

OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Tytuł rozprawy doktorskiej: Skalowalne metody modyfikacji właściwości optycznych i elektronowych nanorurek TiO_2 w zastosowaniach do procesów fotoelektrochemicznych

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Łukasz Haryński

Promotor: dr hab. inż. Katarzyna Siuzdak, prof. IMP PAN

Streszczenie: TiO_2 jest jednym z najszerzej przebadanych związków na świecie. Dzięki unikalnym właściwościom znajduje zastosowanie w układach fotoelektrochemicznych, na przykład w fotokatalizie oraz barwnikowych ogniwach słonecznych. Dytlenek tytanu można otrzymać metodami chemicznymi oraz fizycznymi, w tym zol-żel, hydrotermalną, elektrochemiczną, lub osadzania z fazy gazowej. Jednakże, wiele z nich daje produkt w postaci zawiesiny, który wymaga oczyszczenia oraz oddzielenia ditlenku tytanu od produktów ubocznych. Zoptymalizowana elektrochemiczna anodyzacja tytanu pozwala wytworzyć wysoce uporządkowane nanorurki TiO_2 od razu na stabilnym i przewodzącym podłożu. Cechy geometryczne nanorurek można precyzyjnie dostosować za pomocą parametrów procesowych takich jak: skład elektrolitu, napięcie, czy czas. Ponadto, anodyzacja, jako proces galwaniczny może być realizowana na skalę technologiczną w sposób efektywny kosztowo i energetycznie. Jednakże, szeroka przerwa energetyczna oraz skośne przejście ditlenku tytanu limitują komercyjne wykorzystanie nanorurek w układach fotoelektrochemicznych. Jedną z metod mogącą przyczynić się do poprawy właściwości elektronowych jest wprowadzenie defektów strukturalnych. Mogą one stanowić źródło dodatkowych nośników ładunku, które będą brały udział w procesie absorpcji światła. Inną metodą jest utworzenie heterozłącza. Powstały potencjał na granicy faz może poprawić separację ekscytonów. Ponadto, osadzone związki mogą wbudować się w strukturę ditlenku tytanu oraz przyczynić do powstania dodatkowych stanów głębiej wewnątrz przerwy wzbronionej, które umożliwią absorpcję światła w zakresie długości fal odpowiadającym światłu widzialnemu. Niemniej, aby w pełni wykorzystać potencjał anodyzacji jako proces produkcji, późniejsze modyfikacje powinny być prowadzone w taki sposób, aby skala technologiczna była łatwa do osiągnięcia. Biorąc pod uwagę ograniczenia ditlenku tytanu oraz wyzwania jakie są mu postawione, by został powszechnie wykorzystany w układach fotoelektrochemicznych, celem tej rozprawy jest opracowanie i optymalizacja łatwo skalowalnych metod poprawiających właściwości optycznych i elektronowych nanorurek TiO_2 .

Podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej jest cykl czterech artykułów opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej w dyscyplinie inżynierii mechanicznej.

Pierwsza część rozprawy doktorskiej prezentuje skalowalną metodę modyfikacji struktury krystalicznej nanorurek TiO_2 prowadzącą do wzrostu fotoaktywności przy użyciu impulsowej wiązki promieniowania laserowego. Wyniki badań wykazały kontrolowaną degradację struktury wraz ze wzrostem fluencji wiązki, prowadzącą do wzrostu fotoaktywności nanorurek o 45 %. Nowe podejście dotyczy optymalizacji obróbki laserowej w układzie z homogenizatorem oraz zmotoryzowanym stolikiem przesuwным umożliwiającym modyfikację zarówno ściśle określonej, jak i dowolnie dużej powierzchni bez konieczności stosowania ciekłych mediów. Uważa się, że zaproponowane rozwiązania wzbogacą stan wiedzy w dziedzinie inżynierii produkcji i wypełnią lukę między badaniami podstawowymi oraz przemysłowym zastosowaniem technologii laserowej do modyfikacji materiałów funkcjonalnych.

W drugiej części rozprawy przedstawiano wyniki badań właściwości optyczne i elektronowe nanorurek TiO_2 wraz z osadzonymi cienkimi warstwami tlenków chromu, molibdenu oraz wolframu, z wykorzystaniem technologii rozpylania magnetronowego, poddanych następnie obróbce termicznej. Ze względu na sprzeczne doniesienia literaturowe dotyczące rodzaju przejść elektronowych w rozważanych tlenkach metali, opracowano usystematyzowaną, precyzyjną metodę, pozwalającą wyznaczyć wykładnik w równaniu Tauca oraz odpowiadające mu przejścia elektronowe. W szczególności, zlogarytmowane równanie Tauca rozwinęto w szereg Taylora, co po rozwiązaniu pozwoliło wyznaczyć wykładnik w oparciu o eksperymentalne dane absorpcyjne bez konieczności stosowania dodatkowych założeń odnośnie badanego materiału takich jak szerokość pasma wzbronionego. Dalsze badania wykazały jednoznaczłą korelację pomiędzy generacją fotoprądu badanych elektrod, a wyznaczonymi rodzajami przejść elektronowych. Uzyskane wyniki wykazały, że rodzaj przejścia elektronowego wyznaczony w oparciu o równanie Tauca stanowi istotny parametr diagnostyczny w ocenie fotoaktywności materiałów, lepszy niż szerokość optycznej przerwy wzbronionej. Ponadto, opracowana metoda może pozwolić na bardziej precyzyjne wyznaczenie optycznej przerwy wzbronionej. Powyższe rozważania zostały uzupełnione badaniami teoretycznymi.

Zgodnie z uzyskanymi wynikami wykazano, że zoptymalizowana obróbka laserowa nanorurek TiO_2 w układzie z homogenizatorem wiązki oraz zmotoryzowanym stolikiem przesuwным, a także utworzenie heterozłącza z tlenkami chromu wykorzystując technologię rozpylania magnetronowego, pozwalają na otrzymanie materiału charakteryzującego się

wyższą fotoaktywnością w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 . Ponadto, opracowana metoda wyznaczania wykładnika Tauc'a oraz odpowiadającego mu przejścia elektronowego (lub przejść elektronowych) może znaleźć szerokie zastosowanie w szczegółowej analizie właściwości optycznych i fotoelektro-chemicznych materiałów funkcjonalnych.

Gdańsk, 21.12.2022

Łukasz Henrycki