



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Oxid alapú összetett fotoelektródok előállítására és vizsgálata

Varga András Márk

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Janáky Csaba
egyetemi adjunktus

Szeged

2019

Bevezetés és célkitűzés

A fosszilis energiahordozók kiváltására alkalmas, kevésbé környezetszennyező, tüzelőanyagok előállítására vonatkozó társadalmi igény, új eljárások vizsgálatára és fejlesztésére ösztönzi a kutatókat. További cél, hogy a már megtermelt CO₂ felhasználásával valamilyen hasznos terméket lehessen előállítani. Ezen célok megvalósításának egy módja a nap energiájának hasznosítása fotoelektrokémiai módszerekkel.

A leginkább tanulmányozott fotoelektród típus az oxidok csoportja, köszönhetően nagyfokú stabilitásuknak, valamint azon tulajdonságuknak, hogy a vezetési sávuk elhelyezkedése alapján alkalmasak a víz és a CO₂ fotoelektrokémiai redukciós folyamatában való részvételre.

Számos egyfémű anyagot használtak már önállóan fotoelektrokémiai redukciós folyamatokban, mint pl. Cu₂O, TiO₂. Azonban ezen anyagok önmagukban nem képesek minden, egy fotoelektróddal szemben támasztott kritériumnak eleget tenni (fotokorrodálódhatnak, sávpozíciójuk nem optimális a redukciós folyamatokhoz, a látható fénynek kis részét képesek elnyelni, vagy nem megfelelő a töltéstranszport a félvezetőn belül).

Az egyfémű oxidok hiányosságainak kiküszöbölésére a kutatások két fő nyomvonalon haladnak. Az egyik megközelítés során az oxidot egy másik anyaggal kombinálva kompozitot készítünk. A másik megközelítés során egy másik egyfémű oxiddal kombinálva összetett oxidot alakíthatunk ki belőlük. Ezen anyagokban jobb töltéstranszport alakulhat ki, nagyobb stabilitásra

tehetnek szert, valamint a látható fénynek nagyobb tartományát lehetnek képesek elnyelni, mint egyfémes társaik.

Doktori munkám során mindkét irányt vizsgálni kívántam. Első lépésben azzal foglalkoztam, hogy miként befolyásolja a félvezető és a ko-katalizátor morfológiája a fotoelektrokémiai folyamat hatékonyságát nanoszerkezetű félvezető/fém fotoelektródok esetében. Ehhez p-típusú NiO-t kívántunk előállítani anodizáció segítségével. Az így kapott fotoelektródok fotoelektrokémiai aktivitását a felszínükre való különböző méretű Pt nanorészecskék felvitelével és a felületre felvitt mennyiség optimalizálásával kívántuk javítani. Az előállított kompozitokat vizsgálni kívántuk fotoelektrokémiai vízredukciós folyamatok során.

További célunk volt egy olyan p-típusú összetett oxid létrehozása, amely hatékony töltés transzportot eredményező nanostrukturált morfológiával rendelkezik. Ehhez oldatbelobbantásos szintézissel (solution combustion synthesis) kívántunk egy összetett fénoxidot (CuCrO_2) előállítani, amelyet nem alkalmaztak még fotoelektrokémiai szén-dioxid redukciós folyamatokban. Továbbá bizonyítani akartuk, hogy ezzel a szintézismódszerrel közel fázis tiszta anyag állítható elő.

Célunk volt továbbá, hogy az előzőekben előállított anyagot (CuCrO_2) egy olyan anyaggal kombináljuk (CuFeO_2), amelyet alkalmaztak már fotoelektrokémiai CO_2 redukciós folyamatban, valamint a látható tartományban nyeli el a fényt. Vizsgálni kívántuk annak hatását, ha a két félvezető oxidből egyfázisú-, illetve kétfázisú

anyagot hozunk létre. Továbbá ezen anyagok tulajdonságait össze kívántuk hasonlítani a kiindulási anyagokéval.

Kísérleti módszerek és elrendezések

A NiO-ot anodizációval állítottuk elő, amely egy elektrokémiai maratás, amely során egy komplexképző elektrolit oldatában a komplexképződés és az oxidképződés versengése alakítja ki a nanopórusos fém-oxid félvezetőt.

A CuCrO_2 -ot, CuFeO_2 -ot, ötvözeteiket, valamint kétfázisú kompozitjaikat oldatbelobbantásos eljárással állítottuk elő, amely egy gyors és egyszerű eljárás. Ennek során egy fémnek a nitrát sóját (oxidálószer) összekeverünk egy üzemanyaggal (redukáló szer) és melegítés hatására a két anyag között lejátszódó erősen exoterm reakció során egy porózus szilárd anyag képződik.

