

DISS. ETH NO. 27336

**Protagonists and spectators during photocatalytic solar water  
splitting with oxynitride photocatalysts**

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZÜRICH  
(Dr. sc. ETH Zürich)

presented by

CRAIG RICHARD LAWLEY

MChem, University of Bath

Born on 03.02.1988

Citizen of the United Kingdom

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Thomas Lippert (examiner)

Prof. Dr. Thomas J. Schmidt (co-examiner)

## Abstract

In order to overcome the difficulties faced with increasing global energy demands, increasing air pollution and climate change, since the majority of pre-existing technology is reliant on finite and polluting fossil fuels. As an alternative, solar water splitting offers a promising approach to address these issues, with the conversion of solar energy into chemical energy (hydrogen as an example), in a sustainable and clean manner. However, with all the research devoted to this field since the first discovery of photocatalytic water splitting using titanium dioxide and UV-light (Fujishima and Honda, 1972), to date, there still does not exist a photocatalyst, capable of efficiently splitting water under visible light irradiation for practical, large scale, low cost applications.

In several oxide materials, the substitution of nitrogen into the oxygen site leads to the formation of the corresponding oxynitride material, which also sees a significant reduction of the band gap, typically shifting the band gap from the ultra violet region towards the visible light energy range. Moreover, the edge positions of the valence band maximum and conduction band minimum for these oxynitrides are ideal for overall water splitting, as they incorporate both the water reduction and oxidation potentials. The reduced band gap and band positions mean that oxynitrides are suitable photocatalysts for solar water splitting and among some of the most promising materials for visible light driven water splitting. Although oxynitrides are considered promising, they suffer from a physicochemical evolution of the surface during initial operations conditions, therefore, limiting their long-term efficiency.

In the first half of this thesis,  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  oxynitride thin films are employed to study the surface modifications at the solid-liquid interface that occur during photoelectrocatalytic water splitting. Where, soft-X-ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (SX-ARPES) is able to elucidate the electronic structure of the LTON oxynitride thin film surface layers and, its associated evolution during the oxygen evolution reaction. *Ex-situ* neutron reflectometry and grazing incidence X-ray absorption spectroscopy (GIXAS) were utilised to distinguish between

the surface and bulk signals, with a surface sensitivity of 3 nm. Here we show, contrary to what is typically assumed, that the A cations are active sites that undergo oxidation at the surface as a consequence of the water splitting process. Whereas, the B cations undergo local disordering with the valence state remaining unchanged. This surface modification reduces the overall water splitting efficiency, but is suppressed when the oxynitride thin films are decorated with a co-catalyst.

In the second half of the thesis, with a custom designed photoelectrochemical cell, we perform *operando* GIXAS on the oxynitride semiconductor SrTaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> during photocatalytic solar water splitting. We show that the nature of the A-site (Sr) and its evolution during operation, have large impacts on the overall stability and catalytic activity of the material, leading to an enriched BO<sub>2</sub> (Ta(OH)/TaO(OH)) like surface. However, this usually beneficial effect with respect to increased surface hydrophilicity has complications for the efficiency of the photocatalytic process, as the OH and O(OH) intermediates formed are in competition between O<sub>2</sub> generation and NO<sub>x</sub> species formation in the initial stages of operation.

To drive the advancement for the discovery of novel materials and the improvement of existing materials, that are able to fulfil all the requirements to allow efficient solar-to-hydrogen conversion, relies on the comprehensive understanding of the photocatalysts electronic structure and, its evolution over the photoelectrochemical (PEC) reaction.

