Метод обобщенной спектроскопии импеданса в электрохимии и фотоэлектрохимии (модуляционная спектроскопия фототоков и термоимпеданс)



Посвящается памяти моего учителя З.А. Ротенберга, которому в сентябре 2016 года исполнилось бы 80 лет

40-е Фрумкинские Чтения, МГУ, 28 октября 2016 года

A Transfer Function Approach for a Generalized Electrochemical Impedance Spectroscopy

C. Gabrielli* and B. Tribollet*

J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 5, May 1994



$$Y_k = G(W_j)$$

$$\frac{dX_{\rm i}}{dt} = {\rm H}_{\rm i}(X_{\rm l}, W_{\rm j})$$

$$Y_{k} = F_{k}(X_{i}, W_{j})$$

Chem. Rev. 1990, 90, 753-769

Dynamic Aspects of Semiconductor Photoelectrochemistry

L. M. PETER

Department of Chemistry, The University, Southampton SO9 5NH, U.K.



 $T_1(s) = \mathcal{L}j_{\text{photo}}(t) / \mathcal{L}g(t) = \overline{j}_{\text{photo}}(s) / \overline{g}(s)$

J. Electroanal. Chem., 193 (1985) 27-47 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

SURFACE RECOMBINATION AT SEMICONDUCTOR ELECTRODES

PART III. STEADY-STATE AND INTENSITY MODULATED PHOTOCURRENT RESPONSE

J. LI* and L.M. PETER

Department of Chemistry, The University, Southampton SO9 5NH (Great Britain) (Received 8th March 1985; in revised form 26th April 1985) J. Electroanal. Chem., 256 (1988) 471-475 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Preliminary note

Kinetic study of electrode processes by ac quartz electrogravimetry

S. Bourkane, C. Gabrielli * and M. Keddam

LP 15 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", Tour 22-4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)

(Received 10 October 1988)

J. Electroanal. Chem., 270 (1989) 429-436 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Short communication

Frequency resolved transmittance measurements on polyaniline films

Roger S. Hutton, Maher Kalaji and Laurence M. Peter *

Department of Chemistry, The University, Southampton S09 5NH (Great Britain) (Received 12 May 1989)

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

т. XXIV, вып. 3

Экспериментальные результаты

удк 541.14 ФОТОПРОЦЕССЫ НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ АНОДНОА ПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ В УСЛОВИЯХ МОДУЛИРОВАННОГО ОСВЕЩЕНИЯ

Ротенберг З. А., Монахов Б. И.

На свищовом электроде в 1 N H₂SO₄ исследованы фотопроцессы в условиях, когда поверхность Pb покрыта оксидным слоем. Измерены первая и вторая гармоники фототока в зависимости от потенциала и интенсивности света, а также изменение нестационарпого фототока при интенсивности света, а также изменение нестационарпого фототока при интенсивность света, а также изменение нестационарпого фототока при интенсивность света, причем угол сдвига фаз возрастает с изменением интенсивность света, причем угол сдвига фаз возрастает с изменением интенсивность света, причем угол сдвига фаз возрастает с изменением интенсивность света, причем угол сдвига фаз возрастается, что наблодаемость фототока от интенсивности света. Предполагается, что наблюдаемость фототока от интенсивности света. Предполагается, что наблюдаемые закономерности связаны с восстановлением и фотовосстановлением на поверхности электрода продуктов анодного фотопроцесса. Для предложенной модели фотопроцесса приведен расчет первой и второй гарложенной модели фотопроцесса приведен расчет первой и второй гарионик фототока, который качественно описывает экспериментальные результаты.

При анодной поляризации свинцового электрода в водном растворе H₂SO, в области потенциалов ⁴ от -0,45 до +0,96 В на поверхности формируется система Pbтет. PbO - PbSO₄ - H₂SO₄ [1, 2]. Кристаллы PbSO₄ образуют полупроницаму мембрану, свойства которой определяют электрохимическое поведение всей системы [3-5]. Слой PbO является полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоня (9 эВ [6], фотоэлектрохимические свойства которого широко исследованы в поледние годы [7-11]. Согласно [7], при освещении такого электрода на его поверости образуются и полуписти с исследованы в соизменение амилитуды первой гармоники ([j,]) и фазы (ф) фототока Изменение амилитуды показано на рис. 1. Фототоки везде приведения прецессе фотоактивации показа – в градусах. Фототоки везде приведения процессе фотоактивации стационарного значения после 10 мин активации стационарного значения



только две частоты модуляции...