A CuCrO_2 és CuFeO_2 összetett oxidok kompozitjait és ötvözeteit előmelegített üvegszén elektródfelületre spray-coating technikával vittük fel. A felvitt mennyiségeket minden esetben tömegméréssel ellenőriztük.

A tiszta anyagok és kompozitjaik fotoelektrokémiai tulajdonságait lineáris pásztázó fotovoltammetria segítségével jellemeztük, standard három elektródos elrendezésben. A mérés során az elektródokat UV, illetve látható fénnel világítottuk meg, amelyeket szakaszosan szaggattunk.

Az egyes félvezetők tiltotsáv-szélességét UV-Vis spektrofotometriás és kvantumhatásfok (IPCE) mérésekkel határoztuk meg.

A NiO és Pt/NiO minták esetén a megnövekedett fotoelektrokémiai aktivitás okát impedancia spektroszkópiás mérésekkel vizsgáltuk.

A hosszútávú fotoelektrolízis során egy zárt cellát alkalmaztunk. A termékeket a gázfázisban gázkromatográfiával detektáltuk. A termékek eredetének meghatározásához ^{13}C izotóppal jelzett CO_2 -ot alkalmaztunk. A folyadék mintát NMR spektroszkópiás mérésekkel analizáltuk.

A CuCrO_2 és a CuFeO_2 , valamint ötvözeteiknek létrejöttét Raman és infravörös spektroszkópiával, valamint röntgendiffraktometriával ellenőriztük. A röntgen diffraktogramokból származtatott anyagmennyiségi arányokat Rietveld felbontás segítségével határoztuk meg.

Az egyes alkotók és a nanokompozitok morfológiáját pásztázó-, illetve transzmissziós-elektronmikroszkópiával vizsgáltuk (SEM és TEM).

A fajlagos felületet N_2 adszorpció/deszorpció mérésekkel határoztuk meg, amelyeknek izotermáit a BET egyenlettel értékeltük ki.

Az új tudományos eredmények tézispontszerű összefoglalása

T1. Sikeresen állítottunk elő nanopórusos NiO-t elektrokémiai anodizáció segítségével etilén-glikolos NH_4F és KOH közegből, és megfelelő hőkezelést követően jelentős fotoelektrokémiai aktivitást értünk el.

Anodizáció segítségével szakirodalomban még nem látott körülmények között előállítottunk elő p-típusú nanopórusos NiO-t. Bizonyítottuk, hogy mind az elektrokémiai, mind a fotoelektrokémiai tulajdonságai jobbak voltak, mint más módszerrel előállított NiO elektródok esetén. Sikeresen ki tudtuk küszöbölni azokat a hátrányokat, amelyet más szakirodalomból átvett anodizációs körülmények között tapasztaltunk. Ennek köszönhetően nem maradt F^- -szennyeződés a rétegekben, amely a csekély fotoelektrokémiai aktivitáshoz vezetett volna. Ezen felül a maratási sebesség is megfelelő volt, így a gyors oldódás nem akadályozta a nanoszerkezet kialakulását.

T2. A NiO fotoelektrokémiai tulajdonságai nagymértékben javulnak Pt nanorészecskék jelenlétében. A NiO/Pt kompozitokról bebizonyítottuk, hogy vízredukciós (H_2 fejlesztési) folyamatban használhatók.

Bizonyítottuk, hogy különböző átmérőjű és mennyiségű Pt nanorészecskék különböző mértékben megnövelik a NiO rétegek fotoelektrokémiai aktivitását. Az optimális Pt felületi borítottsággal rendelkező minták esetén hosszútávú méréseket végeztünk in-situ gáزدetektálás mellett, amely megerősítette, hogy a fotoelektrolízis

során vízbontás történik. A vizsgált időintervallumon (4 óra) a minták megtartották fotoelektrokémiai aktivitásuk 60%-át.

T3. Igazoltuk, hogy a Pt nanorészecskék mérete és felületi mennyisége egyaránt jelentősen befolyásolja a fotoelektrokémiai aktivitást.

