfonianem sodu) pozwalającą na przeciwdziałanie negatywnemu zjawisku napięcia powierzchniowego wody na granicy elektrolit|polimer. Mając na uwadze jak ważne dla efektywności katalitycznej ma rozwinięcie powierzchni, Autorzy pracy przedstawili porównanie wyników badań fotoelektrokatalitycznych uzyskanych dla wielkocząsteczkowej pochodnej **18** otrzymanej na drodze polimeryzacji elektrochemicznej oraz tej samej pochodnej otrzymanej chemicznie z wykorzystaniem par jodu jako utleniacza. W przypadku

elektropolimeryzacji struktura warstwy była porowata i nieregularna, podczas gdy metodą chemiczną otrzymano polimer o zwartej morfologii ze sporadycznie występującymi tzw. nanościanami. Badania stężenia powstającego nadtlenu wodoru dowiodły kluczowego znaczenia dużego rozwinięcia powierzchni w kontekście wysokiej wydajności masowej projektowanych układów fotokatalitycznych.

Żywica rezorcynowo-formaldehadowa (**26**) (Rysunek 10.) jest kolejnym przykładem wielkocząsteczkowego donorowo-akceptorowego półprzewodnika organicznego o właściwościach fotokatalitycznych [45]. Usieciowana rezorcyna może występować w strukturze polimeru w postaci dwóch izomerów różniących się układem wiązań podwójnych. Jednostki o charakterze donorowym posiadają formę benzoidową, a ugrupowania akceptorowe - chinoidową. Odzwierciedleniem występowania oddziaływań A-D jest niewielka wartość przerwy energii wzbronionych wynosząca  $\sim 2$  eV. Pomimo niskiej zdolności do fotoredukcji tlenu ( $99 \mu\text{mol H}_2\text{O}_2 / 50 \text{ mg katalizatora} / 24\text{h}$  w  $\text{pH} = 7$ , depolaryzator: woda,  $\lambda_{\text{źródła światła}} > 420 \text{ nm}$ ) materiał ten może wskazywać interesujący kierunek badań dobrze znanych żywic fenolowych w aspekcie poszukiwania ich potencjalnych właściwości katalitycznych.

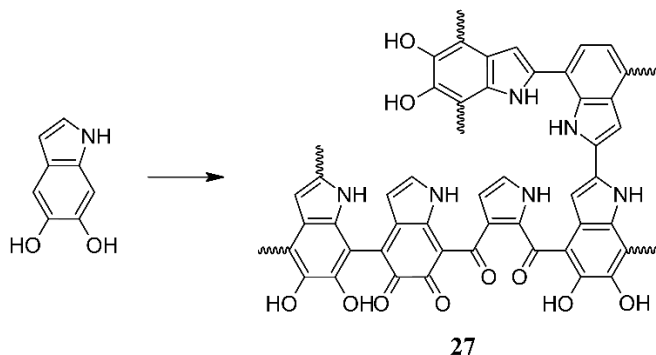


Rysunek 10. Struktura chemiczna żywicy rezorcynowo-formaldehadowej (**26**) [45]

Figure 10. The chemical structure of resorcinol-formaldehyde resin (**26**) [45]

W 2018 roku Migliaccio *et al.* [46] zaproponowali wykorzystanie eumelaniny (**27**) (Rysunek 11.) jako selektywnego fotokatalizatora syntezy  $\text{H}_2\text{O}_2$ . W tym celu przeprowadzono polimeryzację utleniającą 5,6-dihydroksiindolu, a następnie otrzymany tak materiał osadzono na folii z poli(tereftalanu etyleny). Elektronoakceptorowy charakter otrzymanego polimeru jest efektem powstawania w jego strukturze licznych grup karbonylowych na etapie polimeryzacji. Najwyższe stężenie nadtlenu wodoru, wynoszące  $7,1 \text{ mM}$ , osiągnięto po 12 h wzbudzenia światłem białym LED w roztworze kwasu szczawiowego o  $\text{pH} = 2$  [46]. Nie

uzyskano jednak zadowalającej stabilności warstw katalitycznych, gdyż eumelanina ulegała szybkiej degradacji w wyniku postępujących procesów autoutleniania.



