

## Öka effektiviteten hos fotokatalysatorer med hjälp av nanostrukturerade oxider

Examensarbete för Högskoleingenjörsprogrammet i kemiteknik  
Kemiingenjör

Daniel Paulsson



**CHALMERS**

---

# Öka effektiviteten hos fotokatalysatorer med hjälp av nanostrukturerade oxider

Daniel Paulsson



Examinator

Docent Anders Hellman

Handledare

Dr. Beniamino Iandolo, Elin Svensson, Dr. Björn Wickman



# CHALMERS

---

## Öka effektiviteten hos fotokatalysatorer med hjälp av nanostrukturerade oxider

© Daniel Paulsson, 2014

Chalmers Tekniska Högskola  
SE-412 96 Göteborg  
Sverige  
Telefon +46 (0)31-772 1000

### Omslag:

[Squish, J. (2013) *Electrolysis of Water.png*. [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electrolysis\\_of\\_Water.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electrolysis_of_Water.png)  
(2014-11-30).]



## Sammanfattning

Vätgas är en tilltalande energibärare eftersom: (i) eventuellt, det kan produceras på ett hållbart sätt från vatten och solljus i en process som kallas vattenuppdelning(klyvning), och (ii) den enda förbränningsprodukten när den används i en bränslecell är vatten. Vanligtvis tar vattenklyvning plats på ytan av en halvledare vars egenskaper är avgörande för att bestämma prestandan och effektivitet hos vattenklyvningsprocessen. Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), en form av järnoxid (även känd som rost), är en mycket lovande halvledare för vattenklyvning med utmärkt kemisk stabilitet. Effektiviteten i vattenklyvning på hematit är dock fortfarande mycket låg i dagsläget, vilket innebär att det finns en hel del utrymme för förbättringar.

I detta projekt vill vi titta på hur man kan förbättra effektiviteten m.h.a. nanostrukturerade oxider vid framställande av vätgas, och vattenoxidation är en "oändlig" källa för framställandet av vätgas. Tillvägagångssättet är följande: Ett antal prover av hematit, där täckningen av nanodiskar av  $\text{TiO}_2$  varierar, tillverkades. För att bestämma prestandan och effektivisering av dessa prover för vattenklyvningen användes en tre-elektrod uppsättning.

Vid resultaten har  $J_{\text{photo}}$  varit optimalt (bäst) vid en täckning av 0.1 av  $\text{TiO}_2$ , måste detta bero på faktorerna  $\eta_{\text{sep}}$  och  $\eta_{\text{charge\,trans}}$  har ökat i värde då  $J_{\text{photo}}$  har fått sitt största värde. Vi har inte haft möjligheten att separera bidragen men vi spekulerar att vi påverkar  $\eta_{\text{sep}}$  mest. Orsaken är att vi ser en fyrfaldig ökning i fotoströmmen (se Figur 4.2) och eftersom de uppskattade värdena på  $\eta_{\text{sep}}$  och  $\eta_{\text{charge\,transfer}}$  är 0.2 och 0.6, kan endast en fyrfaldig ökning ske på  $\eta_{\text{sep}}$ .

Eftersom  $\eta_{\text{sep}}$  visar hur väl elektron-hål paren separerar, så kan eventuellt de nanostrukturerade oxider förbättra  $\eta_{\text{sep}}$  om de inducerar ett E-fält (fältlinjer). T.ex. en dipol kan påverka fältlinjerna som i sin tur ger ett högre värde på  $\eta_{\text{sep}}$ .  $\eta_{\text{charge\,trans}}$  förbättras om effektiviteten hos den önskade reaktionen ökar då t.ex. de nanostrukturerade oxiderna stänger av olika sidoreaktioner samt bakåtkreaktionen.

Vi ser framför oss en möjlighet att kombinera funktion med oxidnanodiskar med andra strategier, bland vilka (i) n-doping, för att öka elektronledningsförmåga, (ii) nanostrukturera hematiten för att öka ytaarean, och (iii) införande av katalysatorer att påskynda syreutveckling reaktionen, för att uppnå ännu högre vattenuppdelningprestanda och effektivitet [5].



# CHALMERS

---

**Sökord:** Iron oxide, Water Splitting, Photon to Electron Conversion, Hydrogen, Hematite, Water, Photoanodes, Solar, Semiconductor electrodes.



## Innehåll

1. Introduktion .....	1
1.1 Sammanhang .....	1
1.2 Syfte .....	2
1.3 Avgränsningar .....	2
1.4 Precisering av frågeställningen .....	2
2. Bakgrund .....	3
2.1 Elektrokemi Grundläggande teori .....	3
2.2 Grunderna i PEC-celler .....	3
2.3 IPCE mätningar .....	5
2.4 Reaktionsmekanismen för vattenuppdelning .....	7
2.5 Plattornas dimensioner och utformning .....	8
3. Metod .....	9
3.1 Tillverkning av elektroder från materialprover .....	9
3.2 Mätningarnas utförande och uppsättnings delar .....	10
4. Resultat .....	13
5. Diskussion .....	15
6. Slutsats .....	17

Referenser 18



# 1

## Introduktion

### 1.1 Sammanhang

Världens beroende av fossila bränslen för energi har i mer eller mindre utsträckning existerat sedan civilisationens uppkomst, allt så som järnåldern då man använde kol för att framställa järn och olja vid framställning av salt från saltvatten då oljan brändes. Det har blivit tydligt att dessa källor är begränsade i tillgång och att de inte är miljövänliga vid användning. Strävan efter en hållbar och förnybar energi har varit målet för den senare generationens vetenskap och samhälle. Solenergi, vind- och vågenergi är exempel på alternativa källor som undersöks och det forskas om. Dessa kan i dagsläget, till motsats till de fossila bränslena, inte tillhandahålla den stor mängd av energi som krävs i samhället idag. Följaktligen försöker man förbättra prestandan hos dessa källor när det gäller kostnader, verkningsgrad, material och hållbarhet.



## 1.2 Syfte

Forskningen syftar till fördjupande förståelse för de fenomen som begränsar effektiviteten av hematit, vilket i slutändan kommer att leda till enheter med förbättrad prestanda. För att vattenklyvning ska bli mer konkurrenskraftig på marknaden behöver den utvecklas och processens verkningsgrad förbättras. Tidigare experiment har påvisat en positiv effekt av adderandet av nanostrukturerade oxider på fotoanodematerialet. Syftet med denna studie är att undersöka vilken täckning av de nanostrukturerade oxiderna är optimal för processens verkningsgrad.

## 1.3 Avgränsningar

Kommer att begränsa mig till hematite som fotoanod, nanooxiderna kommer bara vara av  $\text{TiO}_2$ . Begränsning till 5 olika täckningar kommer att göras med alla under en övre gräns på 20 procent.