43. PHOTOCURRENTS AT A TITANIUM-DIOXIDE ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACE UNDER MODULATED ILLUMINATION

By: SEMENIKHIN, OA; ROTENBERG, ZA; TEPLITSKAYA, GL SOVIET ELECTROCHEMISTRY Volume: 27 Issue: 2 Pages: 190-196 Published: FEB 1991

Get it @ Western Clos

Close Abstract

Modulated illumination was employed to find the amplitude and phase of the alternating photocurrent component as functions of electrode potential and modulation frequency. For the transient photoprocesses occurring at the interface, a model was considered which comprises recombination via two surface states and an electrochemical reaction involving photoexcited holes coming directly from the valence band. The expression obtained in terms of this model for the phase and frequency characteristics readily describes the experimental data over the frequency range between 30 and 830 Hz. Hence it is possible to find the kinetic parameters of the surface processes as functions of electrode potential.

полный спектр частот модуляции

J. Electroanal. Chem., 316 (1991) 165–174 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne JEC 01679

Intensity modulated photocurrents on an anodically oxidized lead electrode in sulfuric acid solution

Z.A. Rotenberg and O.A. Semenikhin

A.N. Frumkin Institute of Electrochemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow (USSR) (Received 8 April 1991; in revised form 28 May 1991)

полный спектр частот модуляции...плюс "подсветка" - изменяемая постоянная составляющая интенсивности тока. УДК 541.13

© 1992 г. О.А.Семенихин, З.А. Ротенберг

МОДУЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОТОКОВ И ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НА ПАССИВНОМ МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 1993, том 29, № 6

КРАТКИЕ **СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.135

к 541.135 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПРОЦЕССА МЕТОЛОМ МОЛУ ПЯПИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА МЕТОДОМ МОДУЛЯЦИИ температуры приэлектродного слоя

© 1993 г. З. А. Ротенберг

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 25.05.92 г.

Энергия активации является фундаментальной величиной в кинетике электродных процессов. Из температурной зависимости плотности тока (скорости процесса) при постоянном перенапряжении определяется реальная энергия активации (A), которая связана с идеальной (W) через скрытую теплоту q электродного процесса. [1, 2]. Экспериментальное определение А требует много времени и сопряжено с изменением состояния поверхности самого электрода и, следовательно, его каталитической активности. Это может, в частности, приводить к искажению аррениусовых зависимостей и в результате - к ошибочному значению А. В настоящем сообщении рассмотрена возможность определения энергни активации электродной реакции путем воз-

Здесь п – теплота Пельтье для электрода срав ния. Знаки "плюс" и "минус" перед первымстр емым в скобке отвечают соответственно ит ной и анодной реакциям. Из выражения (1) се дует

$$j/i = (A' - \alpha F \eta) \Delta T/RT^2$$

где величину $A' = A \pm \alpha \pi$ мы будем называт "неизотермической" энергией активации. У нение (2) предсказывает линейную зависных величины j/i от η, экстраполяцией которой в ось η находится A' при $\eta = 0$, а по наклону прав может быть определена амплитуда ΔT .

В настоящей работе данным методом были ределены энергии активации А' для прод-



Амплитуда колебания температуры на поверхности электрода ∆T оценивалась по формуле:

$$\Delta T = \Delta I (1-R) / (\omega c \kappa)^{1/2},$$

вытекающей из решения уравнения теплопродуляци водности для полубесконечного металлического 0.03 K пержня с теплоемкостью с и теплопроводведени востью к когда тепловой поток $\Delta I(I - R)$ на 7 Гца границе с раствором меняется с круговой часточем Д той ю. Здесь R - коэффициент отражения света, туде и который при нормальном падении в области макамума излучения лампы накаливания (1000 нм) близок к 0.7 для Ni и Pt и 0.9 для Cu [3]. Подстав-

исследо

линейн

Из нак

ходила

мерн

ние С 9mg

(5)

Electrochimica Acta, Vol 37, No 11 pp 1945-1950, 1992 Printed in Great Britain 0013-4686/92 \$5 00 + 0 00 © 1992 Pergamon Press Ltd

THERMOELECTROCHEMICAL IMPEDANCES—I A NEW EXPERIMENTAL DEVICE TO MEASURE THERMOELECTRICAL TRANSFER FUNCTIONS

A OLIVIER,* E MERIENNE,† J P CHOPART* and O AABOUBI*

*Laboratoire d'Electrochimie et Chimie du Solide, and †Laboratoire d'Energetique et d'Optique, U F R, Sciences, B P 347, 51062 Reims Cedex, France

(Received 17 January 1992)



Pergamon

 Electrochimica Acta, Vol. 42, No. 5, pp. 793–799, 1997

 Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd.

