



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Streszczenie rozprawy doktorskiej

**Synteza i charakterystyka anodowego TiO₂
modyfikowanego tlenkami żelaza
o wzmocnionych właściwościach fotoelektrochemicznych**

Monika Sołtys-Mróż

Rozprawa doktorska
wykonana pod opieką
prof. dr hab. Grzegorza Sulki
w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii
w Zespole Elektrochemii
Wydziału Chemii UJ

Kraków 2023

Jednym ze współczesnych wyzwań naukowych przyciągających uwagę jest wykorzystanie energii słonecznej do produkcji wodoru, który jest obiecującym, przyjaznym dla środowiska i alternatywnym paliwem wytwarzanym w procesie rozkładu wody. Stosowane obecnie ogniwa fotoelektrochemiczne (z ang. photoelectrochemical cell, PEC) charakteryzują się stosunkowo niską sprawnością konwersji energii, dlatego dużym zainteresowaniem cieszą się nowe fotoelektrody i innowacyjne konstrukcje ogniw, które mogłyby poprawić efektywność rozkładu wody. Do skutecznego i powszechnego wykorzystania materiałów PEC, potrzebny jest opłacalny, nietoksyczny i stabilny półprzewodnik. Z tego względu w ciągu ostatnich dziesięcioleci intensywne prace skupiały się na wykorzystaniu nanostrukturalnego TiO_2 ze względu na dobrą stabilność chemiczną i dostępność. Jednak z punktu widzenia zastosowań fotoelektrochemicznych jego główną wadą jest stosunkowo szeroka przerwa wzbroniona (3,2 eV dla anatazu), która powoduje, że tylko światło z zakresu ultrafioletowego może być przez niego absorbowane ($\lambda < 400 \text{ nm}$). Aby rozwiązać ten problem i zwiększyć zakres wykorzystywanego promieniowania, często stosuje się wiele różnych modyfikacji tego półprzewodnika z innymi materiałami, z których tlenek żelaza(III), cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na wąskie pasmo wzbronione (2,2 eV), akceptowalny koszt i wysoką stabilność chemiczną.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była optymalizacja warunków syntezy i charakterystyka nanostrukturalnych materiałów półprzewodnikowych na bazie anodowego tlenku tytanu(IV) modyfikowanego tlenkami żelaza o wzmocnionych właściwościach fotoelektrochemicznych. Warto podkreślić, że kompleksowa charakterystyka właściwości półprzewodnikowych, takich jak energia przerwy wzbronionej, potencjał pasma płaskiego, gęstość domieszki donorowej i potencjał pasma przewodnictwa, stanowi ważny etap badań materiałów fotoanodowych. Szczególną uwagę poświęcono badaniu aktywności wytworzonych materiałów pod wpływem działania promieniowania z zakresu UV-Vis, co jest istotne z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania energii słonecznej, m.in. w fotoelektrolizie wody i oznaczaniu glukozy.

Pierwszym etapem badań było otrzymanie materiałów $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ metodą impregnacji mokrej anodowego TiO_2 w wodnych roztworach chlorku żelaza(III) o różnych stężeniach (5-100 mM), a następnie wygrzewanie w 400 °C. Stwierdzono, że zanurzanie w roztworach 50 mM i 100 mM FeCl_3 prowadzi do uzyskania nieporowatych cienkich warstw powierzchniowych Fe_2O_3 , które częściowo zakrywają pory anodowego tlenku tytanu(IV). Wraz ze wzrostem stężenia chlorku żelaza(III) w roztworze do impregnacji, zawartość żelaza

w materiałach wzrasta od 0,8 do 3,6 at.%. Pomiary XRD potwierdziły obecność hematytu w otrzymanych materiałach. Co więcej, krawędź pasma przewodnictwa badanych próbek $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ przesuwa się w kierunku bardziej ujemnych potencjałów (do $-0,38$ V vs. Ag/AgCl). Dla materiałów impregnowanych w roztworach o stężeniu niższym lub równym 50 mM FeCl_3 zaobserwowano wzrost gęstości domieszki donorowej, co wskazuje na pewne zmiany w przewodności warstwy tlenków. W zależności od stężenia roztworu FeCl_3 użytego do impregnacji, maksymalna gęstość fotoprądu przesuwa się w kierunku wyższych długości fal. Zaobserwowana zależność jest związana z powstawaniem hematytu i absorpcją światła widzialnego ze względu na jego węższą przerwę wzbronioną (2,2 eV) w porównaniu z TiO_2 (3,2 eV). Dodatkowo, dla próbek $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ wyznaczone energie przerw wzbronionych maleją (od 3,36 do 2,89 eV) wraz ze wzrostem stężenia jonów żelaza w roztworze do impregnacji, co jest związane z obserwowaną większą ilością powstałego hematytu na powierzchni TiO_2 .