## 1.4 Precisering av frågeställningen

Kan effektiviteten hos hematit förbättras genom att addera nanostrukturerade oxider? Om så, kan effekten regleras på ett kontrollerat sätt, och framför allt kan detta förstås?



## 2

### Bakgrund

#### 2.1 Elektrokemi – Grundläggande teori

En elektrokemisk reaktion involverar laddningsöverföring mellan reagerande substanser i en elektrolyt. Om en elektrokemisk reaktion är termodynamiskt gynnsam sker en negativ förändring av Gibbs fria energi ( $\Delta G < 0$ ), och ström genereras. Om i motsats, en reaktion är termodynamiskt ofördelaktig ( $\Delta G > 0$ ), kommer ingen ström alstras spontant. Däremot kan man med pålagd spänning tvinga även en endoterm reaktion att ske. [1]

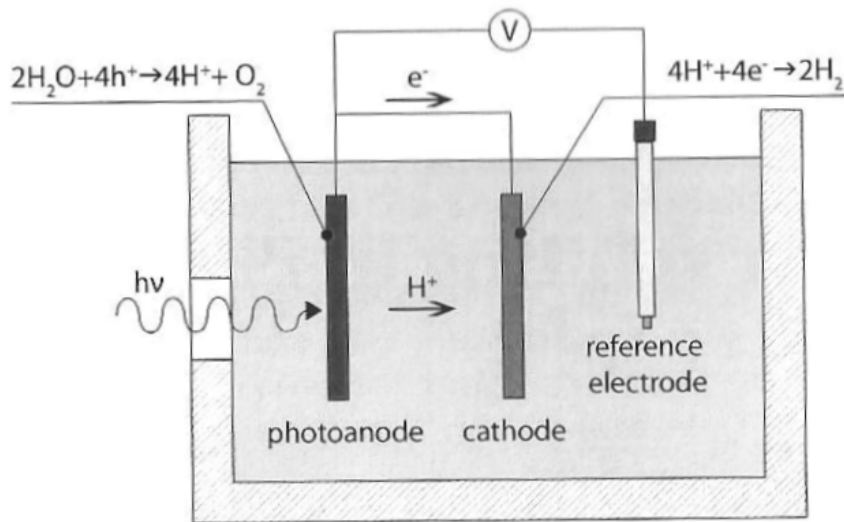
Ett enkelt exempel på hur en reduktionsreaktion kan ske illustreras i Figur 2.1 som visar en elektrokemisk process. Den genomförs i tre steg. (i) Det första steget är adsorption av reaktanter vid gränssytan mellan elektrolyten och det fasta materialet, elektroden. (ii) Det andra steget är en elektronöverföring mellan reaktanterna och elektroden, om överföringen är från elektroden till reaktanterna är det en reduktionsreaktion. (iii) Det sista steget är desorption av produkterna från elektrodytan.



Figur 2.1: En schematisk beskrivning av elektrokemisk reduktionsreaktion [1]

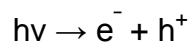
#### 2.2 Grunderna i PEC-celler

Arbetsprincipen för fotoelektrokemisk vattenuppdelning är omvandlingen av solljus till vätgas i en cell där två elektroder är nedsänkta i vattenhaltig elektrolyt. De flesta PEC-celler som används i forskning är utrustade med en referenselektrod för att åstadkomma mätning och/eller kontroll av den absoluta elektrokemiska potentialen hos arbetelektroden. (Se Figur 2.2 för en schematisk anordning av en fungerande PEC-cell). Åtminstone en av elektroderna är gjord av en halvledare med förmåga att absorbera ljus (fotoner). Elektriciteten används sedan för att på så vis driva vattenelektrolysen.

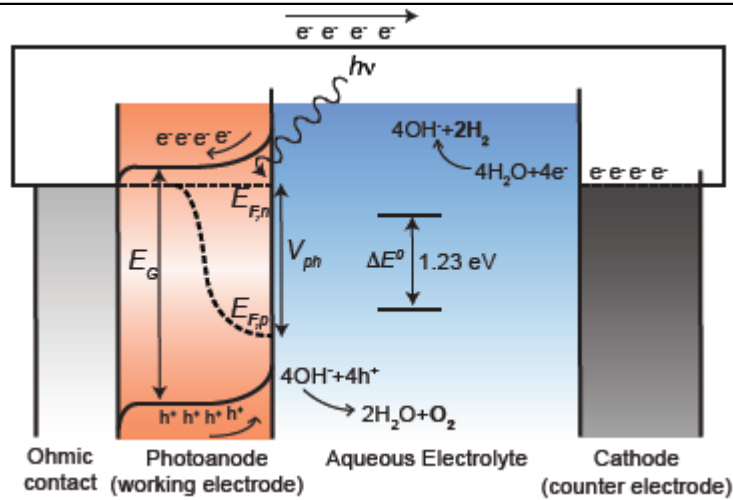


**Figur 2.2:** Schema för det typiska arrangemang i en PEC cell med en halvledare som fotoanod. Ljuset absorberas av fotoanoden och vid fotoanoden sker vattenoxidationen. Elektronerna överförs mellan fotoanoden och katod via den slutna externa kretsen, medan  $H^+$  protonerna diffunderar över till katoden de reduceras och  $H_2$ -molekyler bildas. Den elektrokemiska potentialen vid fotoanoden styrs och kontrolleras med hjälp av en referenselektrod. [3]

Figur 2.3 illustrerar bandstruktur (bandgap) av PEC cellen. Ledningsbandet och valensbandet i halvledaren är indikerade, såväl som energi bandgapet. Vid belysning av fotoanoden, kan fotoner absorberas, vilket genererar elektron-hål-par, om denna energi  $E_{\text{photon}} = hv$  är lika med eller större än bandgapsenergin  $E_G$ .

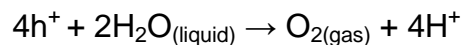


Där  $h$  är Plancks konstant,  $v$  frekvensen hos den infallande strålningen, och  $e^-$  och  $h^+$  står för elektron respektive hål.

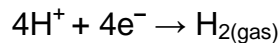


Figur 2.3: Bandstruktur (bandgap) av PEC cellen [2]

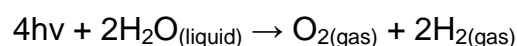
Då hålen når ytan av halvledaren fungerar de som avsaknad av elektroner i vattenoxideringen, dvs vattenmolekyler delas och formar syregas och protoner.



Protonerna diffunderar genom elektrolyten till ytan på katoden. Samtidigt infångas de fotoinducerade elektronerna i ett ledande skikt på undersidan av fotoanoden och överförs sedan till katoden via en yttre krets och reduktion av vätejoner som därefter bildar vätegas.



