

Warszawa, 12.09.2017 r.

Maciej Kwiatkowski

Wydział Chemii UW

Pracownia Elektrochemii

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

## **Układy hybrydowe ZnO(rdzeń)/TiO<sub>2</sub>(powłoka): wpływ mikrostruktury TiO<sub>2</sub>, domieszkowania azotem i obecności nanocząstek Au na aktywność fotokatalityczną i fotoelektrochemiczną układu**

Promotorzy rozprawy: prof. dr hab. Magdalena Skompska (Uniwersytet Warszawski)  
dr hab. Igor Bezverkhyy (Université de Bourgogne)

Opracowanie technologii umożliwiających efektywne wykorzystanie odnawialnych źródeł energii należy do największych wyzwań stojących przed ludzkością. Energia słoneczna jest najłatwiej dostępnym i niewyczerpywalnym źródłem energii. Jej przetworzenie w formę przemysłowo użyteczną odbywa się poprzez wytworzenie par elektron-dziura w oświetlonym półprzewodniku, a następnie ich wykorzystanie w odpowiedni sposób. Najlepiej znane i najczęściej praktykowane jest bezpośrednie przekształcenie tych nośników w energię elektryczną dzięki zastosowaniu półprzewodnikowego złącza p-n. Alternatywnym sposobem jest wykorzystanie wygenerowanych par elektron-dziura w fotokatalitycznych reakcjach chemicznych. Elektron może wziąć udział w reakcji redukcji, natomiast dziura w utlenieniu różnych związków organicznych lub nieorganicznych na granicy faz półprzewodnik/roztwór. Dzięki tym reakcjom można gromadzić energię słoneczną w postaci związków chemicznych i w ten sposób łagodzić problem okresowej jej dostępności. Niestety, stosowane obecnie półprzewodniki ze względu na pewne ograniczenia nie dają jeszcze możliwości zastosowania tej technologii na skalę przemysłową i dlatego istnieje potrzeba opracowania nowych materiałów lub układów hybrydowych.

Przez wiele lat materiałami najczęściej stosowanymi w fotokatalizie był tlenek cynku (ZnO) i dwutlenek tytanu (TiO<sub>2</sub>), jednakże oba te materiały charakteryzują się stosunkowo dużą szybkością rekombinacji fotowygenerowanych nośników ładunku i dużą energią pasma zabronionego, co w konsekwencji przekłada się na małą wydajność przetwarzania energii słonecznej docierającej do powierzchni Ziemi. Ostatnio wykazano, że kompozyty ZnO/TiO<sub>2</sub> posiadają korzystniejsze właściwości fotokatalityczne niż każdy z tych materiałów osobno. Pomimo wielu doniesień literaturowych potwierdzających wysoką fotoaktywność tych układów w różnych zastosowaniach, wciąż jednak brakuje danych dotyczących zależności między ich

strukturą i właściwościami. Aby wypełnić tę lukę, w ramach niniejszego projektu doktorskiego podjęto systematyczne badania nad wpływem mikrostruktury kompozytów ZnO/TiO<sub>2</sub> typu rdzeń-powłoka na ich aktywność w procesach fotodegradacji modelowych zanieczyszczeń organicznych i fotoelektrochemicznego utleniania wody. Stosowane do tego typu badań kompozyty powinny posiadać dużą powierzchnię właściwą i wykazywać dobre przewodnictwo elektryczne. Dlatego w pracy skoncentrowano się na układach bazujących na nanodrutach ZnO wytworzonych na elektrodzie ITO (szkle pokrytym cienką warstwą tlenku indowo-cynowego). Nanodrutki zostały następnie pokryte cienką warstwą TiO<sub>2</sub>, stosując różne warunki jego osadzania. Skład i mikrostruktura uzyskanych kompozytów ZnO(rdzeń)/TiO<sub>2</sub>(powłoka) były modyfikowane w celu określenia wpływu tych parametrów na właściwości fotokatalityczne układu. Następnie, zastosowane zostały metody uaktywnienia kompozytu w świetle widzialnym, poprzez zdomieszkowanie TiO<sub>2</sub> azotem oraz osadzenie na powierzchni katalizatora nanocząstek Au.