 Printed in Great Britain. All rights reserved

 PII: S0013-4686(96)00337-4

 0013-4686/97 \$17.00 + 0.00

Thermoelectrochemical impedance

Z. A. Rotenberg

A. N. Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

(Received 1 August 1996)

Suppression of Surface Recombination on TiO₂ Anatase Photocatalysts in Aqueous Solutions Containing Alcohol

O. A. Semenikhin,[†] V. E. Kazarinov,[†] L. Jiang,[‡] K. Hashimoto,^{‡,§} and A. Fujishima^{*,II}

A. N. Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 31, 117071 Moscow, Russia, Chinese Academy of Sciences, Institute of Chemistry, Zhong Guan Chun, Beijing, 100080, China, Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904, Japan, Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Received October 14, 1998. In Final Form: March 10, 1999



Available online at www.sciencedirect.com



Electrochimica Acta 53 (2008) 3744-3754



www.elsevier.com/locate/electacta

Intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) of solid-state polybithiophene-based solar cells

P.M. DiCarmine, O.A. Semenikhin*,1

Department of Chemistry, The University of Western Ontario, London, Ontario N6A 5B7, Canada Received 10 April 2007; received in revised form 19 June 2007; accepted 22 June 2007 Available online 27 June 2007

Mechanism of Recombination Losses in Bulk Heterojunction P3HT: PCBM Solar Cells Studied Using Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy

Joshua C. Byers,[†] Scott Ballantyne,[‡] Konstantin Rodionov,[‡] Alex Mann,[‡] and O. A. Semenikhin^{*,†}

⁺Department of Chemistry, The University of Western Ontario, London, Ontario N6A 5B7, Canada ⁺Wired Sun Inc., 112 College Street, Toronto, Ontario, M5G 1L6, Canada

ABSTRACT: Intensity modulated photocurrent (IMPS) and photovoltage (IMVS) spectroscopies were used to study the mechanism of photoprocesses in P3HT:PCBM bulk heterojunction organic solar cells at various light intensities. The use of the frequency domain techniques allowed us to separate the bulk and interfacial processes and gain a valuable insight into the mechanism of losses in these devices. The results provide direct evidence that interfacial nongeminate recombination is one of the dominant loss and aging mechanisms in bulk heterojunction organic solar cells. The trapping of photoexcited holes in the P3HT phase was found to contribute to the increased recombination rate. The results suggest that



promising ways of improving the efficiency of bulk heterojunction solar cells may be reducing the charge trapping both at and near the P3HT:PCBM interface, as well as improving the efficiency of charge extraction at contacts.

KEYWORDS: intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS), P3HT:PCBM organic solar cells, organic photovoltaics, organic solar cells, bulk heterojunction, surface and interfacial recombination

dx.doi.org/10.1021/am100998t ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 392-401

Effect of Aging and PCBM Content on Bulk Heterojunction Organic Solar Cells Studied by Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy

Joshua C. Byers,[†] Thomas Heiser,[‡] Maksim Skorobogatiy,[§] and Oleg A. Semenikhin^{*,†}

[†]Department of Chemistry, The University of Western Ontario, 1151 Richmond St., London, Ontario N6A 5B7, Canada [‡]Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes, Université de Strasbourg-CNRS, 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg, France [§]Génie Physique, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, succ. Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

S Supporting Information

ABSTRACT: A series of encapsulated and nonencapsulated bulk heterojunction photovoltaic devices containing poly(3hexylthiophene) (P3HT) and [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM) with different P3HT:PCBM ratios were investigated using traditional steady-state as well as nonsteady-state intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) techniques. The steady state J-V measurements showed that PCBM content did not have a significant effect on the efficiency for freshly prepared devices, whereas aged nonencapsulated devices exhibited a strong dependence on PCBM content. IMPS measurements showed a significant contribution of interfacial nongeminate recombination in



nonencapsulated devices, which increased with decreasing PCBM content in the photoactive layer and cell aging. It was related to the formation of interfacial states at the P3HT/PCBM interface due to atmospheric contamination, which act as recombination centers. Device encapsulation was found to be effective in preventing the occurrence of interfacial recombination. Our results suggest that IMPS can be used as a diagnostic tool to predict the performance of bulk heterojunction organic solar cells. If a solar cell shows the presence of interfacial states as indicated by semicircle arcs in quadrant I of the IMPS complex plane plots, it is most likely that its performance will deteriorate with time due to enhanced interfacial recombination, even without further exposure to atmospheric contaminations. We conclude that interfacial nongeminate recombination is an important degradation mechanism in organic solar cells, especially in the case of exposure to atmospheric contaminants.