Den totala reaktionen kan därför skrivas som



O<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>-gaser som bildas är relativt lätt att hålla separerade och därmed undvika bakåtreaktioner. Detta är en stor och viktig skillnad mellan fotoelektrokemisk och fotokatalytisk vattenuppdelning, där bakåtreaktioner för det sistnämnda kan vara en begränsande faktor då O<sub>2</sub> och H<sub>2</sub> har utvecklats på samma partikel.

## 2.3 IPCE mätningar

En parameter med avgörande betydelse för utvärdering av en fotoelektrod i en PEC är IPCE. IPCE beskriver fotonströmmen  $j_{ph}(\lambda)$  under kända effekttätheten  $P(\lambda)$ . I en ideal fotoelektrod genererar varje foton ett elektron-hål-par som bidrar till vattenklyvningsreaktionen och IPCE skulle då vara 100%. I verkligheten är en serie förlustmekanismer närvarande, inklusive: icke-ideal fotonabsorption i elektroden, elektron-hål-par rekombination i elektroden och semiconductorelectrolyte gränssnitt. Det



är därför möjligt att beskriva IPCE som produkten av effektiviteten av de tre fundamentala processer som sker i fotoanoden. [3]

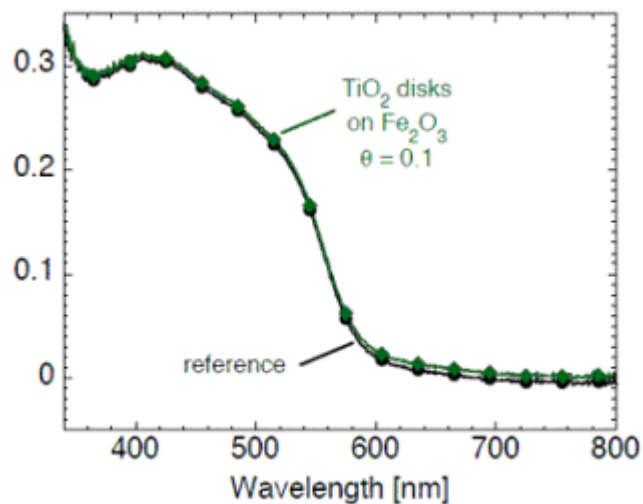
$$\text{IPCE} = \eta_{\text{generation}} * \eta_{\text{charge transport}} * \eta_{\text{interface}}$$

IPCE beräknas genom att mäta fotonströmmen  $j_{\text{ph}}(\lambda)$  under kända effekttätheten  $P(\lambda)$ .

Denna formel kan liknas och skrivas om till:

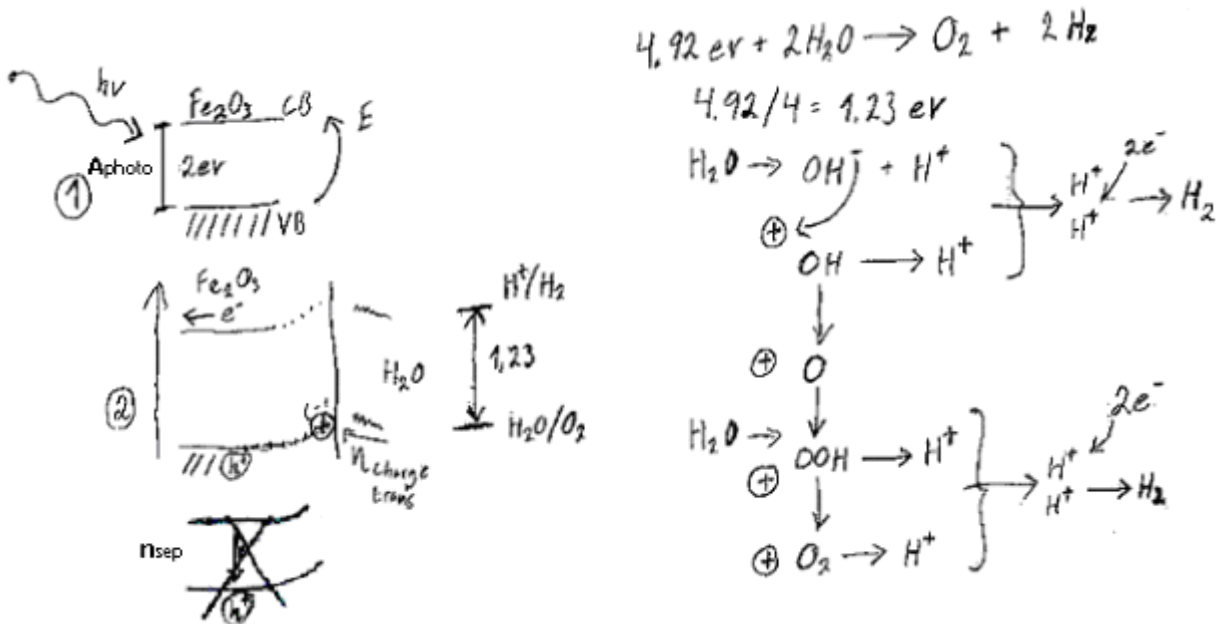
$$J_{\text{photo}} = A_{\text{photo}} * \eta_{\text{sep}} * \eta_{\text{charge trans}}$$

Där  $J_{\text{photo}}$  är det antal (mängd) elektroner uppmätt avseende på areaenhet som bildats av den fotonmängd (energikvanta) som inverkat vid belysningen, vid bildandet av  $\text{H}_2$ .  $A_{\text{photo}}$  är absorptionsfaktorn och B. landolo et al. [5] har visat att  $A_{\text{photo}}$  inte ändras med olika täckningar av  $\text{TiO}_2$  (se figur 2.4).  $\eta_{\text{sep}}$  är separationsfaktorn, dvs andelen hål som inte rekombinerar, och är runt 0.2.  $\eta_{\text{charge trans}}$  är andelen hål som effektivt samverkar och skapar reaktion med vattenmolekyl, och är runt 0.6. De båda sistnämnda siffrorna har också tagits fram av oberoende mätningar av B. landolo et al. [5]. Eftersom våra mätningar (diskuteras senare, se sid 19) visar en påverkan från de olika nanostrukturerade oxiderna vet vi att antingen  $\eta_{\text{sep}}$  eller  $\eta_{\text{charge trans}}$  (eller båda) påverkas. Däremot är det svårt att särskilja dessa faktorer, så endast spekulationer kommer att göras i detta arbete om hur dessa två faktorer påverkas.



