

УДК 544.52+541.138+621.352

И.А.Слободянюк, И.А.Русецкий, М.О.Данилов, Г.Я.Колбасов**НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ CdSe И ВОССТАНОВЛЕННОГО
ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Изучены фотоэлектрохимические свойства нанокompозитных пленок CdSe — восстановленный оксид графена, нанесенных на титановую подложку со сформированным слоем нанотрубок TiO₂ (NT-TiO₂), показана возможность их использования в фотоэлектрохимической системе с получением водорода. Установлено, что введение оксида графена в полупроводниковые электроды приводит к увеличению их фоточувствительности, что связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. Базовыми материалами катода могут быть нанокompозиты на основе восстановленного оксида графена, характеристики которых в реакции выделения водорода близки к платиновым металлам.

ВВЕДЕНИЕ. Создание возобновляемых источников энергии — одна из важнейших научно-технических задач современности. В связи с этим большое внимание отводится проблемам использования солнечной энергии с помощью полупроводниковых фотопреобразователей. В настоящее время разрабатываются фотоэлектрохимические преобразователи солнечной энергии с накоплением водорода без стадии газообразования [1, 2]. Их успешное применение зависит от технологии получения недорогих и эффективных полупроводниковых и аккумулирующих водород материалов. Основная задача при получении функциональных материалов — разработка методов синтеза, которые обеспечивают высокую длительность и надежность работы электрохимических преобразователей солнечной энергии. Важной проблемой таких систем является повышение эффективности фотопреобразования. Одним из путей ее решения может быть модифицирование и наноструктурирование как поверхности, так и самого материала подложки либо поликристаллического полупроводника для предотвращения рекомбинации носителей заряда и усиления каталитических свойств поверхности.

Цель работы — исследование влияния на фотоэлектрохимические свойства пленок CdSe введения в их состав оксида графена и наноструктурирования поверхности подложки нанотрубками TiO₂, а также изучение возможности применения катодных материалов на основе вос-

становленного оксида графена в фотоэлектрохимической системе с получением водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали реактивы марки х.ч.: H₂SO₄ (98 %), HF (40 %), HCl (35 %), NaF, KMnO₄, KOH, Na₂S·9H₂O, CdSe, CdCl₂·2.5H₂O, полиэтиленгликоль 6000, H₂[PtCl₆]·6H₂O, Pb(CH₃COO)₂·3H₂O. Для приготовления растворов и промывки применяли бидистиллированную воду.

Оксид и восстановленный оксид графена синтезировали окислительной деструкцией многостенных углеродных нанотрубок [3, 4], полученных каталитическим пиролизом ацетилена на катализаторе. Внешний диаметр углеродных нанотрубок составлял около 10–30 нм, удельная поверхность — 230 м²/г, насыпная плотность — 25–30 г/дм³, количество стенок — от 8 до 15. Углеродные нанотрубки очищали от остатков катализатора, обрабатывая раствором фтористоводородной кислоты. Нанотрубки TiO₂ были получены методом потенциостатической анодной поляризации титановой фольги в серноокислом электролите, содержащем ионы F⁻ [5].

Нанокompозитные фотоэлектроды на основе фоточувствительных плёнок CdSe получали механическим нанесением водной дисперсии порошка CdSe в растворе CdCl₂ с полиэтиленгликолем (2 %-й раствор) и 0.19–2.42 % мас. оксида графена (по отношению к массе CdSe). Фотоэлектроды отжигали в воздушной атмосфере при 470–600 °С в течение 1 ч.

© И.А.Слободянюк, И.А.Русецкий, М.О.Данилов, Г.Я.Колбасов, 2015

Нанокompозитные катоды на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена с модифицированной платиной поверхностью готовили прессованием на Ni-сетку 0.07 г/см² ацетиленовой сажи с 25 %-м содержанием политетрафторэтилена и 0.02 г/см² активного материала с 5 %-м содержанием политетрафторэтилена. Платину наносили из водного раствора, содержащего 3 % H₂PtCl₆ и 0.2 % ацетата свинца (II), электрохимическим циклированием при напряжении ±1 В в течение 2 мин, направление тока менялось через 30 с.