## Zusammenfassung

Die solare Wasserspaltung ist ein vielversprechender alternativer Ansatz um die Schwierigkeiten zu überwinden, die mit dem steigenden globalen Energiebedarf, der zunehmenden Luftverschmutzung und dem Klimawandel verbunden sind. Da der Großteil der bereits vorhandenen Technologien auf limitierte und umweltschädliche fossile Brennstoffe angewiesen ist, kann alternativ die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie (z. B. Wasserstoff) durch die Wasserspaltung auf nachhaltige und saubere Weise realisiert werden. Bei aller Forschung auf diesem Gebiet, die es seit der ersten Entdeckung der photokatalytischen Wasserspaltung unter Verwendung von Titandioxid und UV-Licht (Fujishima und Honda, 1972) gibt, wurde noch kein Photokatalysator, mit dem Wasser effizient mit sichtbarem Licht gespalten werden kann, für eine großtechnische und kostengünstige Anwendung gefunden. Um die Entwicklung für die Entdeckung neuartiger Materialien und der Verbesserung bestehender Materialien voranzutreiben, die alle Anforderungen für eine effiziente Umwandlung von Sonnenlicht in Wasserstoff erfüllen können, ist ein umfassendes Verständnis der elektronischen Struktur der Photokatalysatoren und der photoelektrochemischen (PEC) Reaktion notwendig.

In mehreren Oxidmaterialien führt die Substitution von Sauerstoff mit Stickstoff zur Bildung des entsprechenden Oxynitridmaterials, wodurch auch die Bandlücke signifikant verringert wird. Damit wird die Bandlücke oder Absorption vom ultravioletten Bereich in Richtung von sichtbarem Licht verschoben. Darüber hinaus sind die Grenzen des Valenzbandmaximums und des Leitungsbandminimums der Oxynitride ideal für die gesamte Wasserspaltung, da sie sowohl das Wasserreduktions- als auch das Oxidationspotential beinhalten. Aufgrund der verringerten Bandlücke und Bandpositionen sind Oxynitride geeignete Photokatalysatoren für die solare Wasserspaltung und gehören zu den vielversprechendsten Materialien für von sichtbarem Licht angetriebene Wasserspaltung. Obwohl Oxynitride als vielversprechend angesehen werden, gibt es Probleme mit der Veränderung ihrer Oberfläche während der anfänglichen Betriebsbedingungen, wodurch ihre langfristige Effizienz eingeschränkt wird.

In der ersten Hälfte dieser Arbeit werden LaTiOxNy-Oxynitrid-Dünnschichten verwendet, um die Oberflächenmodifikationen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche zu untersuchen, die während der photoelektrokatalytischen Wasserspaltung auftreten. Mit SX-ARPES (soft-X-ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) kann die elektronische Struktur der LTON-Oxynitrid-Dünnschichtoberflächenschichten und die damit verbundene Veränderung während der Sauerstoffentwicklungsreaktion untersucht werden. Ex-situ-Neutronenreflektometrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie mit streifendem Einfall wurden verwendet, um zwischen Oberflächen- und Gesamtprobe mit einer Oberflächenempfindlichkeit von 3 nm zu unterscheiden. Hier zeigen wir, dass entgegen der typischen Annahme, die A-Kationen die aktiven Stellen sind, die infolge des Wasserspaltungsprozesses an der Oberfläche oxidieren. Die B-Kationen unterliegen einer lokalen Störung, wobei der Valenzzustand unverändert bleibt. Diese Oberflächenmodifikation verringert die Gesamteffizienz der Wasserspaltung, wird jedoch unterdrückt, wenn die Oxynitrid-Dünnschichten mit einem Cokatalysator dekoriert werden.

In der zweiten Hälfte der Arbeit führen wir mit einer speziell entwickelten photoelektrochemischen Zelle Röntgenabsorptionsspektroskopiemessungen am Oxynitrid-Halbleiter, SrTaOxNy, während der photokatalytischen solaren Wasserspaltung durch. Wir zeigen, dass die A-Stelle (Sr) und ihre Entwicklung während des Betriebs große Auswirkungen auf die Gesamtstabilität und katalytische Aktivität des Materials haben, was zu einer Anreicherung von BO<sub>2</sub> (Ta (OH) / TaO (OH)) an der Oberfläche führt. Dieser normalerweise vorteilhafte Effekt in Bezug auf eine erhöhte Oberflächenhydrophilie hat jedoch einen negativen Einfluss auf die Effizienz des photokatalytischen Prozesses, da sich aus den gebildeten OH- und O (OH) -Zwischenprodukten zu Beginn der Wasserspaltung NO<sub>x</sub>-Spezies bilden, die mit der O<sub>2</sub>-Erzeugung konkurrieren.