**Figur 2.4:** Här visas absorptionen från 2 prover, en med hematite utan  $\text{TiO}_2$  diskar samt en med [3]

Figur 2.4 visar absorptionen  $A_{\text{photo}}$ , som visar att absorptionsfaktorn  $A_{\text{photo}}$  är konstant vid dem olika utförande. Andra studier som gjorts runt detta projekt pekar på att  $\eta_{\text{sep}}$  är runt 0.2 och högst 0.3 i detta system, och att  $\eta_{\text{charge trans}}$  är runt 0.6 upp till 1 om man går väldigt mycket uppe i potentialen.



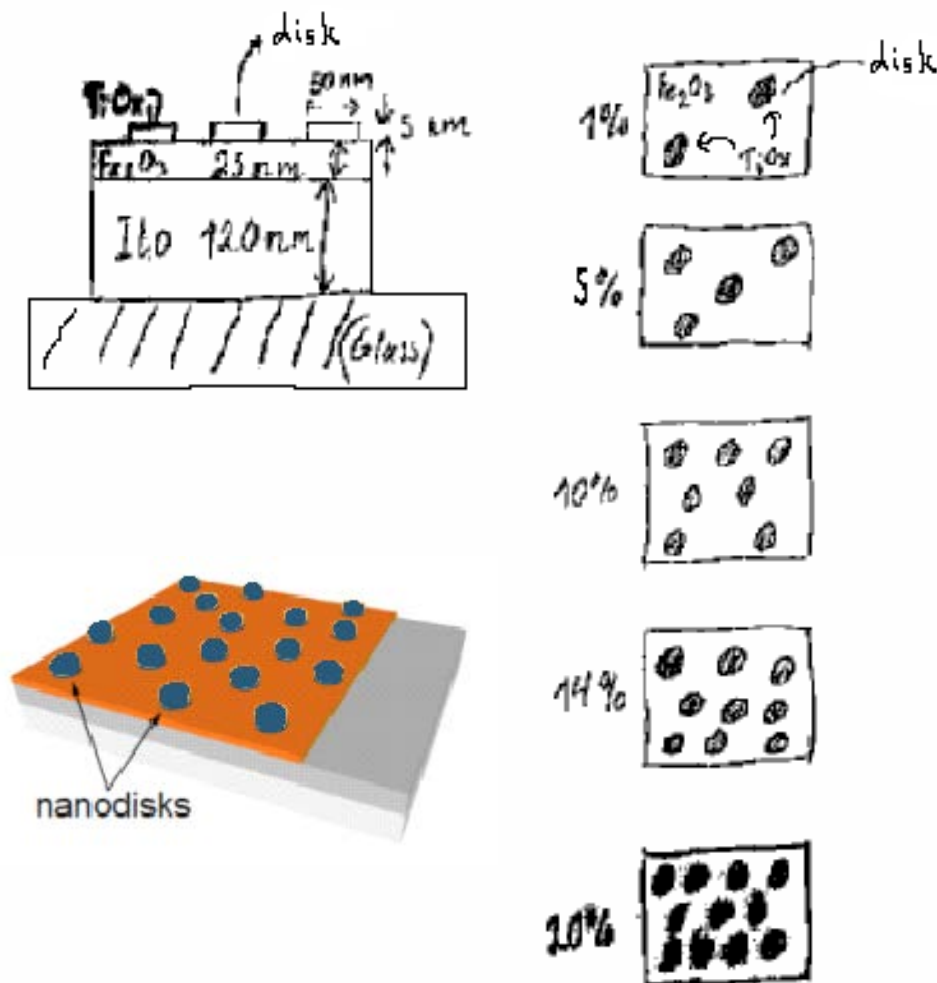
Figur 2.5: Mekanismen bakom vattenuppsplining

## 2.4 Reaktionsmekanismen för vattenuppsplining

In kommer foton (energikvanta) som träffar hematiten, elektroner i valensbandet exciteras till ledningsbandet, och för att detta ska ske krävs en energi runt 2 eV. Vid detta steg har det bildats ett hål som vattenmolekylen använder sig av för att bilda hydroxidjon och väteproton. Den negativt laddade hydroxidjonen använder sig av ett annat hål och bildar på så vis hydroxid och en ny väteproton, därav har det bildats två positivt laddade väteprotoner och två fria elektroner av vatten, som bildar en vätgasmolekyl vid katoden (Figur 2.5).

Den bildade syreatomen använder sig av ett annat hål för att bilda vätedioxid och ytterligare en väteproton, därefter används ett annat skapat hål för att bilda syregas ( $\text{O}_2$ ) och väteproton på anodsidan. Det två bildade vätejonerna bildar tillsammans med två fria elektroner skapade från två hål ytterligare en vätgasmolekyl på katodsidan.

För reaktionen krävs alltså 2  $\text{H}_2\text{O}$  och 4.92 eV Gibbs fria energi för bildandet av en syremolekyl och två vätgasmolekyler. Varje steg i den uppdelande mekanismen kräver en energi på 1.23 eV. Gibbs fria energi anges då förutsättningar är för rumstemperatur, dvs. tryck och temperatur. Detta är i idealfall men praktiskt sett råder en rad av förlustmekanismer.



Figur 2.6: En schematisk bild över dem fem olika täckningarna och fotoanod med TiO<sub>2</sub> diskar [3]

## 2.5 Plattornas dimensioner och utformning

Plattorna som det har gjorts mätningar på var fem plattor med olika andel stor täckning av diskar, bestående av TiO<sub>2</sub>. Diskarna ska ha samma mått (50 nm x 5 nm), då antalet diskar gör att andelen täckning blir olika stora. Se figur 2.6

Plattan består först av ett glaslager, sedan ett ITO (Indium thin oxide) lager runt 120 nm. Därefter hematitelager runt 25 nm som bricker av TiO<sub>2</sub> därefter har satts på. Hematitelagret vill man ha tunn och med så stor area som möjligt för att få en effektiv yta att fånga in belysning på, men för att göra mätningarna mer noggranna har dessa gjorts plana.



## 3

### Metod

För att bestämma prestandan och effektivisering av vattenklyvningen användes en tre-elektrod uppsättning som ger möjlighet att kontrollera potentialen vid anoden samt räkna antalet elektroner som produceras från vattenklyvningsreaktionen.

#### 3.1 Tillverkning av elektroder från materialprover

För att undersöka vilka parametrar som påverkade överpotentialen i syrgasutvecklingsreaktionen undersöktes en rad olika metalloxider med olika täckning av  $\text{TiO}_2$  på  $\text{FeO}_3$ . Metalloxiderna fanns till en början som prover av vilka elektroderna sedan tillverkades. Proverna utgjordes av ITO ovanpå glas där ITO:n i sin tur var belagd med ett tunt skikt av oxiden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i egenskap av katalysator samt fotoabsorberade material.