Фотоэлектрохимические процессы на границе раздела полупроводник-раствор



Обьемная и поверхностная рекомбинация



Эффект поверхностной рекомбинации на стационарные кривые фототока



Semenikhin et al Langmuir 15, 1999, 3731

Гармоническая модуляция интенсивности освещения

$$I_0 = I_{dc} + I_{ac} \cdot \exp(i\omega t) \cdot \exp(i\varphi)$$

$$I_{dc}; I_{ac}; \omega = \text{var}$$

 $\operatorname{Re}(j_{photo}), \operatorname{Im}(j_{photo}) = ?$

Модуляционная спектроскопия фототоков







Модуляционная спектроскопия фототоков



Пример годографа фототока





$$\frac{dc}{dt} = \gamma g - kc$$

$$I = I \cdot \exp(i\omega t);$$

$$c_{ac} = c \cdot \exp(i\omega t); g_{ac} = g \cdot \exp(i\omega t)$$

$$i\omega c = \gamma g - kc$$

$$c = \frac{\gamma g}{k + i\omega}; j_{photo} = g \cdot (1 - k \cdot c)$$

28

$$j_{photo} = g \cdot (1 - k \cdot c) = g(1 - \frac{\gamma \cdot k}{k + i\omega})$$

$$\operatorname{Re}(j_{\text{photo}}) = g \left\{ 1 - \gamma / \left(1 + \frac{\omega^2}{k^2} \right) \right\}$$
$$\operatorname{Im}(j_{\text{photo}}) = g \gamma \omega / \left\{ k \left(1 + \frac{\omega^2}{k^2} \right) \right\}$$



ω/k



31

Нелинейные системы

 $I(\omega) = I_{dc} + I_{ac}sin(\omega t)$ I_{dc}= var, I_{ac}= const $j_{photo}(\omega) = j_{photo dc} + j_{photo ac} sin(\omega t + \phi)$ $j_{photo.ac} = f(\omega, I_{dc})$ 10 1 2 -10 10 30 Re(j) / µA cm m(j) / μA cm⁻² -20 Для линейных систем, вид и параметры годографов фототока не будут зависеть от интенсивности подсветки", постольку поскольку переменная **-30** · составляющая остается неизменной. Если же система нелинейна - это значит, что, например, кинетические параметры фотопроцесса зависят от интенсивности света!

Солнечные батареи



Ontario's Sarnia Solar Farm

- Традиционные материалы:

 Si
 CdTe (Cadmium Telluride)
 - CIGS (Copper Indium Gallium Sellenide)
- Новые материалы

 Снижение затрат
 Масштабирование
 Новые области

использования

Органические солнечные батареи



- Тонкие слои (нужно мало материала, ↓ затрат)
- Наносятся из раствора по типу краски
- Меньше затрат, повышение производительности



Steim, R.; Kogler, F. R.; Brabec, C. J. Journal of Materials Chemistry 2010, 20, 2499-2512





- Экситон имеет короткое время жизни и диффузионную длину
- Экситон эффективно диссоциирует только на расстоянии 10 – 20 nm от границы раздела

Bulk heterojunction



- Требуется максимально развить границу раздела между донорным и акцепторным материалами
- Значительно увеличивается эффективность

Cross-sectional TEM image



• Светлым показаны области, обогащенные РЗНТ

- Темные области обогащены РСВМ
- 1. R. Steim, F.R. Kogler, C.J. Brabec, J. Mater. Chem. 20 (2010) 2499

2. J.S. Moon, J.K. Lee, S. Cho, J. Byun, A.J. Heeger, Nano Lett. 9 (2009) 230

Фоторазделение зарядов на границе раздела донор-акцептор



Steim, R.; Kogler, F. R.; Brabec, C. J. Journal of Materials Chemistry 2010, 20, 2499-2512

Транспорт разделенных носителей заряда в своих фазах



Steim, R.; Kogler, F. R.; Brabec, C. J. Journal of Materials Chemistry 2010, 20, 2499-2512

А также - рекомбинация на границе раздела!



