Defect-Engineered Metal Oxide-based Nanostructures for Energy Conversion and Storage Applications

AJAY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTBER 2025

Defect-Engineered Metal Oxide-based Nanostructures for Energy Conversion and Storage Applications

by

Ajay

Department of Chemistry

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of
Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTBER 2025

Dedicated to my

Parents

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled "**Defect-Engineered Metal Oxide-based Nanostructures for Energy Conversion and Storage Applications**," being submitted by **Mr. Ajay** to the **Indian Institute of Technology Delhi,** for the award of the degree of **Doctor of Philosophy in Chemistry**, is a record of bonafide research work carried out by him. He has worked under my supervision and has fulfilled the requirements, which, to my knowledge, has reached the requisite standard for submitting the thesis. The results in this thesis have not been submitted to any other university or institute, whether in part or full, for the awards of any other degree or diploma.

Prof. Pravin P. Ingole

Professor,

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology

Hauz Khas, New Delhi – 110016

ACKNOWLEDGMENT

The Ph.D. journey has been an intense yet incredibly rewarding experience, and I am deeply grateful to all those who guided and supported me along the way.

First and foremost, I would like to express my profound gratitude to my supervisor, **Prof. Pravin P. Ingole**. His calm nature, steady presence, and genuine care have been a grounding force for me throughout my doctoral journey. In every moment of uncertainty, scientific or personal, his quiet strength and belief in me never faltered. He has been far more than a mentor; he has been a steady presence, someone I've deeply admired not just for his intellect, but for his humility, patience, and grace under pressure. His words often brought clarity when I was lost, and his trust gave me the courage to move forward. The bond we've built is one I will always carry with great respect and heartfelt gratitude.

I would also like to extend my gratitude to my doctoral committee members, Prof. Narayanan D. Kurur, Prof. Sajesh Thomas, and Prof. Anupama Shukla. Your collective expertise, insightful comments, and suggestions have significantly enriched this research. A special mention to Prof. Sameer Sapra—your energy, warmth, and valuable insights have consistently inspired me and sharpened my approach. Your support has been invaluable, and I deeply appreciate the connection we've built. I gratefully acknowledge the Ministry of Education (MoE), Government of India, for the financial support that enabled this research. I also thank the Central Research Facility (CRF), Nanoscale Research Facility (NRF), and the Departmental Instrumentation Facility at IIT Delhi for providing the essential infrastructure and technical assistance. I would like to acknowledge the heads of the Chemistry department during my tenure at IIT Delhi: Prof. Ashok K. Ganguli, Prof. Anil J. Elias, Prof. Narayanan Kurur, Prof. Sidharth Pandey and Prof. S. Nagendran.

I am deeply grateful to all my collaborators for their valuable contributions and enriching discussions throughout this journey. Special thanks to Dr. Leena Nebhnai (Department of Materials Science and Engineering, IIT Delhi), Dr. Seema Garg, and Dr. Sumant Upadhyay (Amity University) for their support, insights, and fruitful collaborations that added significant value to my research.

I would also like to thank my senior lab mates Dr. Soniya, Dr. Vaishali, Dr. Priya, and Dr. Jyoti for their constant support, motivating words, and for setting an inspiring example to follow. Among them, Vaishali and Priya have held a truly special place in my journey, not just as

seniors, but as pillars of strength and unwavering belief. You both led with kindness, listened without judgment, and stood by me when I doubted myself. In moments of uncertainty, your quiet reassurance and sincere encouragement helped me find clarity and courage. I owe much of my growth to your mentorship and warmth, and I will always carry that with me with deep gratitude. A heartfelt shoutout to Cini, Paras, Aamir, and Aejaz, thank you for always having my back, for the shared laughs, late-night brainstorming, and for making this journey so much smoother. To Saurabh Pathak, my first friend in the lab thank you for making those early days feel a little less daunting. Your friendship laid the foundation for a sense of belonging that stayed with me throughout. To all my labmates Sagar, Navneet, Shivangi, Jagriti, Bhawna, Darshana, and Roshan thank you for creating such a lively and supportive atmosphere in the lab. Each one of you added something unique to this experience, and I'm truly grateful. A big thank you to the M.Sc. project students Rohan, Samyak, Sachin, and Pritam. Working with you was a refreshing and fulfilling experience. Your curiosity, energy, and dedication made mentoring one of the most enjoyable parts of my Ph.D.