Nanooxidproverna kunde tillverkas av handledare med hjälp av tre olika tekniker:

##### Sprutting

En teknik där argonjoner med hög hastighet träffar metallprov och slår ut metallatomer som hamnar på det aktuella substratet. Om processen utförs med ett bakgrundstryck av syre kan oxider framgångsrikt bildas.

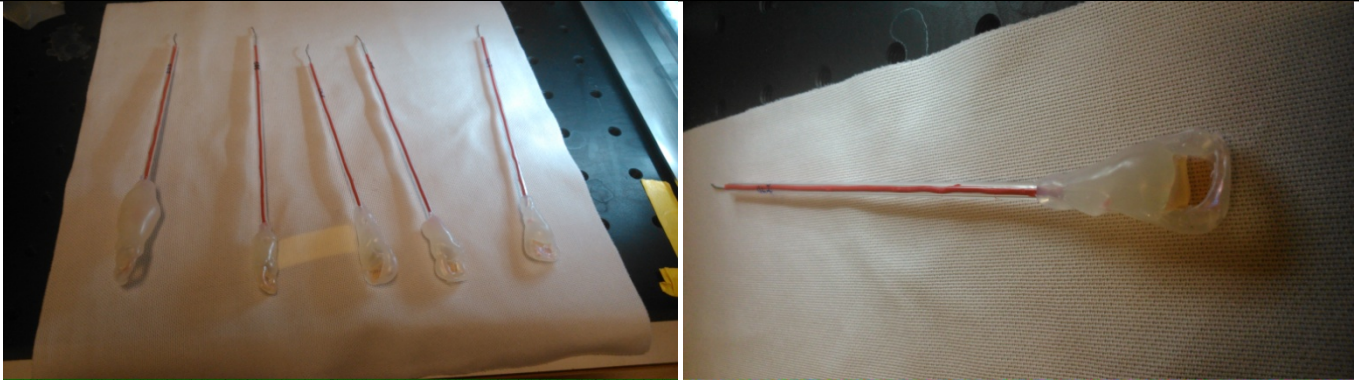
##### Förångning

Metallen i fråga värms upp ultrahögt vakuum (med ett visst syretryck), den förångas därefter och fastnar på det mycket kallare substratet. Kan göras vid ett visst syretryck för att bilda förväntade metalloxider.

##### Atomlagerdeponering – Atomic layer desposition (ALD)

Grundsatserna, så att säga metallkomplex och oxidationsmedel, finns i varsin gasbehållare och tillåts träffa substratet om vartannat och på så vis reagera till en metalloxid. [4]





Figur 3.1: Bild på färdiga elektroder

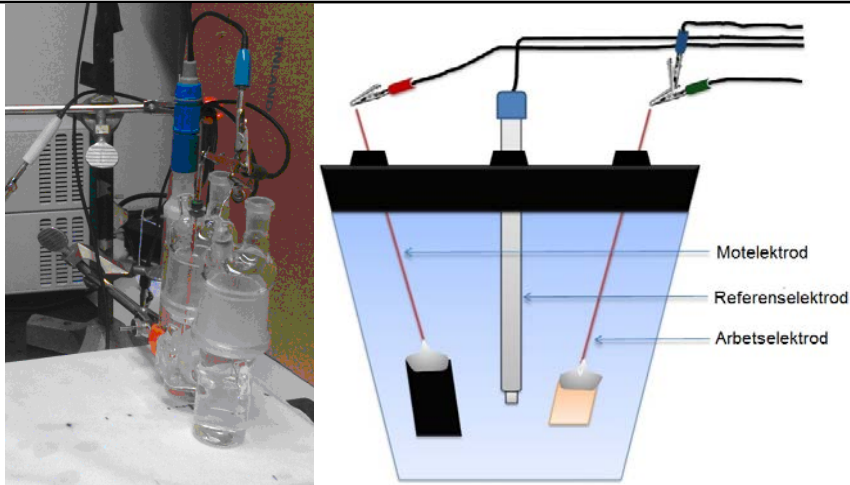
Hematit filmer tillverkades på glassubstrat belagda med indiumtennoxid (ITO, tjocklek av 120 nm). I korthet var järnfilmerna deponerade med hjälp av elektronstråleindunstning och därefter oxideras i en ugn vid 350°C i en blandad  $N_2/O_2$  atmosfär. Tjockleken hos järnfilmerna övervakades under varje förångningsprocess med en kvartskristallmikrovåg monitor. Ugnen var värms till önskad temperatur, hålls vid 350°C i 6 timmar och fick sedan svalna till rumstemperatur. Tjockleken på hematit filmerna mättes i en yta profiler (Dektak D150, Veeco) till runt 25 nm.  $TiO_2$  diskar fästes genom en process som heter hålemasklitografi [7], genom detta bildas  $TiO_2$  diskar (50 nm x 5 nm) som sitter fast på hematiten i olika antal beroende vilken procentuell andel täckning som önskades. Därefter limmades de färdiga plattorna ihop med glasbelagd koppar tråd med lim från Claes Ohlsson limpistol. De färdiga elektroderna förvarades i rumstemperatur. [5]

## 3.2 Mätningarnas utförande och uppsättnings delar

Eftersom endast halvcellsreaktionen för syrgasutvecklingen undersöks i detta arbete gjordes mätningarna i en tre-elektrodcell. Uppställningen bestod av en mätcell med en arbetselektrod som tillverkats som ett av proven (anod), en motelektrod av petetråd (katod, metallisk karaktär), en  $Ag/AgCl$ -referenselektrod samt en basisk elektrolyt av 0.1M kaliumhydroxidlösning. Basisk elektrolyt valdes då alla metalloxider inte kan garanteras vara stabila i sur lösning. Tre-elektroduppställningen gjorde det möjligt att titta enbart på händelseförloppet vid arbetselektroden då man relatera den till referenselektroden med känd potential. [3]

Figur 3.2 visar en bild av tre-elektrodcellen där referenselektroden är i mitten, motelektroden till vänster och arbetselektroden till höger.