W rozprawie opisane zostały procedury opracowane do syntezy układów ZnO/TiO<sub>2</sub> oraz metody stosowane w pracy do ich charakterystyki. Podane zostały szczegółowe informacje dotyczące elektrochemicznego zasiewania podłoża ITO, hydrotermalnego wzrostu nanodrutów ZnO, syntezy TiO<sub>2</sub> metodą zol-żel i jego domieszkowania azotem oraz procedury fotoosadzania nanocząstek Au.

W trakcie realizacji badań stosowano metody pomiarowe: SEM (skanningowa mikroskopia elektronowa), HAADF-STEM (skanningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa z obrazowaniem za pomocą elektronów rozproszonych pod dużymi kątami), XRD (rentgenowska analiza dyfrakcyjna promieniowania X), XPS (spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X), EDS 'lub EDX' (rentgenowska spektroskopia energodispersyjna) analiza połączona z technikami mikroskopii elektronowej, spektroskopia absorpcyjno-emisyjna UV-vis, DRS (spektroskopia odbicia dyfuzyjnego w zakresie UV-vis), TGA-DSC (analiza termogravimetryczna połączona z skanningową kalorymetrią różnicową), TOC (analiza zawartości całkowitego węgla organicznego), RT-PL (spektroskopia fotoluminescencyjna w warunkach temperatury pokojowej), techniki elektrochemiczne: m.in. LSV (woltamperometria z liniową zmianą potencjału), CV (cykliczna woltamperometria), chronoamperometria, chronopotencjometria, oraz autorski zestaw składający się z diody (LED) wysokiej mocy, emitującej monochromatyczne światło o długości fali 365 nm lub 400 nm, wykorzystany do oświetlania układów w badaniach fotokatalitycznych i fotoelektrokatalitycznych

Pierwsza część pracy miała na celu wytworzenie warstwy nanodrutów ZnO równomiernie pokrywającej podłożę ITO. Było to możliwe dzięki elektrochemicznemu pokryciu elektrody ITO cienką warstwą Zn/ZnO, w roztworze Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Stanowiła ona podłożę dla nanodrutów ZnO, których długość i średnica kontrolowane były poprzez zmianę stężenia jonów Zn<sup>2+</sup> i czas

trwania syntezy hydrotermalnej. Po optymalizacji parametrów syntezy, na zasianym podłożu ITO uzyskiwane były w sposób powtarzalny warstwy nanodrutów, dobrze od siebie odseparowanych, w kształcie „obelisków” o średnicy ok. 100 nm u wierzchołka i 300 nm u podstawy oraz długości ok. 1.9  $\mu\text{m}$ .

Następnie opracowana została metoda pokrywania powierzchni nanodrutów ZnO cienką warstwą  $\text{TiO}_2$  poprzez hydrolizę butanolanu tytanu (IV). Zaproponowano dwa warianty syntezy zol-żel, prowadzące do uzyskania warstw o różnej morfologii, chropowatej i zwartej. Warstwa chropowata była uzyskiwana w trakcie jednoetapowej, 6-godzinnej syntezy, po zakończeniu której próbka była wygrzewana w temperaturze 450 °C w celu przekształcenia bezpostaciowego  $\text{TiO}_2$  w formę anatazu. Pokrycie ZnO zwartą warstwą  $\text{TiO}_2$  o grubości 25 nm – 40 nm uzyskiwano w wyniku trzech następujących po sobie 30-minutowych syntez, z wygrzewaniem próbki między kolejnymi cyklami osadzania. Pierwszy z tych kompozytów wykazywał znacząco wyższą aktywność zarówno w procesie fotodegradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego (błękitu metylenowego, w skrócie MB), jak i fotoelektrochemicznego utleniania wody, przy naświetlaniu próbki światłem monochromatycznym o długości fali 400 nm. Wspomniana zwiększona fotoaktywność została skorelowana z mikrostrukturą kompozytu i wyjaśniona większą porowatością warstwy  $\text{TiO}_2$ , a w konsekwencji lepszą dostępnością granicy faz ZnO/ $\text{TiO}_2$  dla reagentów. Dla porównania, powłoki  $\text{TiO}_2$  o podobnej morfologii zostały również osadzone na nanodrutach ZnO metodami ALD (osadzania warstw atomowych) i CVD (chemicznego osadzania z fazy gazowej) i okazało się, że kompozyty przygotowane przy użyciu opisanej powyżej prostej metody zol-żel wykazują porównywalną (a nawet wyższą) fotoaktywność. Ponadto wykazano i potwierdzono metodą pomiaru całkowitego węgla organicznego (TOC), że opracowane kompozyty ZnO/ $\text{TiO}_2$  są aktywne w fotokatalitycznym rozkładzie zanieczyszczeń organicznych zawartych w próbach wody pochodzącej z terenów z miejskich wysypisk śmieci.

