

Entwicklung und Überprüfung von Photoelektroden zur Wasserzersetzung**

K. J. Hartig und Nikola Getoff*

Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie der Universität Wien und
Ludwig-Boltzmann-Institut für Strahlenchemie, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 23. Oktober 1984. Angenommen 7. November 1984)

Development and Examination of Photoelectrodes for the Decomposition of Water

Polycrystalline n -TiO₂ semiconductor photoanodes were produced by controlled thermal oxidation, anodic oxidation of Ti-foils and vapour deposition of TiO₂. Samples of both former series were subsequently reduced in H₂-atmosphere (700°C, 30 min) in order to enhance the donor density in the semiconductor layer. All TiO₂-samples were investigated with respect to their crystal structure, the relationship between thickness and photoefficiency, frequency dependence of Mott-Schottky plots and corrosion resistance at long-time operation. Using 10 ns LASER-pulses ($\lambda = 353$ nm; 0.6 mJ) some preliminary kinetic studies of the photocurrent were also reported.

(Keywords: Photoelectrochemical water splitting; Polycrystalline n -TiO₂ photoanodes; Frequency dependence of Mott-Schottky plots; Thickness and efficiency of n -TiO₂-films)

Einleitung

Die an unserem Institut untersuchten Verfahren zur Herstellung von n -TiO₂ Halbleitern als Photoanoden zur photoelektrochemischen Wasserspaltung mit Sonnenenergie umfassen kontrollierte thermische Oxidation von Metallfolien aus Titan¹⁻⁴, anodische Oxidation⁵⁻⁷ und Aufdampfen im Vakuum^{7,8}. Bei den durch anodische oder thermische Oxidation hergestellten Präparaten wurde durch fakultative Reduktion im Vakuum oder in Wasserstoff die Sauerstoff-Fehlstellenbesetzung (Donor-Dichte) verändert⁵. In der Regel wurden die polykristallinen Halbleiterfilme durch Anwendung verschiedener Methoden, die sich prinzipiell in drei

** Herrn Prof. Dr. K. Schlögl mit herzlichen Glückwünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Gruppen einteilen lassen, untersucht: Oberflächenuntersuchungen, elektrochemische und photoelektrochemische Tests, sowie optische Untersuchungen^{2,8}. Die Eigenschaften dieser Halbleiter wurden untereinander und mit den Charakteristika von n -TiO₂ Einkristallen⁹ verglichen, um eine Optimierung zu erreichen.

Experimentelles

Herstellung von n -TiO₂ Filmen

Titanmetallfolien (99.7% Ti mit 300 ppm Al, 20 ppm Ca, 50 ppm Cr, 5 ppm Cu, 1 500 ppm Fe, 100 ppm Mn, 50 ppm Ni, 300 ppm Si, 200 ppm Sn, 300 ppm C, 60 ppm H, 150 ppm N, 2 000 ppm O) wurden zuerst gereinigt, hierauf mit *Kroll*scher Säure abgeätzt und dann entweder unter verschiedenem O₂-Partialdruck bei verschiedener Temperatur und Dauer thermisch oxidiert¹ oder in 1 mol dm⁻³ NaOH bei 20 bis 30 V anodisch oxidiert⁵. Die aufgedampften Schichten (VD-Filme) wurden aus TiO₂-Pulvern auf Titanfolien aus W-Schiffchen im Vakuum hergestellt⁷.