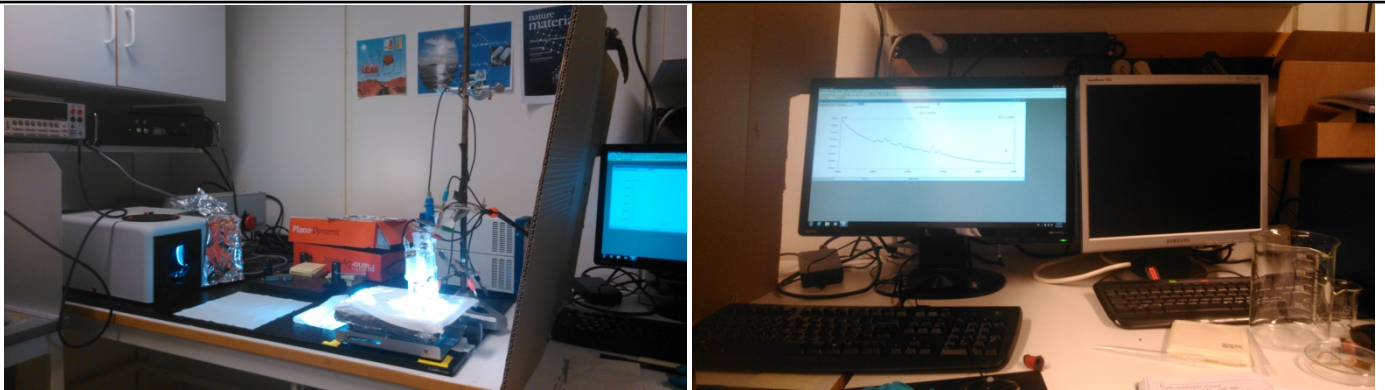


**Figur 3.2:** Tre-elektrodcellen som användes vid mätningarna. Motelektroden av kolpapper, dvs mikrofiber av kol som tillverkats i platta skivor, är placerad längst till vänster i bilden, Ag/AgCl-referenselektroden är i mitten och arbetslektroden är placerad till höger. [5]

Inför varje ny mätning rengjordes mätcellen i ultraljudsbad med Milli-Q-vatten som inte innehåller några joner och inte leder elektricitet. Även elektroderna rengjordes på samma sätt med Milli-Q-vatten. Cellen fylldes sedan med runt 100 ml elektrolyt och i den fästes elektroderna.

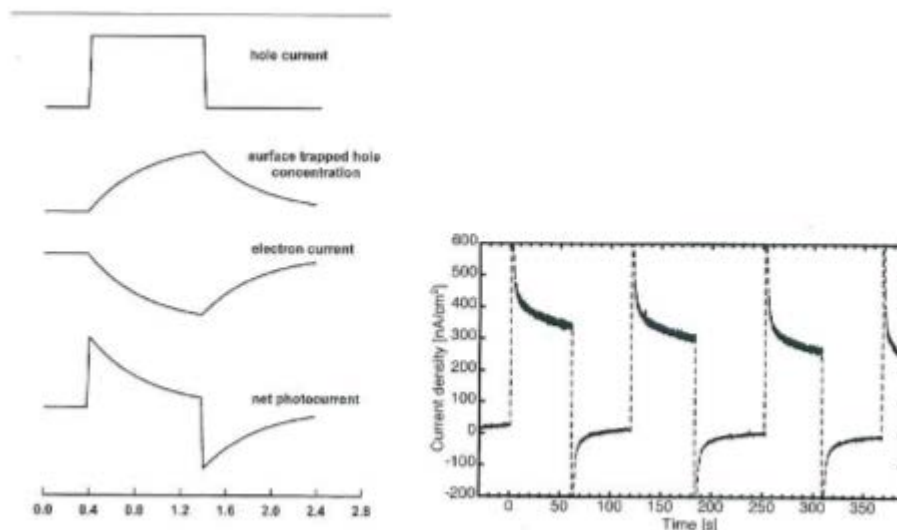
Cellen kopplades till en potentiostat som fick värmas upp i cirka 30 minuter. Potentiostaten varierar pålagd spänning, och strömmen som uppkommer ritas upp i realtid mot den pålagda potentialen. Varje mätning inleddes med att mäta öppen spänningen (OCP från engelskans open circuit potential) som är ett värde på potentialen då ingen ström går i den slutna kretsen. Den öppna spänningen mättes för att verifiera att systemet är stabilt. Även resistansen i kretsen fick mätas. Därefter gjordes mätningar med cyklisk voltammetri. För att rensa ytan från smuts gjordes först en snabbare mätning med svephastigheten 50mV/s, varefter en mätning med svephastigheten 10mV/s gjordes. Varje mätning bestod av tio cykler. Ur graferna som erhöles vid den cykliska voltammetrin var det sedan möjligt att uppskatta potentialen (relativt referenselektroden) som krävdes för att börja driva ström genom kretsen och därmed bilda syrgas.

Vid utförandet användes en solsimulator som ger hela solspektra och förutom ovanstående data mätes även provets IPCE. En implicit antagande i hur IPCE definieras är att alla fotogenererade produkter som faktiskt används för utvecklingen av  $H_2$  och  $O_2$ , eller med andra ord att inga andra produkter utvecklats och inte heller någon form av korrosion äger rum i cellen. För alla IPCE mätningar som genomförts inom detta arbete var PEC cellen, Gamry potentiostaten och Pt motelektroden samma. En 1 M KOH-lösning användes som elektrolyt vid genomförandet. I figur visas en schematisk bild av utrustningen för mätningarna.



Figur 3.3: En schematisk bild på mätningarnas uppsättning

En lins (brännvidd 150 mm, Melles Griot) sattes före PEC cell för att få en mer jämn och enhetlig ljus distribution som träffar den uppsatta arbets elektroden. I en typisk mätning tillåts först cellen nå sin öppna krets potential, dvs den potentialen, vid vilken ingen ström produceras (vanligtvis inom 5 minuter). Efter en tid mellan 10 och 20 minuter hade den nuvarande kretsen stabiliserats vid det mörka strömvärdet, vanligen av ett fåtal nA. [3] Sedan tillsattes den önskade spänningen på systemet. Som ett resultat av den abrupta förändringen i potentialen, flödade och alstrades urladdningsström genom kretsen. En sådan process kan ta upp till runt tiotals sekunder i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Den elektronström mätt i den yttre kretsen faller alltså från sitt ursprungliga värde mot dess stationära mätta värde. När belysningen avbryts, stannar hålströmen av praktiskt taget direkt, medan de återstående hålen som var instängda i ytillstånden rekombineras med elektroner, vilket ger en ström av motsatt tecken till den som observerades under själva belysningsfasen. Dessa processer förklarar den karakteristiska översvängning och minskning av den fotoström som funktion av tiden, se Figur 3.4.