A special mention goes to my family for their unconditional love, unwavering faith, and constant encouragement that carried me through the toughest phases of this journey. To my father, Sh. Vishnu Dutt, and my mother, Smt. Kanta, thank you for instilling in me the values of hard work, integrity, and perseverance. Your endless support and belief in me have been my strongest motivation and guiding light. To my sisters, Kiran and Priya, your encouragement and love have meant the world to me. You've been my silent strength through every success and every struggle. To my brother-in-law, Shivam Kaushik, thank you for your positivity and constant support. And to my little champ, Kiyan Kaushik, your smiles and energy have been an unexpected but delightful source of joy and motivation during this journey. To Panaha, your quiet support, kindness, and simply being there have meant more to me than words can say. You made this journey gentler, and I'm truly thankful for your presence. Thank you all for your invaluable contributions to the successful completion of this thesis. Your support has been instrumental in my development as an individual and a researcher, and I am forever grateful.

Ajay

ABSTRACT

The increasing global energy demand, the finite nature of fossil fuels, and growing environmental concerns have intensified the search for clean and sustainable energy alternatives. While renewable energy sources such as solar and wind are crucial components of this transition, their inherent intermittency and reliance on weather conditions underscore the need for robust energy conversion and storage systems. Among the various candidates explored, metal oxide-based semiconductors have gained considerable attention due to their earth-abundant nature, structural versatility, and tunable electronic properties. Nevertheless, practical deployment is hindered by challenges such as suboptimal light absorption, inefficient charge separation, and limited energy storage capacity, issues often rooted in intrinsic electronic structure and interfacial limitations.

This thesis addresses these bottlenecks by employing a rational defect-engineering approach to tailor the properties of transition metal oxides, thereby enhancing both photoelectrochemical (PEC) performance for solar-to-fuel conversion and electrochemical behavior for energy storage. A comprehensive investigation into the role of intrinsic defects especially oxygen vacancies and cationic non-stoichiometry, is undertaken to understand and manipulate the underlying charge transport and interfacial mechanisms.

Chapter 1 outlines the motivation for this work, presenting the dual functionality of metal oxide semiconductors in solar-driven PEC reactions and supercapacitor-based energy storage. Particular attention is given to Fe-based oxides, which offer rich redox chemistry and high defect tunability. Key phenomena such as photocurrent polarity switching, ambipolarity, and oxygen vacancy-mediated band modulation are introduced as foundational concepts for improving device efficiency and versatility.

Chapter 2 details the synthesis routes employed, including spin coating, solvothermal growth, and thermal decomposition, allowing for fine-tuning of composition and morphology. A broad suite of characterization tools X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV–visible spectroscopy, Raman spectroscopy, and electrochemical measurements, is used to correlate structural and electronic features with device-relevant performance metrics.

Chapter 3 explores the phenomenon of photocurrent polarity switching in $BiFeO_3$ (BFO) nanoparticulate films through electrolyte engineering. By systematically varying ionic strength and dissolved oxygen concentration, the study demonstrates a reversible switching of

photocurrent direction dictated by the critical state potential. A predictive model based on the Nernst equation and semiconductor surface kinetics is proposed, linking electrolyte parameters with semiconductor energetics.

Chapter 4 advances this concept by showing that internal defect manipulation—through the deliberate tuning of Bi/Fe stoichiometry in BFO—can similarly control the photocurrent switching behavior. Variations in bismuth or iron content adjust oxygen vacancy concentrations, thereby shifting the Fermi level and altering the surface band bending. XPS and PEC results support this stoichiometry–defect–functionality correlation, highlighting material composition as a powerful lever for device modulation.

Chapter 5 extends the defect-engineering strategy to nitrogen-doped Ni-Zn ferrite (Ni-$ZnFe_2O_4$) systems. Nitrogen incorporation introduces electronic states within the bandgap, enabling ambipolar photocurrent responses in a typically unipolar n-type semiconductor. The demonstration of bidirectional photocurrent without reliance on volatile elements suggests the generality of the defect-based tuning framework.

Chapter 6 transitions the focus to electrochemical energy storage by exploring the role of defect chemistry in flexible $NiFe_2O_4$-based supercapacitors. Through control of oxygen vacancies and cationic distributions, the study demonstrates enhanced proton intercalation, higher conductivity, and superior capacitive performance in acidic electrolytes. The work establishes $NiFe_2O_4$ as a viable candidate for flexible energy storage devices, capable of achieving high energy and power densities.

