

Composite nanomaterials for photocatalysis and solar cells

Prof. dr hab. Magdalena Skompska, dr Kamila Zarębska

Doktorantka: mgr Ewelina Wierzyńska

magistrantka: Julia Kultys

licencjaci: Marcin Maliński, Stanisław Olczakowski

Główne zainteresowania naukowe grupy

Nasze zainteresowania badawcze ukierunkowane są na syntezę nanostrukturalnych półprzewodników (BiVO_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3$, MoS_2 , Bi_2WO_6 , WO_3) i ich układów hybrydowych w celu:

- utylizacji zanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym z wykorzystaniem energii słonecznej
- fotokatalitycznego rozkładu leków i badania mechanizmu ich degradacji,
- fotokatalitycznego rozkładu wody
- otrzymywania „zielonego wodoru” w reakcjach elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych

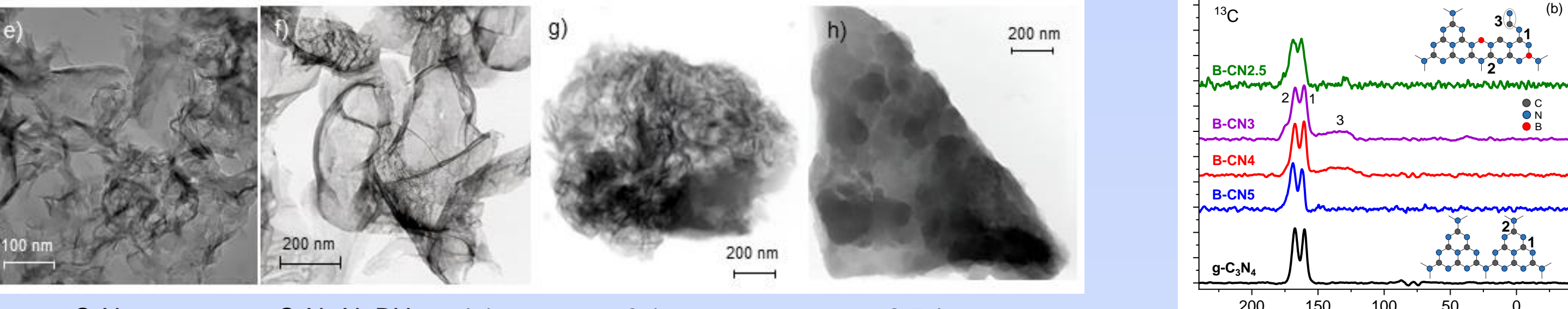


Zestaw laboratoryjny do badań fotoelektrokatalitycznych



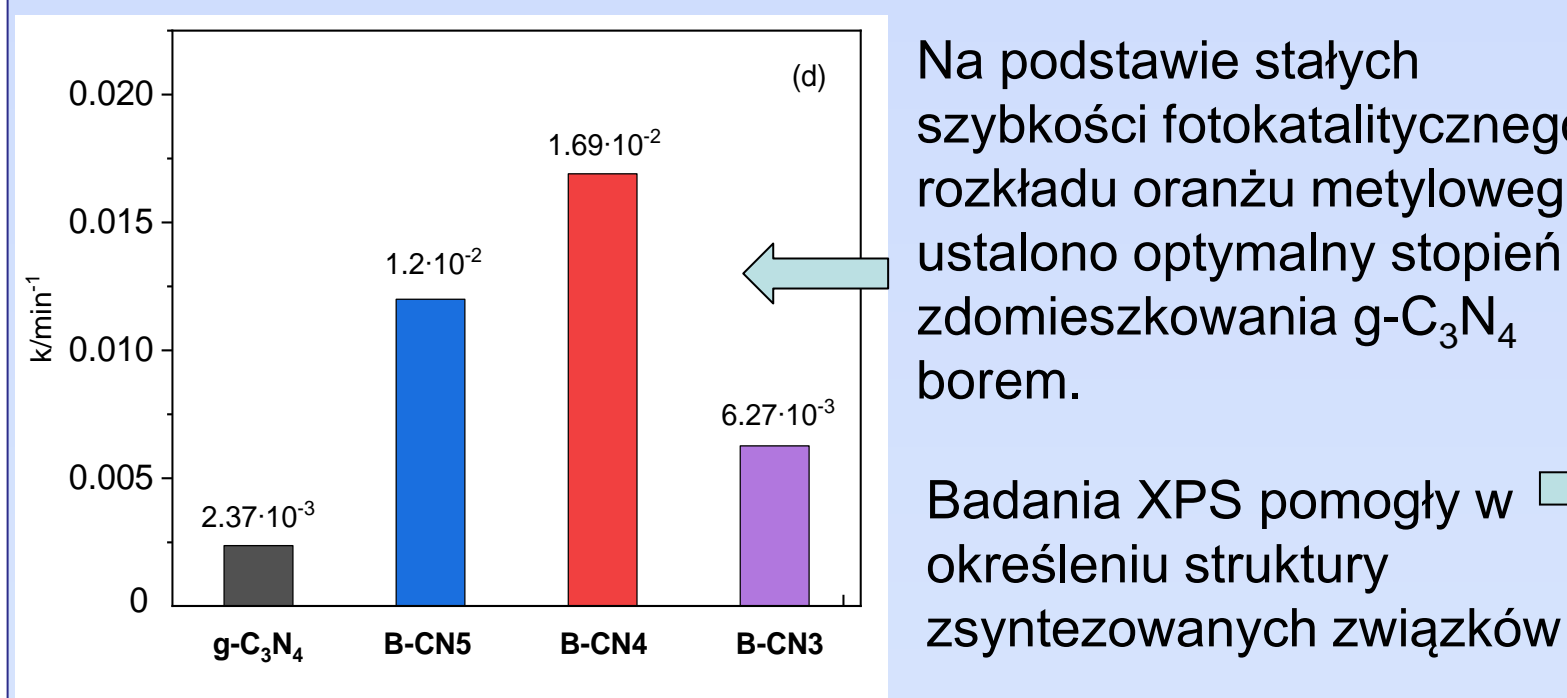
W roku 2024 prowadziliśmy badania mające na celu:

1) Domieszkowanie borem polimerowego półprzewodnika $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by poprawić jego właściwości fotokatalityczne

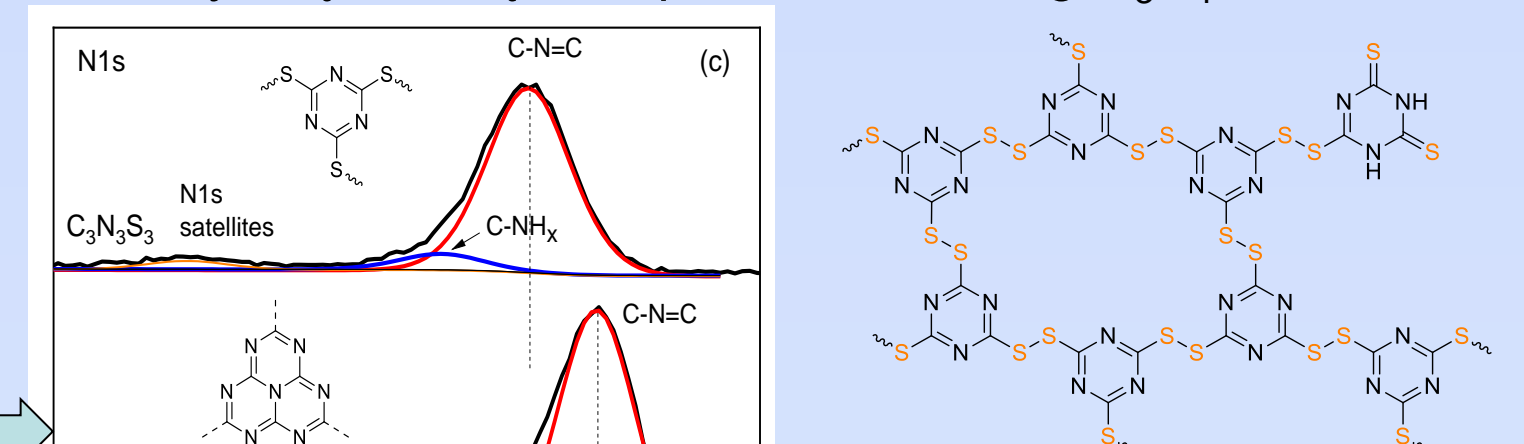


Zdjęcia TEM wykazały zmianę morfologii $\text{g-C}_3\text{N}_4$ w zależności od ilości NaBH_4 użytego do domieszkowania polimeru

Widma NMR w cieple stałym pomogły w ustaleniu, że atom boru lokalnie się znajduje między sąsiadującymi z sobą heptazynami, tworząc alternatywną ścieżkę transportu ładunku w $\text{g-C}_3\text{N}_4$.



