

*Ֆիզիկա.*

УДК 621.315.594

Վ. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Վ. Է. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ՊԻՆԴ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ  
ԷԼԵԿՏՐԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՈՒ ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ**

**Ներածություն:** 1970-ական թվականների կեսերից սկսված կիսահաղորդչային էլեկտրաքիմիայի բուռն զարգացումը առաջին հերթին պայմանավորված էր արեգակնային էներգիայի փոխակերպիչների մշակման հետ: Էներգետիկ ճգնաժամի թեժ պահին մեծ հետաքրքրություն առաջացրեց p-n անցում չպահանջող, էժան կերամիկական կիսահաղորդիչների հիման վրա արեգակնային էներգիայի ֆոտոէլեկտրաքիմիական փոխակերպիչներ ստեղծելու հնարավորությունը: Ֆոտոէլեկտրաքիմիական եղանակով արեգակնային էներգիայի փոխակերպիչների արդյունավետությունը հիմնականում պայմանավորված է նրանցում որպես կատալիզատոր օգտագործվող կիսահաղորդչային նյութերի էլեկտրաֆիզիկական և ֆոտոէլեկտրաքիմիական հատկություններով: Ջրի սպոնտան տարրալուծման համար ջրածնային և թթվածնային ռեակցիաների էներգետիկ մակարդակները պետք է ընկած լինեն կիսահաղորդչի հաղորդականության և վալենտական գոտիների եզրերի միջև: Կիսահաղորդչի արգելված գոտու ~2էՎ լայնությունը թույլ է տալիս իրականացնել ֆոտոտարրալուծման ինտենսիվ ռեակցիա և բավական լավ օգտագործել սպեկտրի տեսանելի տիրույթը: Ֆոտոկոռոզիայի նկատմամբ կայուն օքսիդային կիսահաղորդիչներում գտնված է գծային կապ արգելված գոտու լայնության և հարթ գոտու պոտենցիալի միջև, ըստ որի արգելված գոտու փոքր լայնությանը համապատասխանում է հարթ գոտու ավելի դրական պոտենցիալ: Այդ պատճառով էլ միայն լայն արգելված գոտիով կիսահաղորդիչներն են օժտված այնպիսի հարթ գոտիներով, որի պոտենցիալը բավարար է ջրից ջրածին անջատելու համար առանց արտաքին էներգիայի կիրառման: Սակայն դրանք էլ զգայուն են միայն սպեկտրի ուլտրամանուշակագույն տիրույթի նկատմամբ և կարող են կլանել արեգակնային էներգիայի միայն 2-3%: Համեմատաբար մեղ արգելված գոտիով կիսահաղորդչի օգտագործման դեպքում անխուսափելիորեն պետք է կիրառվի արտաքին լարում [1]: Արդյունավետ ֆոտոէլեկտրոլիզի համար անհրաժեշտ է, որպեսզի կիսահաղորդչային անոդ-կատալիզատորը օժտված լինի այնպիսի պարամետրերի օպտիմալ համադրությամբ, ինչպիսիք են արգելված գոտու լայնությունը, հարթ գոտու

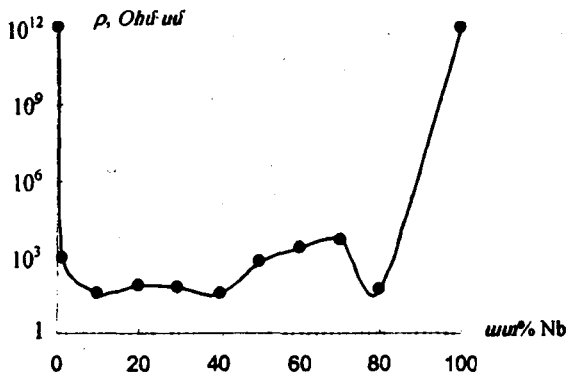
պոտենցիալը, կայունությունը էլեկտրոլիտների ջրային լուծույթներում, բարձր քվանտային ելքը և այլն: Ֆոտոէլեկտրաքիմիական եղանակով արեզակնային էներգիայի փոխակերպման ներկայիս փոքր արդյունավետության հիմնական պատճառն այն է, որ էլեկտրոլիտների ջրային լուծույթներում կայուն, հայտնի օքսիդային կիսահաղորդիչներից ոչ մեկը օժտված չէ նշված պարամետրերի ողջ համախմբով [2, 3]: Ֆոտոէլեկտրոլիզի պրոցեսի օգտակար գործողության գործակցի բարձրացման առավել հեռանկարային ուղիներից մեկը կիսահաղորդչային այնպիսի միացությունների սինթեզումն ու ուսումնասիրումն է, որոնցում կիրականացվի մի քանի կամ գոնե երկու օպտիմալ պարամետրերի համադրում:

Այս աշխատանքում փորձ է արվում  $Fe_2O_3-Nb_2O_5$  համակարգում սինթեզել այնպիսի կիսահաղորդչային միացություն, որում համատեղվեն յուրաքանչյուր նյութի լավագույն հատկությունները. ջրի սպոնտան ֆոտոէլեկտրոլիզի համար  $Nb_2O_5$ -ի ֆոտոէլեկտրոդների հարթ գոտու պոտենցիալի բավարար բացասականությունը և արևի էներգիայի բավարար կլանումը (~30%) համեմատաբար նեղ արգելված գոտիով  $Fe_2O_3$ -ի կողմից:

Փորձարարական մաս:  $Fe_2O_3-Nb_2O_5$  համակարգի նմուշների ստացման համար ելանյութերը ( $Fe_2O_3$ -ի և  $Nb_2O_5$ -ի փոշիները) նախապես ջրազրկվել են  $300^\circ C$ -ում 3 ժամվա ընթացքում: Այնուհետև համապատասխան բաղադրամասերը կշռվել են և միմյանց հետ խառնվելուց հետո մամլվել են ու թրծվել օդում  $1250^\circ C$  ջերմաստիճանում: Ստացված նմուշները կտրվել են  $1\text{մմ}$  հաստությամբ հաբերի, որոնց վրա մեխանիկական ու քիմիական մշակումից հետո վակուումային փոշեցրման եղանակով նստեցվել են պղնձե օհմական կոնտակտներ: Ֆոտոէլեկտրական չափումների համար նախատեսված նմուշներին զոդվել են ելքային լարեր և կոնտակտային մասը ծածկվել է պոլիմերային սոսնձով: Ուսումնասիրվել են նմուշների տեսակարար դիմադրության կախումը միոբիումի պարունակությունից և հաղորդականության կախումը ջերմաստիճանից: Ֆոտոէլեկտրաքիմիական պարամետրերի չափումները կատարվել են հետերոգեն բջջում, որի անոդային բաժանմունքը պարունակում է  $5N$   $NaOH$  լուծույթ, իսկ կատոդային բաժանմունքը՝  $5N$   $H_2SO_4$ -ի լուծույթ: Կիսահաղորդչային ֆոտոանոդը տեղադրվում է անոդային բաժանմունքում, որը ունի կվարցե պատուհան, իսկ պլատինե հակաէլեկտրոդը՝ կատոդային բաժանմունքում: Ֆոտոանոդը լուսավորվել է  $200$  Վտ հզորությամբ սնդիկային լամպի լույսով և չափվել է ֆոտոէլեկտրոլիզի հոսանքի կախումը  $Nb$ -ի պարունակությունից: Նմուշների սպեկտրալ բնութագծերը ստացվել են բջիջը  $1000$  Վտ հզորությամբ քսենոնային բարձր ճնշման լամպով լուսավորելով:

Ստացված արդյունքների քննարկումը: Սենյակային ջերմաստիճանում երկաթի օքսիդը ( $Fe_2O_3$ )  $\sim 10^{12}$  Օհմ·սմ տեսակարար դիմադրությամբ մեկուսիչ է: Հնգավալենտ միոբիումի իոնների ներմուծումը հանգեցնում է  $Fe_2O_3$ -ի փոխակերպմանը  $n$ -տիպի կիսահաղորդչի: Դա պայմանավորված է  $Fe^{3+}$  իոնների մի մասի անցումով երկվալենտ վիճակի: Միոբիումի հնգավալենտ իոնների մակարդակները տեղաբաշխված են մաքուր  $Fe_2O_3$ -ում չգրադեցված  $Fe^{+2}$  մակարդակներից վերև, այսինքն, լեզիբացնող տարրով տեղակալումը և պինդ լուծույթի ձևավորումը ընթանում է ըստ  $Fe_{2-3x}^{+3}Nb_x^{+5}Fe_{2x}^{+2}O_3^{-2}$  բանաձևի [4]: Ցանցի համարժեք հանգույցներում մույն տարրի տարրեր վալենտականությամբ իոնների առկայությունը հանգեցնում է հաղորդականության թռիչքա-

