



**UNIwersytet Jagielloński  
w Krakowie**

**Badanie procesu syntezy nanoporowego tlenku  
tytanu (TiO<sub>2</sub>) na drodze elektrochemicznego utleniania  
w aspekcie jego wykorzystania jako potencjalnego  
materiału o aktywności fotoelektrochemicznej**

**STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Joanna Kapusta-Kołodziej**

**Promotor: prof. dr hab. Grzegorz D. Sulka**

**Wydział Chemii UJ**

**Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii**

**Zespół Elektrochemii**

**Kraków 2019**

W dzisiejszych czasach, świat staje w obliczu kryzysu spowodowanego wyczerpywaniem się zasobów paliw kopalnych oraz postępującym zanieczyszczeniem środowiska. W związku z powyższym, istnieje zwiększone zapotrzebowanie na rozwój odnawialnych źródeł energii, ponieważ powszechnie eksploatowane zasoby naturalne zostaną ostatecznie wyczerpane. Pozyskiwanie czystej energii z wykorzystaniem odnawialnych źródeł stanowi obecnie jedno z najistotniejszych dla ludzkości wyzwań. Rosnące zapotrzebowanie na czystą i odnawialną energię mobilizuje naukowców do poszukiwania alternatywnych źródeł energii oraz rozwijania i doskonalenia technologii bazujących na tanich, dostępnych i nietoksycznych surowcach wykorzystujących naturalne źródła. W ten priorytetowy trend badawczy wpisują się prace nad fotokatalitycznym i fotoelektrochemicznym rozkładem wody, jako technologią uzyskiwania wodoru. W chwili obecnej, pomimo że fotoelektrochemiczny proces rozkładu wody w ogniach fotoelektrochemicznych (PEC z j. ang. PhotoElectrochemical Cell) jest niezmiernie obiecującą metodą generowania wodoru, wdrożenie tej technologii jest ograniczone przez różne czynniki, a praktyczne jej wykorzystanie jest niełatwe. W kontekście rozwoju i zwiększenia efektywności technologii fotoelektrochemicznego rozkładu wody prowadzi się nieustannie badania nad otrzymywaniem materiałów/fotokatalizatorów o najbardziej optymalnych właściwościach. Należy w tym miejscu podkreślić, iż nie tylko materiał, ale jego struktura i morfologia mają znaczący wpływ na aktywność fotokatalityczną i fotoelektrochemiczną.

W ostatnich latach, nadzwyczajnym zainteresowaniem cieszą się nanostrukturalne materiały dwuwymiarowe (2D), a wśród nich nanoporowaty anodowy tlenek tytanu(IV) (ATO z j. ang. Anodic Titanium Oxide), otrzymywany na drodze anodyzacji. Budzi on szczególne zainteresowanie, nie tylko ze względu na rozwiniętą powierzchnię aktywną oraz wysoce uporządkowaną strukturę ułatwiającą transport ładunku, ale także z uwagi na funkcjonalne właściwości fizykochemiczne takie jak: stabilność chemiczna i termiczna, niski koszt syntezy oraz przyjazność dla człowieka i środowiska. Układy o morfologii nanoporów/nanorurek  $\text{TiO}_2$  są niezmiernie ciekawe, zwłaszcza iż rozważa się ich użycie między innymi w fotokatalizie i w procesach konwersji energii słonecznej. Spośród różnorodnych metod otrzymywania wysokouporządkowanych struktur nanoporów/nanorurek na powierzchni metalu proces anodowego utleniania (anodyzacji) metalicznego substratu jest nieskomplikowany, a także charakteryzuje się dużą efektywnością i niskimi kosztami. Co ważne, wzrost

układu nanoporów/nanorurek  $\text{TiO}_2$  w wyniku tego procesu może być ściśle kontrolowany, co oznacza możliwość uzyskiwania warstw o zadanych wartościach poszczególnych parametrów charakterystycznych syntezowanego nanostrukturalnego tlenku na drodze doboru warunków eksperymentalnych.