Na podstawie stałych szybkości fotokatalitycznego rozkładu oranżu metylowego ustalono optymalny stopień zdomieszkowania $\text{g-C}_3\text{N}_4$ borem.



Wytworzony został również polimer $\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3$ o właściwościach elektro-katalitycznych w reakcji redukcji O_2 .

Wyniki tych badań opublikowano w pracy:

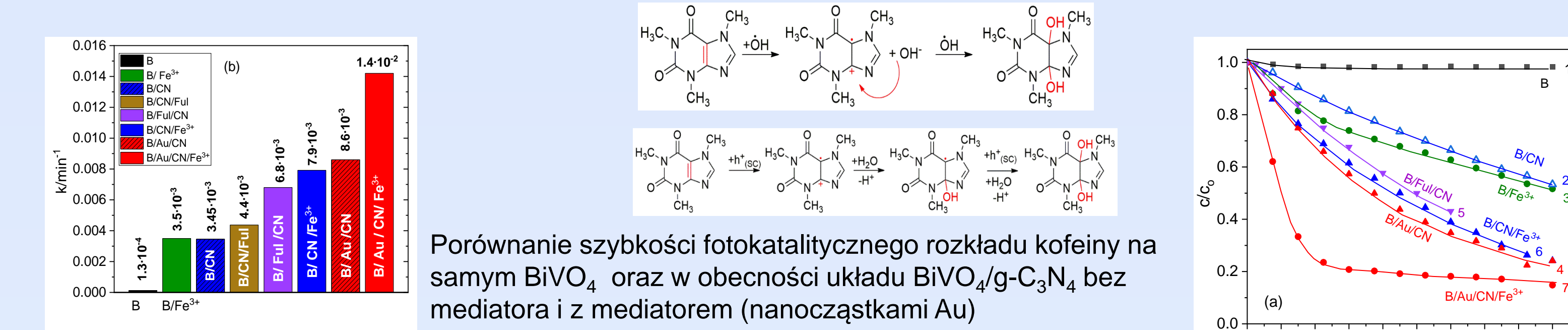
E. Wierzyńska, K. Korytkowska, K. Kazimierzczuk, T. Łęcki, K. Zarębska, K. Korona, M. Pisarek, B. Furtak, and M. Skompska "The role of boron dopant in the improvement of electron transfer in $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst" The Journal of Physical Chemistry C, 128 (2024) 894-907

2) Działanie fotokatalizatora o schemacie Z z mediatorami w postaci nanocząstek Au lub fullerenu

Hybrydowy układ $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ jest perspektywicznym fotokatalizatorem ze względu na korzystne wzajemne położenie pasm energetycznych obu półprzewodników. Jednak ścieżka procesu fotokatalitycznego jest nadal niejasna i w literaturze pojawiają się sprzeczne informacje na temat mechanizmu rozdzielania fotogenerowanych nośników ładunku na granicy faz $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ czy jest to schemat „schodkowy”, czy tzw. schemat Z.

Udało nam się wyjaśnić tę kwestię przeprowadzając porównawcze badania fotokatalityczne z wykorzystaniem układów bez mediatora między BiVO_4 i $\text{g-C}_3\text{N}_4$ oraz z różnymi rodzajami mediatorów, w tym nanocząstkami Au, pochodnymi fullerenu i parą redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Udowodniliśmy, że separacja nośników ładunku na granicy faz $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ zachodzi zgodnie z mechanizmem typowym dla heterozłącza typu II, podczas gdy włączenie mediatora pomiędzy te dwa półprzewodniki prowadzi do mechanizmu według schematu Z.

Dzięki zastosowaniu mediatora następuje rekombinacja elektronów fotogenerowanych w BiVO_4 i dziur pochodzących z $\text{g-C}_3\text{N}_4$, a wyższe energetyczne dziury z BiVO_4 i elektrony z $\text{g-C}_3\text{N}_4$ biorą udział w rozkładzie kofeiny bezpośrednio lub za pośrednictwem wytworzonych rodników hydroksylowych.