յին մեխանիզմի՝ պայմանավորված ջերմային գրգռման միջոցով իոնների միջև էլեկտրոնների փոխանակմամբ:  $Fe_2O_3$ -ի հիման վրա պատրաստված մնուշների տեսակարար դիմադրության կախումը նրանցում միոքիումի պարունակությունից բերված է նկ. 1-ում: Ինչպես երևում է նկարից, արդեն  $1ատ\%$  միոքիումի առկայությունը հանգեցնում է տեսակարար դիմադրության կտրուկ



Նկ. 1: Նմուշների տեսակարար դիմադրության կախումը միոքիումի պարունակությունից:

ցենտրացիաների դեպքում կտրուկ աճում է, իսկ մաքուր  $Nb_2O_5$ -ը արդեն մեկուսիչ է:

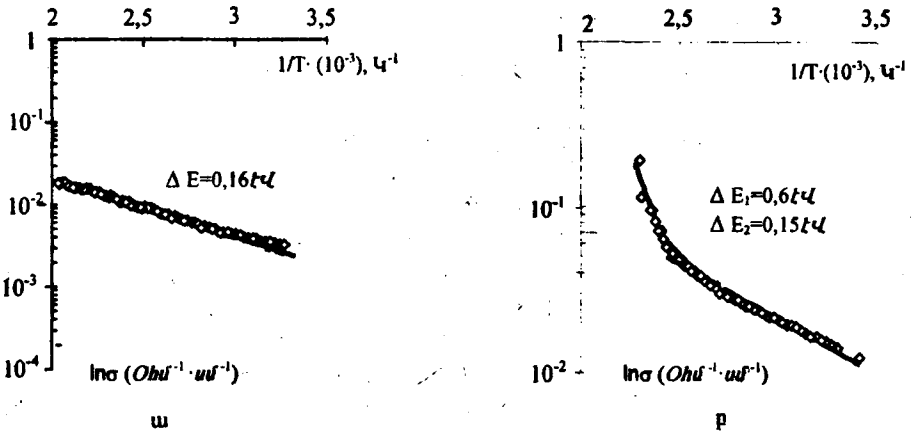
Լեգիրացման սկզբնական փուլում Nb-ի կոնցենտրացիայից տեսակարար դիմադրության այդպիսի խիստ կախվածությունը բնորոշ է հաղորդականության թռիչքային մեխանիզմին և պայմանավորված է նրանով, որ էլեկտրոնի մի իոնից մյուսը թռիչքի հավանականությունը խիստ կախված է երկվալենտ և եռավալենտ կատիոնների միջև եղած հեռավորությունից: Լեգիրացնող տարրի պարունակության մեծացմանը զուգընթաց աճում է հաղորդականության մեջ ներդրում ունեցող երկաթի երկ- և եռավալենտ իոնների թիվը, միաժամանակ մեծանում է նաև թռիչքների հավանականությունը այդ իոնների միջև պոտենցիալ արգելքի փոքրացման պատճառով: Ինչպես ցույց են տվել ռենտգենաֆազային հետազոտությունները, միոքիումի արդեն  $5ատ\%$ -ից բարձր պարունակությունների դեպքում սկսում են ձևավորվել նոր ֆազեր, որոնք նույնականացնել առայժմ չի հաջողվել: Միայն  $50ատ\%$   $Nb_2O_5$ -ի դեպքում ձևավորվում է մաքուր  $FeNbO_4$  նոր ֆազ, որը ինչպես ցույց կտրվի ստորև, օժտված է ավելի լավ ֆոտոկատալիտիկ հատկություններով, քան լեգիրացված  $Fe_2O_3$ -ը:

Պարզելու համար, թե ինչպիսի ենթամակարդակներ են ծագում  $Fe_2O_3$ -ի արգելված գոտում, հետազոտվել է մնուշների տեսակարար հաղորդականության կախումը ջերմաստիճանից (նկ. 2):  $\ln \sigma$ -ի կախումը  $1/T$ -ից ուղիղ գիծ է, որի թեքությամբ էլ որոշվում է ենթամակարդակների իոնացման էներգիան, այսինքն՝ նրանց տեղաբաշխումը արգելված գոտում: Այդ հետազոտությունների բնութագրական տեսքերը բերված են նկ. 2, ա, բ-ում: Յուրաքանչյուր գրաֆիկի վրա բերված է իոնացման հաշվարկված էներգիան:  $Fe_2O_3$ -ի մեջ մինչև  $1\%$  Nb-ի պարունակության դեպքում  $\Delta E$ -ն մոտ  $0,16էՎ$  կարգի է: Ինչպես արդեն նշվել է, երկաթի օքսիդում իրականացվում է հաղորդականության թռիչքային մեխանիզմ, որի դեպքում էլեկտրոնի մի իոնից ( $Fe^{2+}$ ) մյուսին

(Fe<sup>+3</sup>) անցնելու համար անհրաժեշտ է որոշակի էներգիա: Այսինքն, կարելի է ասել, որ ակտիվացման էներգիան բաղկացած է երկու անդամներից՝

$$\Delta E = \Delta E_n + \Delta E_t,$$

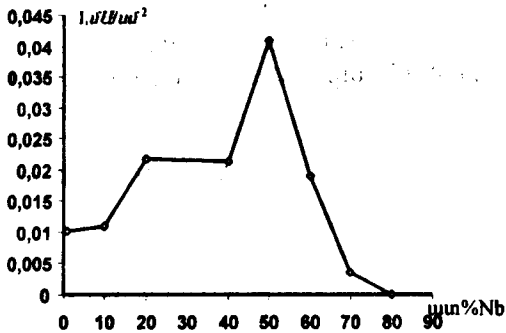
որոնցից մեկը ( $\Delta E_n$ ) որոշում է լիցքակիրների թիվը, իսկ մյուսը ( $\Delta E_t$ ) լիցքակիրների շարժունակությունը: Ինչպես ցույց են տվել նախկինում կատարված հետազոտությունները, խառնուրդների փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում շարժունակության ակտիվացման էներգիան  $\sim 0,16$  էՎ կարգի է [5]: Ավելի մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում այն նվազում է և քննարկվող դեպքում, ըստ թերմոէլեկտրի ջերմաստիճանային կախվածության հետազոտման արդյունքների, մոտ  $0,15$  էՎ կարգի է: Այսինքն, կարելի է եզրակացնել, որ երկաթի օքսիդում Nb-ի մինչև 1% պարունակության դեպքում արգելված գոտում ենթամակարդակներ չեն առաջանում և էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախվածության վարքը կարելի է բացատրել Fe<sup>+2</sup> իոնների թվի ավելացմամբ, որն էլ իր հերթին հանգեցնում է հաղորդականության ակտիվացման էներգիայի նվազմանը: Խառնուրդի կոնցենտրացիայի մեծացման դեպքում  $\ln \sigma \sim 1/T$  կախվածության կորի վրա դիտվում են երկու թեքություններ՝ համապատասխանաբար  $\sim 0,6$  և  $\sim 0,15$  էՎ ակտիվացման էներգիաներով:



Նկ. 2. Նմուշների տեսակարար հաղորդականության կախումը ջերմաստիճանից.  
ա) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1%Nb, բ) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+30%Nb:

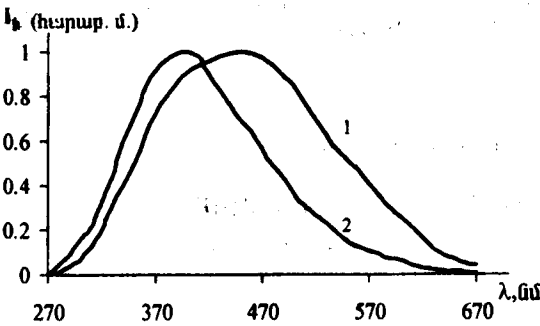
Ակնհայտ է, որ  $\sim 0,15$  էՎ-ը համապատասխանում է շարժունակության ակտիվացման էներգիային, իսկ  $\sim 0,6$  էՎ-ը պայմանավորված է Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ի արգելված գոտում խառնուրդային մակարդակների առաջացմամբ: Երկաթի և նիոբիումի հավասար քանակությունների դեպքում, ինչպես արդեն նշվել է, առաջանում է FeNbO<sub>4</sub> նոր միացություն, որի էլեկտրաֆիզիկական և ֆոտոէլեկտրաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունները շարունակվում են: Նիոբիումի ավելի մեծ քանակությունների դեպքում արդեն Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ի ցանցն է դառնում բազային, իսկ երկաթի ատոմները դառնում են խառնուրդային ատոմներ: Այս դեպքում էլ երկաթի պարունակության նվազմանը զուգընթաց ակտիվացման էներգիան աճում է: Այստեղ կարելի է ենթադրել, որ երկաթի խառնուրդային ատոմները Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ի մեջ կատարում են նույն դերը, ինչ որ Nb-ի ատոմները Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ի մեջ, և այդ դեպքում ակտիվացման էներգիայի աճը ամբողջովին բացատրելի է: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> համազարգի պինդ լուծույթներում ամենաբարձր

լրացված գոտիները հանդիսանում են  $FeO_6$  բջիջների զբաղեցված d-մակարդակները, որոնք տեղաբաշխված են  $O^{2-}$ -ի 2P-ից ավելի բացասական մակարդակներում, իսկ դատարկ մակարդակներ են հանդիսանում  $FeO_6$  բջիջների չզբաղեցված d-մակարդակները, և  $NbO_6$ -ի d-մակարդակները: Այսինքն, այս նմուշներում հնարավոր են օպտիկական անցումներ ինչպես երկաթի իոնների մակարդակների միջև ( $\sim 2,2\text{էՎ}$ ), այնպես էլ երկաթի իոնների և նիոբիումի d-մակարդակների միջև ( $\sim 1,3\text{էՎ}$ ), որը զգալիորեն մեծացնում է կլանվող լուսային էներգիայի բաժինը: Ընդ որում, հարթ գոտու պոտենցիալը, որն արդեն որոշվում է  $Nb_2O_5$ -ի հաղորդականության գոտու պոտենցիալով, պետք է



Նկ. 3: Ֆոտոհոսանքի խտության կախումը նմուշներում նիոբիումի պարունակությունից:

դեպքում ֆոտոհոսանքը գործնականում ձգտում է գրոյի, այսինքն  $Nb$ -ի պարունակության մեծացմանը զուգընթաց այն աճում է, հասնելով առավելագույն արժեքի  $FeNbO_4$  բաղադրության համար: Ֆոտոհոսանքի հետագա նվազումը պայմանավորված է նոր, տվյալ սպեկտրալ տիրույթում ոչ ֆոտոզգայուն ֆազերի և  $FeNbO_4$  ֆազի հարաբերակցության փոփոխությամբ՝ հոգուտ առաջինների: Համակարգում  $Fe_2O_3$ -ի 30% փոքր պարունակությունների դեպքում  $FeNbO_4$ -ի սպեկտրալ գծեր արդեն չեն հայտնաբերվում, և այդ կոնցենտրացիաների դեպքում ֆոտոհոսանքը նորից հավասարվում է գրոյի: Ֆոտոէլեկտրոդների սպեկտրալ բնութագրերի ուսումնասիրության արդյունքները երկու բնութագրական բաղադրությունների համար բերված են նկ. 4-ում:



Նկ. 4:  $Fe_2O_3+1\%Nb$  (1) և  $FeNbO_4$  (2) նմուշների սպեկտրալ բնութագրերը:

միևնույն արժեքի: Ինչպես երևում է նկարից, և լեզիրացված  $Fe_2O_3$ -ի հիման վրա, և  $FeNbO_4$ -ի հիման վրա պատրաստված ֆոտոէլեկտրոդների սպեկտրալ ֆոտոզգայունության տիրույթները մերառում են արևի տեսանելի սպեկտրի զգալի մասը: Ֆոտոէլեկտրոդի հոսանքի սկիզբը համապատասխանում է  $\sim 670\text{նմ}$  ալիքի երկարությանը: Նկ. 4-ից կարելի է ստանալ լեզիրացված