Angewandte Testmethoden

Die Oberflächen der so hergestellten TiO₂-Schichten wurden durch optische und Rasterelektronenmikroskopie photographiert, um eine Beziehung zwischen der Struktur der Oberfläche und der Effizienz, sowie der Korrosionsfestigkeit der jeweiligen Proben herzustellen (Leitz AMR 1600). Von Parallelproben wurden hierauf Teile der Oxidschichte abgetragen und die *Kristallstruktur* mittels *Debye-Scherrer* Aufnahmen untersucht (Siemens Kristalloflex, Cr-K _{α} und Cu-K _{α} Strahlung, 1 rad, *Debye-Scherrer* Kamera). Die Dicke der n -TiO₂ Schicht wurde durch ein phasensensitives Meßgerät (entwickelt an unserem Institut und mit Hilfe eines DEKTAK Profilometers standardisiert) gemessen. Zusammenhänge zwischen der Dicke und der Oberflächenstruktur konnten festgestellt werden^{2,10}. Die *elektrochemischen und photoelektrochemischen Messungen* umfassen die Aufzeichnung von Strom-Spannungskurven (Wellengenerator, Potentiostat, X/Y-Schreiber) in verschiedenen Elektrolyten, wobei Photo- und Dunkelströme intermittierend gemessen wurden^{3,11}. Darüberhinaus konnten an den Halbleiterfilmen mittels Lock-In-Technik auch Kapazitäts-Spannungsmessungen durchgeführt und die Abhängigkeit von der Frequenz, sowie von der Wechselstromamplitude untersucht werden (Meßanordnung: Ortholoc-SC 9505, X/Y-Schreiber, Wavetek-Wellengenerator, Frequenzgenerator, JAISSLE 1001-TNC-Potentiostat, Tektro-nix-Oszillosgraph, Meßzelle)*. Die *Mott-Schottky Abhängigkeit* der Halbleiterfilme wurde zur Aufklärung der Verhältnisse in ihrer Raumladungsschicht und zu Aussagen über Oberflächenzustände herangezogen¹². Die *Reflexions-Absorptionsverhältnisse* der n -TiO₂-Schichten (Aktionsspektren) wurden ebenfalls gemessen und die Abhängigkeit des Photostroms von der eingestrahlten Wellenlänge, und das *Langzeitverhalten der Halbleiterfilme als Photoanoden* in einer photoelektrochemischen Zelle wurde durch wiederholte optische und elektrochemische Tests untersucht. Mit Hilfe von gepulstem Nd-YAG-LASER wurde das Verhalten von Photostrom und Photospannung im ns-Bereich gemessen und die Ausbildung möglicher geladener kurzlebiger Transients studiert¹³.

* Diese Messungen wurden gemeinsam mit Herrn Mag. G. Nauer am Institut für physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt.

Die gleichen Untersuchungen und Testmethoden wurden schließlich auch an Einkristallen von Bi-Germanaten und Bi-Silikaten in Zusammenarbeit mit dem Zentrallaboratorium für Sonnenenergie und neue Energiequellen der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia, durchgeführt¹⁴.

Ergebnisse und Diskussion

Auf Grund der Untersuchungen der TiO_2 -Oberflächenstruktur wurde festgestellt, daß für eine effiziente Umwandlung der Photonenenergie aktive Zentren notwendig sind (Abb. 1). Je unstrukturierter die Oberfläche ist (vgl. Abb. 2), desto geringer ist die photoelektrochemische Umwandlung². Dies ist insbesondere für die dickeren ($> 0.3 \mu\text{m}$) VD-Filme der Fall, wo keine Kristallite mehr sichtbar gemacht werden können.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß Rutil-Kristallite die Hauptkomponente aller durch thermische Oxidation, sowie durch Vakuumaufdampfen erzeugten Oberflächenfilme sind (s. Abb. 1 und 2). Die bei hohen Temperaturen ($700\text{--}800^\circ\text{C}$) hergestellten $n\text{-TiO}_2$ -Präparate zeigen Effekte behinderten Kristallwachstums. Es wurde ferner festgestellt, daß die

