

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTRALĂ DE CHIMIE**

Rezumat teză de doctorat

**Student doctorand:
Florin Andrei**

**Coordonator:
Prof. dr. habil. Ioan-Cezar Marcu**

Materiale perovskitice pentru aplicații fotocatalitice

Fotocataliza și fotoelectrocataliza sunt considerate cheia rezolvării problemelor legate de generarea de energie și poluarea mediului. Acestea pot utiliza lumina solară, care este una dintre cele mai curate surse de energie, fiind și o sursă de energie regenerabilă. Oxizii complecși, cu structură perovskitică, sunt candidați excelenți pentru aceste aplicații datorită activității lor catalitice ridicate și a stabilității lor superioare. Printre acestea, ferita de bismut, BiFeO_3 (BFO), este un material multiferoic cu o structură de tip perovskit și este unul dintre cei mai studiați oxizi în acest domeniu, datorită stabilității sale chimice excelente, feroelectricității puternice și a proprietăților de absorbție favorabile (aproximativ 2,7 eV – valoare a lărgimii benzii optice interzise) comparativ cu alte materiale perovskitice feroelectrice. Similar, LaFeO_3 (LFO) este un material care aparține aceleiași clase de materiale perovskitice, având o lărgime a benzii optice interzise de aproximativ 2,07 eV, cu capacitate de absorbție, în principal, în regiunea vizibilă a spectrului. Acesta a atras un imens interes în domeniu datorită activităților fotocatalitice și fotoelectrocatalitice ridicate. Datorită avantajelor majore ale acestor materiale, acestea stau la baza studiului din prezenta teză de doctorat.

Teza de doctorat este structurată în două părți majore: una se referă la conceptele teoretice implicate și studiate în lucrare, însoțite de o viziune generală asupra stării actuale a cercetării în domeniul aplicațiilor de fotocataliză și fotoelectrocataliză, iar cea de-a doua, este alcătuită din rezultate experimentale originale, fiecare dintre acestea fiind împărțite în mai multe capitole.

În primul capitol, este prezentată o viziune generală asupra compoziției chimice, structurii și proprietăților materialelor perovskitice anorganice. Aplicațiile fotocatalitice și fotoelectrocatalitice ale acestor materiale sunt principalul obiectiv al acestei teze de doctorat. Scopul ultimei părți a capitolului 1 este de a evidenția stadiul actual al cercetării în ceea ce privește influența proprietăților fizico-chimice ale materialelor de tip perovskit, asupra eficienței lor fotocatalitice și fotoelectrocatalitice, concentrându-se în principal pe reacția de descompunere a apei cu producția de H_2 și O_2 .

Al doilea capitol prezintă aspectele teoretice legate de metoda de preparare a filmelor subțiri, tehnicile lor de caracterizare și evaluarea aplicațiilor acestora. Principiul teoretic al

tehnicilor bazate pe laser (de exemplu, depunerea cu laser pulsant - PLD) cu configurația experimentală utilizată pentru sinteza filmelor subțiri, urmată de tehnicile de caracterizare utilizate pentru a studia proprietățile lor morfologice, optice și structurale, sunt descrise aici. Capitolul se încheie cu prezentarea mecanismelor foto- și fotoelectrocatalitice și a conceptelor teoretice și montajelor experimentale utilizate în studiile prezentate în teza de doctorat.

Partea experimentală se concentrează pe prepararea, caracterizarea și evaluarea proprietăților fotocatalitice și fotoelectrochimice ale filmelor subțiri BFO și LFO obținute prin tehnica de depunere cu laser pulsant. Capitolul al treilea prezintă un studiu detaliat privind influența presiunii de oxigen folosită în timpul depunerii asupra proprietăților fizico-chimice ale filmelor LFO crescute pe substrat monocristalin de SrTiO_3 dopat cu Nb (STON). Au fost utilizate diferite presiuni parțiale (6.5×10^{-5} până la 0.9 mbar) în timpul preparării filmelor de LFO prin PLD. Filmele obținute au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, structural și optic. În final, reacțiile fotoelectrochimice de descompunere a moleculei de apă au fost studiate în prezența filmelor subțiri de LFO. Conform analizelor de difracție de raze X de înaltă rezoluție (HR-XRD), toate filmele LFO/STON depuse la diferite presiuni parțiale de oxigen sunt heteroepitaxiale, fiind observate doar reflexii de tip (00l). Într-adevăr, presiunile parțiale de oxigen utilizate în timpul proceselor de depunere influențează puternic proprietățile lor fizico-chimice. Vacanțele de oxigen din filmele subțiri obținute sunt strâns legate de condițiile experimentale utilizate. S-a constatat că la 0.6 mbar O_2 , filmele LFO obținute au prezentat un nivel optim de vacanțe de oxigen, ceea ce a dus la cea mai înaltă activitate fotoelectrochimică.

