

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 514.14

Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, Р.Й. Ріпецький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра інженерного матеріалознавства та прикладної фізики

ВНУТРІШНЬО-СЕНСИБІЛІЗОВАНИЙ ДІОКСИД ТИТАНУ В ПРОЦЕСАХ ІНТЕРКАЛЯЦІЙНОГО ФОТОАКУМУЛЮВАННЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

© Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Іващишин Ф.О., Ріпецький Р.Й., 2008

B.P. Bakhmatyuk, I.I. Grygorchak, F.O. Ivashchyshyn, R.J. Ripetsky

THE INTERNAL-SENSITIZED TITANIUMDIOXIDE IN PROCESSES OF INTERCALATIVE PHOTOACCUMULATION OF SOLAR ENERGY

© Bakhmatyuk B.P., Grygorchak I.I., Ivashchyshyn F.O., Ripetsky R.J., 2008

Робота присвячена розв'язанню завдання істотного підвищення ефективності фотогенерування з одночасним акумулюванням “in-situ” перетвореної енергії за участю нанооб'єктів створенням внутрішньо-сенсibilізованого до видимого сонячного світла діоксиду титану, внаслідок впливу інтрузії Cr_2O_3 в його структурі і наведена енергетична діаграма інтеркаляційного фотострумоутворення та нагромадження перетвореної енергії. Використовуючи методи циклічної вольтамперометрії, електрохімічної імпедансної спектроскопії і моделювання імпедансних даних до еквівалентних електричних схем межі розділення електрода на основі $\text{Li}_x\text{TiO}_2(99\%) < \text{Cr}_2\text{O}_3 > (1\%)$ з 1M LiBF_4 в g-бутиролактоні та досліджено його фотоелектрохімічні властивості в катодній та анодній потенційних областях. Отримані максимальні значення катодного і анодного фотострумів мали значення $2,83 \text{ mA/cm}^2$ та $2,03 \text{ mA/cm}^2$, відповідно. Для нанорозмірного Li_xTiO_2 виміряні значення анодного фотоструму мають менший максимум, який становить $0,61 \text{ mA/cm}^2$. Виконаний імпедансний аналіз і комп'ютерне моделювання до еквівалентних електричних схем засвідчили, що фотострумоутворення має інтеркаляційний характер з добрими кінетичними параметрами. Отримано значне зменшення опорів пасиваційної плівки, міжзеренних бар'єрів і області об'ємного заряду матеріалу освітленої межі розділення $\text{Li}_x\text{TiO}_2(99\%) < \text{Cr}_2\text{O}_3 > (1\%)$ з 1M LiBF_4 в g-бутиролактоні.

The work is devote decision of task of substantial efficiency increase of photogeneration with simultaneous accumulation “in-situ” regenerate energy with participation of nanostructure by creation of internal-sensitized to the visible sunlight of titaniumdioxide, as a result of influencing of admixture of Cr_2O_3 in his structure and the power diagram of photointercalation-photodeintercalation processes is presented. Using the methods of cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and design of impedance of information to the equivalent electric charts of border of section of electrode on the basis of interface $\text{Li}_x\text{TiO}_2(99\%) < \text{Cr}_2\text{O}_3 > (1\%)$ with 1M of LiBF_4 in g-butyrolactone explored photoelectrochemical properties in cathode and anode potential ranges. The maximal values of cathode and anode photocurrents are got mattered $2,83 \text{ mA/sm}^2$ and $2,03 \text{ mA/sm}^2$, accordingly. For nanocrystalline Li_xTiO_2 the values of anode photocurrent are

measured have a less maximum which makes $0,61 \text{ mA/sm}^2$. A impedance analysis and computer design is conducted to the equivalent electric charts showed that photocurrent took intercalative character with good kinetic parameters. The considerable diminishing of resistances of passive tape, between of grains barriers and area of by volume charge of material of the lighted up border of section of Li_xTiO_2 (99 %) is got $< \text{Cr}_2\text{O}_3 >$ (1 %) from 1M of LiBF_4 in -g-butylolactone.

Вступ

Сьогодні, коли енергоощадність виступає найважливішою ланкою практично у всіх сферах економіки, проблема ефективного використання сонячної енергії постає з особливою актуальністю. Суть її полягає не стільки у розв'язанні задачі підвищення коефіцієнта корисної дії (ККД) процесу перетворення сонячної енергії в електричну, скільки в одержанні екологічно безпечних, дешевих способів її акумулювання і довготривалого зберігання. Очевидно, що останнього можна досягнути об'єднанням в єдиному пристрої ("in-situ") функціональних можливостей перетворення і одночасного акумулювання перетвореної енергії, тобто, йдеться про низькоентропійний (струмоутворюючий) неорганічний фотосинтез.

