

Mgr Mykola Pavlenko

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt. Procesy fotoelektrochemiczne w nanokompozytach na bazie nanokrzemu wytwarzanych metodą ALD

Fotokatalityczna produkcja wodoru z wody na skalę komercyjną, przy wykorzystaniu światła słonecznego, jest atrakcyjnym podejściem do rozwoju tzw. gospodarki wodorowej i rozwiązania problemu rosnącego zapotrzebowania na odnawialne źródła energii. Wdrożenie skutecznego i taniego nanomateriału fotokatalitycznego może pomóc zmniejszyć zależność od paliw kopalnych oraz wpłynąć na zmniejszenie zanieczyszczenia atmosfery dwutlenkiem węgla. Taki nanomateriał powinien spełnić szereg wymagań, aby skutecznie podtrzymać reakcję termodynamiczną rozszczepiania wody. Ten proces termodynamiczny wymaga energii 1,23 eV niezbędnej do przeprowadzenia dwóch reakcji półokowych: wydzielania wodoru, co oznacza redukcję jonów wodoru do gazowego H₂, oraz wydzielania tlenu, co oznacza utlenianie wody do gazowego O₂. Reakcje te wymagają również odpowiedniego katalizatora, który skutecznie przekształca padające fotony w energię niezbędną do przenoszenia ładunku. Ponadto efektywność rozszczepienia wody zależy również od efektywnego transportu protonów i elektronów. W ostatnich latach zbadano różne materiały fotokatalityczne stosowane do rozszczepienia wody. Większość z nich wykazuje maksymalną skuteczność absorpcji światła i separacji nośników ładunku w zakresie promieniowania ultrafioletowego (UV) widma słonecznego. Natomiast znaczna ilość padającej energii słonecznej jest reprezentowana przez promieniowanie podczerwone (IR) i światło widzialne (VIS). Dlatego też poważnym wyzwaniem dla współczesnej fotowoltaiki jest rozwój nanomateriałów, które skutecznie separują i przenoszą nośniki ładunku w tych zakresach widma. Osiągnięcie tego celu jest możliwe poprzez rozwój materiału nanokompozytowego, który łączy w sobie efektywność jednolitych materiałów w różnych zakresach widma słonecznego.

Tlenki metali przejściowych cieszą się coraz większym zainteresowaniem w badaniach fotokatalitycznych nie tylko ze względu na dużą liczebność, niski koszt, łatwą syntezę i nietoksyczność, ale także ze względu na unikalne właściwości elektroniczne. Wśród innych tlenków metali, TiO₂ i ZnO zyskały duże zainteresowanie w inżynierii nanomateriałów fotoelektrod, ze względu na wysoką mobilność nośników ładunku i dobrą stabilność w roztworach elektrolitów. Niestety, ze względu na pasmo wzbronione większe od 3,0 eV, absorpcja światła w tych materiałach jest efektywna tylko w zakresie promieniowania UV. Jednakże połączenie TiO₂ i ZnO z innym materiałem mogłoby skutecznie połączyć właściwości

obu tych materiałów i przezwyciężyć problem niskiej wydajności fotoelektrochemicznej w całym widmie światła słonecznego. Krzem jest pod tym względem dobrym wyborem, ponieważ jest dobrze przebadanym, występującym w dużej ilości i łatwo modyfikowalnym materiałem półprzewodnikowym. Jego właściwości elektroniczne można łatwo zmodyfikować, zmieniając stężenie i rodzaj domieszki. Jednocześnie morfologię i właściwości optyczne krzemu można dostosować za pomocą nanostrukturyzacji poprzez wytrawianie różnymi metodami. Poza tym krzem może absorbować światło w zakresie widzialnym VIS, ponieważ wartość pasma wzbronionego wynosi około 1,1 eV, co jest skuteczne w zastosowaniach fotokatalitycznych. Z drugiej strony stabilność chemiczna krzemu jest jego główną wadą w zastosowaniach fotokatalitycznych. Problem ten można rozwiązać, nakładając na powierzchnię krzemu warstwę ochronną. Taka warstwa musi być chemicznie stabilna w mocno reaktywnych roztworach elektrolitycznych przy różnych wartościach pH i skutecznie absorbować padające światło.

Niniejsza praca składa się z zestawu spójnych tematycznie badań mających na celu badania właściwości strukturalnych, optycznych i fotoelektrochemicznych porowatego materiału krzemowego (PSi) z ochronną warstwą fotokatalityczną wykonaną z tlenków metali przejściowych. Cienkie warstwy TiO_2 i ZnO zostały osadzone za pomocą techniki osadzania warstw atomowych (ALD) na podłożu PSi, które zostało wcześniej wytworzone metodą trawienia chemicznego ze wspomaganie katalizatora metalicznego (MACE). Dzięki łatwej kontroli stosunku powierzchni do objętości podczas procesu trawienia chemicznego MACE, PSi stanowi wysoce wydajną platformę do inżynierii nanokompozytów. Dalszy wzrost powierzchni właściwej uzyskano dzięki jednowymiarowej strukturyzacji za pomocą litografii nanocząstek polistyrenowych (NSL). Ze względu na dużą zdolność penetracji osadzonej warstwy w porowatą nanostrukturę, co jest zauważalną cechą procesu ALD, TiO_2 i/lub ZnO tworzą charakterystyczne wtrącenia nanokrystalitów w porach PSi. Te nanokrystality wewnątrz PSi są źródłem efektu uwięzienia kwantowego (ang. quantum confinement), który jest wykrywany poprzez zmiany właściwości optycznych nanokompozytu. Wynikiem tego efektu jest dłuższy czas życia par elektron-dziura, zmniejszona rekombinacja ładunków oraz większa efektywność przenoszenia fotoindukowanych par elektron-dziura w nanokompozycie.

Badania przedstawione w tej pracy skupiają się na nanokompozytach PSi/ TiO_2 , PSi/ ZnO i PSi/ TiO_2 / ZnO , które wykazują wydajną absorpcję światła w całym zakresie długości fal. Ponadto wykazują się dobrą stabilnością mechaniczną i chemiczną, a ich główną zaletą jest zauważalny wpływ efektu uwięzienia kwantowego na zwiększoną wydajność fotoprądu. W pracy przedstawiono kompleksowe badanie wpływu struktury i morfologii nanokompozytów

na ich właściwości optyczne pod kątem zastosowań fotokatalitycznych. Nanokompozyty przetestowano w warunkach symulowanego światła słonecznego, aby wykazać wydajność fotoprądu w zależności od pH i cech morfologicznych. Zademonstrowano również zastosowanie nanocząstek plazmonicznych i ich wpływ na wydajność fotoprądu. Przedstawione wyniki badań mogą być przydatne w projektowaniu i inżynierii nowoczesnych fotoanod w ogniwach fotoelektrochemicznych co zapewni efektywniejsze w stosunku do elektrolizy, rozszczepienia wody.