Porównanie szybkości fotokatalitycznego rozkładu kofeiny na samym BiVO_4 oraz w obecności układu $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ bez mediatora i z mediatorami (nanocząstkami Au)

Wyniki tych badań opublikowano w pracach:

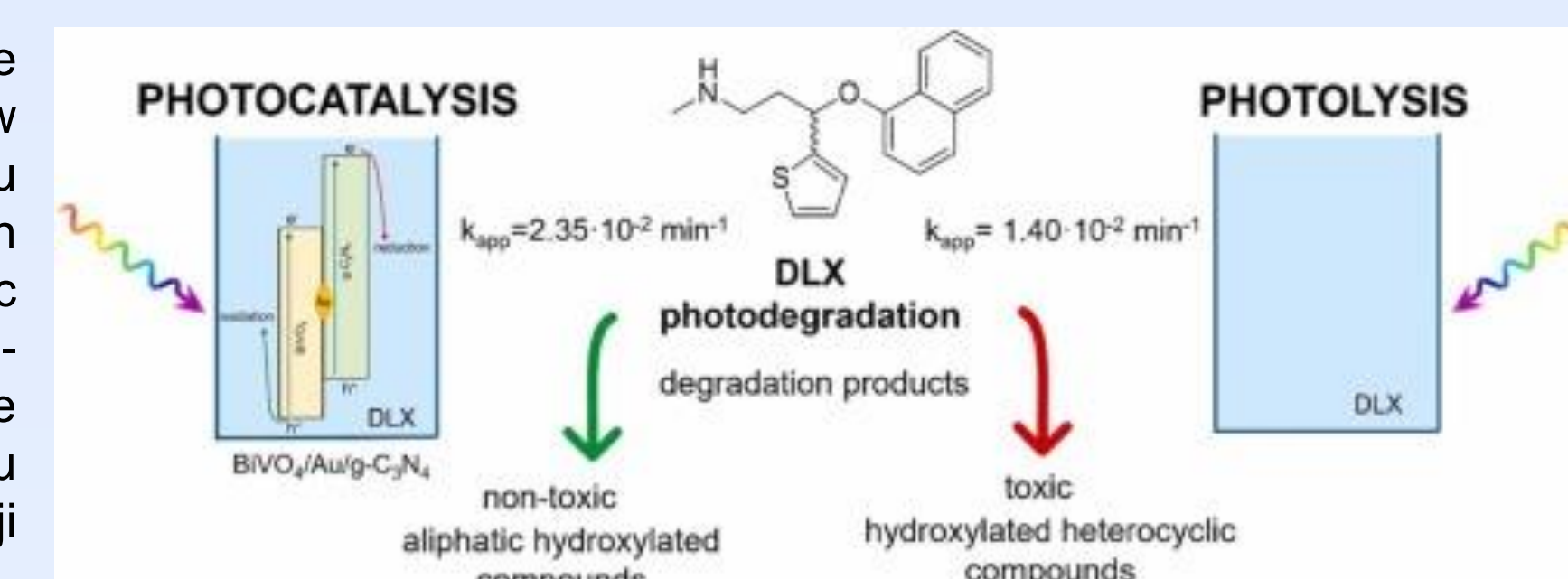
Łęcki T., Zarębska K., Wierzyńska E., Korona K., Chyży P., Piotrowski P., Skompska M., Z-Scheme $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Photocatalyst—With or Without an Electron Mediator?, Molecules 29 (2024) 5092.

3) Układy ze schematem-Z do rozkładu duloksetyny

W tej pracy pokazaliśmy po raz pierwszy, że fotokatalizator $\text{BiVO}_4/\text{Au}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ jest bardzo wydajny w rozkładzie duloksetyny (DLX) – substancji czynnej leku antydepresyjnego, której stężenie w ściekach komunalnych niebezpiecznie rośnie, zagrażając wodnym ekosystemom. Przeprowadziliśmy kompleksowe badania, których celem było nie tylko określenie szybkości degradacji DLX, ale również mechanizmu procesu fotokatalitycznego oraz ścieżek degradacji DLX.

(a) Rate constants for DLX degradation:

System	Rate constant k_{app} (min ⁻¹)
$\text{BiVO}_4/\text{Au}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	$2.35 \cdot 10^{-2}$
$\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$	$1.40 \cdot 10^{-2}$



Wyniki tych badań opublikowano w pracy:

Wierzyńska E., Nałęcz-Jawecki G., Giebulowicz J., Drobnińska A., Łęcki T., Zarębska K., Skompska M., From aromatic rings to aliphatic compounds – Degradation of duloxetine with the use of visible light driven Z-scheme photocatalyst, Journal of Environmental Chemical Engineering 12 (2024) 114270.