W drugim etapie badań sprawdzono wpływ temperatury wygrzewania na właściwości próbek anodowego TiO_2 modyfikowanego metodą impregnacji w wodnym roztworze 100 mM chlorku żelaza(III). W zależności od zastosowanej temperatury obróbki termicznej (400 °C, 500 °C i 600 °C) zaobserwowano różnice w morfologii otrzymanych materiałów. Wyniki pomiarów XRD potwierdziły obecność anatazu i rutylu (w różnych proporcjach w zależności od zastosowanej temperatury wygrzewania) oraz hematytu. Za pomocą pomiarów spektroskopii Ramana i XPS potwierdzono obecność mieszaniny związków żelaza(II) i żelaza(III). Wygrzewanie materiałów w wyższych temperaturach skutkuje otrzymaniem materiału o zwiększonej zawartości rutylu, co powoduje przesunięcie potencjału pasma płaskiego w kierunku bardziej ujemnych wartości. Najniższą wartość przerwy wzbronionej wyznaczono dla próbki $\text{FeO}_x\text{-TiO}_2$ wygrzewanej w temperaturze 500 °C.

W trzecim etapie badań porównano właściwości anodowego TiO_2 modyfikowanego dwiema metodami (i) elektrochemicznego osadzania (przy potencjale $-1,3$ V vs. SCE przez 5-180 s w elektrolicie zawierającym 0,1 M FeSO_4 i 0,1 M H_3BO_3) i wygrzewania w 450 °C oraz (ii) impregnacji w 100 mM FeCl_3 i wygrzewania w 450 °C. Wykazano, że zawartość żelaza w badanych materiałach mieści się w przedziale ok. 0,5–30 at.% i ulega zwiększeniu wraz z wydłużeniem czasu trwania elektroosadzania. Wyniki analizy Mota-Schottky'ego wykazały, że potencjał pasma płaskiego przesuwa się w kierunku bardziej dodatnich wartości, co sugeruje, że utlenianie wody powinno być ułatwione. Na podstawie pomiarów UV-Vis DRS wyznaczono dwie optyczne przerwy wzbronione. Energia pierwszej z nich zmniejszała się wraz ze wzrostem czasu osadzania (tj. od 5 s do 30 s) od 3,18 eV do 2,77 eV i zwiększała

od 2,90 eV do 3,03 eV dla dłuższych czasów (tj. 60 s – 180 s). Druga, dodatkowa optyczna przerwa wzbroniona o wartości około 2,2 eV pojawiła się z powodu potwierdzonej obecności hematytu. Najlepszą aktywność fotoelektrochemiczną przy naświetlaniu monochromatycznym światłem zakresu UV i światłem słonecznym wykazała próbka anodowego TiO_2 modyfikowana metodą elektroosadzania przez 5 s. Jednak najlepszą fotoodpowiedź w świetle widzialnym zaobserwowano dla próbki modyfikowanej elektrochemicznie przez 180 s, co jest związane z obecnością hematytu pokrywającego jej powierzchnię. Dodatkowo wykazano, że badane materiały $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ są czułe na fotoelektrochemiczną detekcję glukozy i mogą być wykorzystane do przygotowania czujników PEC pracujących pod wpływem promieniowania słonecznego.

Materiały na bazie $\text{FeO}_x\text{-TiO}_2$ mogą stać się w przyszłości istotnym elementem ogniw fotoelektrochemicznych, dzięki którym w sposób ekonomiczny i efektywny będzie można pozyskiwać paliwo przyszłości – wodór.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej:

- **M. Sołtys-Mróż**, K. Syrek, J. Pierzchała, E. Wiercigroch, K. Małek, G.D. Sulka, Band gap engineering of nanotubular $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ photoanodes by wet impregnation, *Appl. Surf. Sci.* 517 (2020). 146195. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146195>. IF=7,392, MNSiW=140
- **M. Sołtys-Mróż**, K. Syrek, E. Wiercigroch, K. Małek, K. Rokosz, S. Raaen, G.D. Sulka, Enhanced visible light photoelectrochemical water splitting using nanotubular $\text{FeO}_x\text{-TiO}_2$ annealed at different temperatures, *J. Power Sources* 507 (2021) 230274. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230274>. IF=9,794, MNSiW=140
- **M. Sołtys-Mróż**, K. Syrek, Ł. Pięta, K. Małek, G.D. Sulka, Photoelectrochemical performance of nanotubular $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ electrodes under solar radiation, *Nanomaterials* 12 (2022) 1546. <https://doi.org/10.3390/nano12091546>. IF= 5,719, MNSiW=70

Badania, których wyniki zawarto w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały wykonane w ramach projektu badawczego: „*Nanostrukturalne anodowe TiO_2 i WO_3 modyfikowane/domieszkowane tlenkami metali przejściowych jako fotoanody do zastosowań elektrokatalitycznych i sensorycznych*” (projekt NCN: Opus 12, nr 2016/23/B/ST5/00790), w którym Autorka pełniła rolę wykonawcy.