Mając na uwadze powyższe, niniejsza rozprawa doktorska przyjmuje formę spójnego tematycznie zbioru 7 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR wraz z ich opisem w języku polskim. Przedłożona praca dotyczy badania procesu otrzymywania nanoporów/nanorurek tlenku tytanu(IV) poprzez anodowe utlenianie substratu Ti w różnych elektrolitach zawierających aniony fluorkowe. W celu określenia wpływu warunków procesu anodyzacji na morfologię powstałych warstw  $\text{TiO}_2$ , a tym samym na ich aktywność fotoelektrochemiczną przebadano szereg parametrów takich jak: napięcie (stałe i zmienne), temperatura, oraz czas prowadzenia procesu. Ponadto zbadano warunki wygrzewania uzyskanych warstw anodowego tlenku tytanu(IV), które są niezmiernie istotne z punktu widzenia zarówno morfologii, jak i struktury krystalicznej i co najważniejsze, właściwości fotoelektrochemicznych.

W ramach przeprowadzonych eksperymentów do niniejszej pracy z powodzeniem otrzymano anodowe warstwy tlenku tytanu(IV) o uporządkowanej strukturze nanoporów w wyniku elektrochemicznej anodyzacji substratu tytanowego: folii i siatki Ti w elektrolitach opartych na etano-1,2-diolu i/lub propano-1,2,3-triolu zawierających jony fluorkowe. Określono wpływ warunków anodowania na proces narastania warstw ATO. W szczególności zbadano wpływ napięcia, temperatury i czasu anodyzacji na parametry charakterystyczne syntezowanych warstw, między innymi na średnicę porów, rozmiary komórek, gęstość porów i porowatość czy stopień uporządkowania. Ponadto scharakteryzowano również kinetykę narastania warstw na folii Ti i substracie 3D. Przeprowadzono analizę morfologiczną i strukturalną charakterystykę przygotowanych warstw  $\text{TiO}_2$  za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej i techniki dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Uzyskane wyniki pokazały, że optymalne warunki anodowania do otrzymywania układu nanoporów tlenku tytanu(IV) występują przy napięciu 40 i 50 V w temperaturze 20 °C w trakcie 10 min trwania procesu w roztworze etano-1,2-diolu (również w przypadku siatki Ti). Jeśli chodzi o roztwór propano-1,2,3-triolu, to w tym wypadku najbardziej obiecująca (najwyższy współczynnik regularności) była morfologia tlenku otrzymana po 1 h anodyzacji przy 40 V w temperaturze 20 °C. Szczegółowo zbadano wpływ temperatury kalcynacji uzyskanych

warstw ATO na ich morfologię i skład fazowy. Udowodniono, że amorficzne warstwy ATO na podłożu folii i siatki tytanowej przekształcają się w fazę anatazu w 400 °C, a następnie w fazę rutyłu w 600 °C. Testy fotoelektrochemiczne warstw TiO<sub>2</sub> otrzymanych w obu typach elektrolitów wykazały iż, maksymalne natężenia fotoprądów uzyskiwano dla długości fali światła równej 350 nm. W przypadku aktywności fotoelektrochemicznej istotne okazały się być takie parametry tlenku jak: grubość warstwy oraz morfologia powierzchni, niemniej jednak wyższą fotoodpowiedź odnotowano dla elektrod syntezowanych w elektrolicie na bazie etano-1,2-diolu zawierającego jony fluorkowe. Należy w tym miejscu podkreślić, iż konieczne jest przeprowadzenie dalszych, bardziej szczegółowych badań fotoelektrochemicznych takich materiałów.

Co więcej, przeprowadzone próby anodyzacji pulsacyjnej (PA) zaowocowały otrzymaniem porowatych warstw TiO<sub>2</sub> o nowej morfologii wykazującej cechy budowy bambusa, różniących się morfologicznie od typowego układu nanoporów/nanorurek. Cykliczne zmiany napięcia w trakcie anodyzacji pulsacyjnej prowadziły do wygenerowania periodycznych modulacji strukturalnych wzdłuż osi nanoporów/nanorurek. Takie struktury w porównaniu ze standardowym układem nanoporów/nanorurek na folii Ti wykazywały zwiększoną aktywność fotoelektrochemiczną.