Видається, що перші систематичні спроби розв'язання цієї задачі були зроблені три десятиліття тому, коли автори робіт [1–4] запропонували фотоелектрохімічні перетворювачі сонячного випромінювання в електричну енергію, які здатні накопичувати перетворену енергію і працювати як джерела електричної енергії за відсутності освітлення. У них перетворена енергія сонячного випромінювання на межі розділення неширокозонний напівпровідник // електроліт акумулювалася в спеціально виготовленому електроді нагромадження. Однак запатентований фотоакумулятор [4] мав невисоке значення коефіцієнта корисної дії (ККД) $\sim 1\text{--}2\%$, зумовлене великою поверхневою рекомбінацією носіїв в напівпровідниковому сульфіді кадмію (CdS), а низька відтворюваність параметрів зумовлена передовсім складністю підбору електроліту, антикорозійної редокс-пари і електрода нагромадження. Подальший розвиток цього напрямку здійснювався по шляху використання як фотоактивний анод оксидних напівпровідників з широкою забороненою зоною, які проявляли себе як стійкі фотоелектроди [5–6]. Проте фотоперетворювачі, що містять напівпровідники з широкою забороненою зоною, можна задовільно використовувати в ультрафіолетовій і ближній ультрафіолетовій області спектра і, отже, вони не є ефективними для перетворення сонячної енергії.

Подолати цей недолік вдалося використанням так званої зовнішньої фотосенсибілізації, яка полягала у формуванні на фотоаноді шару адсорбованих органічних барвників з сімейства рутеній (II) піридинових комплексів: $[(\text{CN})(\text{bpy})_2\text{Ru}-\text{CN}-\text{Ru}(\text{dc bpy})_2-\text{NCRu}(\text{bpy})_2]$, $[\text{Ru}(4,4\text{-bis}(\text{carboxy})\text{-bpy})_2(\text{NCS})_2]$ і $[\text{Ru}(2,2',2''-\text{(COOH)}_3\text{-terpy})(\text{NCS})_3]$ [7–9]. Однак у таких системах нагромадження перетвореної енергії сонячного випромінювання реалізувалося у вигляді хімічних продуктів електролізу, а не у вигляді електричної енергії.

Як очевидно, головним недоліком вищеописаних підходів є дороговизна, екологічна шкідливість використовуваних речовин та нестабільність роботи фотоакумуляторів. Спробі усунення цих недоліків і присвячена ця робота.

Концептуальні положення і методика експерименту

Відмова від застосування для діоксиду титану зовнішньої сенсибілізації призводить до необхідності забезпечення його фоточутливості у видимій області спектра внутрішньою сенсибілізацією. Інакше кажучи, введенням в структуру TiO_2 легуючої домішки, донорні рівні якої були би розташовані на енергетичній відстані від дна зони провідності по крайній мірі меншій від 2,4 eV. Ефекти ж акумулювання перетвореної енергії можна було би при цьому реалізувати за допомогою інтеркаляційних процесів, а саме – деінтеркаляцією при освітленні інтеркальованого катіонами напівпровідника n-типу і інтеркаляцією їх у напівпровідник p-типу (рис. 1, a). Зрозуміло, що вони повинні мати у своїй структурі "гостьові" позиції, тобто характеризуватися сотовою,

канальною, чи халькогенідною шаруватою кристалічною будовою. Остання виявилася би найпридатнішою з погляду двомірності дифузійних областей для “гостьових” компонентів та реалізації випадку, коли у них краї валентної зони і зони провідності лежать на більш високих енергетичних рівнях, ніж електрони зв’язків метал – халькоген. У такому разі фотозбудження може відбуватися без хімічного розкладу. Крім цього, фотогенерація носіїв відбувається на металічних центрах, екранованих від хімічної взаємодії з електролітом інертними площинами халькогену. Внаслідок таких процесів рівноважний електродний потенціал n-типу напівпровідника буде зсуватися у додатний бік, а р-типу – у від’ємний щодо водневого електрода порівняння (рис. 1, а). Зміна різниці цих потенціалів у стані рівноваги після освітлення і визначатиме ЕРС фотоаккумулятора у темряві.