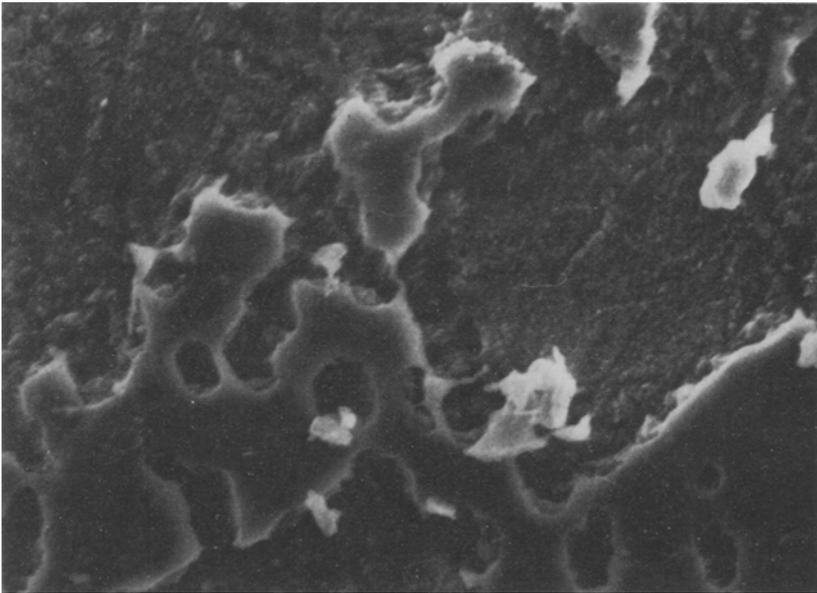


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines $n\text{-TiO}_2$ -Filmes, hergestellt durch thermische Oxidation einer Titanmetallfolie ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$, O_2 -Strom; Vergrößerung: $5\,000\times$)

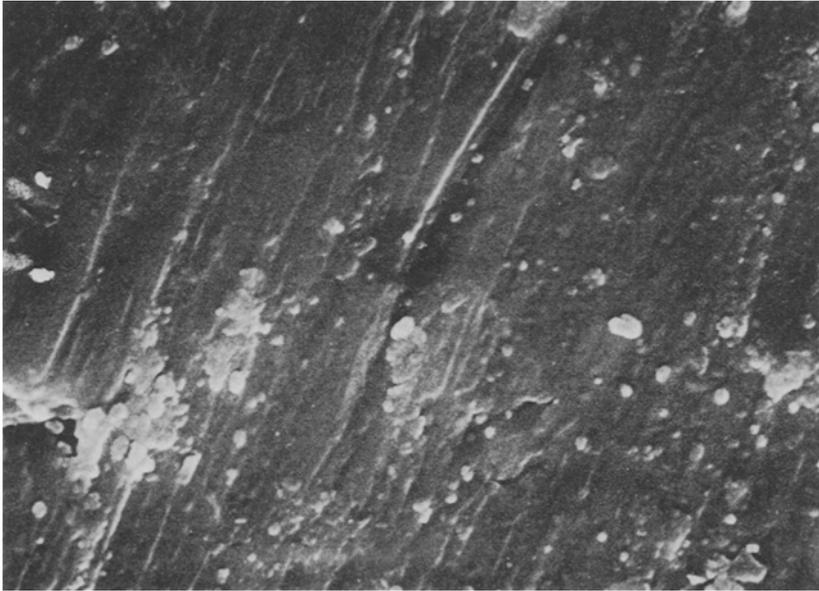


Abb. 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer auf Titanmetallfolie im Vakuum aufgedampften TiO_2 -Schicht (Vergrößerung: $5080\times$)

anodisch oxidierten Titanmetallfolien insofern eine Ausnahme bilden, indem sie aus Anatas bestehen. Der Anatas weist allerdings durch seinen größeren Kristallitvolumsbedarf eine schlechtere Haftung und damit auch schlechteres Korrosionsverhalten bei dem Betrieb photoelektrochemischer Zellen auf. Prinzipiell ist seine Photoeffizienz mit Rutil vergleichbar. Eine Reduktion der anodischen TiO_2 -Schichten mit Wasserstoff bei Temperaturen $\geq 600^\circ\text{C}$ bewirkt eine Strukturumwandlung zu Rutil und zugleich eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit und erhöhte Photoeffizienz⁵. Dieser Effekt wird auch durch die höhere Donordichte bedingt.

