

Warszawa dn. 8.05.2018 r.

mgr Bartosz Maranowski
Wydział Chemii UW
Pracownia Elektrochemii

AUTOREFERAT ROZPRAWY DOKTORSKIEJ PT.:

ELEKTROCHEMICZNA SYNTEZA FOTOAKTYWNYCH FILMÓW SELENKU KADMU I JEGO POLIMEROWYCH UKŁADÓW KOMPOZYTOWYCH

Promotor pracy: prof. dr hab. Marek Szklarczyk

Wzrastające zapotrzebowanie na energię w dzisiejszych czasach, zapewnienie bezpieczeństwa jej dostaw, oraz troska o środowisko naturalne stało się głównym czynnikiem rozwoju czystej energii. Obecnie obiektem szczególnego zainteresowania jest energia słoneczna. Współczesna technologia pozwala na przetwarzanie energii słonecznej na ciepło, prąd elektryczny oraz wytwarzanie wodoru.

Materiały półprzewodnikowe, które cieszą się popularnością w badaniach fotoaktywności to półprzewodniki cząsteczkowe takie jak CdS, CdSe, CdTe, TiO₂, GaAs, WO₃, ZnS, ZnSe oraz stopy półprzewodnikowe takie jak CIGS (CuIn_xGa_(1-x)Se₂). Związki te wytwarzane są w postaci nanostruktur, w których wielkość strukturalna wpływa na szerokość przerwy energetycznej. To powoduje, że możliwym jest „projektowanie” materiałów pod konkretne zastosowania.

Półprzewodniki ulega jednak korozji lub fotodegradacji co sprawia, że materiały te mają ograniczoną żywotność i tym samym przydatność użytkową. W celu zabezpieczenia półprzewodników przed degradacją podjęto próby pokrywania ich warstwami ochronnymi mającymi na celu odizolowanie półprzewodnika od otoczenia jednocześnie nie blokując jego właściwości fotooptycznych. Takimi materiałami są polimery przewodzące. Odpowiedni dobór półprzewodnika i polimeru umożliwia otrzymanie złącza p-n, które ułatwia separację wzbudzonych ładunków w wyniku absorpcji światła. Zwiększa to tym samym wydajność układu. Takie zestawienie pozwala na dosyć swobodne tworzenie materiałów fotoaktywnych, które w zależności od potrzeb można zastosować w energetyce odnawialnej, w optoelektronice jako diody elektroluminiscencyjne, czujniki gazowe, czy heterozłącza p-n wykorzystywane w elektronice.

Celem mojej pracy doktorskiej było otrzymanie na drodze syntezy elektrochemicznej układów kompozytowych składających się z półprzewodnika nieorganicznego - selenku kadmu, oraz polimeru przewodzącego z grupy polianilin. Selenek kadmu będący materiałem fotoaktywnym o właściwościach odpowiednich do zastosowania tego związku w układach fotoelektrochemicznych (prosta przerwa energetyczna o wartości 1,7 eV; wysoki współczynnik absorpcji światła; przewodnictwo typu n), ulega w roztworze wodnym fotokorozji. Pokrycie tego związku polimerową warstwą przewodzącą, miało na celu zabezpieczenie CdSe przed fotorozkładem oraz stworzenie heterozłącza p-n. W pracy skupiłem się na takich zagadnieniach jak:

- Dobór odpowiedniego podłoża do osadzania CdSe i polimeru
- Dobór odpowiedniego polimeru przewodzącego z grupy pochodnych polianiliny
- Dobór odpowiednich warunków syntezy
- Sposób elektroosadzania polimeru, który nie doprowadzi do rozkładu CdSe
- Wybór najbardziej fotoaktywnego i stabilnego układu kompozytowego

Dodatkowo zająłem się badaniem mechanizmu procesu redukcji jonów selenianowych w roztworze wodnym, oraz wyznaczeniem takich wielkości jak współczynnik dyfuzji, stała szybkości reakcji, prąd wymiany, współczynnik przeniesienia za pomocą techniki wirującej elektrody dyskowej. Wykonane badania potwierdziły wcześniej stawiane tezy dotyczące 6-elektronowego procesu redukcji. Jest to zagadnienie istotne nie tylko przy badaniach elektrochemicznego osadzania selenu, ale również selenku kadmu. Otrzymywanie CdSe jest także procesem, 6-elektronowej redukcji. Wyznaczenie parametrów D , k i j_0 ma także istotne znaczenie z punktu widzenia badań podstawowych. Do tej pory w literaturze naukowej nie publikowano informacji odnoszących się do wspomnianych parametrów wyznaczonych metodą RDE. Z pewnością wyznaczone parametry wspomogą dalsze badania prowadzone nad elektrochemią selenu i selenku kadmu.