Capitolul al patrulea prezintă un studiu detaliat privind influența grosimii filmelor asupra reacției de scindare fotoelectrochimică a moleculei apei. Filmele subțiri cresc diferit în funcție de substratul colector. Mecanismul de acoperire, morfologia suprafeței, precum și proprietățile fizico-chimice ale filmelor subțiri sunt puternic influențate de natura substratului, iar pentru un substrat dat, de o serie de factori. Aceste aspecte sunt prezentate în acest capitol, în care filme de BFO și LFO de diferite grosimi au fost crescute pe substraturi conductoare de STON, iar proprietățile lor morfologice, structurale și optice au fost analizate. În urma acestui studiu, s-au obținut filme heteroepitaxiale de BFO cu grosimi cuprinse între 15 și 209 nm. S-a observat clar că, pentru filmele mai groase, tensiunea structurală se reduce, dar este încă prezentă chiar și la grosimi mai mari de 200 nm. De asemenea, s-au obținut filme heteroepitaxiale de LFO cu grosimi între 14 și 200 nm. Proprietățile fotoelectrochimice ale acestor filme au fost studiate în

detaliu, analizându-se comportamentul lor fotoelectrocatalitic. În cazul filmelor de BFO, cea mai mare valoare a fotocurentului a fost obținută pentru filmul cu grosimea de 24 nm, care a prezentat și cea mai ridicată absorbție optică la sursa de iradiere utilizată pentru experimentele de fotoelectrocataliză. Pentru filmele subțiri de LFO, s-a evidențiat apariția unor structuri complexe cu formă de nanopiramide, împreună cu modificări semnificative ale raportului cationic Fe/La și, implicit, ale proprietăților fotoelectrochimice. Pentru filmele subțiri de LFO/STON, s-au observat diferite caracteristici structurale, de la o orientare unică - LFO(110)//STO(100), la o dublă orientare, constând în nanopiramide autoasamblate - LFO(001)//STO(100), încorporate într-o matrice LFO(110)//STO(100). Măsurătorile fotoelectrochimice efectuate pe filmele de LFO/STON cu grosimi peste 32 nm au arătat că doar fotocurentul anodic crește la potențiale pozitive, în timp ce pentru cele mai subțiri filme de LFO/STON, s-au măsurat atât fotocurenți catodici, cât și anodici. De asemenea, acest capitol prezintă o evaluare directă a eficienței filmelor subțiri de LFO în descoperirea fotocatalitică a apei, precum și măsurători neinfluențate de factori externi privind performanța în producția de hidrogen.

Capitolul al cincilea prezintă prepararea unui nou tip de heterostructuri bazate pe filme subțiri de BFO și LFO, precum și caracterizarea lor fizico-chimică. Influența grosimii filmelor, precum și arhitectura heterostructurilor asupra eficienței reacției de descompunere fotoelectrochimică a apei sunt aspecte esențiale evidențiate în acest capitol. Proprietățile fizico-chimice ale heterostructurilor rezultate sunt puternic influențate de condițiile experimentale utilizate în timpul procesului PLD. Rezultatele obținute sunt excelente, proprietățile fotoelectrochimice ale filmelor LFO/BFO/STON fiind îmbunătățite comparativ cu straturile individuale de BFO și LFO depuse pe STON, atingând o densitate maximă a fotocurentului de aproximativ 2,8 mA/cm². Filmele răspund rapid în prezența luminii, fără apariția unor vârfuri de fotocurent care ar putea indica o recombinare rapidă a purtătorilor de sarcină liberi. În ultima parte a capitolului sunt prezentate efectele combinate ale tensiunii structurale impuse și polarizării feroelectrice spontane provenite din stratul inferior de BFO, asupra proprietăților fotoelectrochimice ale filmelor subțiri de LFO în cazul heterostructurilor foarte subțiri. Heterostructura LFO/BFO/STON prezintă atât comportament fotocatodic, cât și fotoanodic, precum și caracteristici de comutare a domeniilor analizate prin microscopia cu forță piezoelectrică (PFM) la o polarizare în curent continuu relativ scăzută. Pe de altă parte, heterostructura BFO/LFO/STON răspunde slab chiar și la un câmp electric dc mult mai mare în

investigațiile PFM, fiind însoțită de un comportament fotoelectrochimic predominant fotoanodic. Pentru heterostructura cu BFO în stratul superior, s-a observat o orientare predominantă a polarizării, caracteristică unui ordin feroelectric cu rază lungă de acțiune, cu domenii bine orientate într-o singură direcție. În caz contrar, pentru heterostructura LFO/BFO/STON, efectele competiției dintre chimia suprafeței și polarizarea interfeței LFO/BFO influențează atât orientarea, cât și magnitudinea polarizării. Comportamentul este complet diferit în reacțiile fotocatalitice, când nu se aplică un câmp electric extern. Acest lucru se datorează menținerii ordinii feroelectrice cu rază lungă de acțiune, iar polarizarea se aliniază uniform către substrat în cazul heterostructurilor cu BFO ca material de suprafață. Această aliniere puternică într-o singură direcție separă mai eficient purtătorii de sarcină fotogenerați, îmbunătățind astfel activitatea totală în reacția fotochimică. În schimb, pentru arhitecturile în care LFO este materialul de suprafață, polarizarea este orientată aleatoriu, ceea ce duce la o recombinare crescută în timpul procesului fotocatalitic și la o producție limitată de hidrogen.