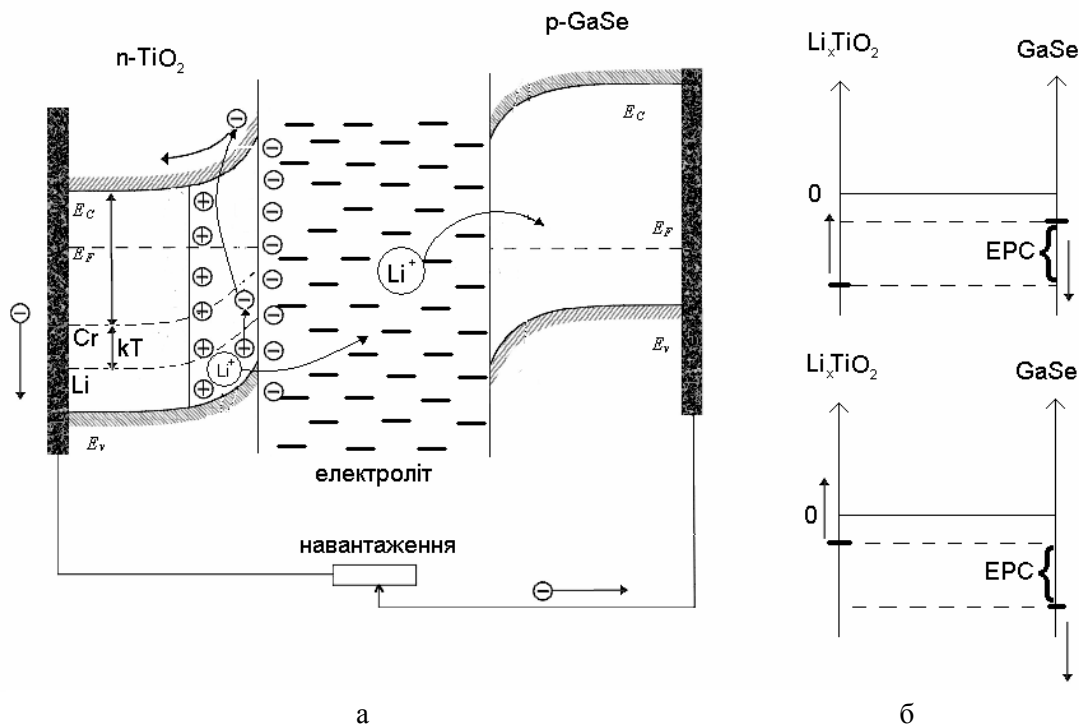


Рис. 1. Енергетична діаграма інтеркаляційного фотострумоутворення і нагромадження перетвореної енергії (а); залежність зміни ЕРС нагромадження енергії від початкового положення рівноважних електродних потенціалів щодо водневого електрода порівняння (б)

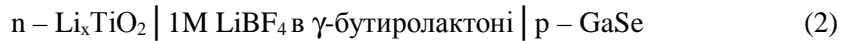
Для реалізації такої схеми істотним є те, щоб різниця між енергетичними положеннями “гостьового” компоненту ($E_{\text{інт}}$) і легуючої домішки ($E_{\text{лег}}$) у системі відліку, нуль якої суміщений з рівнем Фермі, задовольняла співвідношення:

$$-(E_{\text{інт}} - E_{\text{лег}}) \leq kT. \quad (1)$$

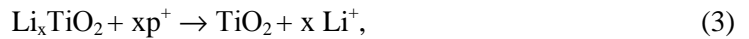
Тому в експериментах базовим об’єктом слугував діоксид титану, легований оксидом хрому в кількості 1 мас. %. Електрохімічні дослідження виконували в трьохелектродній комірці з апротонним розчином електроліту. Як електрод порівняння слугував хлор-срібний або літєвий електрод. Для освітлення використовувався імітатор сонячного випромінювання потужністю 60 Вт з тепловим фільтром. Імпедансні вимірювання виконували в частотному діапазоні ($10^{-2} - 10^6$ Гц) за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES. Циклічні вольтамперограми електрохімічних комірок записували в темряві і під час освітлення зі швидкістю розгортки напруги 0,005–0,01 В/с в області 3,3–1,0 В. Моделювання імпедансних залежностей здійснювали за допомогою комп’ютерної програми Zview-2.

