

Mgr Tomasz Łęcki

Pracownia Elektrochemii
Wydział Chemii UW
Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

Dwu- i trójskładnikowe układy hybrydowe do zastosowań fotokatalitycznych

Promotor: Prof. dr hab. Magdalena Skompska

Ludzkość obecnie boryka się z problemem wszechobecnego zanieczyszczenia środowiska. Jednym ze sposobów prowadzących do rozwiązania tego problemu jest rozkład tych zanieczyszczeń z zastosowaniem przyjaznych środowisku źródeł energii, na przykład z wykorzystaniem powszechnie dostępnej energii światła słonecznego. Z tego względu opracowanie technologii konwertującej efektywnie światło słoneczne na energię chemiczną jest obecnie przedmiotem badań wielu naukowców na całym świecie. Odbywa się to dzięki procesowi fotokatalitycznemu, przebiegającemu na powierzchni materiałów półprzewodnikowych. Podczas oświetlania półprzewodnika wytwarzane są pary elektron-dziura elektronowa, i ładunki te po rozseparowaniu można wykorzystać w fotokatalitycznych reakcjach chemicznych. Odpowiednio elektron bierze udział w reakcjach redukcji, natomiast dziura elektronowa uczestniczy w reakcjach utlenienia.

Obecnie komercyjnie wykorzystywanym półprzewodnikiem jest dwutlenek tytanu, TiO_2 . Jest on stosowany w postaci nanocząstek, nanorurek lub mezoporowatych warstw. Wybór tego materiału uwarunkowany jest jego niską ceną, dużą stabilnością chemiczną, ale przede wszystkim odpowiednim położeniem na skali energetycznej krawędzi pasma walencyjnego (E_{VB}) i pasma przewodnictwa (E_{CB}) w stosunku do potencjałów tworzenia rodnika hydroksylowego ($\bullet\text{OH}$) i anionorodnika ponadtlenkowego ($\text{O}_2^{\bullet-}$), które biorą udział w rozkładzie zanieczyszczeń. Rodniki te umożliwiają rozerwanie wiązań w cząsteczkach, co powoduje ich wieloetapowy rozkład poprzez produkty pośrednie, aż do CO_2 oraz H_2O .

TiO_2 ma jednak również wiele ograniczeń. Jednym z nich jest duża wartość energii pasma zabronionego (ok. 3.2 eV), która sprawia, że proces fotokatalityczny wymaga zastosowania promieniowania UV z zakresu 350-400 nm, które stanowi zaledwie ok. 4.5 % promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi. Innym istotnym mankamentem TiO_2 jest duża szybkość rekombinacji fotowytgenerowanych par elektron-dziura, obniżająca wydajność procesu fotokatalitycznego. W celu jej zmniejszenia stosuje się układy hybrydowe, składające się najczęściej z

dwóch lub trzech różnych materiałów fotokatalitycznych. Umożliwia to efektywniejszą separację fotowgenerowanych nośników ładunku.

Za najważniejszy cel pracy doktorskiej uznałem otrzymanie fotokatalizatora aktywnego w zakresie UV jak i w zakresie widzialnym (UV-Vis).

Drugim celem pracy było otrzymanie półprzewodników na stałym, przewodzącym podłożu (np. szkło FTO) w celu zastosowania technik elektrochemicznych do ich charakterystyki. Ponadto, tak przygotowane fotokatalizatory są łatwo usuwalne z roztworów po zakończeniu procesów przebiegających z ich udziałem, co stanowi przewagę nad układami proszkowymi.

Z tego względu, w niniejszej pracy podjąłem badania nad układami hybrydowymi, w których TiO_2 był jednym z elementów (TiO_2/CdS , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$) lub stanowił związek bazowy do otrzymania innego fotokatalizatora (SrTiO_3 oraz zredukowany, *black-TiO₂*). Wytworzony został również trójskładnikowy układ hybrydowy $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Au}$. Większość z tych układów została osadzona na podłożu przewodzącym (FTO).

Materiałem wyjściowym, który stosowałem do syntezy hybrydowych układów fotokatalitycznych na stałym podłożu, był TiO_2 osadzony na FTO w postaci mezoporowatej warstwy metodą hydrolizy TiCl_4 . Dodatkowo zastosowano metodę zol-żel w celu osadzenia na nim nanocząstek TiO_2 .

