



STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Fotoelektrochemiczne właściwości nanostrukturalnych anodowych tlenków tytanu i wolframu

Karolina Syrek

promotor: Dr hab. Grzegorz Sulka, Prof. UJ

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii

Zespół Elektrochemii

Jednym z ważniejszych wyzwań stojących obecnie przed ludzkością jest zapewnienie dostatecznej ilości energii, aby sprostać pożądanym standardom życia na wiele lat. Jak powszechnie wiadomo, głównym źródłem obecnie produkowanej energii są paliwa kopalne należące do grupy tzw. nieodnawialnych źródeł energii. Szacuje się, że zasoby te mogą się wyczerpać w stosunkowo krótkim czasie, dlatego coraz większy nacisk jest kładziony na wykorzystywanie tzw. źródeł odnawialnych do produkcji energii. Jednym z najbardziej atrakcyjnych do wykorzystania źródeł alternatywnej energii jest promieniowanie słoneczne. Obecnie znane są już rozwiązania wykorzystujące energię słoneczną takie jak: kolektory

słoneczne, ogniwa fotowoltaiczne, baterie przepływowe, systemy chłodzące, systemy do oczyszczania wody lub układy do rozkładu wody wykorzystujące półprzewodniki.

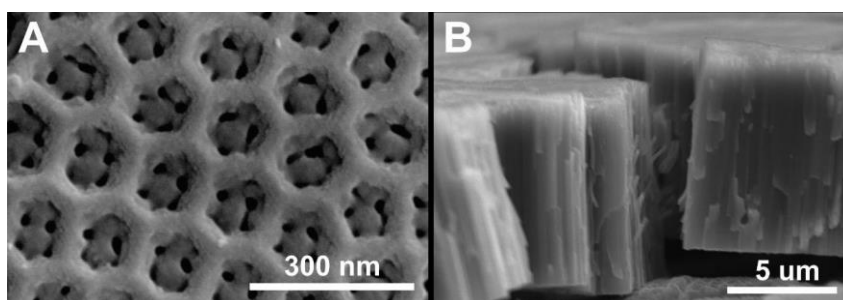
Intensywnie rozwijająca się nauka o nanomateriałach umożliwia dzisiaj syntezę nanostrukturalnych tlenków metali przejściowych takich jak TiO_2 , WO_3 , ZnO . Ich wyjątkowe właściwości optyczne, elektryczne, jak i chemiczne wynikają z rozmiaru, struktury oraz specyfiki samego materiału. Istnieje wiele metod syntezy opisywanych materiałów, jednak metoda elektrochemicznego utlenienia (anodyzacji) posiada kilka istotnych zalet: jest prosta, tania i bardzo efektywna. Podstawą metody jest proces anodowego utleniania poszczególnych metali w odpowiednich elektrolitach, najczęściej zawierających jony fluorkowe. Jej niewątpliwą zaletą jest możliwość utlenienia substratu w każdej formie geometrycznej (folii, drutu, siatki) oraz projektowania wielkości porów, odstępów między nimi, czy też grubości uzyskanego filmu tlenkowego. Półprzewodnikowe anodowe warstwy tlenkowe mogą być zastosowane nie tylko do fotoelektrochemicznego rozkładu wody, ale również do fotokatalitycznego jej oczyszczania. Obecnie, do procesu fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń najczęściej stosowane są katalizatory w formie proszków, ze względu na ich bardzo rozwiniętą powierzchnię właściwą. Niestety, głównym problemem związanym ze stosowaniem tego rodzaju materiału jest konieczność oddzielenia katalizatora od produktów reakcji po zakończeniu procesu. Użycie fotokatalizatora w postaci anodyzowanej folii metalu, pozwala na pominięcie etapu filtracji/separacji poreakcyjnej, co znacząco ułatwia i skraca sam proces, a także obniża jego koszty.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie właściwości fotoelektrochemicznych oraz fotokatalitycznych nanostrukturalnych, anodowych tlenków tytanu(IV) i wolframu(VI) otrzymywanych w różnych warunkach eksperymentalnych.

Ważnym etapem badań było określenie wpływu warunków wygrzewania (temperatury oraz czasu) na obecność poszczególnych polimorficznych odmian fotoaktywnych badanych nanostrukturalnych tlenków, co ma bezpośredni związek z ich efektywnością w omawianych procesach. Na tej podstawie wybrano optymalne warunki obróbki termicznej obu materiałów. W kolejnym etapie badano wpływ warunków zastosowanych w czasie elektrochemicznego utleniania poszczególnych metali tj. potencjał, temperatura, stężenie elektrolitu i szybkość jego mieszania w trakcie elektrosyntezy, czas trwania anodyzacji, wpływ naświetlania anody oraz obecności ultradźwięków w trakcie syntezy na morfologię powstałych warstw tlenkowych. Materiały zostały porównane pod względem wydajności fotokatalitycznej (szybkości fotoutleniania modelowych zanieczyszczeń ekosystemów wodnych) oraz fotoelektrochemicznej. Badano również stabilność fotoelektrod w czasie ich przechowywania