Результати та їх обговорення

Насамперед з метою з'ясування наявності розмірних ефектів для інтеркаляційного фото-струмоакумулявання (оскільки очікується істотне підвищення ефективності фотогенерування за участю наноб'єктів [10 – 11]) у досліджуваній фотоелектрохімічній комірці



де x – кількість атомів літію, що припадає на один атом титану, як фотоанод використовувався $n - \text{TiO}_2$ двоякого розмірного масштабування: макрополікристалітний та нанодисперсний з середнім розміром проточастинок ~ 10 нм. У першому випадку за цих умов експерименту фотострум не фіксувався, в той час як перехід до нанорозмірного діоксиду титану спричинив до появи, в інтервалі напруг 1,8–2,8 В (рис. 2), анодних деінтеркаляційних процесів за участю фотогенерованих дірок



з максимумом $0,61 \text{ mA/cm}^2$ при 2,1 В.

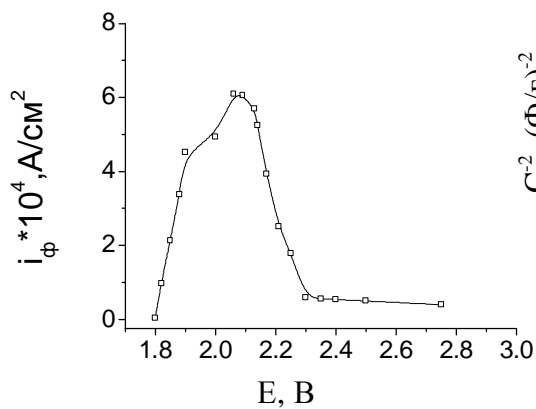


Рис. 2. Залежність анодного фотоструму від напруги для Li_xTiO_2

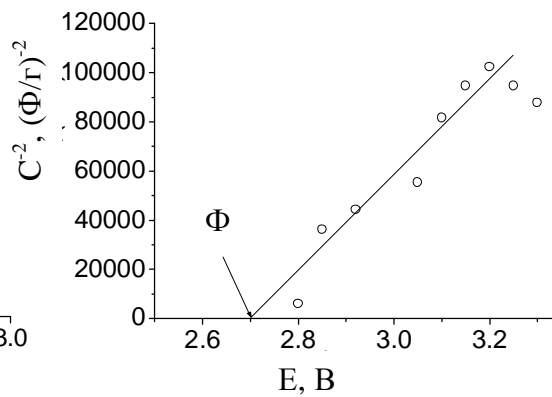
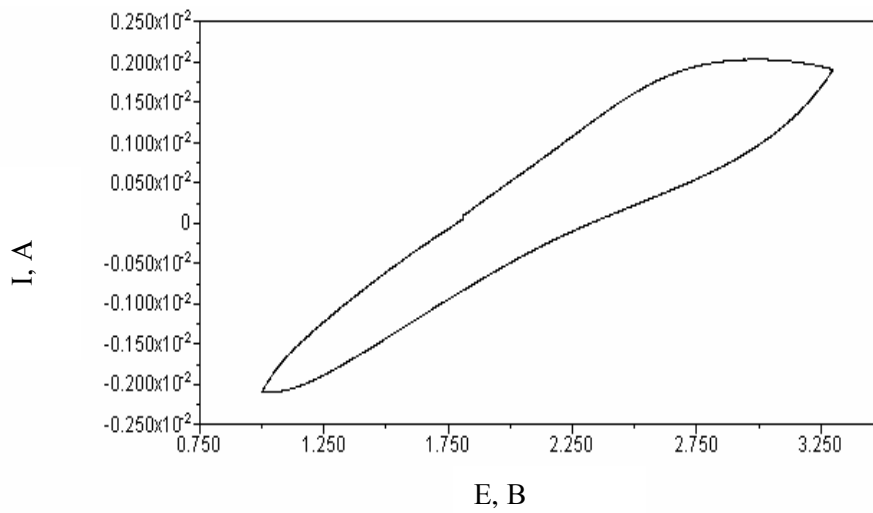


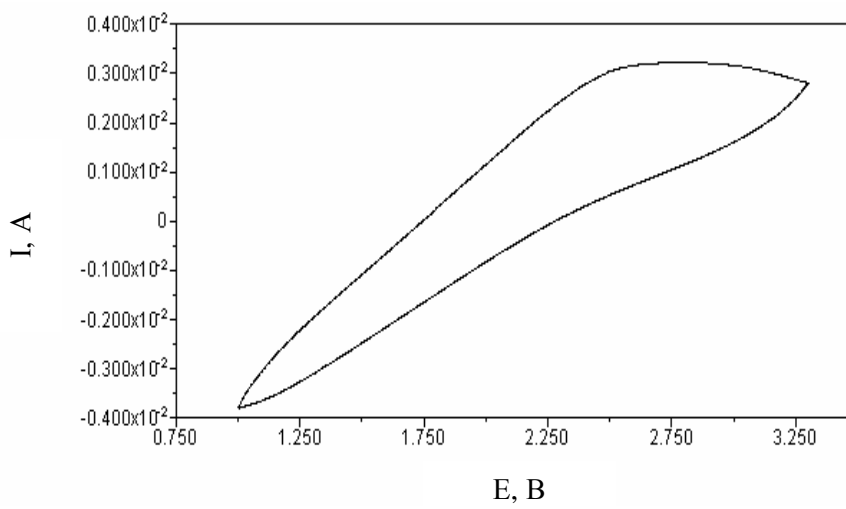
Рис. 3. Положення рівня Фермі (Φ) TiO_2 у 1M LiBF_4 в γ -бутиролактоні