Modyfikacja TiO_2 polegała na:

- a) konwersji do SrTiO_3 , w wyniku której otrzymano układ $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$,
- b) osadzeniu na TiO_2 nanocząstek CdS , a następnie cienkiej warstwy polimeru przewodzącego w celu otrzymania układu aktywnego w świetle widzialnym i zabezpieczonego przed fotokorozją,
- c) redukcji do tzw. TiO_2 (*black*), aktywnego w świetle widzialnym,
- d) wytworzeniu układu proszkowego o budowie rdzeń-powłoka: $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Au}$, łatwo usuwalnego z roztworu dzięki magnetycznemu rdzeniowi,
- e) wytworzeniu układu hybrydowego $\text{SrTiO}_3/\text{Au}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ o schemacie Z, w celu zwiększenia aktywności fotokatalitycznej poprzez wymuszenie rekombinacji niżej energetycznych par elektron-dziura z obu półprzewodników za pośrednictwem mediatora – nanocząstek Au (badania wstępne).

Wszystkie otrzymane półprzewodniki i układy hybrydowe były charakteryzowane z zastosowaniem różnorodnych metod fizykochemicznych i elektrochemicznych. Szerokość przerwy energetycznej wyznaczana była z widm odbiciowych UV-Vis. Morfologia i skład pierwiastkowy próbek

określana była metodami mikroskopowymi (SEM i TEM z analizą EDS), spektroskopowymi (XPS), natomiast strukturę krystaliczną potwierdzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej. **W pracy doktorskiej zaprezentowałem wyniki, które wskazują, że otrzymanie fotokatalizatorów na stałym, przewodzącym podłożu pozwala na pomiary elektrochemiczne**, często niedostępne lub utrudnione w przypadku próbek proszkowych. Zastosowanie tych metod umożliwiło wyznaczenie położenia pasma przewodnictwa (z pomiarów pojemności różniczkowej i wykresów Mott-Schottky'ego), określenie czasu życia wygenerowanych elektronów (z pomiarów potencjału obwodu otwartego), i szybkości rekombinacji fotowgenerowanych par elektron-dziura (poprzez analizę zmian fotoprądu w funkcji czasu).

Aktywność fotokatalityczną wytworzonych układów przetestowałem w reakcjach fotodegradacji modelowych zanieczyszczeń organicznych, takich jak 4-chlorofenol, oranż metylowy i błękit metylenowy z zastosowaniem źródeł światła o różnych długościach fali: 365, 400, 523 nm (diody LED) oraz lampy ksenonowej z filtrami wycinającym promieniowanie poniżej 400 lub 450 nm. Na podstawie zmian w widmach UV-vis określone zostały stałe szybkości przebiegających reakcji fotorozkładu, natomiast zastosowanie zmiataczy rodników hydroksylowych i anionorodników nadtlenkowych umożliwiło określenie mechanizmów przebiegających procesów.

Wyniki tych badań dowiodły, że założony cel pracy został osiągnięty.

Jako perspektywiczne układy, wytypowałem te, opierające się na schemacie Z. Wstępne badania potwierdziły ich stabilność podczas fotokatalizy i aktywność w zakresie światła widzialnego.

Jestem współautorem 4 publikacji z listy JCR, dotyczących tematyki pracy doktorskiej:

- [1] D. Boczar, T. Łęcki, M. Skompska, Visible-light driven $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2/\text{Au}$ photocatalyst – synthesis, characterization and application for methyl orange photodegradation, *J. Electroanal. Chem.* 859 (2020) 113829.
- [2] A.G. Aragon, W. Kierulf-Vieira, T. Łęcki, K. Zarębska, J. Widera-Kalinowska, M. Skompska, Synthesis and application of N-doped $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{poly}(1,8\text{-diaminocarbazole})$ composite for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light, *Electrochim. Acta.* 314 (2019) 73–80.
- [3] T. Łęcki, K. Zarębska, K. Sobczak, M. Skompska, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with the use of $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ composite prepared by microwave-assisted hydrothermal method, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 991–1002.
- [4] K. Zarębska, T. Łęcki, M. Skompska, Synthesis of CdSe on FTO-supported ZnO nanorods by SILAR and electrochemical methods and comparison of photoelectrochemical properties of $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{CdSe}$ systems in aqueous $\text{S}^{2-}/\text{Sn}^{2-}$ electrolyte, *J. Electroanal. Chem.* 819 (2018) 459–468.

oraz współautorem publikacji, która dotyczy innych zagadnień naukowych.

- [5] M. Kuźniak, D. González-Díaz, P. Amedo, C.D.R. Azevedo, D.J. Fernández-Posada, M. Kuźwa, S. Leardini, A. Leonhardt, T. Łęcki, L. Manzanillas, D. Muenstermann, G. Nieradka, R. de Oliveira,

T.R. Pollmann, A.S. Hernández, T. Sworobowicz, C. Türkoğlu, S. Williams, Development of very-thick transparent GEMs with wavelength-shifting capability for noble element TPCs, Eur. Phys. J. C. (2021) 1–8.

Całkowity IF opublikowanych prac wynosi 27,1 (sierpień 2021).