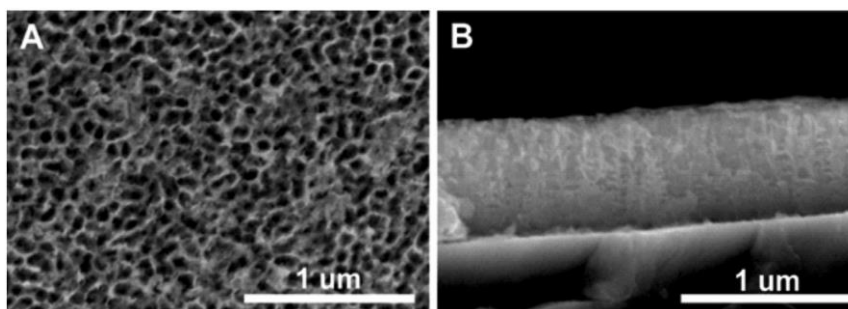
przez cztery miesiące. Dodatkowo, w celu poprawy właściwości fotoelektrochemicznych anodowe tlenki poddano modyfikacjom poprzez osadzenie na ich powierzchni nanocząstek metali (Ag, Au, Cu). Dokonano również modyfikacji składu anodowej warstwy w całej objętości (anodyzacja *in situ*), oraz osadzano na jej powierzchni polimer w formie koloidu o właściwościach redoks (ang. Redoks Active Colloid, RAC) na bazie ferrocenu. W ostatniej części, zaproponowano również budowę nowych, dwustronnych anodowych elektrod opartych o anodowy tlenek żelaza, w celu poprawy efektywności fotoelektrochemicznego rozkładu wody i związków organicznych (np. etanolu).

Anodowe tlenki charakteryzowano korzystając między innymi z technik: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) (przykładowe mikrografie SEM anodowych warstw TiO_2 oraz WO_3 zaprezentowano odpowiednio na rysunkach 1 i 2), dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) oraz spektroskopii Ramana. Dodatkowo, technika elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) została wykorzystana do określenia grubości warstwy zaporowej występującej na dnie nanorurek TiO_2 . Korzystając z analizy Mott'a-Schott'kiego oszacowano położenia krawędzi pasma przewodnictwa. Fotoelektrochemiczne właściwości badanych materiałów badano w 0,1 M roztworze KNO_3 . Rejestrowano wartość fotoprądu w funkcji przyłożonego napięcia z przedziału 0 – 1000 mV względem SCE, wygenerowanego pod wpływem pulsacyjnego naświetlania promieniowaniem z zakresu UV oraz Vis. Długość fali promieniowania padającego zmieniano w przedziale od 300 do 600 nm. Fotokatalityczny rozkład modelowych zanieczyszczeń środowiska wodnego (czerwień metylowa oraz ibuprofen) potwierdzono korzystając z ultrasprawnej chromatografii cieczonej sprzężonej ze spektrometrem masowym. Przy użyciu skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM) badano procesy zachodzące na powierzchni anodowego TiO_2 bez i w obecności światła.



Rys. 1. Mikrografie SEM powierzchni ATO (A) oraz przekroju poprzecznego tlenku (B) otrzymanego w wyniku elektrosyntezy z zastosowaniem potencjału 70 V przez 10 min.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że morfologia anodowych warstw tlenków tytanu(IV) i wolframu(VI) ma duży wpływ na ich zdolności fotokatalityczne oraz fotoelektrochemiczne.



Rys. 2. Mikrofotografie SEM anodowej warstwy WO_3 otrzymanej na podłożu metalicznym, powierzchnia warstwy (A) oraz przekrój poprzeczny (B).

Pierwszym ważnym zadaniem badawczym była charakterystyka anodowych materiałów po obróbce termicznej w zakresie temperatur 400 – 600 °C. Szczególnie ważny wydaje się zaobserwowany efekt spiekania, czyli zmniejszania się powierzchni właściwej anodowego TiO_2 w trakcie wygrzewania (procent redukcji powierzchni w porównaniu do amorficznej warstwy wynosił odpowiednio: 0%, 57%, 79%). Wartościową obserwacją w przypadku anodowego WO_3 było wykazanie roli tlenku wytworzonego podczas obróbki termicznej, niedyskutowane wystarczająco do tej pory w literaturze fachowej.

