

И.А.Слободянюк, И.А.Русецкий, М.О.Данилов, Г.Я.Колбасов, Л.Г.Щербакова, Ю.М.Солонин
ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОТОАНОДОВ
НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК TiO₂ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ
ДЛЯ СИСТЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОВОДОРОДА

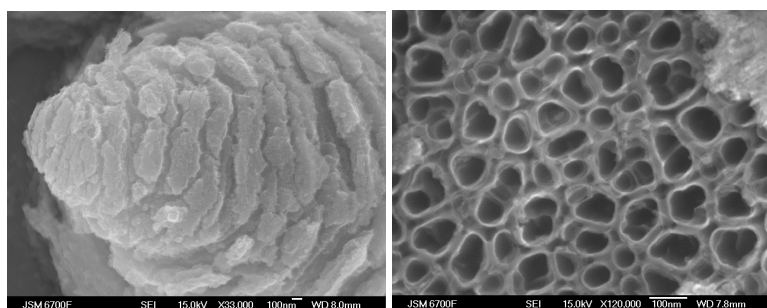
Путем нанесения полупроводниковых пленок CdSe на титановую подложку со сформированным слоем нанотрубок TiO₂ методом потенциостатической анодной поляризации получены полупроводниковые гетероструктуры NT-TiO₂/CdSe, NT-TiO₂/CdSe_{0,65}Te_{0,35}. Изучены фотоэлектрохимические процессы на поликристаллических NT-TiO₂/CdSe_{0,65}Te_{0,35} фотоэлектродах. Проанализированы причины увеличения эффективности фотопреобразования после модифицирования поверхности фотоэлектродов NT-TiO₂/CdSe_{0,65}Te_{0,35} наночастицами CdS. Показано, что наноструктурирование электродов приводит к увеличению их фоточувствительности, что связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. Исследована эффективность работы изучаемых фотоанодов в фотоэлектрохимической ячейке с накоплением водорода.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время разрабатываются фотоэлектрохимические преобразователи солнечной энергии с получением водорода [1, 2], успешное применение которых зависит от технологии получения недорогих и эффективных электродных материалов. Важной проблемой таких систем является повышение эффективности фотопреобразования. Одним из путей решения этой проблемы может быть наноструктурирование поверхности подложки и модифицирование поверхности поликристаллических полупроводников для предотвращения рекомбинации носителей заряда и усиления каталитических свойств поверхности. Перспективным материалом для фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии являются полупроводниковые соединения CdSe и CdSe_xTe_{1-x}, которые имеют высокое значение коэффициента поглощения света в видимой области спектра. С целью повышения эффективности преобразования энергии солнечного света на этих полупроводниках можно использовать различные методы модифицирования их поверхности, например, создание полупроводниковых наногетероструктур, а также осаждение наночастиц (квантовых точек) полупроводников, проводящих полимеров или металлов и др. Поскольку частицы малого размера каталитически более активны, можно ожидать позитивного влияния поверхностных наноразмерных частиц на фотоэлектрохимические процессы, протекающие на масси-

вных полупроводниковых электродах. Нами изучены фотоэлектрохимические свойства наноструктурированных пленок халькогенидов кадмия, нанесенных на титановую подложку со слоем нанотрубок TiO₂, перспективных для использования в фотоэлектрохимической системе получения водорода [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Нанотрубки TiO₂ получали методом потенциостатической анодной поляризации титановой фольги ВТ1-0 в сернокислом электролите, содержащем ионы F⁻ [2, 4]. Фольга предварительно обезжиривалась в ацетоне. Процесс проводили несколько часов при 20 В, с последующим отжигом при 500 °С в течение 3 ч. При анодной поляризации титановой подложки в чистом сернокислом растворе на поверхности образуются конусообразные оксидные структуры размером несколько микрон (рис. 1, а). В растворе, содержащем F⁻, формируются нанотрубки (НТ) TiO₂ диаметром 70—100 нм, большей частью закрытые аморфным слоем TiO₂ (рис. 1, б). Такой способ подготовки титановой подложки обеспечивает хорошее сцепление со слоем халькогенида при его последующем нанесении и отжиге. Величина темнового катодного тока на фотоэлектродах в полисульфидном электролите не превышала 5·10⁻⁶ А/см², при потенциалах рабочей точки фотоэлектрохимического преобразователя.

Структуры TiO₂/CdSe, TiO₂/CdSe_xTe_{1-x} получали катодным электроосаждением на наност-



a *б*

Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности титановой фольги после потенциостатической анодной поляризации: *a* — в сернокислом электролите; *б* — в сернокислом электролите, содержащем ионы F^- .