In **Chapter 7**, selenium-doped $MnFe_2O_4$ is synthesized to further enhance redox activity and charge transport. Se doping modulates lattice strain, oxygen vacancy content, and multivalent cation states, resulting in a significant boost in specific capacitance, Coulombic efficiency, and cyclic durability. The synergy between defect engineering and structural distortion in this flexible solid-state configuration underscores the effectiveness of compositional tailoring in supercapacitor optimization.

Chapter 8 synthesizes the key findings, integrating the insights from both PEC and energy storage studies into a unified defect-engineering framework. The results demonstrate how systematic manipulation of oxygen vacancies, electronic states, and stoichiometry can be leveraged to develop high-efficiency, multifunctional devices. Finally, future research directions are outlined, such as extending this approach to low-dimensional materials, tandem PEC-cell architectures, and hybrid energy conversion–storage modules.

In conclusion, this thesis presents a comprehensive and scalable strategy for improving metal oxide semiconductors through defect design. By elucidating the connection between atomic-scale imperfections and macroscopic performance, it contributes valuable design principles for the realization of next-generation solar and storage technologies.

सार

यह शोध प्रबंध बढ़ती वैश्विक ऊर्जा मांग, जीवाश्म ईंधनों की सीमितता और पर्यावरणीय चिंताओं के संदर्भ में स्थायी ऊर्जा विकल्पों की खोज को संबोधित करता है। हालांकि सौर और पवन ऊर्जा जैसे नवीकरणीय स्रोत महत्वपूर्ण हैं, लेकिन उनकी अस्थिरता के कारण उन्नत ऊर्जा रूपांतरण और भंडारण प्रणालियों की आवश्यकता होती है। इस संदर्भ में, धातु ऑक्साइड-आधारित अर्धचालक उनके समायोज्य इलेक्ट्रॉनिक गुणों, पर्यावरणीय अनुकूलता और संरचनात्मक विविधता के कारण संभावित उम्मीदवार के रूप में उभरे हैं। हालांकि, प्रकाश से विद्युत में रूपांतरण की अक्षमता और सीमित चार्ज भंडारण क्षमता जैसी चुनौतियाँ बनी हुई हैं, जो मुख्य रूप से अंतर्निहित इलेक्ट्रॉनिक संरचना और इंटरफेस सीमाओं से उत्पन्न होती हैं।

यह शोध प्रबंध संक्रमण धातु ऑक्साइड्स के गुणों को दोष इंजीनियरिंग के माध्यम से अनुकूलित करके इन चुनौतियों का समाधान करता है, जिससे फोटोइलेक्ट्रोकेमिकल (PEC) प्रदर्शन और ऊर्जा भंडारण व्यवहार में सुधार होता है। इसमें विशेष रूप से ऑक्सीजन रिक्तियों और कैटायनिक गैर-स्टॉइकियोमेट्री जैसे अंतर्निहित दोषों की भूमिका का व्यापक अध्ययन किया गया है, ताकि चार्ज परिवहन और इंटरफेस तंत्र को समझा और नियंत्रित किया जा सके।

अध्याय 1 इस कार्य की प्रेरणा को रेखांकित करता है, जिसमें धातु ऑक्साइड अर्धचालकों की सौर-चालित PEC प्रतिक्रियाओं और सुपरकैपेसिटर-आधारित ऊर्जा भंडारण में दोहरी कार्यक्षमता प्रस्तुत की गई है। विशेष ध्यान Fe-आधारित ऑक्साइड्स पर दिया गया है, जो समृद्ध रेडॉक्स रसायन और उच्च दोष अनुकूलन क्षमता प्रदान करते हैं। फोटोकरेन्ट ध्रुवीयता स्विचिंग, एम्बिपोलैरिटी और ऑक्सीजन रिक्ति-मध्यस्थ बैंड मॉड्यूलेशन जैसी प्रमुख घटनाओं को डिवाइस दक्षता और बहुमुखी प्रतिभा में सुधार के लिए मूलभूत अवधारणाओं के रूप में प्रस्तुत किया गया है।

