



**UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE**

**Synteza nanostrukturalnych warstw tlenku
cynku metodą anodowego utleniania oraz
charakterystyka ich właściwości do zastosowań
fotoelektrochemicznych**

AUTOREFERAT

Krystyna Mika

Promotor: prof. dr hab. Grzegorz D. Sulka

Promotor pomocniczy: dr hab. Leszek Zaraska, prof. UJ

Wydział Chemii

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii

Zespół Elektrochemii

Kraków 2023

Postępującemu rozwojowi cywilizacyjnemu towarzyszy znaczący wzrost zapotrzebowania na energię, której głównym źródłem w dalszym ciągu są paliwa kopalne. Stanowią one nieodnawialne źródła energii, czyli w przyszłości ulegną wyczerpaniu, a ich spalanie prowadzi do nadmiernej emisji gazów cieplarnianych, przyczyniających się do zmian klimatycznych. Pomimo coraz powszechniejszego zastosowania technologii wykorzystujących odnawialne źródła energii, nie są one obecnie w stanie całkowicie zaspokoić istniejących potrzeb, dlatego konieczny jest ich dalszy rozwój w celu zwiększenia efektywności czerpania energii z odnawialnych źródeł.

Jednym ze źródeł „czystej” energii jest Słońce, którego promieniowanie może zostać wykorzystywane do bezpośredniego generowania prądu elektrycznego za pomocą ogniw fotowoltaicznych, ale również może służyć do otrzymywania gazowego wodoru w procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Do obu tych zastosowań wykorzystuje się materiały półprzewodnikowe.

Z wielu półprzewodników używanych do wyżej wymienionych zastosowań, tlenek cynku (ZnO) jest obiecującym materiałem ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne. Dodatkowo jest związkami nietoksycznym, tanim oraz można go otrzymać w wielu formach nanostrukturalnych, co znacząco rozszerza możliwości jego zastosowania.

Nanostruktury ZnO można między innymi otrzymać metodami elektrochemicznymi. Niewątpliwą ich zaletą jest przede wszystkim prostota układów doświadczalnych, co ułatwia późniejsze potencjalne rozwinięcie do skali przemysłowej. W niniejszej pracy, spośród metod elektrochemicznych, skupiono się na metodzie anodowego utleniania metalicznego cynku, zwanej również anodyzacją. Otrzymywanie nanomateriałów tą metodą, opiera się na utlenianiu powierzchni elektrody pod wpływem przepływającego przez układ ładunku. W wielu przypadkach wiąże się to z wytworzeniem nanostrukturalnego tlenku bezpośrednio na powierzchni metalicznej elektrody, co w układach do fotoelektrochemicznego rozkładu wody jest to korzystne, ponieważ ułatwia odprowadzenie wygenerowanych nośników ładunku do zewnętrznego obwodu elektrycznego.

Ponadto, pomimo wielu lat badań nad anodyzacją cynku w dalszym ciągu nie uzyskano jednoznacznej odpowiedzi na wiele istotnych pytań, w tym zagadnień związanych z mechanizmami narastania nanostrukturalnych warstw tlenkowych oraz wpływem warunków anodyzacji, szczególnie składu stosowanego elektrolitu na morfologię, skład chemiczny i strukturę krystaliczną materiału uzyskiwanego na powierzchni anody.

W rozprawie wykazano, że w wyniku anodyzacji metalicznego cynku w elektrolitach zasadowych możliwe jest otrzymanie różnych materiałów tlenkowych. Wykorzystując roztwór wodorotlenku sodu z powodzeniem otrzymano warstwy nanoporowate ZnO o ciemnym zabarwieniu, które jest nietypowe dla tlenku cynku. Natomiast elektrolity na bazie węglanów i wodorowęglanów można zastosować do syntezy nanodrutów ZnO, ale konieczne jest poddanie ich obróbce termicznej w celu rozłożenia prekursora, którym jest $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Zn}(\text{HCO}_3)(\text{OH})$, co zostało po raz pierwszy udowodnione w badaniach przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy. Ponadto określono wpływ warunków anodyzacji na procesy narastania obu nanostruktur.

Nanoporowate warstwy ZnO o ciemnym zabarwieniu zostały kompleksowo scharakteryzowane pod kątem składu chemicznego, morfologii oraz dokonano korelacji pomiędzy powyższymi właściwościami a warunkami syntezy. Wykazano, że współdzielanie tlenu na anodzie podczas procesu, zachodzące przy napięciu 4 V, nie ma wpływu na rozmiar porów w strukturze. Ponadto stwierdzono, że wraz z wydłużeniem czasu trwania anodyzacji, przy różnicy potencjałów 2 V, oprócz zwiększenia grubości otrzymywanych materiałów anodowych, dochodzi do wzrostu dodatkowej warstwy nanodrutów na powierzchni już otrzymanej struktury nanoporowatej, co zostało opisane także po raz pierwszy.