Aktualnie realizowane i proponowane tematy prac licencjackich, inżynierskich i magisterskich

- 1) Synteza i zastosowanie $\text{g-C}_3\text{N}_4$ domieszkowanego metalami do fotowydzielania H_2
- 2) Układ fotokatalityczny $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ – otrzymywanie i charakterystyka
- 3) Otrzymywanie układów $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -fulereny i ich charakterystyka
- 4) Otrzymywanie i charakterystyka układów hybrydowych do rozkładu leków

Współpraca naukowa:

- Wydział Fizyki UW
- Wydział Farmacji WUM
- University of Lisbon (Portugalia)
- Adelphi University (USA)

Surface electrochemistry of semiconductors and polymers research group

dr hab. Paweł Oracz, prof. dr hab. Krystyna Jackowska (prof. em.),

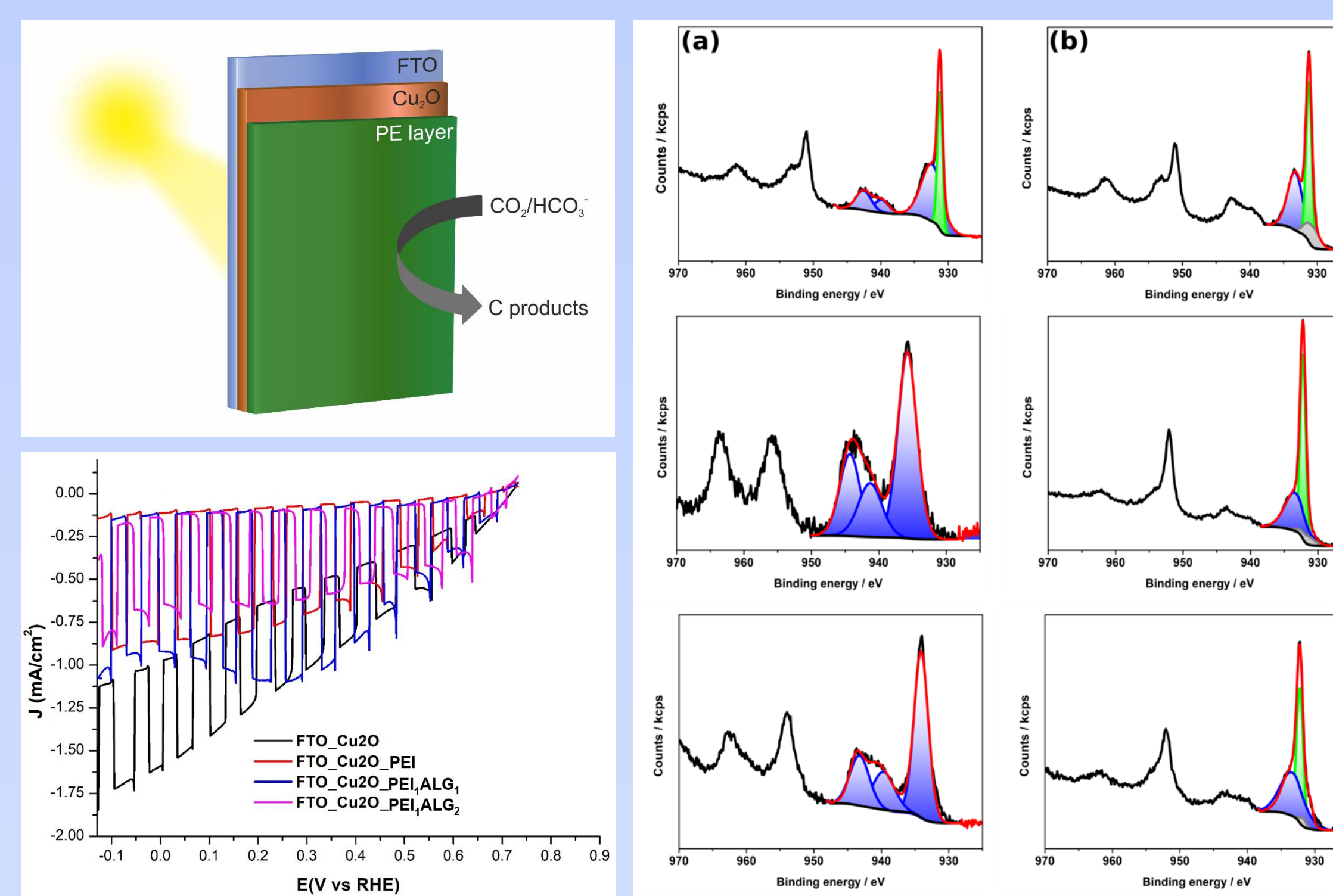
prof. dr hab. Marek Szklarczyk (prof. em.), dr Marcin Strawski