Rysunek 11. Schemat otrzymania eumelaniny (27) [46]

Figure 11. The scheme of eumelanin synthesis (27) [46]

## 5. FOTOKATALIZATORY I FOTOELEKTROKATALIZATORY UTLENIANIA WODY

Otrzymywanie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , w oparciu o katalityczne  $2\text{h}^+$  utlenianie wody, ma ograniczoną stosowalność wynikającą z konieczności użycia fotoelektrokatalizatorów o bardzo wysokich potencjałach VB/HOMO. Stąd też, pod kątem wymagań termodynamicznych, jedynie półprzewodniki nieorganiczne są w stanie sprostać tym wymaganiom. Pierwszym fotoelektrokatalizatorem bezpośredniego utleniania wody do nadtlenu wodoru był tandemowy układ  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  [47]. Katalizator ten wykazywał silną zależność sprawności od zastosowanego elektrolitu, a konieczność stosowania wysokich potencjałów pochodzących ze źródła zewnętrznego w znacznym stopniu ograniczała jego potencjał aplikacyjny. Próby obniżenia koniecznego nadpotencjału podjęte zostały na drodze domieszkowania fotoanody  $\text{BiVO}_4$  atomami gadolinu [48], a także poprzez zastosowanie bardziej złożonych układów katalitycznych, w których obok  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  występowały tlenki metali, takie jak np.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\text{TiO}_2$  [49]. Prace te przyniosły spodziewany efekt w postaci obniżenia koniecznego potencjału zewnętrznego, a także zaowocowały wzrostem wydajności faradajowskiej dla tego typu układów. Badania fotokatalizatorów tandemowych takich jak  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  [50] lub  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  [51] pozwoliły z kolei na obserwację pośredniego mechanizmu  $2\text{h}^+$  utleniania wody z utworzeniem uczestniczącego w reakcji półkowej rodnika OH.

Nierozwiązane pozostały natomiast kwestie ograniczenia niepożądanego utleniania  $H_2O_2$  do tlenu na stosowanych tak materiałach aktywnych.

## UWAGI KOŃCOWE

Fotokatalityczna i fotoelektrokatalityczna synteza nadtlenu wodoru jest interesującą alternatywą dla dotychczas stosowanych metod pozyskiwania i magazynowania energii promieniowania słonecznego. Choć wydajność konwersji świetlnej większości opisanych dotychczas fotokatalizatorów nie przekracza 1%, szanse na komercjalizację tego typu układów ogniów nieustannie rosną. Wynika to przede wszystkim z dynamicznego rozwoju prac nad nowymi foto- i fotoelektrokatalizatorami, w których procesy degradacyjne warstw aktywnych są minimalizowane, a prostota konstrukcji obniża koszty produkcji. Wyzwaniem pozostaje natomiast budowa wysokowydajnego układu katalitycznego, w którym proces sztucznej fotosyntezy  $H_2O_2$  przebiegałby jednocześnie na drodze redukcji tlenu jak i utleniania wody przy braku konieczności stosowania zewnętrznych źródeł zasilania.

## PODZIĘKOWANIE

Niniejszy artykuł został przygotowany w oparciu o zdeponowaną w repozytorium Politechniki Warszawskiej pracę magisterską [52] mgr. inż. Romana Gańczarczyka, która była finansowana przez Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu nr 2019/33/B/ST5/01212.

Pracę dedykuję osobom, które w trakcie podejmowanego przeze mnie kształcenia słowem i czynem przyczyniły się do mojego rozwoju naukowego, w szczególności prof. dr hab. Małgorzacie Zagórskiej, dr Renacie Rybakiewicz-Sekita, prof. dr. hab. inż. Adamowi Proniowi oraz dr. Ericowi D. Głowackiemu.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. S. Disselkamp, *Energy Fuels*, 2008, **22**, 2771.
- [2] E. Miglbauer, P. J. Wójcik, E. D. Głowacki, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 11873.
- [3] S. A. Mousavi Shaegh, S. M. Mousavi Ehteshami, S. H. Chan, N.-T. Nguyen, S. N. Tan, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 37284.
- [4] K. Mase, M. Yoneda, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Nat Commun*, 2016, **7**, 11470.
- [5] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6962.
- [6] C. Oloman, A. P. Watkinson, *J. Appl. Electrochem.*, 1979, **9**, 117.
- [7] K. Oka, B. Winther-Jensen, H. Nishide, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003724.
- [8] Y. Sun, L. Han, P. Strasser, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 6605.
- [9] X. Zeng, Y. Liu, X. Hu, X. Zhang, *Green Chem.*, 2021, **23**, 1466.
- [10] E. Baur, C. Neuweiler, *Helvetica Chimica Acta*, 1927, **10**, 901.