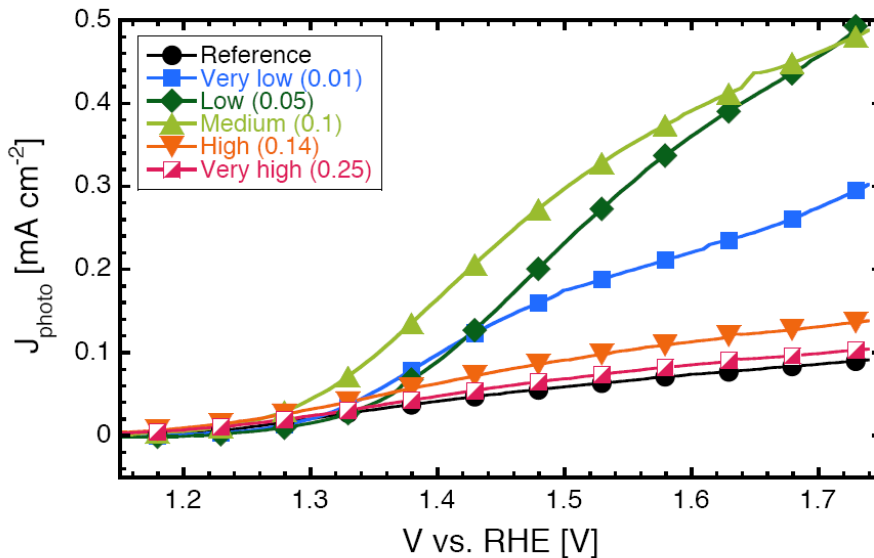


Figur 3.4: (vänster) Fenomenologisk beskrivning av den tidsberoende fotoström från en fotoanod [3]. (höger) En typisk ström kurva mätt på en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  film.

## 4

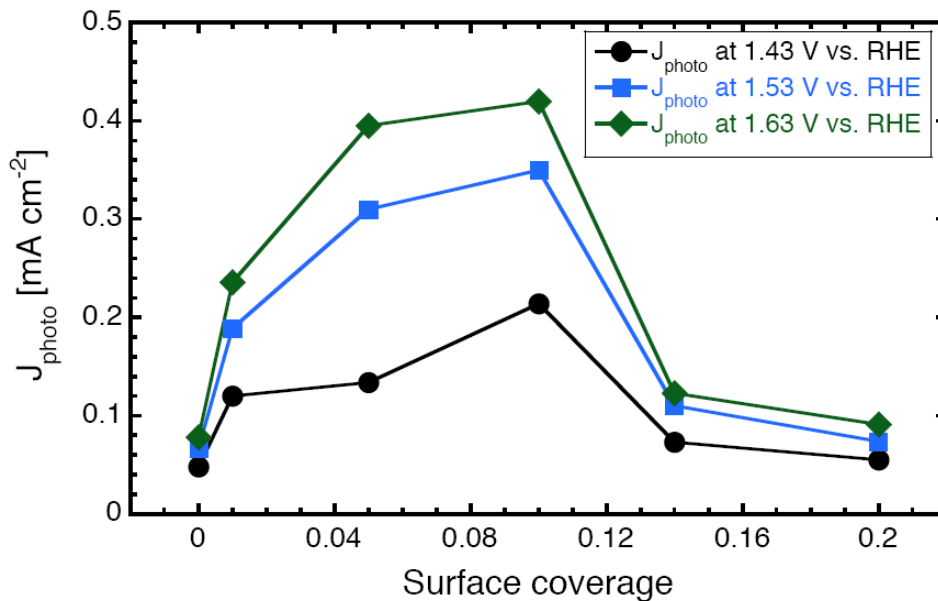
### Resultat

I detta avsnitt presenteras projektets resultat. Prestandan hos modifierad hematit för syrgasutveckling i basisk miljö presenteras och visas med JV-diagram, dvs ström mot potential vid olika andel täckning.



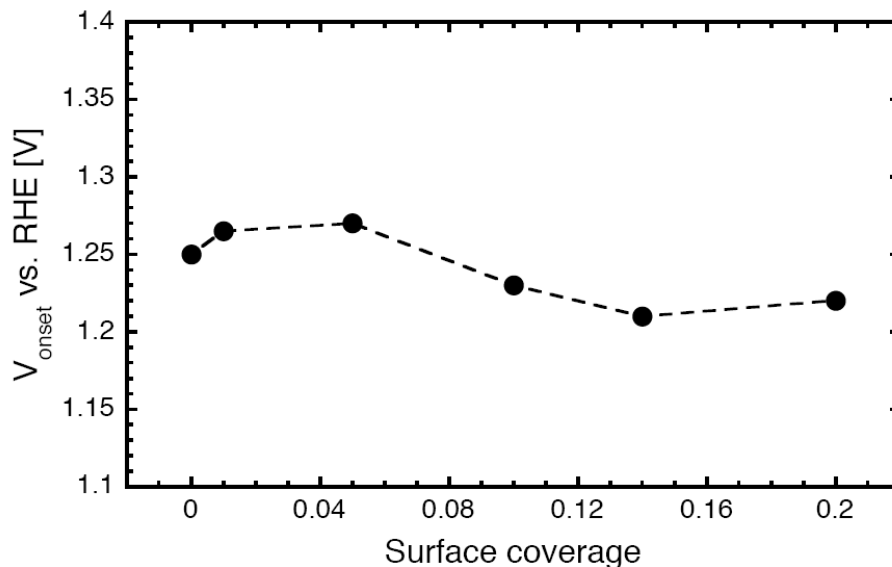
Figur 4.1: Sammanställd bild av mätningarna på dem fem olika täckningarna.

Hematit film med 10 procent (0.1) täckning av  $\text{TiO}_2$  uppvisar den högsta strömmen, dvs mängden syre ( $\text{O}_2$ ) per sekund, under belysning. Den två sista faktorerna i ekvationen  $J_{\text{photo}}$  ökar när det bli högre på y-axeln. Täckning med 0.05 visar ett snarlikt beteende men som diagrammet visar är täckning med 0.1 bäst. På x-axeln är potentialen. Potentialen är runt 1.25 när den önskade reaktionen startar och behövs som en drivkraft för att få reaktionen igång.



Figur 4.2: Fotoström vid olika potentialer när andelen täckning av TiO<sub>2</sub> ändras

I Figur 4.2 visas strömmen (producerade elektroner från önskade reaktionen) vid en bestämd potential när täckningen av TiO<sub>2</sub> ändras på hematite. Som man då ser att diagrammet visar är strömmen bäst med täckningen är runt 0.1 oavsett potential.



Figur 4.3: Start potentialen av reaktionen för de olika täckningarna.

Figur 4.3 visar när reaktionen av syrgasutveckling precis börjar ske för del olika täckningarna. Man ser då att skillnaden för den potential som behövs för att reaktionen ska starta är mellan 1.22 och 1.27. Skillnaden på 0.05 för att få igång reaktionen vid de olika täckningarna kan anses försumbar.



