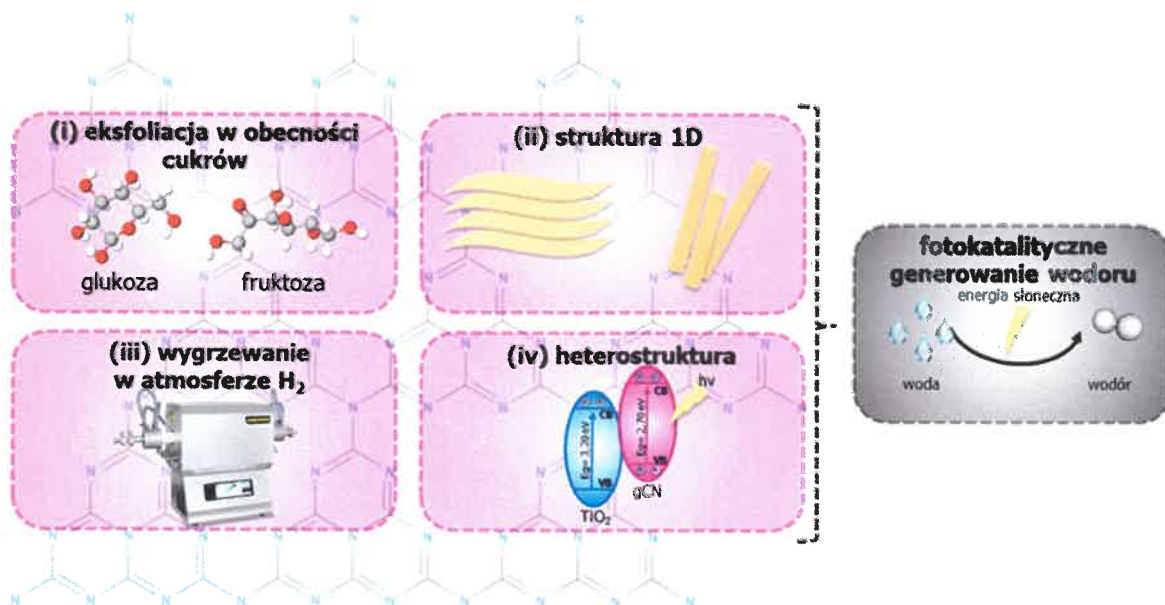


# Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Baranowskiej pt. „Eksfoliowany grafitowy azotek węgla i jego kompozyty do fotokatalitycznego generowania wodoru”

**Promotor: dr hab. inż. Beata Zielińska, prof. ZUT**

Badania związane z niniejszą rozprawą doktorską obejmują analizę właściwości fizykochemicznych oraz aktywności fotokatalitycznej katalizatorów opartych na eksfoliowanym grafitowym azotku węgla (ex-gCN) oraz jego kompozytach. W pracy tej przedstawiłam cztery strategie modyfikacji grafitowego azotku węgla: (i) eksfoliacja w fazie ciekłej grafitowego azotku węgla (bulk-gCN) w obecności cukrów [P1], (ii) zmiana wymiarowości grafitowego azotku węgla ze struktury 2D do 1D [P2], (iii) wygrzewanie ex-gCN w podwyższonej temperaturze i atmosferze wodorowej [P3], (iv) otrzymanie heterostruktur poprzez (a) połączenie ex-gCN z mezoporowatymi sferami tlenku tytanu(IV) [P4], a także (b) kalcynację mieszaniny bulk-gCN z MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) w 500-600°C w atmosferze utleniającej (dane nieopublikowane). Aktywność otrzymanych katalizatorów zbadałam w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru. Dodatkowo, przeprowadzona charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych katalizatorów pozwoliła mi na określenie mechanizmu reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru w obecności badanych katalizatorów. Poniżej przedstawiłam abstrakt graficzny omawianej rozprawy doktorskiej.



W publikacji P1, opisałam serię fotokatalizatorów opartych na ex-gCN, które otrzymałam w procesie solwotermalnym prowadzonym w obecności różnych cukrów (glukoza, fruktoza oraz sacharoza). Najwyższą aktywność fotokatalityczną odnotowałam dla materiału

fructose\_6h (1,42  $\mu\text{mol/g H}_2$ ), co stanowiło 13-krotny wzrost produkcji  $\text{H}_2$  w porównaniu z wyjściowym bulk-gCN (0,11  $\mu\text{mol/g}$ ). Eksfoliacja w fazie ciekłej grafitowego azotku węgla w obecności fruktozy pozwoliła na uzyskanie azotku węgla o zwiększonej powierzchni właściwej, wzbogaconego tlenem i węglem, oraz zawierającego defekty azotowe przyczyniając się do zwiększonej wydajności fotokatalitycznej.