При тому положення потенціалу плоских зон відповідає рівню 2,7 В (рис. 3), що є характерним [12] для анатазу (структурна модифікація діоксиду титану).

Вплив інтрузії Cr_2O_3 в структуру діоксиду титану на фотоелектрохімічні властивості досліджуваної системи вивчався насамперед на характері змін вольтамперограм в катодній і анодній областях (електрод порівняння літєвий) в темряві і під час освітлення (рис. 4). Вони показують добру оборотність процесу інтеркалювання літєм з максимумом (деінтеркаляція) і мінімумом (інтеркаляція) в темноті, що відповідають параметрам: $E=2,99$ В, $j=3,3 \text{ mA/cm}^2$ та $E=1,0$ В, $j = -3,5 \text{ mA/cm}^2$, відповідно (рис. 4, а). Зміщення максимуму освітленого електрода за напругою на 0,186 В у від'ємний бік (з одночасним збільшенням густини струму на $2,03 \text{ mA/cm}^2$) засвідчує його фотоанодні деінтеркаляційні властивості (рис. 4, б). Збільшення катодного струму на $2,83 \text{ mA/cm}^2$ в мінімумі при $E=1,0\text{В}$ під час освітлення свідчить про фотокатодні властивості цього електрода, пов'язані з перебігом фотоінтеркаляції літію з розчину електроліту, ініційованої добавкою до електрода Cr_2O_3 . Залежності катодного і анодного фотоструму від потенціалу електрода в динамічному режимі показано на рис. 5.

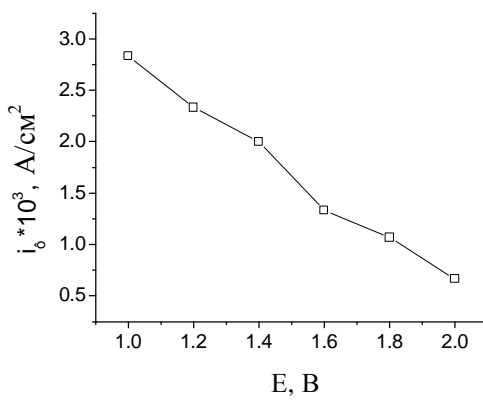


а

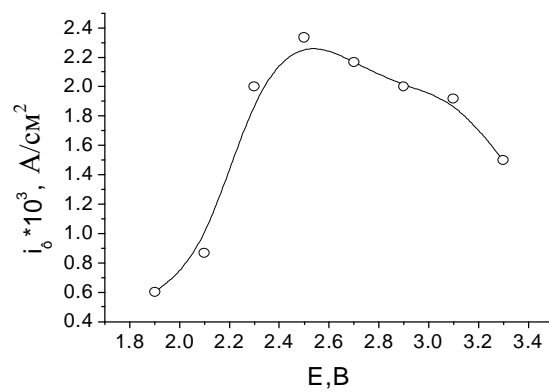


б

Рис. 4 Вольтамперограми (швидкість розгортки 0.01В/с) процесів інтеркаляції – деінтеркаляції $\text{Li}_x\text{TiO}_2(99\%)<\text{Cr}_2\text{O}_3>(1\%)$ ÷електродів: (а) у темряві, (б) на світлі



а



б

Рис. 5 Залежності катодного (а) і анодного (б) фотоструму від потенціалу електрода в динамічному режимі для $\text{Li}_x\text{TiO}_2(99\%)<\text{Cr}_2\text{O}_3>(1\%)$

Порівнюючи одержані нами значення анодного і катодного фотоструму під час освітлення видимим світлом з тими, що повідомляються в роботі [13] на плівках TiO_2 (структури рутил), доходимо висновку, що у нашому випадку досягається збільшення фотоструму на декілька порядків величини. При тому хронопотенціограми фотодеінтеркаляції мають характер, зображений на рис. 6.