W dalszej części pracy wykazano, że kluczową rolę w zwiększeniu aktywności fotokatalitycznej opracowanych kompozytów w świetle monochromatycznym ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ), odgrywa granica faz ZnO/ $\text{TiO}_2$ . Efekt ten został przypisany przesunięciu granicy absorpcji światła przez ten układ w kierunku fal dłuższych w stosunku do zakresu promieniowania absorbowanego przez warstwę  $\text{TiO}_2$  pozostałą po wytrawieniu rdzenia ZnO. Dalszy wzrost aktywności fotokatalitycznej ZnO/ $\text{TiO}_2$  osiągnięto po dodatkowym wygrzaniu kompozytu przez 3 h w temperaturze 450 °C. Dzięki tej prostej procedurze uzyskano 40% wzrost szybkości fotorozkładu MB i dwukrotny wzrost fotoprądów w reakcji utleniania wody. Wyniki pomiaru zmian potencjału obwodu otwartego ( $V_{oc}$ ) dowiodły, że przyczyną poprawy właściwości fotokatalitycznych układu ZnO/ $\text{TiO}_2$  po dodatkowej kalcynacji jest zmniejszenie szybkości rekombinacji fotowzgenerowanych nośników ładunku. Badania z zastosowaniem skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM) wykazały, że dodatkowa kalcynacja układu

proceeds to the formation of „gaps” at the ZnO and TiO<sub>2</sub> interface. Analysis of the elemental composition by EDX and XPS proved that the process is accompanied by Zn ion diffusion into the TiO<sub>2</sub> layer. These results allowed for the formulation of a hypothesis about the occurrence of the Kirkendall effect at the ZnO/TiO<sub>2</sub> interface. The observation of this effect for the first time at such a low temperature (450 °C) was possible due to the high concentration of structural defects on the ZnO surface.

The last part of the research concerned ITO/ZnO/TiO<sub>2</sub> composites, additionally modified by nitrogen doping of the TiO<sub>2</sub> layer (TiO<sub>2</sub>(N)) and deposition of Au nanoparticles on it to increase the photoactivity of these systems in the visible light range. Photocatalytic properties of ZnO/TiO<sub>2</sub>/Au and ZnO/TiO<sub>2</sub>(N)/Au composites were studied after irradiation with a xenon lamp with a filter cutting off all wavelengths below 400 nm. It was confirmed that the deposition of even a small amount of Au nanoparticles (0.37 at.%) on ZnO/TiO<sub>2</sub>, due to the surface plasmon resonance effect, results in a 60% increase in the rate of MB photodecolorization in visible light, whereas the application of the ZnO/TiO<sub>2</sub>(N)/Au composite allowed for a threefold increase in the photocurrent in the water oxidation process at a potential of 0.8 V versus the Ag/AgCl electrode. It was also shown that composites with deposited gold possess strong electrocatalytic properties in the reduction of active oxygen species (through the formation of superoxide radicals O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), even at a relatively low negative potential (-0.25 V). Irradiation of the polycrystalline sample with visible light led to an enhancement of this process, resulting in an increase in the rate of MB photodegradation, even in the presence of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. This solution allowed to overcome the problem of inhibition of the photocatalytic process by the presence of inorganic anions in the solution. Thanks to this, the systems developed in this thesis represent a very attractive material for photocatalysis, which can be used for the treatment of wastewater containing large amounts of inorganic salts.

The doctoral thesis was prepared in English within the framework of a double doctorate program („cotutelle”) between Poland and France. The research results were published in 4 journals, being the first author in 3 cases (*Electrochimica Acta* (2 articles), *Journal of Materials Chemistry A* and *Applied Catalysis B: Environmental*) with a total Impact Factor (IF) = 26.6.