Biorąc pod uwagę nie tylko ciemną barwę otrzymanych tlenków, ale także ich morfologię, z którą wiąże się duże rozwinięcie powierzchni aktywnej, przeprowadzono charakterystykę właściwości półprzewodnikowych i fotoelektrochemicznych otrzymanych materiałów tlenkowych, w celu potencjalnego ich zastosowania jako fotoanody w układach do fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Jak wykazano za pomocą widm luminescencyjnych, nanoporowate warstwy ZnO bezpośrednio po anodyzacji charakteryzują się wysokim stopniem zdefektowania strukturalnego, który rośnie wraz ze wzrostem czasu trwania procesu. Pomimo silnej absorpcji promieniowania widzialnego, badane materiały wykazują maksimum aktywności fotoelektrochemicznej w zakresie promieniowania ultrafioletowego. Wykazano również, że obróbka termiczna prowadzi do poprawy aktywności fotoelektrochemicznej oraz polepszenia właściwości półprzewodnikowych, co przejawia się w wyższych wartościach generowanych fotoprądów, bardziej ujemnym potencjale E_{on} oraz potencjale pasma płaskiego (E_{fb}), a także stabilności chemicznej w porównaniu do warstw niewygrzewanych. Dodatkowo, zaobserwowano, że najwyższą odpowiedź fotoelektrochemiczną wykazują materiały o grubości ok. 1,6 μm oraz to, że dodatkowa warstwa nanodrutów nie wpływa znacząco na poprawę wydajności fotoanody.

Jak już wcześniej wspomniano, anodowe utlenianie cynku w elektrolitach na bazie węglanów i wodorowęglanów prowadzi natomiast do powstawania struktur nanodrutów na powierzchni metalu. Wykazano, że w zależności od pH buforu węglanowego zmienia się nie tylko morfologia nanodrutów, ale również sposób ich narastania. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zasadowości elektrolitu rośnie liczba nanostruktur o sześciokątnym przekroju poprzecznym oraz pasywacja metalu zachodzi w sposób bardziej efektywny, co wiąże się ze zmniejszeniem stopnia pokrycia powierzchni pracującej elektrody przez warstwę nanodrutów. Oprócz określenia składu chemicznego struktur otrzymanych bezpośrednio w wyniku anodyzacji, o czym wspomniano wcześniej, zbadano również procesy zachodzące podczas ich obróbki termicznej. Wykazano, że rozkład prekursora jest dwustopniowy, gdzie węglan cynku jest jego produktem pośrednim. Ponadto zbadano aktywność fotoelektrochemiczną otrzymanych nanodrutów ZnO na metalicznym cynku, jednak nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy nimi. Dodatkowo gęstość generowanych fotoprądów była bardzo niska, co wskazuje na umiarkowany potencjał do zastosowania tych materiałów jako wydajnych fotoanod w układach do fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Natomiast biorąc pod uwagę, że nanodrutry mogą być w łatwy sposób oddzielone od podłoża cynkowego, prawdopodobnie mogłyby znaleźć zastosowanie w urządzeniach sensorycznych lub elektronicznych.

Rozprawa doktorska jest zbiorem publikacji, na który składają się rozdział przeglądowy w monografii naukowej wydanej przez wydawnictwo Elsevier oraz 3 publikacje oryginalne, które ukazały się w czasopismach z listy JCR:

Rozdział – L. Zaraska, **K. Mika**, M. Zych, G.D. Sulka, *Anodic formation of zinc oxide nanostructures with various morphologies*. w: „Nanostructured Anodic Metal Oxides”, red. G.D. Sulka, wyd. Elsevier, str. 385-414.

Publikacja 1 – **K. Mika**, R.P. Socha, P. Nyga, E. Wiercigroch, K. Małek, M. Jarosz, T. Uchacz, G.D. Sulka, L. Zaraska, *Electrochemical synthesis and characterization of dark nanoporous zinc oxide films*, *Electrochim. Acta* 305 (2019) 349-359. IF=7,336

Publikacja 2 – **K. Mika**, K. Syrek, T. Uchacz, G.D. Sulka, L. Zaraska, *Dark nanostructured ZnO films formed by anodic oxidation as photoanodes in photoelectrochemical water splitting*, *Electrochim. Acta* 414 (2022) 140176. IF=7,336

Publikacja 3 – **K. Mika**, E. Wiercigroch, M. Pisarek, M. Kozieł, D. Majda, A.S. Lytvynenko, G.D. Sulka, L. Zaraska, *Nanostructured films formed on Zn*

during anodic oxidation in different carbonate-based electrolytes, Appl. Surf. Sci. 623 (2023) 157102. IF=7,392