## 5

### Diskussion

I en typisk JV mätning, består uppsättningen av en ljuskälla som genererar kontinuerlig belysning (normalt från UV till NIR) och en potentiostat som ska applicera den önskade spänningen. En tre-elektrodkonfiguration används normalt, där potentialen mäts mellan arbets- och referenselektrod och strömmen mäts mellan arbets- och mot-elektroden. För att slutligen kunna jämföra resultat från JV mätningar som utförts med hjälp av olika inställningar, är det viktigt att veta om:

- Ljusets effekttäthet
- Emissionspektrum av lampan som funktion av våglängd
- Potentialintervall (mot en viss referenselektrod)

En solsimulator är bra för att få belysningsförhållandet så nära verkliga förhållanden som möjligt. Spektrumet av en solsimulator liknar vanligtvis solen efter att ljusets har färdats genom atmosfären och ozonskiktet med luftmassakoefficient på 1.5 (eller AM 1.5).

Tidigare studier [6], [7], [8], [9] har identifierat fyra viktiga utmaningar för fotoinducerad vattenuppdelning på hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), varav vissa har redan nämnts:

1. Stor överpotential och trög vattenoxideringskinetik [8]
2. Dålig ledning av majoritetsbärare [10]
3. Låg absorptionskoefficient
4. Kort diffusionslängd av minoritetsbärare.

Den kombinerade effekten av dessa begränsningar ger ett mycket lågt värde på kvanteffektivitet, särskilt då vid längre våglängder.

Genom de olika täckningarna av de nanostrukturerade oxiderna har vi påverkat faktorerna  $\eta_{\text{sep}}$  och  $\eta_{\text{charge\,trans}}$  i ekvationen:

---



$$J_{\text{photo}} = A_{\text{photo}} * \eta_{\text{sep}} * \eta_{\text{charge\,trans}}$$

Då  $J_{\text{photo}}$  varit optimalt (bäst) vid en täckning av 0.1 av  $\text{TiO}_2$ , måste detta bero på faktorerna  $\eta_{\text{sep}}$  och  $\eta_{\text{charge\,trans}}$  har ändrat värde.

Eftersom  $\eta_{\text{sep}}$  visar hur väl elektron-hål paren separerar, så kan eventuellt de nanostrukturerade oxider förbättra  $\eta_{\text{sep}}$  om de inducerar ett E-fält (fältlinjer). T.ex. en dipol kan påverka fältlinjerna som i sin tur ger ett högre värde på  $\eta_{\text{sep}}$ .  $\eta_{\text{charge\,trans}}$  förbättras om effektiviteten hos den önskade reaktionen ökar då t.ex. de nanostrukturerade oxiderna stänger av olika sidoreaktioner samt bakåtkreaktionen. Dessvärre har vi inte haft möjligheten att separera bidragen men vi spekulerar att vi påverkar  $\eta_{\text{sep}}$  mest. Orsaken är att vi ser en fyrfaldig ökning i fotoströmmen (se Figur 4.2) och eftersom de uppskattade värdena på  $\eta_{\text{sep}}$  och  $\eta_{\text{charge\,transfer}}$  är 0.2 och 0.6, kan endast en fyrfaldig ökning ske på  $\eta_{\text{sep}}$ .



## 6

### Slutsatser

Vid mätningar av de olika täckningarna av de nanostrukturerade oxiderna har vi påverkat faktorerna  $\eta_{\text{sep}}$  och  $\eta_{\text{charge\,trans}}$  i ekvationen:

$$J_{\text{photo}} = A_{\text{photo}} * \eta_{\text{sep}} * \eta_{\text{charge\,trans}}$$

Vid resultaten har  $J_{\text{photo}}$  varit optimalt (bäst) vid en täckning av 0.1 av  $\text{TiO}_2$ , måste detta bero på faktorerna  $\eta_{\text{sep}}$  och  $\eta_{\text{charge\,trans}}$  har ökat i värde då  $J_{\text{photo}}$  har fått sitt största värde. Vi har inte haft möjligheten att separera bidragen men vi spekulerar att vi påverkar  $\eta_{\text{sep}}$  mest. Orsaken är att vi ser en fyrfaldig ökning i fotoströmmen (se Figur 4.2) och eftersom de uppskattade värdena på  $\eta_{\text{sep}}$  och  $\eta_{\text{charge\,trans}}$  är 0.2 och 0.6, kan endast en fyrfaldig ökning ske på  $\eta_{\text{sep}}$ .

Eftersom  $\eta_{\text{sep}}$  visar hur väl elektron-hål paren separerar, så kan eventuellt de nanostrukturerade oxider förbättra  $\eta_{\text{sep}}$  om de inducerar ett E-fält (fältlinjer). T.ex. en dipol kan påverka fältlinjerna som i sin tur ger ett högre värde på  $\eta_{\text{sep}}$ .  $\eta_{\text{charge\,trans}}$  förbättras om effektiviteten hos den önskade reaktionen ökar då t.ex. de nanostrukturerade oxiderna stänger av olika sidoreaktioner samt bakåtkreaktionen.

Vi ser framför oss en möjlighet att kombinera funktion med oxidnanodiskar med andra strategier, bland vilka (i) n-doping, för att öka elektronledningsförmåga, (ii) nanostrukturera hematiten för att öka ytaarean, och (iii) införande av katalysatorer att påskynda syreutveckling reaktionen, för att uppnå ännu högre vattenuppdelningsprestanda och effektivitet [5].





## Referenser

- [1] B. Wickman, Nanostructured model electrodes for studied of fuel cell reactions, Ph.D. thesis, Chalmers University of technology, Göteborg, Sweden (2010).
- [2] Y. Lin, S. Zhou, S. W. Sheehan, D. Wang, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 2398–401.
- [3] B. Iandolo, *Nanoplasmonic Enhancement of Photon-to-Electron Conversion in Functionalized Iron Oxide Photoanodes*. Chalmers University of technology, Göteborg, Sverige 2012
- [4] C. Palm, K. Westman, M. Yudanov, L. Ögren. *Katalysatormaterial för en effektivare vattenklyvning*. Chalmers University of technology, Göteborg, Sverige 2014
- [5] B. Iandolo, *Photoelectrochemical Processes on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Model Anodes*. Chalmers University of technology, Göteborg, Sverige 2014
- [6] K. L. Hardee and A.J. Bard, *Journal of the Electrochemical Society* **123**, 1024 (1976).
- [7] J. H. Kennedy and K. W. Frese JR., *Journal of the Electrochemical Society* **125**, 723 (1978).
- [8] M.P.Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnett, and P.R. Trevellick, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **79**, 2027 (1983).
- [9] C. Sanchez, K.D. Sieber, and G. A. Somorjal, *Journal of the Electroanalytica Chemistry* **252**, 269 (1988).





# CHALMERS

---

[10] G. Horowitz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **159**, 421 (1983).