UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Nanostrukturalny anodowy tlenek cyny jako materiał do zastosowań fotoelektrochemicznych
AUTOREFERAT

mgr Karolina Gawlak

Promotor: Prof. dr hab. Grzegorz Sulka

Promotor pomocniczy: Dr hab. Leszek Zaraska, Prof. UJ

Wydział Chemii Zakład

Chemii Fizycznej i Elektrochemii

Zespół Elektrochemii

Kraków, 2023

W obliczu rosnącego zapotrzebowania na czystą i zrównoważoną energię elektryczną, coraz większą uwagę przykłada się do rozwoju odnawialnych źródeł energii. Odnawialne źródła energii, takie jak energia słoneczna, wiatrowa czy hybrydowe systemy energetyczne, zyskują na znaczeniu, zwłaszcza ze względu na wyczerpywanie się tradycyjnych surowców energetycznych, a także negatywne skutki związane z emisją substancji szkodliwych i zmianami klimatycznymi.

Jednym z kluczowych aspektów rozwoju energetyki odnawialnej jest zwiększenie udziału fotoelektrochemicznego rozkładu wody przy wykorzystaniu półprzewodników jako materiałów fotoaktywnych. Technologia ta pozwala na bezpośrednie wykorzystanie energii słonecznej do rozkładu cząsteczek wody na wodór i tlen, co otwiera drogę do uzyskania czystego paliwa wodorowego.

Motywacją niniejszej pracy doktorskiej było zgłębienie zagadnień związanych z kontrolowanym otrzymywaniem nanoporowatych warstw SnO_x oraz zbadaniem ich potencjalnego zastosowania w układach do fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Celem było opracowanie nowych strategii syntezy, które umożliwią uzyskanie warstw o optymalnych właściwościach fotoelektrochemicznych, takich jak odpowiednia grubość, morfologia i skład chemiczny.

Przeprowadzone badania miały na celu wypełnienie luki w wiedzy dotyczącej wpływu różnych parametrów procesu anodowego utleniania, takich jak czas trwania procesu i potencjał anodyzacji, na właściwości fotoelektrochemiczne nanoporowatych warstw SnO_x. Dodatkowo, analiza wpływu obróbki termicznej na strukturę i właściwości tych warstw miała na celu zidentyfikowanie optymalnych warunków termicznej obróbki tlenku cyny w celu poprawy efektywności konwersji energii słonecznej.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej skoncentrowano się na badaniu możliwości wykorzystania nanoporowatych warstw SnO_x jako materiałów fotoaktywnych w układach do fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na wyciągnięcie istotnych wniosków dotyczących wpływu różnych czynników na właściwości fotoelektrochemiczne tych materiałów.

Wyniki badań wykazały, że istotnym parametrem była kontrola czasu trwania procesu anodowego utleniania, który wpływa zarówno na grubość nanoporowatej warstwy SnO_x, jak i na jej właściwości powierzchniowe. Optymalny czas anodyzacji dla warstw o jednorodnych kanałach o średnicy około 50 nm wynosił 50 minut, co skutkowało grubością warstwy nieco ponad 6 μm. Przy tej grubości uzyskano optimum między absorpcją światła i generacją nośników ładunku a stratami związanymi z rekombinacją podczas migracji fotogenerowanych elektronów do kolektora prądu.

Wykazano również, że proces współwydzielania tlenu na anodzie był kluczowy dla generowania kanałów o większych średnicach, ale może on jednocześnie prowadzić do powstawania pęknięć w warstwie tlenkowej. Zastosowanie silnie zasadowego elektrolitu i dodatek niewodnego rozpuszczalnika pomaga w zmniejszeniu liczby pęknięć w obrębie warstwy.

Warstwy SnO_x wykazywały obiecującą aktywność fotoelektrochemiczną, a ich właściwości były silnie zależne od warunków anodyzacji i obróbki termicznej. Filmy tlenkowe o węższych kanałach generowały większe fotoprądy niż warstwy o szerszych kanałach o tej samej grubości. Zastosowanie sekwencyjnej zmiany potencjału anodyzacji pozwoliło z kolei na kontrolowane otrzymywanie warstw złożonych z segmentów o różnej średnicy kanałów, co poprawiło aktywność fotoelektrochemiczną. Obróbka termiczna w powietrzu wpłynęła na zmodyfikowanie składu i właściwości warstw SnO_x.