In Abb. 3 ist der Einfluß der TiO_2 -Schichtdicke auf den Photostrom dargestellt, die ein komplexes Verhalten mit einem Optimum der Oxidationsbedingungen zeigt. Einerseits erfolgt in dickeren Schichten eine bessere Absorption des Lichtes, andererseits jedoch steigt der innere Widerstand der Schichte entsprechend an und die Photoeffizienz sinkt ab¹⁰.

Der Vergleich des Photostroms (mA/cm^2) bei verschiedenen Spannungen (V) wurde für eine Anzahl von $n\text{-TiO}_2$ -Photoanoden untersucht und die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt.

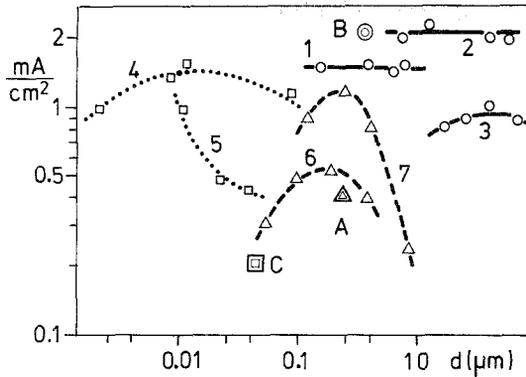


Abb. 3. Abhängigkeit des Photostroms (mA pro cm^2 Halbleiterfläche) von der Schichtdicke (d in μm) verschiedener $n\text{-TiO}_2$ -Photoanoden ohne angelegte Hilfsspannung (Elektrolyt: $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$; 300 W Xe-Lampe). *A* Anodisch oxidierte Titanfolien. *B* Detto, hierauf reduziert im H_2 -Strom. *C* Aufdampfen im Hochvakuum von TiO_2 (32 W ; $2000 \text{ }^\circ\text{C}$; $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$). Numerierte Kurven: Thermische Oxidation von Titanfolien. 1 O_2 , $500 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 O_2 , $600 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 O_2 , $700 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 Luft, $600 \text{ }^\circ\text{C}$; 5 Luft, $700 \text{ }^\circ\text{C}$; 6 Luft, $600 \text{ }^\circ\text{C}$, keine Vorbehandlung; 7 Luft, $700 \text{ }^\circ\text{C}$, keine Vorbehandlung

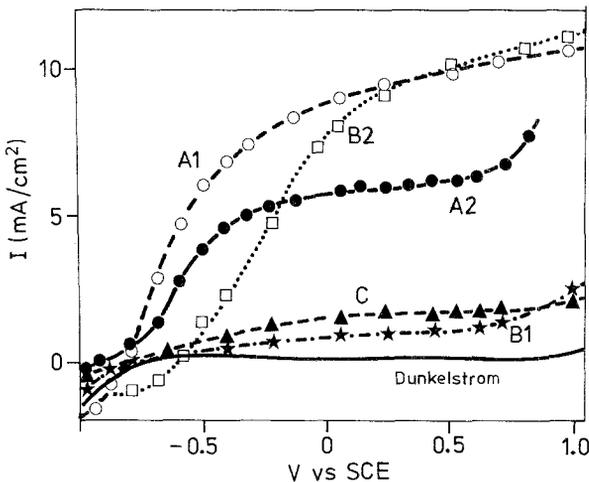


Abb. 4. Strom-Spannungskurven von $n\text{-TiO}_2$ -Filmen, hergestellt durch: *A1* thermische Oxidation, $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min , O_2 1 atm ; *A2* thermische Oxidation, wie oben, anschließend H_2 -Reduktion bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min ; *B1* anodische Oxidation (60 mA , 30 V); *B2* anodische Oxidation, gefolgt von H_2 -Reduktion ($700 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 min); *C* TiO_2 im Hochvakuum aufgedampft (32 W , $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$)