Годографы фототока для ячеек без акцептора электронов (РСВМ)



Анодный фототок при высокой частоте модуляции



$$j_{\rm ph} = g_{\rm a} \left[1 - \frac{\beta_{\rm a}}{1 + i\omega\tau_{\rm a}} \right] + g_{\rm c} \left[1 - \frac{\beta_{\rm c}}{1 + i\omega\tau_{\rm c}} \right]$$

43

Ситуация без акцептора электронов



Экситоны не только плохо разделяются, но также:

- дырки мигрируют в противоположном направлении (к катоду=анодный фототок) и рекомбинируют с электронами
- Дополнительно снижается эффективность



Модуляционная спектроскопия фототоков донорно-акцепторных солнечных ячеек: показано, что низкая эффективность таких систем во многом связана с рекомбинацией на границе раздела донорной и акцепторной фаз

J. C. Byers, S. Ballantyne, K. Rodionov, A. Mann, and O. A. Semenikhin. Mechanism of Recombination Losses in Bulk Heterojunction P3HT:PCBM Solar Cells Studied Using Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy. *ACS Advanced Materials and Interfaces*, 2011, vol. 3, pp.392-401

Стационарный фототок для двух ячеек с разной эффективностью



Годографы модулированных фототоков для тех же систем



Менее эффективная ячейка В характеризуется более высокой скоростью рекомбинации на границе раздела фаз

Эволюция спектров МСФ со временем



После определенного времени стационарный фототок падает до нуля; тем не менее, ячейка продолжает давать нестационарный фототок, показывая, что она способна генерировать фотовозбужденные носители, но они рекомбинируют и не дают вклад в фототок из-за высокой скорости рекомбинации на границе раздела фаз. Этот эксперимент показывает, что скорость рекомбинации возрастает с выработкой ресурса ячейки и определяет время ее эффективной работы.

Влияние интенсивности подсветки: система нелинейна!



 Скорость рекомбинации возрастает с интенсивностью света
 Это означает, что высокая скорость рекомбинации связано в том числе с низкой подвижностью основных носителей, которые после фотогенерации и диссоциации первичных экситонов не успевают отойти от границы раздела и рекомбинируют! Зависимости константы скорости рекомбинации от интенсивности света, определенные из спектров фототока



Такое поведение указывает на проблемы с транспортом основных носителей - дырок - в фазе фотоактивного полимера. Та же самая проблема наблюдалась в системе без акцептора, и опять она возникает несмотря на более эффективное разделение зарядов за счет акцептора



Photoactive Layer

Вторая проблема - наличие электронных состояний на границе раздела донорной и акцепторной фаз, которые предоставляют "место встречи" фотогенерированных электрона и дырки. Если бы их не было, даже медленный транспорт был бы несущественнен.



Photoactive Layer

Так что это за электронные состояния, где они расположены и какова их природа?

Effect of Aging and PCBM Content on Bulk Heterojunction Organic Solar Cells Studied by Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy Joshua C. Byers,[†] Thomas Heiser,[‡] Maksim Skorobogatiy,[§] and Oleg A. Semenikhin^{*,†}

ACS Advanced Materials and Interfaces, 2016, in press

Годографы фототока для инкапсулированных и некапсулированных ячеек



Инкапсуляция полностью убирает рекомбинацию на границе фаз!

Если в системе есть рекомбинация, она опять преимущественно связана с плохим отводом фотогенерированных основных носителей!



В то же время, скорость рекомбинации не зависит от количества акцептора!



Но от него зависит количество носителей, захваченных на состояния на границе фаз - и, следовательно, плотность таких состояний!



P3HT:PCBM ratios: (1) 1:0.5, (2) 1:0.6, (3) 1:0.7, (4) 1:0.8.

А также ток генерации носителей (1) и стационарный фототок во внешней цепи (2)



58

Электронные состояния на границе раздела донорной и акцепторной фаз



Если такие состояния не образуются, межфазная рекомбинация отсутствует, о чем говорит отсутствие релаксации фототока в I квадранте





 $n-TiO_2$ with and without ethanol Semenikhin et al, Langmuir 1999 D-A cell with and without encapsulation Byers et al, ACS AMI 2016

Выводы

- Таким образом, доказано, что электронные состояния, ответственные за рекомбинацию, находятся на границе раздела фаз донорного полимера РЗНТ и акцептора электронов РСВМ
- Они возникают за счет реакции компонентов ячейки с компонентами атмосферы (вода, кислород); у инкапсулированных ячеек скорость рекомбинации на границе раздела фаз пренебрежимо мала
- Более того, если такие состояния возникли, от них невозможно избавится и скорость рекомбинации будет расти по мере эксплуатации ячейки
- Все это позволяет позиционировать МСФ как мощное средство экспресс-анализа солнечных элементов: если МСФ показывает наличие состояний на границе фаз (полуокружность в І квадранте), такой элемент эффективным не будет.