Dodatkowo, eksperymenty wykazały, że obecność segmentu o węższych kanałach, będącego w kontakcie z metalicznym kolektorem prądu, prowadzi do znacznie wyższej aktywności fotoelektrochemicznej fotoanod w porównaniu do przeciwnego układu segmentów. Ten efekt wynikł prawdopodobnie zarówno ze zwiększonej absorpcji światła, jak i korzystnego położenia krawędzi pasm ułatwiającego transfer fotogenerowanych elektronów do obwodu zewnętrznego.

Podsumowując, przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej badania wniosły istotny wkład w określenie możliwości wykorzystania nanoporowatych warstw SnO_x jako materiałów fotoaktywnych w układach do fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Wykazano, że kontrolowane otrzymywanie tych warstw z uwzględnieniem różnych parametrów anodyzacji i późniejszej obróbki termicznej pozwala na uzyskanie materiałów o obiecujących właściwościach fotoelektrochemicznych. Dodatkowo, zastosowanie bardziej złożonych struktur i sekwencyjna zmiana potencjału anodyzacji przyczynia się do dalszej poprawy wydajności tych materiałów.

Należy jednak zaznaczyć, że istnieje potrzeba dalszych badań w celu pełnego zrozumienia roli zmian właściwości powierzchniowych takich nanostrukturalnych warstw półprzewodnikowych, jakie zachodzą podczas ich syntezy poprzez anodowe utlenianie metalicznego prekursora i ich wpływu na możliwość zastosowania w układach fotoelektrochemicznych.

Publikacje wchodzące w skład pracy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa doktorska stanowi zbiór sześciu publikacji, które ukazały się w czasopismach listy JCR:

Publikacja 1. L. Zaraska, **K. Gawlak**, M. Gurgul, D.K. Chlebda, R.P. Socha, G.D. Sulka, *Controlled synthesis of nanoporous tin oxide layers with various pore diameters and their photoelectrochemical properties*, Electrochim. Acta 254 (2017) 238–245. IF = 7,336.

Publikacja 2. L. Zaraska, **K. Gawlak**, D. Gilek, G.D. Sulka, *Electrochemical growth of multisegment nanoporous tin oxide layers by applying periodically changed anodizing potential*, Appl. Surf. Sci. 455 (2018) 1005–1009. IF = 7,392

Publikacja 3. L. Zaraska, **K. Gawlak**, M. Gurgul, M. Dziurka, M. Nowak, D. Gilek, G.D. Sulka, *Influence of anodizing conditions on generation of internal cracks in anodic porous tin oxide films grown in NaOH electrolyte*, Appl. Surf. Sci. 439 (2018) 672–680. IF = 7,392

Publikacja 4. L. Zaraska, **K. Gawlak**, E. Wiercigroch, K. Małek, M. Kozieł, M. Andrzejczuk, M.M. Marzec, M. Jarosz, A. Brzózka, G.D. Sulka, *The effect of anodizing potential and annealing conditions on the morphology, composition and photoelectrochemical activity of porous anodic tin oxide films*, Electrochim. Acta 319 (2019) 18–30. IF = 7,336.

Publikacja 5. K. Gawlak, A. Knapik, G.D. Sulka, L. Zaraska, *Improving the photoelectrochemical performance of porous anodic SnO_x films by adjusting electrosynthesis conditions,* Int. J. Energy Res. 46 (2022) 17465-17477. IF=4,672.

Publikacja 6. K. Gawlak, D. Popiołek, M. Pisarek, G.D. Sulka, L. Zaraska, *CdS-decorated porous anodic SnO_x photoanodes with enhanced performance under visible light*, Materials 15 (2022) 3848. IF=3,748.

Badania do pracy doktorskiej zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu: *Modyfikowane warstwy anodowego tlenku cyny o złożonej budowie wewnętrznej jako obiecujące fotoanody do fotoelektrochmicznego rozkładu wody*, Grant PRELUDIUM 12, (nr. Umowy 2016/23/N/ST5/01579), realizowanego w latach 2017–2021. Autorka niniejszej rozprawy była kierowniczką tego projektu.