

**Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:**

**„Projektowanie i charakterystyka układów kompozytowych opartych na tlenku miedzi(I) jako półprzewodniku typu  $p$ , zdolnym do niskotemperaturowej, fotoelektrochemicznej konwersji tlenku węgla(IV)”**

Promotor: Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy optymalizacji układów fotoelektrochemicznych, zdolnych do inicjowanej światłem redukcji dwutlenku węgla do alternatywnych paliw czy związków chemicznych, w konwencjonalnych warunkach ciśnienia i temperatury. Głównym komponentem otrzymanych i scharakteryzowanych w pracy fotokatod jest półprzewodnika typu  $p$ , tlenek miedzi(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Praca ma układ klasyczny, współtworzony przez część literaturową i eksperymentalną. Dwa pierwsze rozdziały stanowią wprowadzenie i uzasadnienie do podjętej w pracy tematyki badawczej. Ukazują one zarówno podejście elektrochemiczne, jak i fotoelektrochemiczne do procesu redukcji dwutlenku węgla. Kolejno, opisane zostały podstawy fizykochemiczne materiałów półprzewodnikowych w kontekście potencjalnych zastosowań (foto)elektrochemicznych. W celu uzyskania szerokiego spektrum wiedzy na temat właściwości stosowanych materiałów w procesie konwencjonalnej, elektrochemicznej oraz fotoelektrochemicznej redukcji  $\text{CO}_2$ , wykonana została ich analiza w oparciu o wybraną literaturę naukową ze szczególnym uwzględnieniem miedzi, tlenku miedzi(I) oraz tlenku miedzi(II). Pozwoliło to w późniejszym toku pracy doktorskiej na opracowanie i optymalizację metodyki otrzymywania  $\text{Cu}_2\text{O}$  wykazującego pożądane właściwości strukturalne czy fotoelektrochemiczne. W części literaturowej poruszona została także kwestia (foto)stabilności, oporności na korozję tlenku miedzi(I). W konsekwencji przedstawione zostały potencjalne sposoby ochrony stosowanego półprzewodnika typu  $p$  ze szczególnym uwzględnieniem zewnętrznej warstwy pokrywającej. Ponadto część teoretyczna pracy uwzględnia opis stosowanych metod/technik badawczych.

Badania opisane w części eksperymentalnej podzielone zostały na trzy główne rozdziały równoważne z kolejnymi, wybranymi publikacjami naukowymi, będącymi podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej. Pierwszym zasadniczym etapem była optymalizacja metodyki otrzymywania tlenku miedzi(I) oraz środowiska reakcji. Dobór warunków elektrochemicznego osadzania  $\text{Cu}_2\text{O}$  odgrywa kluczową rolę zarówno jeśli chodzi o strukturę, jak i skład otrzymywanej warstwy aktywnej. W celu ochrony przed degradacją elektrochemicznie osadzonego tlenku miedzi(I) na podłożu

przewodzącym pokryto go zewnętrznym filmem tworzonym przez różne, wybrane związki chemiczne. W konsekwencji opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej układy wieloskładnikowe pełniące rolę fotokatody uwzględniały obecność tlenku miedzi(I) – półprzewodnika typu *p*, jako głównego komponentu do fotoelektrochemicznej redukcji CO<sub>2</sub> oraz półprzewodnika typu *n* – tlenku tytanu (tlenek tytanu(IV); niestechiometryczne tlenki tytanu) a także materiału o właściwościach zbliżonych do struktury polimerowej – oligoaniliny, jak i powłok węglowych: węgla otrzymanego z komercyjnie dostępnego węglika wolframu (CDC) oraz węglika wolframu o określonej zawartości wolframu (70% WC w WC-CDC).

Opracowane w toku niniejszej rozprawy doktorskiej układy kompozytowe oparte na tlenku miedzi(I) wykazały znaczną aktywność w procesie fotoelektrochemicznej redukcji dwutlenku węgla inicjowanie promieniowaniem z zakresu światła widzialnego. Jednocześnie umożliwiły otrzymanie w roli produktów reakcji głównie metanol oraz etanol, które mogą stanowić alternatywę dla współcześnie stosowanych paliw kopalnych.

W ramach pomiarów diagnostycznych wykonano charakterystykę foto- i elektrochemiczną proponowanych materiałów w układzie trójelektrodowym z wykorzystaniem metod dynamicznych: woltamperometrii cyklicznej i chronoamperometrii oraz zmiennoprądowych: spektroskopii impedancyjnej. Uwagę skupiono na optymalizacji: warunków pomiarowych oraz metodyki wytwarzania poszczególnych warstw aktywnych współtworzących fotokatodę. Celem pracy była także wnikliwa charakterystyka przygotowanych układów m.in. pod względem ich stabilności, czasu pracy a tym samym odporności na (foto)korozję. Ponadto określono skład i morfologię proponowanych materiałów, dokonano identyfikacji i interpretacji mechanizmów elektrodowych oraz zjawisk zachodzących na granicy faz elektroda/elektrolit. Istotnym aspektem pracy była analiza produktów powstałych w wyniku prowadzonej (foto)redukcji CO<sub>2</sub> przy wykorzystaniu zaproponowanych elektrod pracujących metodą: chromatografii gazowej, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz woltamperometrii stripingowej.