

УДК 544.52 : 621.352

## ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ TiO<sub>2</sub>/CdSe ДЛЯ СИСТЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

И.А. Слободянюк, И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов\*

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
Национальной академии наук Украины  
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

*Нанесением полупроводниковых пленок CdSe на Ti-подложку со сформированным слоем нанотрубок TiO<sub>2</sub> методом потенциостатической анодной поляризации получены полупроводниковые гетероструктуры NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe. Изучены фотоэлектрохимические процессы на поликристаллических NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe фотоэлектродах. Проанализированы причины увеличения эффективности фотопреобразования после модифицирования поверхности фотоэлектродов наночастицами Pt и Zn. 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 накоплением водорода [1], минуя стадию газообразования, успешное применение которых зависит от технологии получения недорогих и эффективных полупроводниковых и водородаккумулирующих материалов. Важной проблемой таких систем является повышение эффективности фотопреобразования. Одним из путей ее решения может быть наноструктурирование поверхности подложки и модифицирование поверхности поликристаллических полупроводников для предотвращения рекомбинации носителей заряда и усиления каталитических свойств поверхности. В качестве фоточувствительных материалов рассматриваются различные полупроводниковые соединения, среди которых можно выделить соединения типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, TiO<sub>2</sub> и оксиды различных металлов, сульфиды и селениды тугоплавких металлов, высокостабильные тройные соединения SrTiO<sub>3</sub>, CuInSe<sub>2</sub> и некоторые другие, которые используют как фотоэлектроды для электрохимических преобразователей солнечной энергии. К перспективным материалам для фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии можно отнести полупроводниковые соединения CdSe и

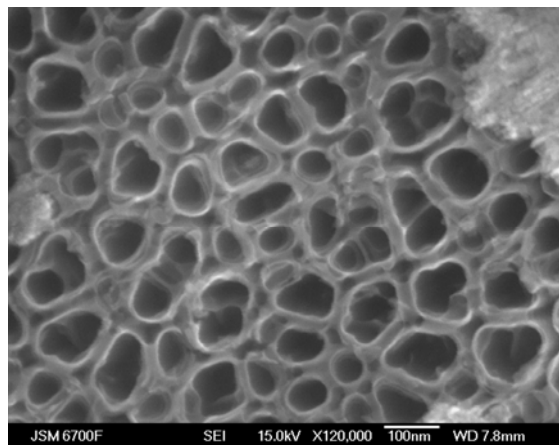
CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>, которые имеют высокое значение коэффициента поглощения света в видимой области спектра. С целью повышения эффективности преобразования энергии солнечного света на этих полупроводниках можно использовать различные методы модифицирования их поверхности. Например, создание полупроводниковых наногетероструктур, а также осаждение наночастиц (квантовых точек) полупроводников, проводящих полимеров или металлов и др. Поскольку частицы малого размера каталитически более активны, то можно ожидать позитивного влияния поверхностных наноразмерных частиц на фотоэлектрохимические процессы, протекающие на массивных полупроводниковых электродах. Нами изучены фотоэлектрохимические свойства наноструктурированных пленок CdSe, нанесенных на Ti-подложку со специально сформированным слоем нанотрубок TiO<sub>2</sub>, перспективных для использования в фотоэлектрохимической системе с накоплением водорода [2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанотрубки TiO<sub>2</sub> были получены методом потенциостатической анодной поляризации титановой фольги в сернокислном электролите, содержащем ионы F<sup>-</sup> [3–6]. Фольга предварительно обезжиривалась в ацетоне.

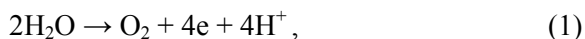
\* контактный автор kolbasov@ionc.kiev.ua

Процесс проводился при 20 В в течение нескольких часов, с последующим отжигом при 500 °С 3 ч. На рис. 1 представлена микрофотография полученных  $TiO_2$  нанотрубок.