նմուշների ֆոտոզգայունության մաքսիմումը՝ ~2,6ՏՎ և  $\text{FeNbO}_4$ -ինը՝ ~2,96ՏՎ: Այսինքն, չնայած նրան, որ ստացված բաղադրություններում Nb-ի մեծ կոնցետրացիաների դեպքում հարթ գոտու պոտենցիալը զգալիորեն շեղվում է դեպի ավելի բացասական արժեքները, ֆոտոկլանման տիրույթի մաքսիմումի դեպի կարճ ալիքներ շեղման պատճառով ֆոտոէլեկտրոլիզի հոսանքի սպասված զգալի աճ չի դիտվում: Այնուհանդերձ, արդեն այն փաստը, որ  $\text{FeNbO}_4$ -ի հարթ գոտիների պոտենցիալը լեզիրացված նմուշների համեմատ ավելի բացասական է, իսկ լուսազգայուն տիրույթը գրեթե մնում է նույնը, ինչ որ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ինն է, թույլ է տալիս հուսալ, որ այդ բաղադրության սինթեզման տեխնոլոգիայի օպտիմալացման և ավելի կատարյալ կառուցվածքով նմուշների ստացման դեպքում հնարավոր է հասնել ֆոտոէլեկտրոլիզի եղանակով արեգակնային էներգիայի փոխակերպման արդյունավետության զգալի բարձրացման:

*Կիսահաղորդիչների և դիէլեկտրիկների  
ֆիզիկայի ամբիոն*

*Ստացվել է 07.02.2005*

#### Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. Плесков Ю.В. – Электрохимия, 1981, т. 17, с. 3–31.
2. Aroutiounian V.M., Sarkisyan A.G., Arakelyan V.M. Water electrolysis by use of semiconductor oxide anodes. Proc. 7<sup>th</sup> Hydrogen Energy Conf., Moscow, 1988, p. 579–593.
3. Арутюнян В.М. Полупроводниковые фотоэлектроды для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии. – В кн.: Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии, ч. I. М.: Наука, 1985, с. 74–102.
4. Aroutiounian V.M., Arakelyan V.M., Shahnazaryan G.E., Stepanyan G.M., Turner J.A., Kaselev O. Investigations of ceramic photoelectrodes from  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doped with niobium. – 10<sup>th</sup> International ceramics congress. Florence. Italy, 2002, July 14–18, p. 425–434.
5. Арутюнян В.М., Аракелян В.М., Шахназарян Г.Е., Степанян Г.М., Тернер Дж.А., Хаселев О. – Электрохимия, 2002, т. 38, № 4, с. 428–434.

В. М. АРАКЕЛЯН, В. Э. ГАЛСТЯН

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$

#### Резюме

Эффективность преобразователей солнечной энергии методом фотоэлектролиза воды в основном обусловлена свойствами полупроводникового фотоанода, применяемого в них как фотокатализатор. Одним из наиболее перспективных путей оптимизации его параметров является применение новых трех- или четырехкомпонентных маталл-оксидных полупроводниковых соединений. С этой целью в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$  синтезированы твердые растворы различных составов. Исследованы электрофизические и фото-

электрохимические свойства полученных образцов. Показано, что фотоэлектроды, изготовленные на основе гомогенного твердого раствора  $\text{FeNbO}_4$ , обладают наиболее оптимальной совокупностью важных для эффективного фотоэлектролиза параметров.

V. M. ARAKELYAN, V. E. GALSTYAN

## SYNTHESIS OF SOLID COMPOUNDS OF $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2$ AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTROPHYSICAL AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES

### Summary

The efficiency of the solar energy conversion by water photoelectrolysis method is mainly determined by the properties of the semiconductors photoanode which performs function of photocataliser. One of the perspective ways of optimization of these parameters is the usage of the new triple- and four-compound metal-oxide. For this purpose solid solutions of different compounds in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  system are synthesized. The electrophysical and electrochemical properties of the synthesized samples are studied. It is shown that the electrodes made on the base of homogeneous solid solution of  $\text{FeNbO}_4$  provide efficient photoelectrolysis process at the most optimal combination of important parameters.