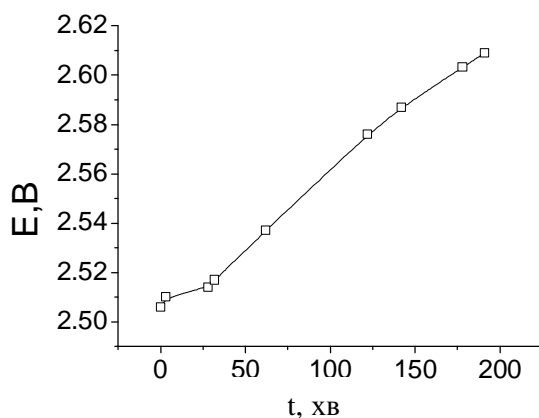


Рис. 6. Хронопотенціограма фотодеінтеркаляції $\text{Li}_x\text{TiO}_2(99\%) < \text{Cr}_2\text{O}_3 >(1\%)$

Для параметричної ідентифікації імпедансних даних, структурна модель, що відображає поведінку системи, у темряві і під час освітлення, була вибрана у вигляді, показаному на рис. 7. У ній:

- R_0 – опір, що відображає опір електроліту плюс опір електродів;
- R_1C_1 – описує процес перенесення заряду через протиелектрод (літій), де R_1 – опір протиелектрода, C_1 – його ємність;
- R_2C_2 – описує процеси перенесення заряду через межу розділення електроліт-пасиваційна плівка на $\text{Li}_x\text{TiO}_2(99\%) < \text{Cr}_2\text{O}_3 >(1\%)$. При тому R_2 – опір стадії перенесення заряду із електроліту в пасиваційну плівку, C_2 – ємність подвійного електричного шару межі розділення електроліт-електрод;
- R_3C_3 – моделює процес перенесення заряду через пасиваційну плівку; R_3 – опір пасиваційної плівки, C_3 – її ємність;
- R_4C_4 – відображає процес перенесення заряду із пасиваційної плівки в об'єм активного матеріалу $\text{Li}_x\text{TiO}_2(99\%) < \text{Cr}_2\text{O}_3 >(1\%)$. Тут R_4 – опір стадії перенесення заряду із пасиваційної плівки в об'єм активного матеріалу, C_4 – ємність цієї межі розділення;
- R_5C_5 – моделює перенесення заряду через міжзеренні бар'єри; R_5 – опір, який шунтує нагромадження заряду на міжзеренних бар'єрах, C_5 – ємність міжзеренних бар'єрів.
- R_6C_6 – відповідно опір та ємність області просторового заряду в об'ємі матеріалу $\text{Li}_x\text{TiO}_2(99\%) < \text{Cr}_2\text{O}_3 >(1\%)$; імпеданс Варбурга W відповідає за дифузійні процеси в об'ємі твердого тіла.

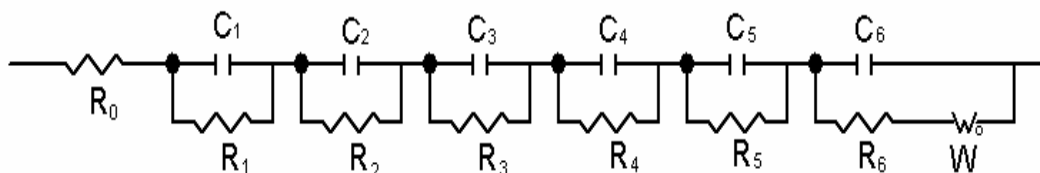


Рис. 7 Структура імпедансної моделі фотокомірки

На рис. 8 і 9 показані діаграми Найквіста та Бode-діаграми для інтеркаляційних процесів у темряві та під час освітлення відповідно.