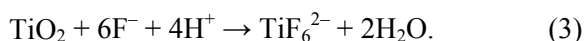


**Рис. 1.** Электронная микрофотография нанотрубок  $TiO_2$ , полученных методом потенциостатической анодной поляризации титановой фольги в сернокислом электролите, содержащем ионы  $F^-$

Суммарные реакции для анодного оксидирования титана могут быть представлены так:



В центрах формирования, во фторид-содержащем растворе, происходит растворение оксида:



Оксидная пленка начинает растворяться с одновременным ростом, при этом ионы  $Ti^{4+}$  мигрируют из металла на границу раздела оксид/электролит и переходят в раствор в виде комплексного иона  $TiF_6^{2-}$  [7–9]. Скорость оксидного роста на границе раздела металл/оксид и скорость растворения оксида на границе раздела основа поры/электролит в конечном итоге становятся равными, после этого толщина барьерного слоя остается неизменной, несмотря на то, что процесс перемещается дальше в металл, который делает пору глубже. Согласно работе [10], в то же время происходит формирование мелких пустот в областях между порами, которое в конечном итоге приводит к делению пор и формированию трубок. Формирование пор и трубок происходит одно-

ременно. Увеличение длины нанотрубок происходит до уравнивания скоростей электрохимического формирования и химического растворения наружной поверхности нанотрубок. После этого длина нанотрубок не будет зависеть от продолжительности анодирования для определенной концентрации электролита и потенциала анодирования. При анодной поляризации титановой подложки в чистом сернокислом растворе на поверхности формируются конусообразные оксидные структуры размером несколько микрон (рис. 2).



**Рис. 2.** Электронная микрофотография поверхности  $Ti$  фольги после потенциостатической анодной поляризации в сернокислом электролите

Такой способ подготовки титановой подложки обеспечивает хорошее сцепление со слоем  $CdSe$  при его последующем нанесении и отжиге. Величина темного катодного тока, измеренная на фотозлектродах в полисульфидном электролите, не превышала  $5 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, при потенциалах, которые отвечают фотопотенциалу в рабочей точке фотозлектрохимического преобразователя [2].

Структуры  $TiO_2/CdSe$  были получены катодным электроосаждением на наноструктурированную  $Ti$ -подложку из водных растворов электролитов, содержащих ионы  $Cd^{2+}$  и  $H_2SeO_3$ , а также распылением спиртовой суспензии измельченных порошков  $CdSe$ ,  $CdCl_2$ . Электроды отжигали в воздушной атмосфере при 470–600 °С. Толщина пленки составляла 0.3–3 мкм. Активирование анодов проводилось в водном растворе:  $HCl$  – 180 г/л,  $HNO_3$  – 17 г/л. Для повышения эффективности фотопреобразования поверхность  $CdSe$  подвергалась ионной обработке в растворе 0.5 М  $ZnCl_2$  и нанесению  $Pt$  фотозлектрохимическим методом.

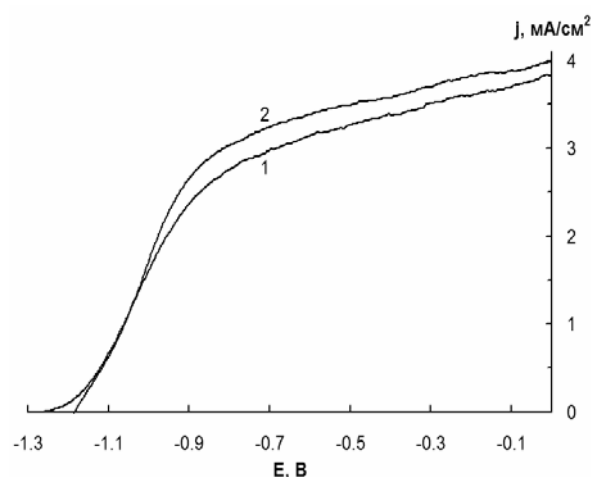
Спектральные зависимости фотоэлектрохимического тока измеряли на установке, в состав которой входил монохроматор МДР-2, а источником света являлась ксеноновая лампа ДКСШ-500 со стабилизированным током разряда. Для изучения кинетики релаксации фотопотенциала использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ( $\lambda = 0.337$  мкм,  $P_{и} = 1300$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau_{и} = 15$  нс). Временное разрешение измерительной установки составляло 50 нс. Для исследования вольтамперных характеристик использовали потенциостат-гальваностат PGSTAT 4-16. Поверхность фотоэлектродов визуально исследовалась на электронном микроскопе JSM 6700F.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основная трудность использования относительно узкозонных полупроводников для получения водорода возникает из-за малого отрицательного значения фотопотенциала  $E_{ф}$  и рекомбинационных процессов, протекающих на поверхности, величина  $E_{ф}$  не достигает значений ( $\sim -1$  В относительно хлорсеребряного электрода сравнения), при которых заряд катодов проходит с максимальной эффективностью [11].