Полученные образцы исследовали на электронном микроскопе JEM-100 CXII и JSM 6700F. Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 при излучении CuK_α. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали Raman-микроскопом (Renishaw) при возбуждении He-Ne-лазером с длиной волны λ_{ex} = 632.8 нм. Положение референтного образца Si на 520 см⁻¹ использовали в качестве репера для калибровки волновых чисел. Для сбора и анализа данных КР применяли программное обеспечение WiRE3.4. Кинетику релаксации фотопотенциала изучали с помощью импульсного азотного лазера ЛГИ-21 (λ = 0.337 мкм, P_и = 1300 Вт/см², t_и = 15 нс). Временное разрешение измерительной установки составляло 50 нс. Отжиг проводили в муфельной печи SNOL, скорость нагрева 5 °С/с. Вольт-амперные характеристики измеряли потенциостатом-гальваностатом Р-8S (Elins, Россия). Фоточувствительность электродов определяли в сульфидном растворе (1 М Na₂S + 1 М КОН), вольт-амперные характеристики катодов — в 30 %-м КОН; электрод сравнения — хлор-серебряный, соединенный солевым мостиком. Источником света служил осветитель ОВС-1 со свето-волоконным шнуром, мощность излучения — 16 мВт/см².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Полупроводники на основе халькогенидов Cd (типа А^{IV}В^{VI}) являются эффективными материалами для преобразования солнечной энергии благодаря оптимальной ширине запрещенной зоны. Они характеризуются небольшой шириной запрещенной зоны и интенсивными прямыми переходами, что позволяет эффективно поглощать видимый свет в относительно тонком (несколько сотен нанометров) фотоактивном слое. Основная

трудность использования относительно узкозонных полупроводников для получения водорода возникает из-за малого отрицательного значения фотопотенциала E_ф и рекомбинационных процессов, протекающих на поверхности, и, как следствие, малого напряжения на фотоэлектрохимической ячейке. Наноструктурирование подложки нанотрубками улучшает адгезию фотоактивного покрытия с основой и способствует собиранию основных носителей тока.

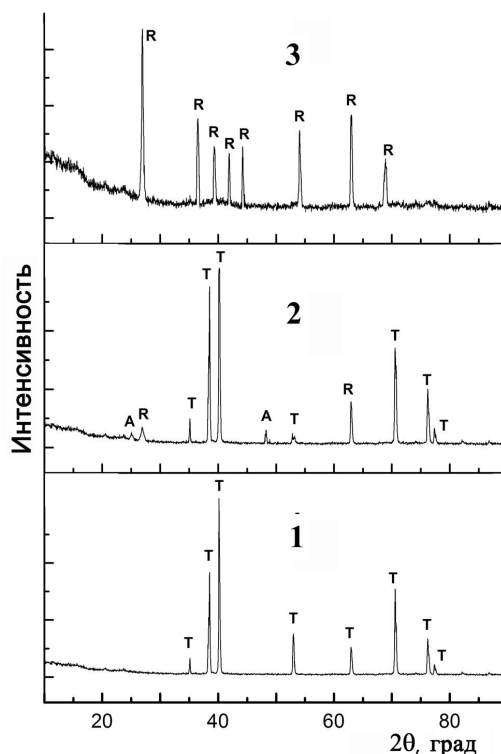


Рис. 1. Рентгенограмма пленок NT-TiO₂-Ti, отожженных при 230 (1), 480 (2) и 680 °С(3) в воздушной атмосфере в течение 3 ч. А, R и Т — соответственно анатаз, рутил и титан.

Нанотрубки TiO₂, полученные анодированием титана, рентгеноаморфны и кристаллизуются при высокотемпературном отжиге. На рис. 1 представлены рентгенограммы фазовых состояний нанотрубок TiO₂ в зависимости от температуры отжига. Фаза анатаза проявляется в диапазоне 250–280 °С, фаза рутила — при 460–500 °С, а полная трансформация в рутил происходит в интервале температур 620–680 °С. Трубчатая структура нанотрубок сохраняется до температуры 580–600 °С. Такой способ подготовки титано-

вой подложки обеспечивает хорошее сцепление со слоем полупроводника при его последующем нанесении и отжиге. Значение темнового катодного тока, измеренного на полученных фотоэлектродах в сульфидном электролите, не превышает $4 \cdot 10^{-6}$ А/см² — при потенциалах, соответствующих рабочей точке фотоэлектрохимического преобразователя. Низкие значения токов утечки позволили увеличить напряжение холостого хода V_{xx} до 0.55–0.6 В.

Были исследованы образцы синтезированного оксида графена. На рис. 2 приведена микро-

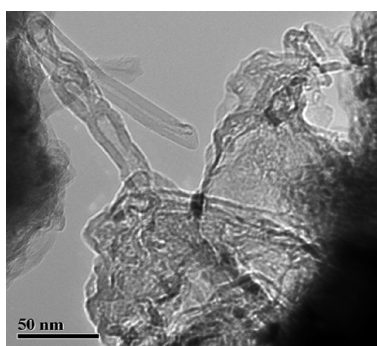


Рис. 2. Оксид графена, полученный из многостенных углеродных нанотрубок.