W publikacji **P2**, wykorzystałam metodę solwotermalną do otrzymania grafitowego azotku węgla o strukturze jednowymiarowej (gCN\_1D). Do syntezy gCN\_1D jako materiał wyjściowy zastosowałam ex-gCN a proces solwotermalny prowadziłam w obecności kwasu askorbinowego. Ilość generowanego wodoru dla gCN\_1D wyniosła 18,20  $\mu\text{mol/g}$ , co stanowiło 4 i 18-krotny wzrost w porównaniu z ex-gCN (4,32  $\mu\text{mol/g}$ ) i bulk-gCN (0,99  $\mu\text{mol/g}$ ). Otrzymany gCN\_1D charakteryzował się zmniejszoną rekombinacją nośników ładunku, zmniejszoną rezystancją oraz zwiększoną wartością generowanych fotoprądów w porównaniu z jego odpowiednikami 2D (bulk-gCN i ex-gCN).

W publikacji **P3**, opisałam wpływ parametrów wygrzewania (temperatura i czas) w atmosferze wodorowej ex-gCN na jego właściwości fizykochemiczne i aktywność w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru. Najwyższą aktywność fotokatalityczną odnotowałam dla ex-gCN wygrzewanego w atmosferze wodorowej w 400°C przez 4 godziny (400-4). Ilość otrzymanego  $\text{H}_2$  dla 400-4 wyniosła 18,17  $\mu\text{mol/g}$ , co stanowiło 22,8 i 25,2-krotną poprawę w stosunku do ex-gCN (0,80  $\mu\text{mol/g}$ ) oraz bulk-gCN (0,72  $\mu\text{mol/g}$ ). Materiał 400-4 charakteryzował się rozwiniętą powierzchnią właściwą, (2) zwiększoną absorpcją światła w zakresie światła widzialnego, (3) efektywnym transportem i zwiększoną separacją fotogenerowanych nośników ładunku oraz (4) ograniczoną rekombinacją par elektron-dziura.

W publikacji **P4** zaproponowałam heterostrukturę opartą na połączeniu mezoporowatych sfer  $\text{TiO}_2$  (mTiO<sub>2</sub>) z ex-gCN, którą otrzymałam w procesie hydrotermalnym. Na podstawie przeprowadzonych reakcji fotokatalitycznych, stwierdziłam, że heterostruktura mTiO<sub>2</sub>\_ex-gCN wykazała wyższą aktywność niż materiały wyjściowe (mTiO<sub>2</sub> oraz ex-gCN) zarówno w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru w zakresie symulowanego światła słonecznego oraz rozkładu Rodaminy B (RhB) w świetle UV-Vis i widzialnym. Efektywność produkcji wodoru dla mTiO<sub>2</sub>\_ex-gCN była 70-krotnie większa (644,16  $\mu\text{mol/g}$ ) niż dla referencyjnego ex-gCN (9,04  $\mu\text{mol/g}$ ). Zwiększoną aktywność fotokatalityczną mTiO<sub>2</sub>\_ex-gCN przypisałam efektowi synergicznemu pomiędzy składnikami heterostruktury, którego rezultatem są (1) zwiększona powierzchnia właściwa, (2) zwiększona mobilność ładunków oraz (3) poprawa separacji par elektron-dziura, a także (4) zmniejszona szybkości rekombinacji nośników ładunku.

W ostatnich badaniach realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej (dane nieopublikowane) skupiłam się nad opracowaniem metody syntezy wysokoaktywnych fotokatalizatorów opartych na gCN i  $Ti_3C_2T_x$  (MXene) dla reakcji fotokatalitycznego otrzymywania wodoru. W tym celu mieszaninę bulk-gCN oraz  $Ti_3C_2T_x$  kalcynowałam w 500-600°C przez 4 godziny w atmosferze utleniającej. Temperatura kalcynacji miała istotny wpływ na strukturę otrzymanego produktu końcowego – heterostruktura gCN z  $TiO_2$  lub  $TiO_2$  wzbogacony w węgiel i azot. Co więcej, wszystkie katalizatory gCN:MXene\_T wykazały wyższą aktywność w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru z wody niż materiały referencyjne (bulk-gCN (57,5  $\mu\text{mol/g}$ ) oraz MXene (36,9  $\mu\text{mol/g}$ )), przy czym gCN:MXene\_600 wykazał się największą aktywnością, produkując 37660,4  $\mu\text{mol/g H}_2$ . Na podstawie analizy PL, CA i EIS stwierdziłam, że wysoka wydajność procesu generowania wodoru prowadzonego w obecności gCN:MXene\_600 jest spowodowana zmniejszoną szybkością rekombinacji pomiędzy fotogenerowanymi parami elektron-dziura, co związane jest z efektywną ich separacją i transportem w tym materiale.

*Słowa kluczowe:* grafitowy azotek węgla, eksfoliacja, fotokataliza, wodór, mechanizm

13.08.2014

Barbara Orlowska