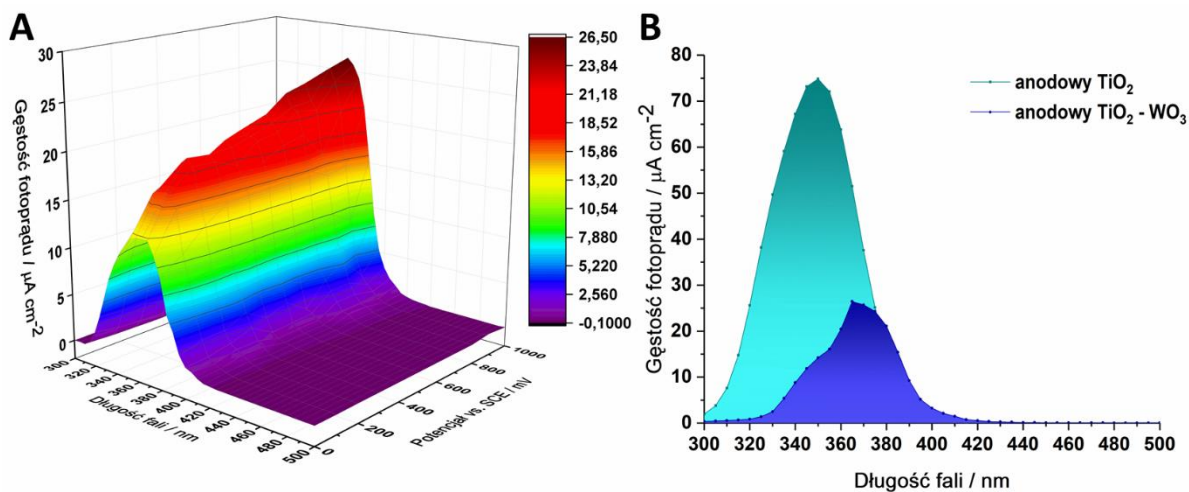
Najlepsze właściwości fotoelektrochemiczne w przypadku TiO_2 posiadały materiały wygrzewane w 400 °C (struktura anatazu), natomiast w przypadku badań fotokatalitycznych w odniesieniu do fotodegradacji czerwieni metylowej efektywniejsze okazały się materiały ATO wygrzewane w 500 °C. Najbardziej efektywne w obu procesach okazały się warstwy anodowego tlenku wolframu(VI) otrzymane w wyniku obróbki termicznej w 500 °C.

W następnym etapie skupiono się nad wpływem poszczególnych czynników wpływających na morfologię anodowych warstw tlenkowych. Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku anodowych warstw WO_3 w znacznie mniejszym stopniu niż w przypadku TiO_2 można wpływać na morfologię warstw (grubość i geometrię porów).

Potwierdzono również, że inne czynniki jak np. naświetlanie elektrody Ti promieniowaniem z zakresu ultrafioletowego bezpośrednio w trakcie anodyzacji prowadzi do otrzymania anodowych warstw tlenkowych o innej morfologii (nanorurki) w porównaniu do warstw uzyskiwanych bez jednoczesnego naświetlania anody (nanoporowaty film tlenkowy).

Modyfikacje anodowego TiO_2 nanocząstkami metali skutkowały zwiększeniem wartości uzyskiwanego fotoprądu w zakresie aktywności półprzewodnika (300 – 400 nm), natomiast utworzony w wyniku anodyzacji kompozyt $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ charakteryzował się maksimum

generowanego fotoprądu przesunięty w porównaniu do anodowego TiO_2 w stronę promieniowania widzialnego (Rys. 3).



Rys. 3. Gęstość fotoprądu generowanego przez wygrzewaną w 400 °C fotoanodę $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ w funkcji długości fali promieniowania oraz przyłożonego potencjału (A). Gęstość fotoprądu zarejestrowana dla 1V vs. SCE w funkcji długości fali z zakresu 300 – 500 nm dla anodowych warstw TiO_2 oraz warstw dwuskładnikowych $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (B).

Ważną część pracy stanowiło określenie kolejnych kierunków badań w kontekście anodowych warstw tlenkowych. Opracowano autorskie rozwiązania konstrukcyjne w postaci obustronnych elektrod nanostrukturalnych składających się z anodowych tlenków tytanu(IV), wolframu(VI) oraz warstwy tlenku żelaza. Wykazano, że tego rodzaju elektrody generują o ok. 20 – 30% wyższe gęstości fotoprądu. Mimo, iż dokładny mechanizm działania tego typu układów nie jest jeszcze znany to tego typu rozwiązania można potraktować jako obiecujący element układów ogniw paliwowych aktywowanych energią słoneczną.