Główne zainteresowania naukowe grupy

- Elektrosynteza półprzewodników (organicznych i nieorganicznych) do zastosowań fotoelektrochemicznych – rozkład wody, sorpcja i konwersja CO_2 .
- Funkcjonalizacja powierzchni układami cienkich warstw organicznych
- Optymalizacja metod obrazowania i analizy powierzchni

Aktualnie prowadzone badania

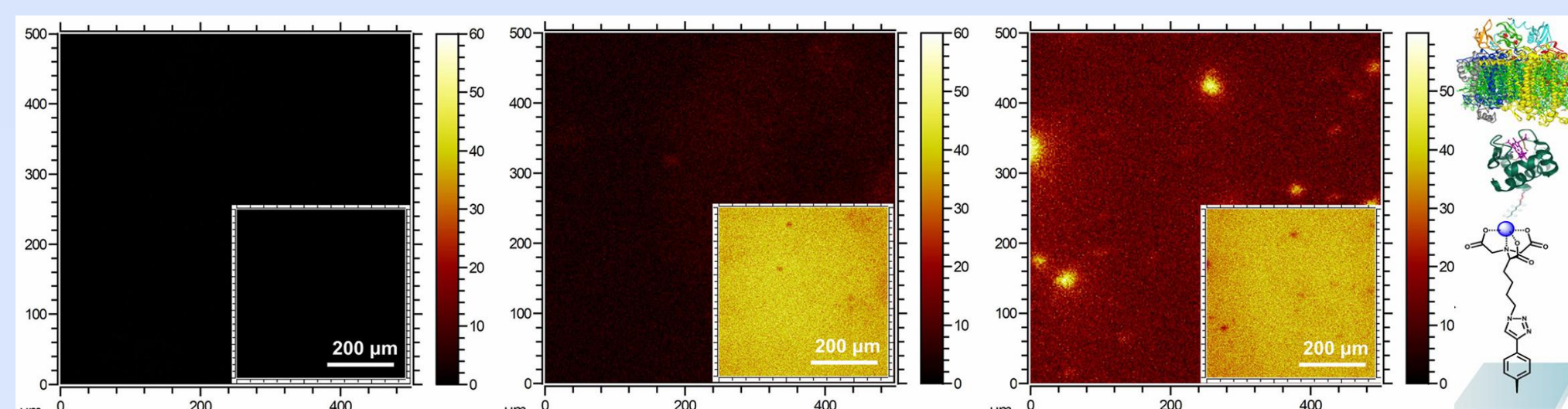
Modyfikacji powierzchni za pomocą cienkich filmów organicznych. W poprzednich latach prowadzono badania nad wykorzystaniem polimerów przewodzących z grupy polianiliny na materiałach półprzewodnikowych jako elementów antykorozyjnych. Obecnie testowane są możliwości wykorzystania cienkich warstw polielektrolitów. W tym przypadku mamy jednak działanie o odmiennym charakterze. Układ polielektrolitowy, szczególnie bogaty w grupy aminowe, może podnosić efektywność sorpcji anionowych form rozpuszczonego w środowisku wodnym dwutlenku węgla i przez to poprawiać efektywność transportu tych indywidualnych do powierzchni fotoanody. Prowadzone badania na elektrodach przygotowanych z tlenku miedzi (I) potwierdziły tworzenie się związków typu C1, mrowczanu i metanolu. Zaobserwowano również poprawę żywotności elektrod modyfikowanych względem elektrody niemodyfikowanej lub modyfikowanej innym organicznym stabilizatorem, nafiinem. Badania powierzchni elektrod za pomocą techniki XPS wskazały na istnienie nieznacznej degradacji Cu_2O już na etapie przygotowania elektrody, gdyż ślady jonów Cu^{2+} są widoczne na powierzchni warstw organicznych.