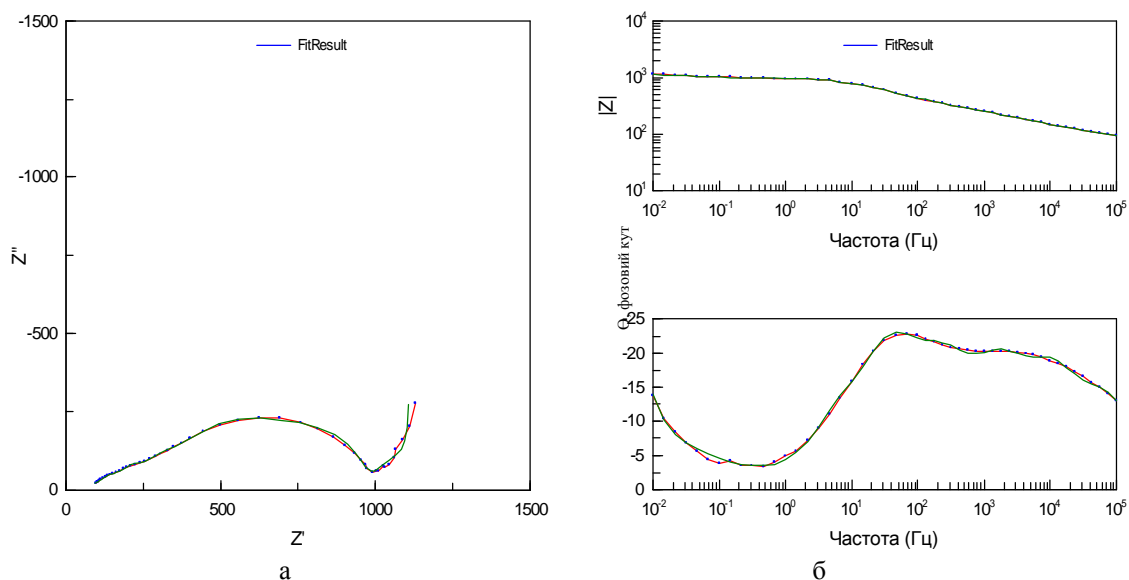


Рис. 8. Зображення експериментальних та модельованих залежностей у вигляді діаграми Найквіста (а) та Бодє-діаграм (б) для процесів у темряві

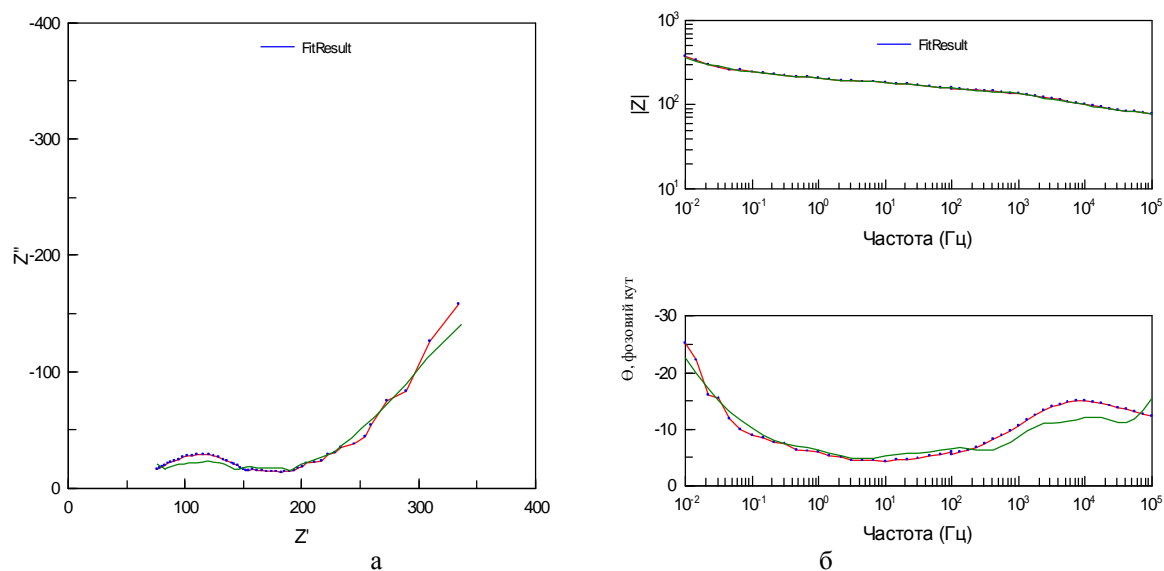


Рис. 9. Зображення експериментальних та модельованих залежностей у вигляді діаграми Найквіста (а) та Бодє-діаграм (б) для процесів під час освітлення

Значення параметрів елементів еквівалентної електричної схеми наведені в таблиці.