W trakcie sześciomiesięcznego stażu naukowego odbytego w University of Illinois at Urbana-Champaign wykonano badania fotoelektrochemiczne anodowego TiO_2 z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektrochemicznej. Wykazano różnice w dystrybucji tlenu wydzielonego z powierzchni TiO_2 w wyniku naświetlania światłem białym. Stwierdzono, że na powierzchni substratu występują lokalne minima i maksima wydzielanego O_2 , prawdopodobnie związane z morfologią anodowego TiO_2 oraz zaadsorbowanymi indywidualnymi cząsteczkami na jego powierzchni. Zastosowanie techniki SECM do badania materiałów półprzewodnikowych i ich aktywności fotoelektrochemicznej stanowi bardzo perspektywiczny kierunek badań.

Podsumowując, niewątpliwie wykazano przydatność anodowych materiałów w procesach fotoelektrochemicznych oraz fotokatalitycznych takich jak fotodegradacja modelowych zanieczyszczeń środowiska.

Za najważniejsze osiągnięcia i wartościowe obserwacje poczynione w trakcie przeprowadzonych badań Autorka uważa:

- Kompleksową charakterystykę wpływu warunków obróbki termicznej obu anodowych materiałów oraz zdefiniowanie jakimi czynnikami należy się kierować dobierając warunki w zależności od konkretnych zastosowań.
- Wykazanie znaczącego wpływu morfologii powierzchni oraz grubości anodowych warstw na ich zdolności generowania fotoprądu, w tym obserwację przesuwania się położenia dolnej krawędzi pasma przewodnictwa (wyznaczone za pomocą Mott'a-Schott'kiego) wraz ze zmianą zastosowanego potencjału anodyzacji w przypadku anodowego TiO_2 . Dodatkowo określono wpływ potencjału anodyzacji na grubość warstwy zaporowej korzystając z pomiarów techniką spektroskopii impedancyjnej.
- Zbadanie czynników wpływających na morfologię anodowego WO_3 tj. potencjału, temperatury prowadzenia procesu, stężenia elektrolitu i szybkości jego mieszania w trakcie elektrosyntezy, czasu trwania anodyzacji oraz zaproponowanie optymalnych warunków elektrosyntezy z punktu widzenia otrzymywanej morfologii (stopnia otwarcia porów z jednoczesnym zachowaniem maksymalnej grubości warstwy).
- Wskazanie kierunku poszukiwań poprawy właściwości fotoelektrochemicznych anodowego TiO_2 . oraz przesunięcia jego zdolności absorpcyjnych w stronę promieniowania widzialnego. Uzyskane dwuskładnikowe warstwy $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ charakteryzowały się maksimum generowanego fotoprądu przesuniętym w stronę promieniowania widzialnego.
- Zaproponowanie konstrukcji nowego typu elektrod na bazie badanych materiałów oraz anodowego tlenku żelaza.
- Wykorzystanie skaningowej mikroskopii elektrochemicznej do charakterystyki powierzchni półprzewodnika w trakcie naświetlania światłem białym.

Badania przeprowadzone w ramach w niniejszej pracy były częściowo realizowane w ramach projektów **Narodowego Centrum Nauki: ETIUDA4** (projekt nr 2016/20/T/ST5/00255) – staż badawczy w *University of Illinois at Urbana-Champaign* (Prof. Joaquin Rodriguez-Lopez), **OPUS12** (projekt nr 2016/23/B/ST5/00790) oraz **MNiSzW** (projekt nr N N204 213340).

Część zamieszczonych w pracy wyników została opublikowana w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i stanowią część dorobku naukowego Autorki, który liczy 12 wydanych doniesień naukowych (łącznie IF = 40,416) oraz kilka prac w przygotowaniu.

Publikacje, w których zamieszczono wyniki prezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej:

1. **K. Syrek**, M. Zych, L. Zaraska, G.D. Sulka, Influence of annealing conditions on anodic tungsten oxide layers and their photoelectrochemical activity, *Electrochim. Acta* 231 (2017) 61–68. (IF = 4,798)
2. M. Jarosz, **K. Syrek**, J. Kapusta-Kołodziej, J. Mech, K. Małek, K. Hnida, T. Łojewski, M. Jaskuła, G.D. Sulka, Heat treatment effect on crystalline structure and photoelectrochemical properties of anodic TiO₂ nanotube arrays formed in ethylene glycol and glycerol based electrolytes, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 24182–24191. (IF = 4,536)
3. **K. Syrek**, J. Kapusta-Kołodziej, M. Jarosz, G.D. Sulka, Effect of electrolyte agitation on anodic titanium dioxide (ATO) growth and its photoelectrochemical properties, *Electrochim. Acta* 180 (2015) 801–810. (IF = 4,798)

w przygotowaniu:

4. E. Montoto, **K. Syrek**, G.D. Sulka, J. Rodriguez-Lopez, Interaction between Redox Active Collid (RAC) and anodic titanium oxide surface – w przygotowaniu
5. **K. Syrek**, A. Pawlik, G.D. Sulka, Anodic double-sided nanostructured oxide electrodes with enhanced photoelectrochemical response – w przygotowaniu