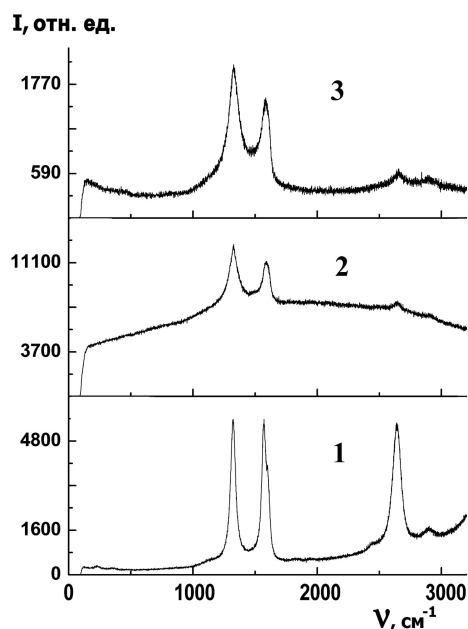


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния для многостенных углеродных нанотрубок (1), оксида (2) и восстановленного оксида графена (3). $\lambda = 633$ нм, интенсивность 50 %.

фотография оксида графена, полученного из углеродных нанотрубок. Рентгенофазовым анализом и спектрами комбинационного рассеяния было подтверждено наличие оксида графена. На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния для исходных нанотрубок, оксида и восстановленного оксида графена. Спектр комбинационного рассеяния наночастиц графена содержит полосы *G*, *D* и *2D*, аналогично углеродным нанотрубкам. После обработки окислителем углеродных нанотрубок полосы *G* и *D* стали шире: одиночная *G*-полоса — на 1587, *D*-полоса — на 1328 см⁻¹, интенсивность *D*-полосы больше *G*-полосы, количество дефектов увеличилось и электрон-фононное взаимодействие стало меньше. Из анализа спектров следует, что после окисления размер частиц стал меньше исходных нанотрубок, а число слоев графена уменьшилось либо осталось прежним, как в исходных многостенных углеродных нанотрубках.

Также с целью повышения fotocувствительности пленок на основе CdSe в полупроводниковый материал вводили оксид графена. На рис. 4 представлена микрофотография полученных CdSe-электродов после отжига при $t = 530$ °С. Со-

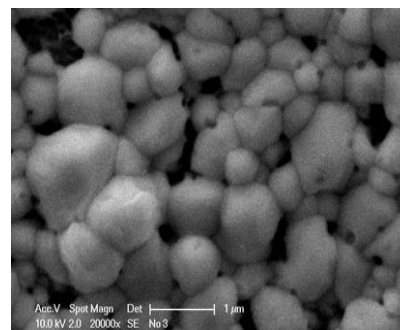


Рис. 4. Микрофотография полупроводниковых пленок CdSe.

гласно литературным данным, при таких температурах происходит восстановление оксида графена путем декарбонирования [6]. Установлено, что введение в состав нанокompозита NT-TiO₂-CdSe оксида графена способствует поглощению света и приводит к улучшению его характеристик (рис. 5) за счет лучшего разделения электронно-дырочных пар и, как следствие, уменьшения потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию (рис. 6). Опреде-

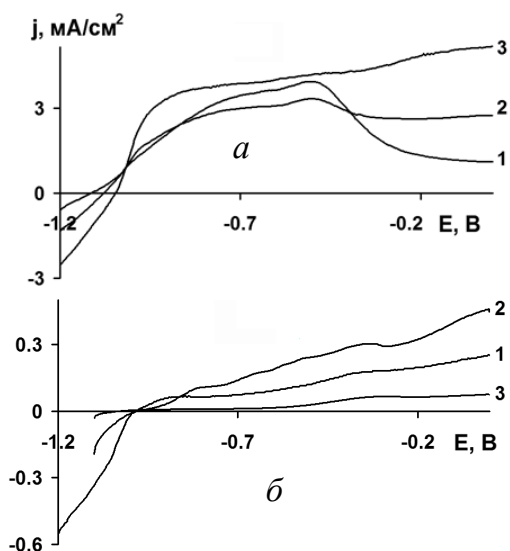


Рис. 5. Поляризационные (а) и темновые поляризационные (б) зависимости для исходного CdSe-электрода (1) и модифицированного оксидом графена: 2 — 0.39; 3 — 1.16 % мас. Раствор 1 М Na₂S + 1 М КОН.