Параметри елементів електричної еквівалентної схеми

Елементи	В темряві	При освітленні
1	2	3
$R_0, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	83,62	29,24
$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	316	23,97
$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	93,24	24,3
$R_3, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	236,9	19,27
$R_4, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	27,45	16,52
$R_5, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	131,5	26,07
$R_6, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	32,33	2,95

1	2	3
$C_1, \Phi/\text{cm}^2$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$5,878 \cdot 10^{-5}$
$C_2, \Phi/\text{cm}^2$	$1,227 \cdot 10^{-6}$	$2,692 \cdot 10^{-6}$
$C_3, \Phi/\text{cm}^2$	$1,126 \cdot 10^{-4}$	$5,801 \cdot 10^{-4}$
$C_4, \Phi/\text{cm}^2$	$3,097 \cdot 10^{-7}$	$1,113 \cdot 10^{-2}$
$C_5, \Phi/\text{cm}^2$	$6,008 \cdot 10^{-6}$	$5,014 \cdot 10^{-7}$
$C_6, \Phi/\text{cm}^2$	$7,393 \cdot 10^{-8}$	$1,119 \cdot 10^{-8}$
W1-T, с	30	21.62

Висновки

1. Наведені в роботі експериментальні результати отриманих максимальних значень катодного і анодного фотоструму ($2,83$ та $2,03 \text{ mA/cm}^2$ відповідно), переконливо показали, що інтрузія є ефективним способом впливу на подальшу зміну енергетичного домішкового спектра під час інтеркаляційних процесів і, як наслідок, на фотострумоутворення і акумулювання перетвореної енергії у вигляді електричної енергії. Для нанорозмірного TiO_2 , визначене значення потенціалу плоских зон дорівнює $2,7 \text{ В}$, зафіксовано тільки значно менші анодні фотоструми з максимумом $0,61 \text{ mA/cm}^2$ при $2,1 \text{ В}$.

2. Імпедансний аналіз і комп'ютерне моделювання імпедансних залежностей показали, що електрична еквівалентна схема за своєю структурою не відрізняється для поведінки електрохімічної системи в темряві і під час освітлення. Це свідчить про інтеркаляційний характер фотострумоутворення. Параметризація отриманих залежностей засвідчує істотне покращання всіх кінетичних параметрів інтеркаляції під час освітлення, наприклад, опір перенесення заряду через пасиваційну плівку зменшується від $236,9$ до $19,27 \text{ Ом}\cdot\text{cm}^2$, а опір перенесення заряду через область об'ємного заряду матеріалу зменшується від $32,33$ до $2,95 \text{ Ом}\cdot\text{cm}^2$.

1. Jayaderaiyah T.S. *Semiconductor-Electrolyte Interface Devices for Solar Energy Conversion* // *Appl. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 25. – P. 399–400. 2. Anderson W.W. et. All. *Becquerel Effect Solar Cell* // *Energy Conversion.* – 1976. – Vol. 15. – P. 95–94. 3. Gerisher H. *Electrochemical Photo and Solar Sells* // *J. Electro-analytical & Interfacial Electrochem.* – 1975. – Vol. 58. – P. 236–274. 4. Пат. 4064326 США, МКИ H 01 M 6 / 36. *Photo – electrochemical cell containing chalcogenide redox couple and having storage capability* / J. Manassen, G. Hodes, D.F Cahen (USA); Yeda Research and development Co. – № 771317; Заявлено 23.02.77; Опубл. 20.12.77; НКІ 428 / 111. – 8 с. 5. Wringhton M. S., Morse D. L., Ellis A. B., Ginley D. S, Abrahamson H. B. *Photoassisted electrolysis of water by ultraviolet irradiation of an antimony doped stannic oxidev electrode* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98. – P. 44 –48. 6. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 71 (2002) 553–557, *Letters Ruthenium dye-sensitized $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ coupled solar cells*, Weon-Pil Taia,*, Kozo Inoueb, Jae-Hee Oha. 7. Kalyanasundaram K. and Graetzel M. *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – 77. – P. 347–414. *Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic devices*. 8. Gerfin T., Graetzel M. and Walder L. *Progr. Inorg. Chem.* – 1997. – 44. – P. 345–393. *Molecular and Supramolecular Surface Modification of Nanocrystalline TiO_2 films: Charge-Separating and Charge-Injecting Devices*. 9. Hagfeldt A. and Graetzel M. *Chem. Rev.* – 1995. – 95. – P. 49–68. *Light induced redox reactions in nanocrystalline systems*. 10. Хайрутдинов Р.Ф. *Химия полупроводниковых наночастиц.* – М., 1977. – С. 125–139. 11. *Solar Energy*, Volume 79, Issue 2, August 2005, P. 110–121, CISBAT '03: *Innovation in Building Envelopes and Environmental Systems*. 12. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. *Фотоэлектрохимия полупроводников.* – М.: Наука, 1983. – 312 с. 13. Чуриков А.В., Зобенкова В.А.Ю, Гамаюнова И.М. *Фотоэлектрохимическое исследование внедрения лития в пленки диоксида титана* // *Электрохимия.* – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 122–125.