Daraus ist ersichtlich, daß durch Einhaltung definierter Oxidationsbedingungen bei der thermischen Oxidation von Titanfolien (600 °C, 30 min, O₂-Atmosphäre) *n*-TiO₂-Filme erzeugt werden, deren Verhalten nahezu dem eines Einkristalls entspricht. Weitere Reduktion dieser Probe im H₂-Strom erhöht die O₂-Fehlstellen (Donordichte) bis in einen Bereich, in dem bereits eine rasche Abnahme der Photoeffizienz zu beobachten ist. Es bilden sich suboxidische Phasen, die zu einem starken Abweichen vom Idealverhalten beitragen (vgl. auch Abb. 5 B). Für anodisch oxidierte Filme hingegen führt die H₂-Reduktion (650 °C, 30 min, H₂-Strom) anfänglich zu einer Erhöhung des Photostroms und erst in weiterer Folge zur Abnahme infolge zu großer Fehlstellendichte⁵. VD-Filme zeigen relativ niedrige Donordichten und infolgedessen auch eine geringere Leitfähigkeit des Halbleiters. Das Resultat davon sind geringe Photoströme, so daß diese Präparationsmethode nicht eingehender untersucht wurde.

Die Kapazitäts-Spannungsmessungen von einzelnen charakteristischen Proben der jeweiligen Herstellungsarten (inkl. der H₂-Reduktion) zeigen eine starke Frequenzabhängigkeit, während die Abhängigkeit von der Wechselstromamplitude bis etwa 10 mV *rms** nicht ins Gewicht fällt¹². Die Nichtlinearität der *Mott-Schottky*-Kurven zeigt, daß sich die Konzentration der O₂-Fehlstellen in der Raumladungsschicht verändert (v. a. bei den anodisch und thermisch oxidierten Filmen, die nicht im H₂-Strom reduziert worden sind, s. Abb. 5 A und 6 A). Die Reduktion mit H₂ bewirkt die Zunahme der O₂-Fehlstellen, und in den anodisch oxidierten Proben die Ausbildung von zwei Schichten im TiO₂-Film, d. h. zwei Arten von Energieniveaus, bzw. zwei verschiedene Donorkonzentrationen (s. Abb. 6 B). Daß dieser Effekt durch die Oberflächenreduktion mit H₂ hervorgerufen werden kann, liegt auf der Hand. Im Falle der sehr stark reduzierten thermisch oxidierten Proben kann, aus den oben erwähnten Gründen, kein *Mott-Schottky*-Verhalten mehr erwartet werden, d. h. die *Mott-Schottky*-Beziehung ist nicht mehr gültig (Abb. 5 B). Durch geeignete Äquivalent-Schaltbilder kann das *Mott-Schottky* Modell soweit variiert werden, daß eine lineare Abhängigkeit erhalten werden kann und durch die Einbeziehung frequenzabhängiger Glieder in das Äquivalent-Schaltbild die Frequenzabhängigkeit herausfällt. Die Zuordnung der einzelnen Glieder des Schaltkreises zu physikalischen Phänomenen ist das Endziel dieser derzeit im Gange befindlichen Kalkulation (z. B.: frequenzabhängige Kapazität durch Be- und Entladung von Oberflächenzuständen).

Zur Abrundung dieses Bildes werden zur Zeit noch Kapazitäts-Spannungsmessungen unter Belichtung durchgeführt, um an Hand des

* $rms = U_{max}/2\sqrt{2}$ und stellt den Effektivwert dar.

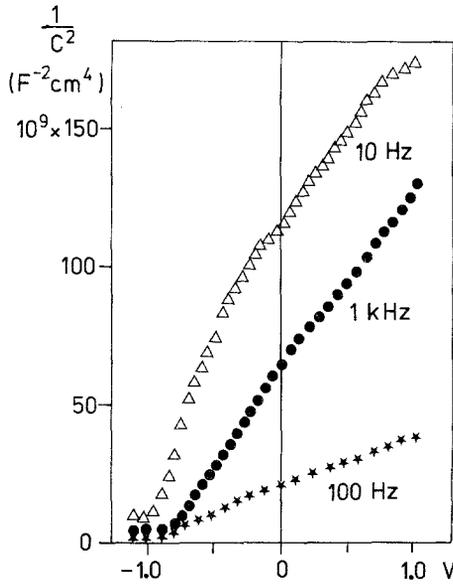


Fig. 5 A. Mott-Schottky Kurven von thermisch oxidierten Proben ($600^\circ C$, 30 min, O_2 -Strom) bei verschiedenen Frequenzen