Из рис. 3 видно, что модифицирование поверхности Pt (кривая 2) приводит к увеличению  $E_{ф}$  в точке максимальной отдачи мощности. В результате модифицирования поверхности CdSe-электрода увеличился также фактор заполнения вольтамперной характеристики ( $ff$ ) электрода с 0.3 до 0.35. Модифицирование поверхности CdSe электродов Zn приводило к увеличению тока короткого замыкания ( $I_{кз}$ ) и потенциала холостого хода ( $V_{хх}$ ).

Модифицирование поверхности CdSe-электродов Zn и Pt вызывало смещение потенциала плоских зон  $E_{пз}$  в катодную область на 60–80 мВ. Это смещение нельзя объяснить адсорбцией ионов  $Zn^{2+}$  на поверхности. Его можно дать по аналогии с рассмотрением влияния подобных обработок на поверхность монокристаллической пленки GaAs, где исследования поверхности (РФС, СЭМ) показали, что Zn на поверхности находится в зарядовом состоянии 0 и +2, а диаметр частиц Pt после фотохимической обработки изменялся от нескольких нанометров до десятков нанометров, при этом наибольшее количество частиц имело средний диаметр 10 нм.



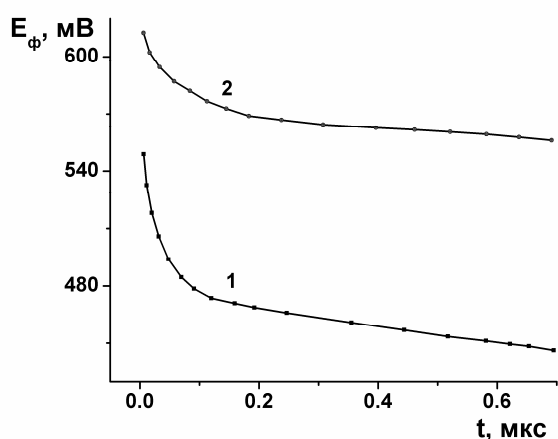
**Рис. 3.** Зависимость плотности фототока  $j$  от потенциала  $E$  для исходного CdSe-электрода (1) и модифицированного Pt (2) в растворе 1M Na<sub>2</sub>S + 1M NaOH. Мощность освещения 16 мВт/см<sup>2</sup>

Кроме того, при контакте модифицированного Zn GaAs электрода с полисульфидным раствором, используемым в фотоэлектрохимических системах, на поверхности может образовываться слой (либо частицы) ZnS, изменяющий свойства поверхности [2, 11–13]. Следовательно, наночастицы, нанесенные на поверхность полупроводника, увеличивают поверхностную энергию фотоанода, т. е. сдвигают потенциал плоских зон в катодную область.