- [11] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Rankin, W. MacNevin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2850.
- [12] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, D. Tsukamoto, A. Shiro, Y. Sugano, T. Hirai, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 2222.
- [13] R. E. Stephens, B. Ke, D. Trivich, *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 966.
- [14] V. Maurino, C. Minero, G. Mariella, E. Pelizzetti, *Chem. Commun.*, 2005, 2627.
- [15] V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, G. Mariella, A. Arbezano, F. Rubertelli, *Res. Chem. Intermed.*, 2007, **33**, 319.
- [16] M. Teranishi, S. Naya, H. Tada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7850.
- [17] D. Tsukamoto, A. Shiro, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 599.
- [18] L. Zheng, H. Su, J. Zhang, L. S. Walekar, H. Vafaei Molamahmood, B. Zhou, M. Long, Y. H. Hu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, **239**, 475.
- [19] H. Hou, X. Zeng, X. Zhang, *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**, 17356.
- [20] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4893.
- [21] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Sugano, D. Tsukamoto, H. Sakamoto, S. Ichikawa, T. Hirai, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 774.
- [22] G. Moon, M. Fujitsuka, S. Kim, T. Majima, X. Wang, W. Choi, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 2886.
- [23] P. Zhang, Y. Tong, Y. Liu, J. J. M. Vequizo, H. Sun, C. Yang, A. Yamakata, F. Fan, W. Lin, X. Wang, W. Choi, *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**, 16209.
- [24] X. Chang, J. Yang, D. Han, B. Zhang, X. Xiang, J. He, *Catalysts* 2018, **8**, 147.
- [25] G. Zuo, S. Liu, L. Wang, H. Song, P. Zong, W. Hou, B. Li, Z. Guo, X. Meng, Y. Du, T. Wang, V. A. L. Roy, *Catal. Commun.* 2019, **123**, 69.
- [26] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Kofuji, H. Sakamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 13454.
- [27] Y. Kofuji, S. Ohkita, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 7021.
- [28] Y. Kofuji, S. Ohkita, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 6478.
- [29] A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2577.
- [30] M. Jakešová, D. H. Apaydin, M. Sytnyk, K. Oppelt, W. Heiss, N. S. Sariciftci, E. D. Głowacki, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 5248.
- [31] M. K. Węclawski, M. Jakešová, M. Charyton, N. Demitri, B. Koszarna, K. Oppelt, S. Sariciftci, D. T. Gryko, E. D. Głowacki, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 20780.
- [32] M. Gryszel, A. Markov, M. Vagin, E. D. Głowacki, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 24709.
- [33] M. Gryszel, R. Rybakiewicz, E. D. Głowacki, *Adv. Sustainable Syst.*, 2019, **3**, 1900027.
- [34] M. Gryszel, T. Schlossarek, F. Würthner, M. Natali, E. D. Głowacki, *ChemPhotoChem*, 2023, **7**, e202300070.
- [35] J. Kosco, F. Moruzzi, B. Willner, I. McCulloch, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 2001935.
- [36] U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I. A. Hussein, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2016, **57**, 550.
- [37] C. B. Nielsen, I. McCulloch, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, 2053.
- [38] S. M. Mousavi, S. A. Hashemi, S. Bahrani, K. Yousefi, G. Behbudi, A. Babapoor, N. Omidifar, C. W. Lai, A. Gholami, W.-H. Chiang, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**, 6850.
- [39] T. Kenmochi, E. Tsuchida, M. Kaneko, A. Yamada, *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 1405.
- [40] K. Oka, O. Tsujimura, T. Suga, H. Nishide, B. Winther-Jensen, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 1335.
- [41] W. Fan, B. Zhang, X. Wang, W. Ma, D. Li, Z. Wang, M. Dupuis, J. Shi, S. Liao, C. Li, *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**, 238.
- [42] K. Oka, H. Nishide, B. Winther-Jensen, *Adv. Sci.*, 2021, **8**, 2003077.
- [43] R. Wei, M. Gryszel, L. Migliaccio, E. D. Głowacki, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 10897.
- [44] R. Gańczarczyk, R. Rybakiewicz-Sekita, M. Gryszel, J. Drapała, M. Zagórska, E. D. Głowacki, *Adv Materials Inter*, 2023, **10**, 2300270.

- 
- [45] Y. Shiraishi, T. Takii, T. Hagi, S. Mori, Y. Kofuji, Y. Kitagawa, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, *Nat. Mater.*, 2019, **18**, 985.
- [46] L. Migliaccio, M. Gryszel, V. Đerek, A. Pezzella, E. D. Głowacki, *Mater. Horiz.*, 2018, **5**, 984.
- [47] K. Fuku, K. Sayama, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5406.
- [48] J. H. Baek, T. M. Gill, H. Abroshan, S. Park, X. Shi, J. Nørskov, H. S. Jung, S. Siahrostami, X. Zheng, *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, 720.
- [49] K. Fuku, Y. Miyase, Y. Miseki, T. Gunji, K. Sayama, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 47619.
- [50] J. Zhang, X. Chang, Z. Luo, T. Wang, J. Gong, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 7026.
- [51] C. Cheng, W.-H. Fang, R. Long, O. V. Prezhdo, *JACS Au*, 2021, **1**, 550.
- [52] R. Gańczarczyk, Elektroaktywne pochodne benzotiadiazolu, benzoooksadiazolu i benzoselenadiazolu: synteza, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne oraz zastosowanie w procesach fotokatalicznego wytwarzania nadtlenu wodoru, Politechnika Warszawska, 2022.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 października 2023 r.