руктурированную титановую подложку из водных электролитов, содержащих ионы Cd^{2+} и H_2SeO_3 , а также распылением спиртовой суспензии измельченных порошков $CdSe$, $CdTe$, $CdCl_2$. Электроды отжигали в воздушной атмосфере при 470—600 °С. Толщина пленок составляла 0.3—3 мкм. Активирование анодов проводили в водном растворе: HCl — 180, HNO_3 — 17 г/л.

Спектральные зависимости фотоэлектрохи-

мического тока измеряли на установке, в состав которой входил монохроматор МДР-2, ксеноновая лампа ДКСШ-500 со стабилизированным током разряда. Для изучения кинетики релаксации фотопотенциала использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 0.337$ мкм, $P_{и} = 1300$ Вт/см², $\tau_{и} = 15$ нс). Временное разрешение измерительной установки — 50 нс. Для измерения вольт-амперных характеристик использовался потенциостат-гальваностат PGS-TAT 4-16. Фоточувствительность электродов определялась в полисульфидном растворе ($1M Na_2S + 1M NaOH + 1M S$), в котором изучаемые электроды относительно стабильны [5]. Поверхность фотоэлектродов исследовалась на электронных микроскопах JSM 6700F, Philips XL 30CP.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Отожженная гетероструктура NT-TiO₂/CdSe имела однородную структуру с полностью закрытым слоем NT-TiO₂ селенидом кадмия (рис. 2) стехиометрического состава (рис. 3).

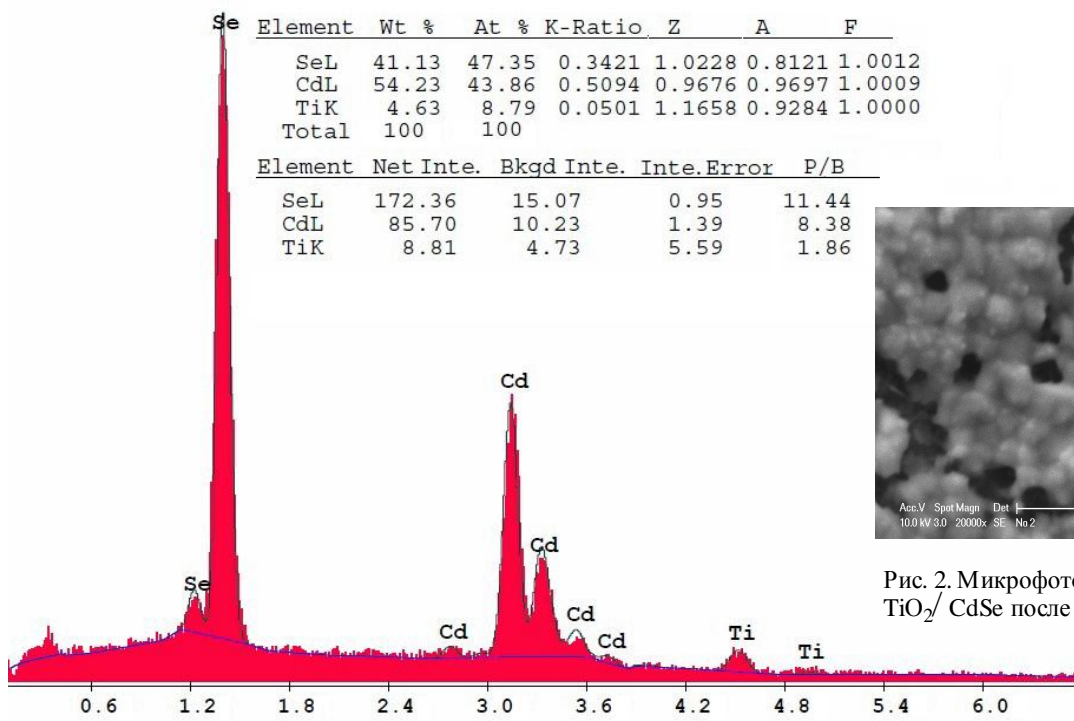


Рис. 3. Энерго-дисперсионный спектр элементного состава поверхности структуры $Ti/NT-TiO_2/CdSe$.

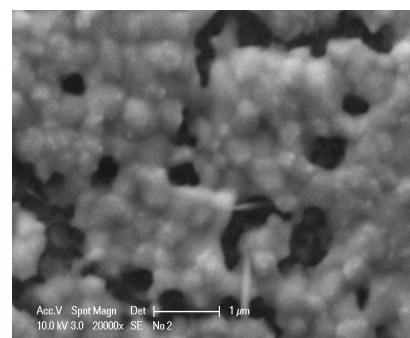


Рис. 2. Микрофотография пленок NT-TiO₂/CdSe после отжига при 500 °С.