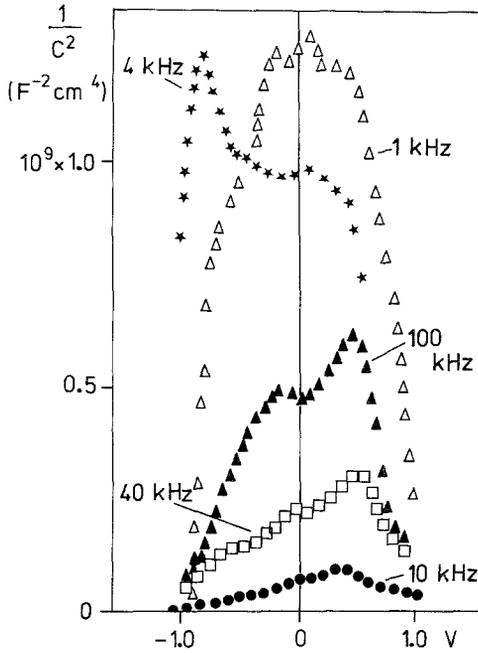


Abb. 5 B. Mott-Schottky Kurven von $n-TiO_2$ Halbleitern, hergestellt durch kontrollierte thermische Oxidation (600° , 30 min, O_2 1 atm) und danach im H_2 -Strom behandelt ($850^\circ C$, 90 min)

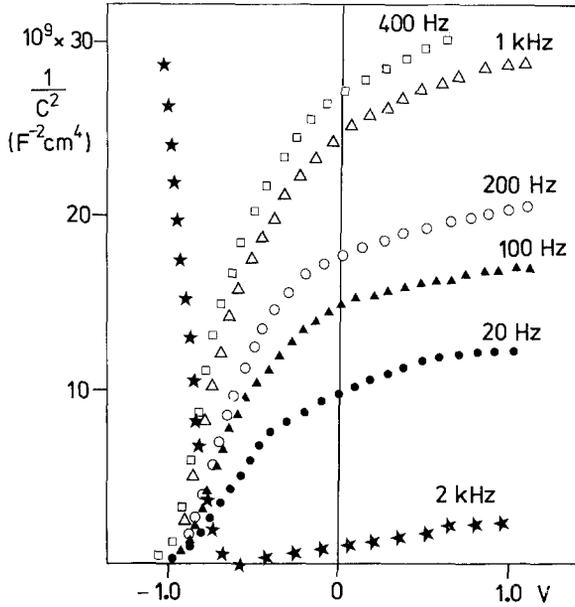


Abb. 6 A. Mott-Schottky Kurven von anodisch oxidierten $n\text{-TiO}_2$ -Proben, aufgenommen bei verschiedenen Frequenzen

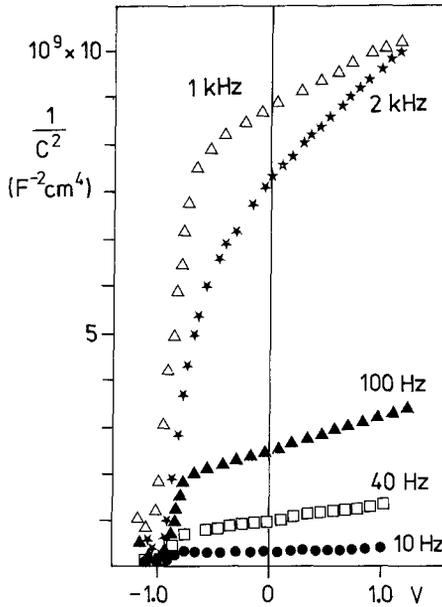


Abb. 6 B. Mott-Schottky Kurven von anodisch oxidierten Proben, die im H_2 -Strom reduziert wurden (650°C , 30 min), aufgenommen bei verschiedenen Frequenzen