Przeprowadzone wstępne testy właściwości fotoelektrochemicznych elektrod 3D dowiodły, że najlepszą aktywność fotoelektrochemiczną wykazywały warstwy otrzymywane w procesie anodyzacji przy 40 i 50 V przez 10 min i kalcynowane w temperaturze 400 °C. Porównanie właściwości fotoelektrochemicznych elektrody TiO<sub>2</sub>/Ti na bazie siatki i typowych elektrod z porowatym tlenkiem Ti, pokazały iż wyższą efektywność fotokonwersji zaobserwowano dla elektrody 3D TiO<sub>2</sub>/siatka Ti niż dla typowej elektrody TiO<sub>2</sub>/folia Ti.

Zgodnie z oczekiwaniami, anodyzacja materiału wyjściowego o strukturze 3D czy modyfikacja kształtu porów/rurek w wyniku zastosowania anodyzacji pulsacyjnej przyczyniła się do zwiększenia fotoaktywności anodowego tlenku tytanu(IV) i może mieć pozytywny wpływ na szeroki wachlarz jego zastosowań. Można mieć nadzieję, że niniejsze badania i ich podstawowy zakres w znaczący sposób przyczynią się do ułatwienia i zrozumienia procedur wytwarzania nanomateriałów opartych na porowatym TiO<sub>2</sub> oraz otworzą nowe możliwości badawcze dotyczące zastosowania

tego funkcjonalnego materiału w procesach konwersji i magazynowania energii, kryształach fotonicznych czy sensorach.

## ARTYKUŁY NAUKOWE WCHODZĄCE W SKŁAD ROZPRAWY

- I. G.D. Sulka, **J. Kapusta-Kołodziej**, A. Brzózka, M. Jaskuła, *Fabrication of nanoporous TiO<sub>2</sub> by electrochemical anodization*, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4359-4367  
**IF = 5,383** Cytowania wg Web of Science: **78**
- II. G.D. Sulka, **J. Kapusta-Kołodziej**, A. Brzózka, M. Jaskuła, *Anodic growth of TiO<sub>2</sub> nanopore arrays at various temperatures*, *Electrochim. Acta* 104 (2013) 526-535  
**IF = 5,383** Cytowania wg Web of Science: **53**
- III. **J. Kapusta-Kołodziej**, L. Zaraska, G.D. Sulka, *Nanoporous anodic titania observed at the bottom side of the oxide layer*, *Appl. Surf. Sci.* 315 (2014) 268-273  
**IF = 5,155** Cytowania wg Web of Science: **5**
- IV. **J. Kapusta-Kołodziej**, K. Syrek, G.D. Sulka, *Synthesis and photoelectrochemical properties of anodic oxide films on titanium formed by pulse anodization*, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) H838-H844.  
**IF = 3,662** Cytowania wg Web of Science: **0**
- V. **J. Kapusta-Kołodziej**, A. Chudecka, G.D. Sulka, *3D nanoporous titania formed by anodization as a promising photoelectrode material*, *J. Electroanal. Chem.* 823 (2018) 221-233.  
**IF = 3,218** Cytowania wg Web of Science: **0**
- VI. **J. Kapusta-Kołodziej**, O.Tynkevych, A. Pawlik, M. Jarosz, J. Mech, G.D. Sulka, *Electrochemical growth of porous titanium dioxide in a glycerol-based electrolyte at different temperatures*, *Electrochim. Acta* 144 (2014) 127-135  
**IF = 5,383** Cytowania wg Web of Science: **19**
- VII. **J. Kapusta-Kołodziej**, K. Syrek, A. Pawlik, M. Jarosz, O. Tynkevych, G.D. Sulka, *Effects of anodizing potential and temperature on the growth of anodic TiO<sub>2</sub> and its photoelectrochemical properties*, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1119-1129.  
**IF = 5,155** Cytowania wg Web of Science: **10**

Część badań, których wyniki zawarto w niniejszej pracy zostało wykonanych w ramach dwóch projektów badawczych: „Nanoporowaty ditlenek tytanu: synteza na drodze anodyzacji i właściwości fotoelektrochemiczne” (projekt MNiSW nr N N204 213340) oraz „Nanoporowaty tlenek tytanu 3D otrzymywany na drodze anodyzacji jako obiecujący materiał na fotoelektrody” (projekt NCN-Preludium 5, nr DEC-2013/09/N/ST5/02487), w których autorka niniejszej rozprawy pełniła rolę, odpowiednio: głównego wykonawcy i kierownika projektu.