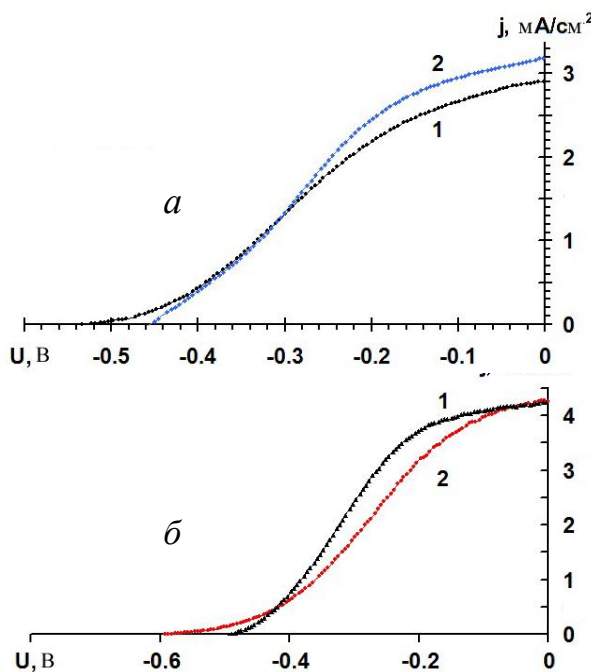


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика фотоанодов при освещении (16 мВт/см^2 , сульфидный раствор, относительно Ag/AgCl) до (1) и после (2) обработки наночастицами Pt (а), Zn^{2+} (б).

Для повышения эффективности фотопреобразования поверхность полупроводника подвергали ионной обработке в растворе 0.5 M ZnCl_2 , нанесению частиц Pt фотоэлектрохимическим методом, частиц CdS — методом ионного наслаивания [6]. Средний диаметр осажденных частиц Pt и CdS составлял $\sim 10 \text{ нм}$ [3, 5, 7, 8]. Zn на поверхности находится в зарядовом состоянии 0 и +2 и при контакте модифицированного Zn^{2+} электрода с полисульфидным раствором, используемом в фотоэлектрохимических системах, на поверхности может образовываться слой (либо частицы) ZnS [8].

Модифицирование поверхности CdSe электродов Zn^{2+} и Pt приводило к смещению потенциала плоских зон $E_{\text{пз}}$ в катодную область на $60\text{—}80 \text{ мВ}$, что, согласно [8], объясняется влиянием наночастиц, нанесенных на поверхность полупроводника, которые увеличивают поверхностную энергию электрода, то есть сдвигают потенциал плоских зон в катодную область.

Модифицирование поверхности Pt (рис. 4, а, кривая 2) приводит также к увеличению фотопотенциала $E_{\text{ф}}$ в точке максимальной отдачи

мощности и фактора заполнения вольт-амперной характеристики (ff) электрода с 0.3 до 0.35 . Модифицирование поверхности в Zn^{2+} (рис. 4, б) приводило к увеличению тока короткого замыкания ($I_{\text{кз}}$) и потенциала холостого хода ($V_{\text{хх}}$).

Для изучения рекомбинационных процессов исследовалась кинетика релаксации фотопотенциала $E_{\text{ф}}$ после освещения полупроводников импульсным азотным лазером (рис. 5). Кинетика спада фотопотенциала $E_{\text{ф}}(t)$ зависела от состояния поверхности $\text{NT-TiO}_2/\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$. Модифицирование поверхности наночастицами CdS приводило к уменьшению потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию, что проявлялось в увеличении характеристического времени релаксации и возрастании амплитуды фотопотенциала, то есть повышении фоточувствительности электрода.

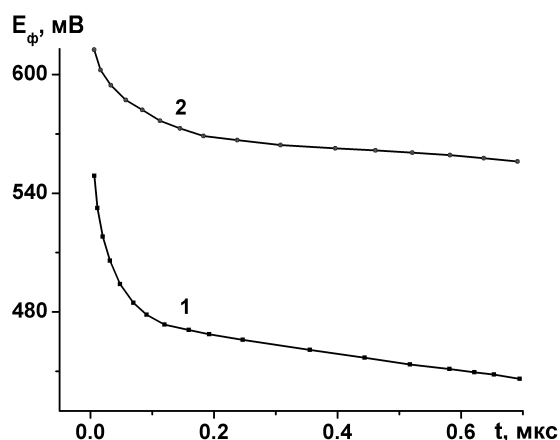


Рис. 5. Релаксация фотопотенциала электрода $\text{NT-TiO}_2/\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$ в растворе 1 н. NaOH (1) и после модифицирования CdS (2) при импульсном фотовозбуждении.