Bizonyítottuk, hogy különböző átmérőjű Pt nanorészecskék (2,0; 4,8; 7,2; 8,6; 12,3 nm) esetén van egy optimális felülre felvitt mennyiség, amely esetén a fotoelektrokémiai aktivitásnövekedés maximális értéket ért el. A legnagyobb növekedést akkor értünk el, amikor a 4,8 nm-es nanorészecskéket 2 mg cm^{-2} mennyiségben vittük fel a félvezető felszínére. Ennek oka, hogy ez volt az a méret, amely a megfelelő kölcsönhatást tudta kialakítani a félvezetővel. A nanorészecskék átmérői nem voltak túl nagyok, így a pórusok felső részeiben tudtak elhelyezkedni és nem azok tetején, amely ideális volt a jobb töltésátlépés elősegítéséhez. A kis részecskék esetén ez nem valósult meg, mivel azok a pórusok alsóbb részeiben helyezkedtek el, ahol nem volt megfelelő a felerősítő hatás. Továbbá fontos volt az ideális felületi mennyiség, mert ha túl sok nanorészecske került a felszínre, azok árnyékoló hatást fejtettek ki.

T4. Közel fázistiszta p-típusú CuCrO_2 állítható elő oldatbelobbantásos eljárással. Az így keletkezett termék szorosan összekapcsolódott nanorészecskék hálózatából épült fel.

A CuCrO_2 –ot oldatbelobbantásos szintézissel állítottuk elő. A CuCrO_2 minták összetételét és tisztaságát röntgendiffrakciós és Raman spektroszkópiás vizsgálatokkal vizsgáltuk, amelyek

megerősítették, hogy közel fázistiszta anyag keletkezett. A röntgendiffraktogramok Rietveld felbontással való értékelése bizonyította, hogy a kapott minták hőkezelés előtt 90%-ban CuCrO_2 -ből álltak. TEM és SEM felvételek bizonyították, hogy az így keletkezett félvezető nanorészecskék szoros összekapcsolódásából épül fel, amely előnyös a hatékony töltés transzporthoz.

T5. A CuCrO_2 nagyobb fotoelektrokémiai aktivitást és stabilitást mutatott, mint a Cu_2O . Bizonyítottuk, hogy fotoelektrokémiai CO_2 -redukciós folyamatokban alkalmazható az összetett oxid.

Bizonyítottuk, hogy azonos rétegvastagság és megvilágítás esetén jelentősen nagyobb fotoelektrokémiai aktivitás figyelhető meg a CuCrO_2 -nál, mint a Cu_2O -nál. Továbbá a CuCrO_2 lényegesen stabilabbnak bizonyult a fotokorrózióval szemben. Bizonyítottuk, hogy fotoelektrolízis során az alkalmazott potenciáltól függetlenül H_2 , CO és CH_4 valamint HCOOH -t és CH_3OH -t voltak a gáz-, illetve folyadék fázisban detektálható redukciós termékek. A termékek aránya ugyanakkor függött az alkalmazott potenciáltól. ^{13}C izotóp-jelzett mérések segítségével bizonyítottuk, hogy a keletkezett termékek ténylegesen a CO_2 fotoelektrokémiai redukciójából származnak.

T6. A CuCrO_2 tiltottsáv-szélessége jelentősen befolyásolható CuFeO_2 -dal való ötvözet képzéssel ($\text{CuFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$).

A CuCrO_2 tiltottsáv-szélessége jelentősen csökkent, amennyiben az oldatbelobbantásos eljárás során $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -t is adtam a prekursorokat tartalmazó oldathoz. A reakció során $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$ összetételű

ötvozet alakult ki. Az UV-látható spektroszkópiás mérések bizonyították, hogy a legnagyobb mértékű változás a tiltottsáv-szélességben akkor tapasztalható, amikor csak nagyon kis mennyiségű Fe épült be a CuCrO_2 mátrixába (5% Fe tartalom). Minden összetétel ($X=0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9; 0,925; 0,95; 0,975$) esetén a mért abszorpciós görbék a két tiszta anyag spektruma között helyezkedtek el. A röntgendiffraktogramokból meghatározott rácsparaméterek lineáris összefüggést mutattak az összetétel változásával, amely jó egyezést mutatott a Vegard-szabállyal.

T7. Kétfázisú $\text{CuFeO}_2/\text{CuCrO}_2$ elektródok, optimális összetétel és morfológia esetén, jobb fotoelektrokémiai viselkedést mutattak, mint az egykomponensű elektródok.