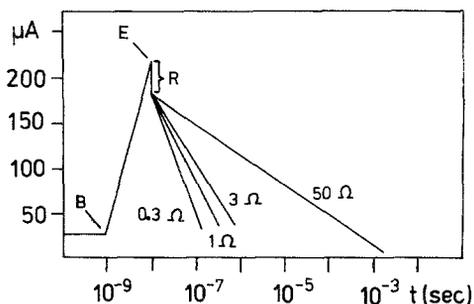


Abb. 7. Photostrom (μA) als Funktion der Zeit (t) gemessen über verschieden angelegte Parallelwiderstände (LASER-Pulsdauer: $\tau = 10 \text{ ns}$; R Abfall des Photostroms durch Rekombinationsprozesse; B Beginn und E Ende des LASER-Pulses)

Spannungs- und Frequenzverhaltens Aussagen über diese Oberflächenzustände treffen zu können.

Um Information über die Kinetik der Ladungsträgertrennung und des Ladungsträgertransportes im Halbleiter und des Transfers über die Grenzfläche zum Elektrolyten zu erhalten, wurde mit gepulster ns-LASER-Anregung die Bildung und der Abbau des Photostroms verfolgt.

Die Messungen des Photostroms und des Photospannungsverlaufes bei Belichtung mit der frequenzvervielfachten Linie ($\lambda = 353 \text{ nm}$) eines Nd-YAG-LASERS ergaben ein Abklingen, das im allgemeinen einem RC-Glied folgt (Abb. 7). Der steilere Abfall am Anfang ist auf die Rekombination von photogenerierten Elektronen und Defektelektronen zurückzuführen.

Es sei schließlich erwähnt, daß Untersuchungen zur Farbstoffsensibilisierung von Halbleiterschichten mit dem Ziel durchgeführt werden, eine Erweiterung der Absorption oxidischer Halbleiter in den sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums zu erreichen.

Dank

Die Autoren sind dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. G. Grabner danken wir für ns-LASER-Messungen.

Literatur

- ¹ Hartig K. J., Lichtscheidl J., Getoff N., Z. Naturforsch. **35 a**, 51 (1981).
- ² Lichtscheidl J., Hartig K. J., Getoff N., Tauschitz Ch., Nauer G., Z. Naturforsch. **36 a**, 727 (1981).

- ³ *Hartig K. J., Getoff N.*, Proc., 3rd Intern. Congress on Hydrogen and Materials, Paris, Frankreich, pp. 947—952 (1982).
- ⁴ *Hartig K. J., Nauer G., Getoff N.*, Proc., IX. IUPAC Symposium on Photochemistry, Pau, Frankreich, p. 156—157 (1982).
- ⁵ *Hartig K. J., Getoff N., Kotchev K. D., Kanev St.*, Solar Energy Materials **9**, 167 (1983).
- ⁶ *Getoff N., Solar S., Gohn M.*, Naturwiss. **67**, 7 (1980).
- ⁷ *Hartig K. J., Getoff N., Nauer G.*, Int. J. Hydrogen Energy **8**, 603 (1983).
- ⁸ *Hartig K. J., Getoff N.*, Proc., 5th Hydrogen Energy Conference, Toronto, Canada **3**, 1085—1097 (1984).
- ⁹ *Fujishima A., Honda K.*, Nature (London) **238**, 37 (1972).
- ¹⁰ *Hartig K. J., Lichtscheidl J., Getoff N.*, Proc., VIII. IUPAC Symposium on Photochemistry, Seefeld, Österreich, S. 172—173 (1980).
- ¹¹ *Hartig K. J., Vonach W., Getoff N.*, J. Photochem. **17**, 158 (1981).
- ¹² *Nauer G., Hartig K. J., Getoff N.*, Proc., Int. Soc. of Electrochem. Meeting, Erlangen, BRD, p. 809 (1983).
- ¹³ *Hartig K. J., Grabner G., Getoff N., Popkirov G., Kanev St.*, in Vorbereitung.
- ¹⁴ *Hartig K. J., Getoff N., Kotchev K. D., Kanev St.*, in Vorbereitung.