Квантовый выход фотоэлектрохимического тока η_i также возрастал в широкой спектральной области после модифицирования электродов CdS (рис. 6). Полученные результаты анализировали в соответствии с теорией переноса фотогенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела полупроводник—электродит [7, 9]. Для увеличения значения квантового выхода фототока скорость анодной реакции должна быть достаточно большой, чтобы уменьшить влияние поверхностной рекомбинации. Влияние частиц CdS на поверхности NT-

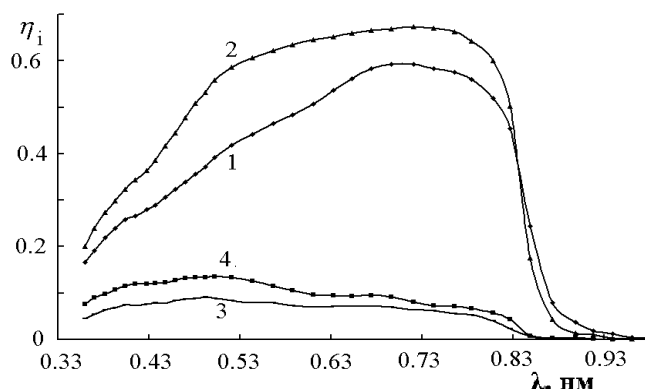


Рис. 6. Спектральная зависимость квантового выхода фототока η_i в растворе 1 н. NaOH для исходного NT-TiO₂/CdSe_{0.65}Te_{0.35}-электрода (1, 3) и модифицированного CdS (2, 4) от потенциала, E : 0.4 (1, 2); -0.4 В (3, 4).

TiO₂/CdSe_{0.65}Te_{0.35} на величину η_i (рис. 6) связано с повышением каталитической активности поверхности, характерным для полупроводниковых наноразмерных частиц, то есть с увеличением скорости анодной реакции, а также уменьшением скорости поверхностной рекомбинации дырок и, как следствие, возрастанием дырочного фототока.

Исследуемые фотоаноды были испытаны в разработанной нами фотоэлектрохимической

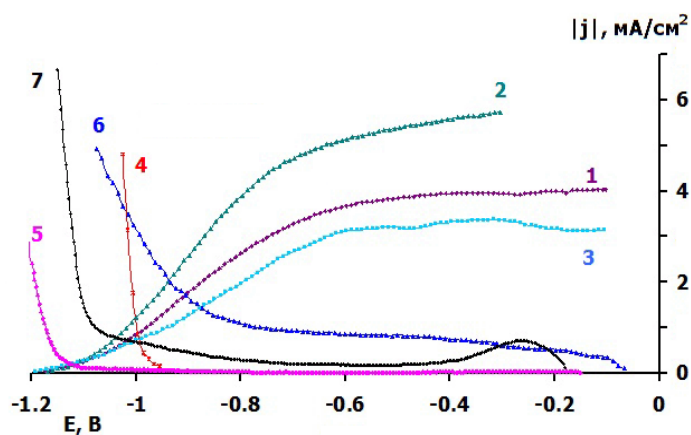


Рис. 7. Сравнительные сведенные вольт-амперные характеристики различных электродов: 1 — TiO₂/CdSe_{0.65}Te_{0.35} (подложка анодирована в сернокислом растворе); 2 — NT-TiO₂/CdSe_{0.65}Te_{0.35}; 3 — NT-TiO₂/CdSe; 4 — LaNi₃Co₂; 5 — Pt; 6 — LaNi_{4.5}Mn_{0.5}+ LaNi_{4.5}Al_{0.5}+ PureBlack 205 (7 % вес.) + NT MER Corp. (1 % вес.); 7 — многостенные нанотрубки +Pt. 1-3 — раствор 1 М КОН+1 М Na₂S; 4-7 — 30 % КОН (отн. Ag/AgCl).

(ФЭХ) ячейке для накопления водорода [5, 8]. В качестве катодов для ФЭХ-ячейки использовали композитные материалы La-Ni-Mn-Al с токопроводящими и вяжущими (ПТФЭ) добавками [10]. Катоде легко активировались, а разрядная емкость по водороду уже во втором цикле достигала 320 мА·ч/г. Средняя мощность солнечной радиации, при которой испытывалась ФЭХ-ячейка, составляла 75 мВт/см². Полученные фотоаноды совместимы с катодами на основе водородсорбирующих интерметаллидных сплавов с токопроводящими добавками. Установлено, что 85—98 % тока, генерируемого в системе, расходуется на аккумуляцию водорода металлгидридным катодом, а эффективность преобразования солнечного излучения в энергию связанного водорода достигала $\delta \approx 4$ %.