अध्याय 2 उपयोग की गई संश्लेषण विधियों का विवरण देता है, जिसमें स्पिन कोटिंग, सॉल्वोथर्मल वृद्धि और थर्मल अपघटन शामिल हैं, जो संरचना और संरूपण को सूक्ष्मता से नियंत्रित करने की अनुमति देते हैं। एक व्यापक विशेषता निर्धारण उपकरणों का उपयोग किया गया है, जैसे कि एक्स-रे विवर्तन (XRD), एक्स-रे फोटोइलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रोस्कोपी (XPS), यूवी-दृश्य स्पेक्ट्रोस्कोपी, रमन स्पेक्ट्रोस्कोपी और इलेक्ट्रोकेमिकल मापन, ताकि संरचनात्मक और इलेक्ट्रॉनिक विशेषताओं को डिवाइस-प्रासंगिक प्रदर्शन मेट्रिक्स के साथ जोड़ा जा सके।

अध्याय 3 इलेक्ट्रोलाइट इंजीनियरिंग के माध्यम से $BiFeO_3$ (BFO) नैनोकणीय फिल्मों में फोटोकरेन्ट ध्रुवीयता स्विचिंग की घटना का अन्वेषण करता है। आयनिक शक्ति और घुले हुए ऑक्सीजन सांद्रता को व्यवस्थित रूप से बदलकर, अध्ययन एक रिवर्सिबल फोटोकरेन्ट दिशा स्विचिंग को प्रदर्शित करता है, जो क्रिटिकल स्टेट पोटेंशियल द्वारा निर्देशित होती है। एक पूर्वानुमान मॉडल, जो Nernst समीकरण और अर्धचालक सतह गतिशीलता पर आधारित है, प्रस्तावित किया गया है, जो इलेक्ट्रोलाइट पैरामीटरों को अर्धचालक ऊर्जा के साथ जोड़ता है।

अध्याय 4 इस अवधारणा को आगे बढ़ाता है, यह दिखाते हुए कि BFO में Bi/Fe स्टॉइकियोमेट्री को जानबूझकर समायोजित करके आंतरिक दोषों में हेरफेर करके फोटोकरेन्ट स्विचिंग व्यवहार को समान रूप से नियंत्रित किया जा सकता है। बिस्मथ या आयरन सामग्री में भिन्नताएं ऑक्सीजन रिक्ति सांद्रता को समायोजित करती हैं, जिससे फर्मी स्तर और सतह बैंड झुकाव में परिवर्तन होता है। XPS और PEC परिणाम इस स्टॉइकियोमेट्री-दोष-कार्यात्मकता सहसंबंध का समर्थन करते हैं, जो डिवाइस मॉड्यूलेशन के लिए सामग्री संरचना को एक शक्तिशाली लीवर के रूप में उजागर करते हैं।

अध्याय 5 नाइट्रोजन-डोप्ड Ni-Zn फेराइट ($Ni\text{-}ZnFe_2O_4$) प्रणालियों में दोष इंजीनियरिंग रणनीति का विस्तार करता है। नाइट्रोजन समावेशन बैंडगैप के भीतर इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं को प्रस्तुत करता है, जिससे एक सामान्यतः एकध्रुवीय n-प्रकार अर्धचालक में एम्बिपोलर फोटोकरेन्ट प्रतिक्रियाएं सक्षम होती हैं। वाष्पशील तत्वों पर निर्भरता के बिना द्विदिश फोटोकरेन्ट का प्रदर्शन दोष-आधारित ट्यूनिंग ढांचे की सामान्यता का सुझाव देता है।

अध्याय 6 लचीले $NiFe_2O_4$-आधारित सुपरकैपेसिटर्स में दोष रसायन की भूमिका का अन्वेषण करके इलेक्ट्रोकेमिकल ऊर्जा भंडारण पर ध्यान केंद्रित करता है। ऑक्सीजन रिक्तियों और कैटायनिक वितरणों के नियंत्रण के माध्यम से, अध्ययन अम्लीय इलेक्ट्रोलाइट्स में बेहतर प्रोटॉन इंटरकलेशन, उच्च चालकता और उत्कृष्ट कैपेसिटिव प्रदर्शन को प्रदर्शित करता है। यह कार्य $NiFe_2O_4$ को लचीले ऊर्जा भंडारण उपकरणों के लिए एक व्यवहार्य उम्मीदवार के रूप में स्थापित करता है, जो उच्च ऊर्जा और शक्ति घनत्व प्राप्त करने में सक्षम है।