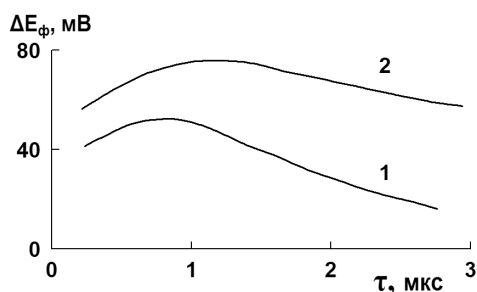


Рис. 6. Релаксация фотопотенциала при импульсном фотовозбуждении электрода NT-TiO₂—CdSe в растворе 1н. КОН до (1) и после введения восстановленного оксида графена (2).

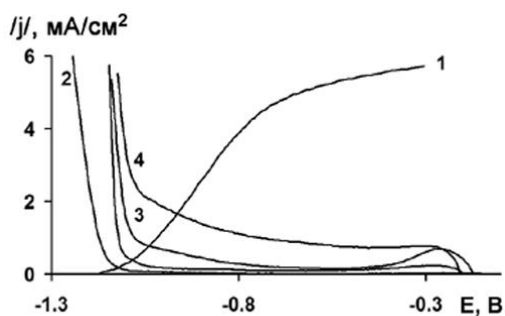


Рис. 7. Сравнительные вольт-амперные характеристики различных электродов: 1 — CdSe, фотоанод; 2 — Pt; 3 — многослойные углеродные нанотрубки + Pt; 4 — восстановленный оксид графена + Pt.

лено оптимальное количество модифицирующей добавки оксида графена — 1.16 % мас., при котором наблюдается максимальное значение величин $V_{\text{хх}} \approx 0.6 \text{ В}$ и $I_{\text{кз}} \approx 4 \text{ мА/см}^2$.

На рис. 7 представлены вольт-амперные характеристики различных катодных материалов для получения водорода и фотоанода для сравнения. Как видно из рисунка, фотоаноды обеспечивают выделение водорода на платине. Характеристики полученных катодных материалов в реакции выделения водорода превышают значения на гладкой платине и близки к платиновой черни.

ВЫВОДЫ. Формирование нанотрубок TiO₂ на титановой подложке увеличивает адгезию поликристаллического CdSe и снижает величину темновых катодных токов. Увеличение эффективности фотопреобразования нанокompозитных электродов на основе NT-TiO₂—CdSe с оксидом графена связано со снижением поверхностной рекомбинации и увеличением фотокаталитической активности поверхности. Оптимальное количество модифицирующей добавки оксида графена составляет 1.16 % мас. В фотоэлектрохимической ячейке для получения водорода базовыми материалами катода могут быть нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена, модифицированных платиной.

РЕЗЮМЕ. Вивчено фотоелектрохімічні властивості нанокompозитних плівок CdSe—відновлений оксид графену, нанесених на титанову підкладку зі сформованим шаром нанотрубок TiO₂ (NT-TiO₂), показано можливість їх використання в фотоелектрохімічній системі з отриманням водню. Встановлено, що введення оксиду графена в напівпровідникові електроди приводить до збільшення їх фоточутливості, що пов'язане зі зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації. Базовими матеріалами катода можуть бути нанокompозити на основі відновленого оксиду графену, характеристики яких в реакції виділення водню близькі до платинових металів.

SUMMARY. The photoelectrochemical properties of nanocomposite films CdSe—reduced graphene oxide deposited on Ti-substrate with a crafted layer TiO₂ nanotubes (NT-TiO₂), the possibility of their use in photoelectrochemical system with the accumulation of hydrogen were studied. It is shown that the introduction of graphene oxide in semiconductor electrodes increases

their photosensitivity, which is associated with a decrease in the surface recombination velocity. It is shown that the basic material of the cathode can be nanocomposites based on the reduced graphene oxide, whose characteristics in the hydrogen evolution reaction close to the platinum metals.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al.* // Fuel Cell Technologies: State and Perspectives, NATO Science Ser. II Mathematics, Physics and Chemistry / Eds N.Sammes, A.Smirnova, O.Vasylyev. -2005. -**202**. -P. 193—198.
2. *Колбасов Г.Я., Щербакова Л.Г.* Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Ред. В.Д.Походенко, В.В.Скороход, Ю.М.Солонін. -Київ: КІМ, 2010.
3. *Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. et al.* // J. Nanostruct. Chem. -2013. -**3**, № 49. -P. 1—5.
4. *Колбасов Г.Я., Данилов М.О., Слободянюк І.А. и др.* // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 7–8. -С. 3—22.
5. *Слободянюк І.А., Русецкий І.А., Колбасов Г.Я.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2012. -**3**, № 3. -С. 330—334.
6. *Physics and Applications of Graphene – Experiments.* / Ed. by Dr. S.Mikhailov. -Croatia: InTech, 2011.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 24.12.2014