Как показали измерения вольт-амперных характеристик различных электродов при действии солнечного излучения, полученные фотоаноды обеспечивают выделение водорода на платине (рис. 7). Поэтому в качестве материалов катода могут использоваться наноконпозиты на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена с каталитически модифицированной поверхностью. По нашим данным (рис. 7), характеристики этих материалов в реакции выделения водорода превышают значения на гладкой платине и близки к платиновой черни.

ВЫВОДЫ. В результате проведенных исследований установлено, что формирование нанотрубок TiO₂ на титановой подложке увеличивает адгезию поликристаллических халькогенидов кадмия и снижает величину темновых катодных токов. Увеличение фотопотенциала и эффективности фотопреобразования после наноструктурирования поверхности CdSe_{0.65}Te_{0.35}-электродов связано с возрастанием отрицательного поверхностного заряда, снижением поверхностной рекомбинации и катодного фототока. Эффективность преобразования солнечного излучения в энергию связанного водорода в системе халькогенид—металлгидрид достигает $\delta \approx 4$ %.

РЕЗЮМЕ. Шляхом нанесення напівпровідникових плівок CdSe на титанову підкладку зі

сформованим шаром нанотрубок TiO_2 методом потенціостатичної анодної поляризації отримано напівпровідникові гетероструктури NT- TiO_2/CdSe , NT- $\text{TiO}_2/\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$. Вивчено фотоелектрохімічні процеси на полікристалічних NT- $\text{TiO}_2/\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$ -фотоелектродах. Проаналізовано причини збільшення ефективності фотоперетворення після модифікування поверхні фотоелектродів NT- $\text{TiO}_2/\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$ наночастинками CdS. Показано, що наноструктурування електродів приводить до збільшення їхньої фоточутливості, що пов'язане зі зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації. Досліджено ефективність роботи фотоанодів, що вивчаються, у фотоелектрохімічній комірці з накопиченням водню.

SUMMARY. Semiconductor heterostructures NT- TiO_2/CdSe have been obtained by supporting semiconductor films CdSe on a Ti-substrate with the generated layer of nanotubes TiO_2 by a method of potentiostatic anodic polarisation. Photoelectrochemical processes on polycrystalline NT- TiO_2/CdSe , NT- $\text{TiO}_2/\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$ -photoelectrodes have been studied. The reasons of increase in efficiency of phototransformation after inoculation of a surface of photoelectrodes NT- $\text{TiO}_2/\text{CdSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$ nanoparticles CdS have been analyzed. It has been shown that nanostructurization of electrodes leads to increase in their photosensitivity whet is connected with decrease us speed of a surface recombination. Overall performance of studied photoanodes in a photoelectrochemical cell with hydrogen accumulation has been examined.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт проблем материаловедения
им. И.М.Францевича НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. *Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al.* // Fuel Cell Technologies: State and Perspectives / Ed. by N.Sammes, A.Smirnova, O.Vasylyev. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. -2005. -Vol. 202. -P. 193—198.
2. *Raja K.S., Misra M., Mahajan V.K. et al.* // J. Power Sourc. -2006. -**161**. -P. 1450—1457.
3. *Колбасов Г.Я., Щербакова Л.Г.* // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Ред. В.Д.Походенко, В.В.Скороход, Ю.М.Солонін. -Кіїв: КІМ, 2010.
4. *Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M. et al.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. -2006. -**90**. -P. 2011—2075.
5. *Колбасов Г. Я., Гордыцкий А.В.* Процессы фото-стимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -Кіев: Наук. думка, 1993.
6. *Толстой В.П.* // Успехи химии. -1993. -**62**, № 3. -С. 260—266.
7. *Shcherbakova L.G., Dan'ko D.B., Muratov V.B. et al.* // NATO Security through Science Series – A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Ed. by T.N.Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V.Schur et al. -2007. -P. 699—706.
8. *Слободянюк И.А., Щербакова Л.Г., Колбасов Г.Я. и др.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 6. -С. 98—100.
9. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
10. *Щербакова Л.Г., Сподарик М.І., Кравчук Д.М., Солонин Ю.М.* // Тези доп. наук. звітної сесії “Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях”. -7 грудня 2011, Київ. -С. 39.

Поступила 10.12.2012