Az oldatbelobbantásos eljárással kétfázisú elektródokat is elő tudunk állítani, amelyeknek létrejöttét XRD mérésekkel bizonyítottuk. A SEM felvételek bizonyították, hogy vagy a CuCrO_2 vagy a CuFeO_2 burkolja be a másik összetett oxidot. Mindkét esetben, amikor a CuCrO_2 vagy a CuFeO_2 felszínét a másik összetett oxiddal burkoltuk, volt egy olyan optimális felületi borítottság az elektródon, amelynél nagyobb fotoáramok voltak mérhetőek (látható fénnel való megvilágítás mellett), mint az egyes komponensekre külön-külön.

Publikációs lista

MTMT azonosító: 10054958

Az értekezés alapjául szolgáló publikációk:

- **A. Varga**, G. F. Samu, C. Janáky, „Rapid Synthesis of Interconnected CuCrO₂ Nanostructures: A Promising Electrode Material for Photoelectrochemical Fuel Generation” *Electrochimica Acta*, 272 (2018) 22-32 (IF₂₀₁₇: 5,116)
- K. Rajeshwar, M. K. Hossain, R. T. Macaluso, C. Janáky, **A. Varga** and P. J. Kulesza, „Copper Oxide-Based Ternary and Quaternary Oxides: Where Solid-State Chemistry Meets Photoelectrochemistry” *Journal of the Electrochemical Society*, 165 (2018), 3192-3206 (IF₂₀₁₇: 3,662)
- A. Sági, **A. Varga**, D. Dobó, K. L. Juhász, G. F. Samu, B. Takács, E. Varga, Á. Kukovecz, Z. Kónya, C. Janáky; „Photoelectrochemistry by design: Tailoring the Nanoscale Structure of Pt/NiO Composites Leads to Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Evolution” *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 12148-12158 (IF₂₀₁₇: 4,484)

$$\sum IF = 13,262$$

Az értekezéshez szorosan nem kapcsolódó publikációk:

- M. K. Hossain, E. Kecsenovity, **A. Varga**, M. Molnár, C. Janáky „Solution Combustion Synthesis of Complex Oxide Semiconductors,, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 27 (2018), 129–140 (IF₂₀₁₇: 0,55)
- L. Janovák, Á. Dernovics, L. Mérai, Á. Deák, D. Sebők, E. Csapó, **A. Varga**, I. Dékány, C. Janáky „Microstructuration of poly(3-hexylthiophene) leads to bifunctional superhydrophobic and photoreactive surfaces” Chemical Communications, 54 (2018) 650-653 (IF₂₀₁₇: 6,290)
- **A. Varga**, B. Endrődi, V. Hornok, C. Visy, C. Janáky: ”Controlled Photocatalytic Deposition of CdS Nanoparticles on Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers: a Versatile Approach to Obtain Organic/inorganic Hybrid Semiconductor Assemblies”, Journal of Physical Chemistry C, (2015), doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09029 (IF₂₀₁₅: 4,509)

$$\sum IF = 11,349$$

Előadások:

- **A. Varga**, C. Janáky B. Endrődi, O. Berkesi, C. Visy „Egy dimenziós Poli(3-hexiltiofén)/CdS kompozitok előállítására és vizsgálata” Kémiai előadói napok, Szeged, Magyarország, 2013

Konferencia részvételek:

- **A. Varga**, B. Endrődi, C. Visy, C. Janáky, „Photocatalytic deposition and characterization of CdS/P3HT nanofiber composites” Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials Bad Herrenalb, Németország, 2015
- **A. Varga**, C. Janáky, „Challenges of the electrodeposition of CuMO₂ delafossites” 11th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Balatonfüred, Magyarország, 2015
- **A. Varga**, G.F. Samu, C. Janáky, „Synthesis and characterization of CuCrO₂ for CO₂ reduction” 5th International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems, Porto Heli, Görögország, 2016
- **A. Varga**, G.F. Samu, C. Janáky, „Solution combustion synthesis of CuCrO₂ and application for CO₂ reduction”, 21st Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Szeged, Magyarország, 2017

**Doktori fokozattal nem rendelkező társszerzők lemondó
nyilatkozata**

A. Sápi, **A. Varga**, D. Dobó, K. L. Juhász, G. F. Samu, B. Takács, E. Varga, Á. Kukovecz, Z. Kónya, C. Janáky; „Photoelectrochemistry by design: Tailoring the Nanoscale Structure of Pt/NiO Composites Leads to Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Evolution” Journal of Physical Chemistry C, 121 (2017) 12148-12158 (IF₂₀₁₇: 4,484)

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációkhoz kapcsolódó téziseit (T1-T3) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Szeged, 2019. február 27.

.....

Takács Bettina

.....

Juhász Koppány Levente