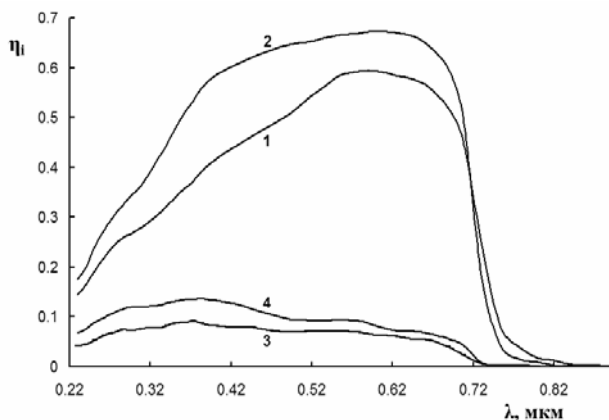
Важным фактором, влияющим на фоточувствительность, является интенсивность процессов рекомбинации носителей заряда на поверхности полупроводника. Модифицирование поверхности CdSe приводило к уменьшению рекомбинационных потерь фотогенерированных носителей заряда, что проявлялось в увеличении характеристического времени релаксации и возрастании амплитуды фотопотенциала (рис. 4).

Модифицирование электродов Pt вызывало также увеличение квантового выхода фотоэлектрохимического тока  $\eta_i$  в широкой спектральной области (рис. 5).

Для анализа полученных результатов использовалась теория переноса фотогенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела полупроводник-электролит [12] с учетом того, что суммарный фототок через межфазную границу состоит из тока неосновных носителей (дырочного) и тока основных носителей (электронного).



**Рис. 4.** Релаксация фотопотенциала CdSe электрода в растворе 1н. NaOH (1) и после модифицирования цинком (2) при импульсном фотовозбуждении



**Рис. 5.** Спектральная зависимость квантового выхода фототока  $\eta_i$  в растворе 1н. NaOH для исходного CdSe-электрода (1, 3) и для модифицированного Pt (2, 4) от потенциала, E: 0.4 В (1, 2); -0.4 В (3, 4)

Увеличение  $\eta_i$  в видимой области спектра после модифицирования поверхности Pt можно объяснить увеличением фотокаталитической активности поверхности (возрастанием скорости анодной реакции), а также уменьшением скорости поверхностной рекомбинации дырок и, как следствие, возрастанием дырочного фототока. Подобное влияние на квантовый выход фототока наблюдалось нами после модифицирования поверхности GaAs и InP электродов наночастицами CdS и Pt [2]. Влияние модифицирования поверхности Pt на процессы рекомбинации можно объяснить тем, что образующиеся частицы Pt осаждаются преимущественно на поверхностные активные центры, являющиеся

центрами рекомбинации или захвата носителей заряда, и нейтрализуют действие этих центров.

Исследуемые фотоаноды были испытаны в разработанной нами фотозлектрохимической ячейке для накопления водорода [11, 13]. Установлено, что 85–98 % электричества, генерируемого в системе, расходуется на аккумулярование водорода металлгидридным катодом, а эффективность преобразования энергии солнечного света в энергию связанного водорода достигала  $\delta \approx 4$  %. При этом, если для одного из дорогих полупроводников, монокристаллического GaAs, мы получили к.п.д.  $\delta \approx 8$  %, то использование относительно недорогих поликристаллических пленок CdSe (или  $CdSe_xTe_{1-x}$ ) существенно снижает стоимость получаемого водорода.

## ВЫВОДЫ

Показано, что формирование нанотрубок  $TiO_2$  на титановой подложке увеличивает адгезию поликристаллического CdSe и снижает величины темновых катодных токов. Показано, что увеличение фотопотенциала и эффективности фотопреобразования после наноструктурирования поверхности CdSe-электродов связано с увеличением отрицательного поверхностного заряда и уменьшением поверхностной рекомбинации и катодного фототока. Установлено, что эффективность преобразования энергии солнечного света в энергию связанного водорода в системе CdSe–металлгидрид достигала  $\delta \approx 4$  %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al. Hydrogen storage in metal hydride under action of sunlight // Fuel Cell Technologies: State and Perspectives. Ed. by N. Sammes, A. Smirnova, O. Vasylyev. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. – 2005. – V. 202. – P. 193–198.
2. Колбасов Г.Я., Щербаклова Л.Г. Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Ред. Походенко В.Д., Скороход В.В., Солонін Ю.М. – Київ: КІМ, 2010. – 495 с.
3. Raja K.S., Misra M., Mahajan V.K. et al. Photoelectrochemical hydrogen generation using band-gap modified nanotubular titanium oxide in solar light // J. Power Sources. – 2006. – V. 161. – P. 1450–1457.
4. Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M. et al. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes // J. Mater. Res. – 2003. – V. 18, N 11. – P. 2588–2593.