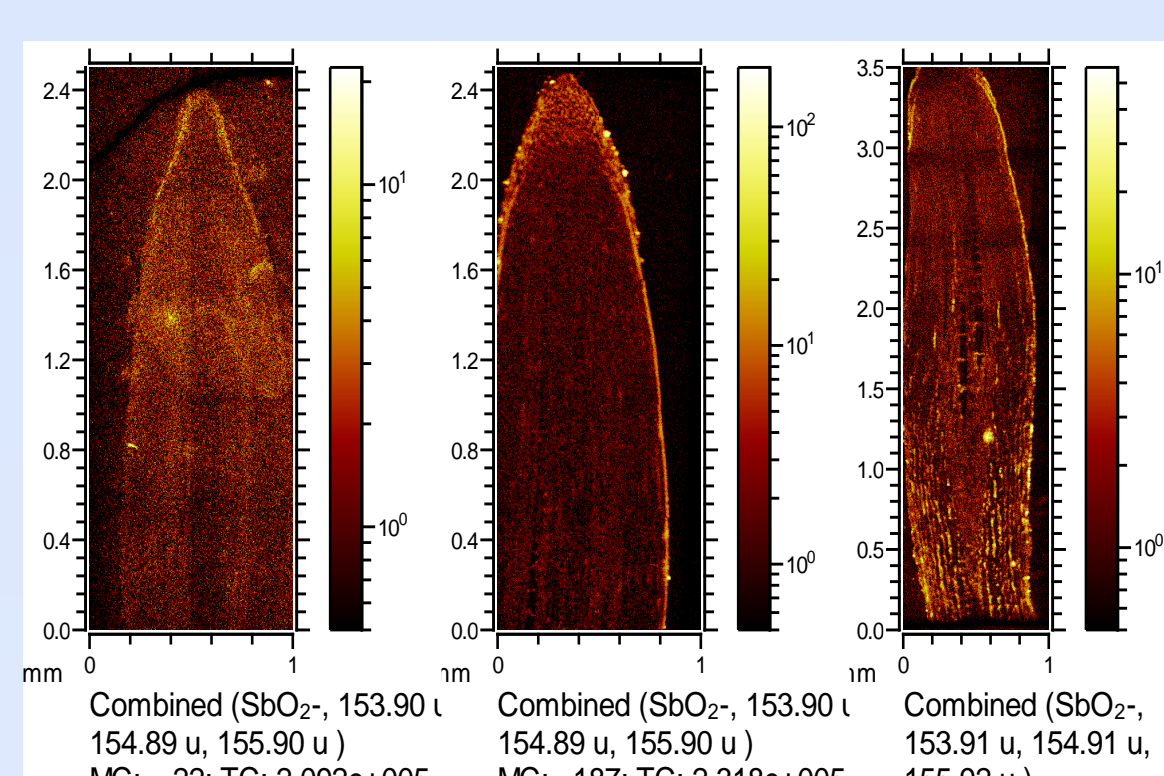
Schemat układu fotoelektrochemicznego oraz przykład porównania aktywności fotoelektrochemicznej z modulacją oświetlenia próbki dla elektrody z tlenku miedzi (I) oraz elektrod modyfikowanych warstwami polielektrolitów. Widma XPS prezentują analizę regionu Cu 2p elektrod przed procesem fotoelektrochemicznym (prawa kolumna) i po nim (lewa kolumna) odpowiednio w wierszach: Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Nafion}$, $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{PEI}/\text{ALG})_2$.

Charakteryzacja cienkich warstw jest także elementem naszej współpracy z grupą prof. Ludomiry Granickiej z Instytut Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej PAN. Wykorzystanie techniki AFM do określania morfologii filmów pozwala nam ocenić efektywność tworzenia się wybranych układów wieloskładnikowych (z udziałem nanocząstek metali, białek) czy też wpływu odczynników perfluorowanych na parametry tych warstw. Badania te są wykonywane pod kątem tworzenia warstw funkcjonalnych w tym poprawiających gojenie ran, czy umożliwiających hodowlę wybranych układów komórek eukariotycznych z jednoczesnym zachowaniem bakteriostatyczności.