अध्याय 7 रेडॉक्स गतिविधि और चार्ज परिवहन को और बढ़ाने के लिए सेलेनियम-डोप्ड $MnFe_2O_4$ का संश्लेषण करता है। Se डोपिंग जाली तनाव, ऑक्सीजन रिक्ति सामग्री और बहुवैलेंट कैटायन अवस्थाओं को मॉड्यूलेट करता है, जिसके परिणामस्वरूप विशिष्ट कैपेसिटेंस, कूलॉम्बिक दक्षता और चक्रीय स्थायित्व में महत्वपूर्ण वृद्धि होती है। इस लचीले ठोस-राज्य विन्यास में दोष इंजीनियरिंग और संरचनात्मक

विकृति के बीच तालमेल सुपरकैपेसिटर अनुकूलन में संरचनात्मक अनुकूलन की प्रभावशीलता को रेखांकित करता है।

अध्याय 8 प्रमुख निष्कर्षों को संश्लेषित करता है, PEC और ऊर्जा भंडारण अध्ययनों से अंतर्दृष्टियों को एकीकृत करके एक एकीकृत दोष-इंजीनियरिंग ढांचे में। परिणाम दिखाते हैं कि ऑक्सीजन रिक्तियों, इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं और स्टॉइकियोमेट्री में प्रणालीगत हेरफेर का लाभ उठाकर उच्च दक्षता, बहु-कार्यात्मक उपकरण विकसित किए जा सकते हैं। अंत में, भविष्य के अनुसंधान दिशाओं की रूपरेखा प्रस्तुत की गई है, जैसे कि इस दृष्टिकोण को निम्न-आयामी सामग्री, टैंडम PEC-सेल आर्किटेक्चर और हाइब्रिड ऊर्जा रूपांतरण-भंडारण मॉड्यूल तक विस्तारित करना।

निष्कर्षतः, यह शोध प्रबंध दोष डिजाइन के माध्यम से धातु ऑक्साइड अर्धचालकों में सुधार के लिए एक व्यापक और स्केलेबल रणनीति प्रस्तुत करता है। यह परमाणु-स्तरीय अपूर्णताओं और मैक्रोस्कोपिक प्रदर्शन के बीच संबंध को स्पष्ट करके अगली पीढ़ी की सौर और भंडारण प्रौद्योगिकियों की प्राप्ति के लिए मूल्यवान डिजाइन सिद्धांतों में योगदान देता है।

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

PEC	Photoelectrochemical
PEPS	Photoelectrochemical Photocurrent Switching
PV	Photovoltaics
STH	Solar to Hydrogen
OER	Oxygen Evolution Reaction
HER	Oxygen Evolution Reaction
VBM	Valence Band Maxima
CBM	Conduction Band Maxima
LSV	Linear Sweep Voltammetry
ASC	Asymmetric Supercapacitor
B.E.	Binding Energy
CL	Core Level
CV	Cyclic voltammetry
DTA	Differential Thermal Analysis
EDLC	Electrochemical double-layer capacitance
EESS	Electrochemical energy storage systems
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GCD	Galvanostatic Charge Discharge
MO	Metal oxide
NS	Nanostructures
O_{vac}	Oxygen Vacancy
OCP	Open circuit potential
SAED	Selected Area Electron Diffraction
STEM	Scanning Tunneling Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectra
MS	Mott-Schttky
IPCE	Incident Photon to current conversion efficiency
BFO	Bismuth Ferrite
NFO	Nickel Ferrite
ZFO	Zinc Ferrite
MFO	Manganese Ferrite
Ar	Argon
SC	Supercapacitor
SSA	Specific Surface Area
TEM	Transmission Electron Microscopy
XRD	X-ray Diffraction
XPS	X-ray Photon Electron Microscopy

C_a	Areal Capacitance
E_d	Energy Density
P_d	Power Density
C_{sp}	Specific Capacitance
h	hour
min	minute
s	second
g	gram
eV	Electron volt
°C	degree centigrade
M	molar
R_{ct}	charge transfer resistance
R_s	solution resistance
σ	Warburg coefficient
t	time
V	voltage
V_{drop}	voltage drop/IR drop
ε_0	permittivity of vacuum
ε_r	relative dielectric constant
WSC	Width of Space Charge
E_f	Fermi Level
RHE	Reversible Hydrogen Electrode
SHE	Standard Hydrogen Electrode
UPS	Ultravoilet Photoelectron Spectroscopy