- Ruan C., Paulose M., Varghese O.K. et al. Fabrication of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays using an organic electrolyte // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109, N 33. – P. 15754–15759.
- Macak J.M., Tsuchiya H., Schmuki P. High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – V. 44, N 14. – P. 2100–2102.
- Parkhutik V.P., Shershulsky V.I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1992. – V. 25, N 8. – P. 1258–1263.
- Siejka J., Ortega C. An O18 study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide-films aluminium // J. Electrochem. Soc. – 1977. – V. 124, N 6. – P. 883–891.
- Thompson G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications // Thin Solid Films. – 1997. – V. 297, N 1–2. – P. 192–201.
- Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications // Solar Energy Mat. Solar Cells. – 2006. – V. 90. – P. 2011–2075.
- Shcherbakova L.G., Dan'ko D.B., Muratov V.B. et al. Metal hydride use for solar energy accumulation // NATO Security through Science Series – A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Ed. by Veziroglu T.N., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V. et al. – 2007. – P. 699–706.
- Колбасов Г.Я., Городыский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник–электролит. – Киев: Наукова думка, 1993. – 192 с.
- Слободянюк И.А., Щербакова Л.Г., Колбасов Г.Я. и др. Фоточувствительность анодов на основе поликристаллических плёнок CdSe и CdSe<sub>0.65</sub>Te<sub>0.35</sub> // Укр. хим. журнал. – 2010. – Т. 76, № 6. – С. 98–100.

Поступила 05.06.2012, принята 25.06.2012

## Фотоелектрохімічні властивості наноструктурованих фотоелектродів TiO<sub>2</sub>/CdSe для систем одержання водню

І.О. Слободянюк, І.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського

Національної академії наук України

просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, kolbasov@ionc.kiev.ua

Нанесенням напівпровідникових плівок CdSe на Ti-подкладку зі сформованим шаром нанотрубок TiO<sub>2</sub> методом потенціостатичної анодної поляризації отримані напівпровідникові гетероструктури NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe. Вивчено фотоелектрохімічні процеси на полікристалічних NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe-фотоелектродах. Проаналізовано причини збільшення ефективності фотоперетворення після модифікування поверхні фотоелектродів наночастинками Pt та Zn. Показано, що наноструктурування електродів приводить до збільшення їхньої фоточутливості, що пов'язано зі зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації. Досліджено ефективність роботи досліджуваних фотоанодів у фотоелектрохімічній комірці з накопиченням водню.

## Photoelectrochemical properties of nanostructured photoelectrodes TiO<sub>2</sub>/CdSe for systems of hydrogen production

I.A. Slobodyanyuk, I.A. Rusetskii, G.Ya. Kolbasov

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

32/34 Akademician Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine, kolbasov@ionc.kiev.ua

Semiconductor heterostructures NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe have been obtained by supporting semiconductor films CdSe on a Ti-substrate with the generated layer of nanotubes TiO<sub>2</sub> by potentiostatic anodic polarisation. Photoelectrochemical processes on polycrystalline NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe-photoelectrodes have been studied. The reasons of increase in efficiency of phototransformation after inoculation of a surface of photoelectrodes by Pt and Zn nanoparticles have been analyzed. It has been shown that nanostructuring of electrodes leads to increase in their photosensitivity what is connected with decrease in surface recombination speed. Overall efficiency of photoanodes studied in a photoelectrochemical cell with hydrogen accumulation has been examined.