Obrazowanie i analiza powierzchni to zagadnienia, które pojawiają się w ramach opieki nad aparaturą znajdującą się w zasobach własnych pracowni elektrochemii jak i laboratoriów: Wydziałowego Laboratorium Pomiarowego i Laboratorium Mikroskopii i Spektroskopii Elektronowej (CNBCh). W efekcie uczestniczymy w badaniach materiałów półprzewodnikowych (współpraca z grupą prof. Andrzeja Wysmołka, FUV), identyfikacji metali w układach cienkich warstw i materiałach biologicznych (współpraca z grupą prof. Joanny Kargul, CENT I, współpraca z dr hab. Anną Bilską-Kos, IHAR).



Przykład identyfikacji obecności jonów w układach biomolekularnych warstw tworzonych pod kątem efektywnej konwersji światła. Kolejne mapy (SIMS) odpowiadają podłożu – FTO, gotowej strukturze wykorzystującej kompleks niklu jako łącznik (mapy w prawym-dolnym narożniku) i efektywne pułapkowanie w cząsteczkach ferrocenu (głównie mapy reprezentujące rozkład jonów Fe^+). (Prof. J. Kargul)



Przykład monitorowania zmian rozkładu jonów w tkankach roślinnych poddanych sytuacji stresowej (SIMS). Zmiany rozkładu potasu monitorowano pośrednio za pomocą wytrącania nierozpuszczalnych soli antymonu. (dr hab. A. Bilską-Kos)

Badania rozkładu domieszki (Al) w układach cienkich warstw heksagonalnego azotku boru z wykorzystaniem techniki SIMS dają szansę na weryfikację tego procesu, a w połączeniu z technikami mikroskopowymi również ilościowe określenie zawartości domieszki. Technika ta, oraz technika XPS są wykorzystywane również do identyfikacji związków na granicy faz h-BN/ Al_2O_3 .

IUPAC-NIST Solubility Data Series, „Halogenated Aliphatic Hydrocarbons $\text{C}_4\text{-C}_{14}$ with Water” to projekt dotyczący krytycznej oceny wszystkich dostępnych danych, opublikowanych w literaturze do końca 2023, odnośnie binarnych układów ciecz-ciecz dla pochodnych halogenowych węglowodorów alifatycznych. Do oceny był wykorzystywany model fizykochemiczny, a faza wodna jest opisana równaniem w którym stałe zostały powiązane z wielkością molekul i zdolnością do koasocjacji z wodą. Faza organiczna jest opisana równaniem stanu uwzględniającym asocjacje wody. W projekcie tym uczestniczy dr hab. Paweł Oracz.

Publikacje za rok 2024:

1. F. Marchetto, S. Santaefemia, M. Lebiedzińska-Arciszewska, M. A. Śliwińska, M. Pich, E. Kurek, A. Nąziębło, **M. Strawski**, D. Solymosi, M. Szklarczyk, E. Bulska, J. Szymański, M. Wierzbicka, Y. Allahverdiyeva, M. R. Więckowski, J. Kargul, *Dynamic adaptation of the extremophilic red microalga Cyanidioschyzon merolae to high nickel stress*, Plant Physiology et Biochemistry (2024)
2. A. Lipko, A. Grzeckowicz, M. Antosiak-Iwańska, **M. Strawski**, M. Drabik, A. Kwiatkowska, E. Godlewska, L. H. Granicka, *Polyelectrolyte Platforms with Copper Nanoparticles as a Multifunctional System Aimed at Healing Process Support*, Processes 12 (2024) 512
3. A. Kwiatkowska, K. Wierzechowski, A. Lipko, A. Grzeckowicz, M. Antosiak-Iwańska, M. Drabik, **M. Strawski**, B. Nowak, M. Pilarek, L. H. Granicka, *Albumin-derived perfluorodecalin-based hybrid systems with developed effective surfaces aimed at biomedical application* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 694 (2024) 134157
4. T. Milek, A. Grzeckowicz, A. Lipko, M. Mesjasz, L. Oklesiński, A. Kwiatkowska, **M. Strawski**, M. Drabik, L. H. Granicka *An Oxygenated Layer Coating to Enhance the Healing Process of Non-Healing Wounds - A Case Report*, Appl. Sci. 14 (2024) 11200.
5. M. Jacquet, M. Izzo, P. Wróbel, **M. Strawski**, M. Trotta, R. Jurczakowski, J. Kargul, *Space-confined mediation of electron transfer for efficient biomolecular solar conversion*, Mater. Horiz. 2024 (w druku).
6. Monografia z cyklu Analiza Chemiczna XXI wieku, Spektrometria ICP-MS, pod red. **M. Szklarczyk**, M. Frankowski, PWN 2024