Zarówno półprzewodnik CdSe jak i polimer przewodzący były osadzone technikami elektrochemicznymi (woltamperometria cykliczna). Dobór podłoża przy osadzaniu elektrochemicznym ma kluczowe znaczenie przy otrzymywaniu układu CdSe/polimer. Spośród elektrod Pt, Au i grafitu optymalnym podłożem do osadzania okazał się grafit. Nadpotencjał osadzania polimeru na wcześniej osadzonym CdSe na graficie jest przesunięty w stronę

katodową bardziej niż nadpotencjał rozpuszczania CdSe, co eliminuje ryzyko rozpuszczania CdSe w trakcie nanoszenia polimeru.

Na podstawie wyników badań wykazałem, że poli-o-anizydyna i poli-o-etoksyanilina są polimerami, które można osadzić na powierzchni osadzonego CdSe. Polianilina osadza się w zakresie potencjałów, w których rozpuszcza się CdSe. Badania ostatecznie zawęziłem wykorzystując w pracy poli-o-anizydynę, ponieważ w porówniu do poli-o-etoksyaniliny wykazuje lepsze właściwości przewodzące.

W mojej pracy badałem wiele różnych kombinacji wytworzonych układów kompozytowych (polimer naniesiony na półprzewodnik; półprzewodnik naniesiony na polimer; mieszaniny półprzewodnika i polimeru). Optymalnym pod kątem fotoelektrochemicznym okazał się układ grafit/CdSe/poli-o-anizydyna. Dalsze prace badawcze dotyczyły otrzymywania kompozytu o optymalnych grubościach półprzewodnika i polimeru. Wykazałem, że najlepszy fotoefekt występuje dla układu kompozytowego CdSe/POMA, gdzie CdSe ma grubość 100 nm a poli-o-anizydyna 150 nm.

Obecność wszystkich związków potwierdziłem badaniami spektroskopowymi (Raman, XPS), oraz technikami rentgenowskimi XRD. Oprócz CdSe i polimeru w niektórych układach zaobserwowano obecność pierwiastkowego selenu. Morfologię powierzchni badałem technikami AFM, w których wykazałem, że struktura polimerowa jest zwarta natomiast struktura CdSe ziarnista. Zmiany morfologii powierzchni w trakcie nanoszenia każdej warstwy kompozytu na elektrodę badałem technikami AFM in situ, gdzie wykazałem krok po kroku jakim zmianą ulega powierzchnia elektrody i udowodniłem, że struktura CdSe nie ulega rozkładowi w trakcie nanoszenia polimeru w potencjałach anodowych. Wykazałem różnice w morfologii podczas obrazowania technikami in situ i ex situ, wskazując na wpływ roztworu, który wnika w strukturę polimerową i zmienia tym samym obrazowanie.

Na potrzeby tej rozprawy opracowałem metodykę litografii z użyciem techniki AFM, która pozwoliła na wyznaczenie grubości poszczególnych warstw kompozytu. Dobierając dźwignie o odpowiedniej stałej siłowej oraz kontrolując parametry litograficzne, mogłem zdejmować mechanicznie poszczególne warstwy kompozytu i tym samym wyznaczyć grubości (wcześniej wspomniane) CdSe oraz polimeru a także grubość całego kompozytu.

Optymalny układ kompozytowy badano za pomocą spektroskopii prądu tunelowania, gdzie wyznaczono przerwy energetyczne dla półprzewodnika i polimeru wchodzącego w skład

kompozytu. Przerwa energetyczna dla CdSe i poli-o-anizydyny wynosiła odpowiednio 1,7 eV oraz 2,2 eV.

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej dowiodły, że jest możliwe otrzymywanie na drodze elektrochemicznej materiałów kompozytowych organiczno-nieorganicznych. Co więcej odpowiedni dobór parametrów osadzania, pozwala kontrolować grubość nanoszenia oraz morfologię struktury poszczególnych składowych kompozytu. Wykonane przeze mnie eksperymenty i otrzymane wyniki stanowią drogowskaz do dalszych badań nad elektrochemiczną syntezą materiałów kompozytowych oraz ich optymalizacją (czystość materiału, jednorodność, uszczelnienie polimeru)

Niektóre wyniki badań zaprezentowane w mojej rozprawie zostały opublikowane w czasopiśmie Journal of Electroanalytical Chemistry.