

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.37.Hk, 81.07.De, 82.45.Vp, 82.45.Yz, 82.47.Jk, 88.30.E-

Наноструктурированные фотоэлектроды TiO_2/CdSe для фотоэлектрохимических систем получения водорода

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

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Получены полупроводниковые гетероструктуры NT- TiO_2/CdSe путём нанесения полупроводниковых плёнок CdSe на Ti-подложку со сформированным слоем нанотрубок TiO_2 методом потенциостатической анодной поляризации. Изучены фотоэлектрохимические процессы на поликристаллических NT- TiO_2/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.

Одержано напівпровідникові гетероструктури NT- TiO_2/CdSe шляхом нанесення напівпровідникових плівок CdSe на Ti-підложжя із сформованим шаром нанотрубок TiO_2 методом потенціостатичної анодної поляризації. Вивчено фотоелектрохімічні процеси на полікристалічних NT- TiO_2/CdSe -фотоелектродах. Проаналізовано причини збільшення ефективності фотоперетворення після модифікування поверхні фотоелектрод наночастинками Pt і Zn. Показано, що наноструктурування електрод призводить до збільшення їхньої фоточутливості, що пов'язане зі зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації. Досліджено ефективність роботи одержаних фотоанод у фотоелектрохімічній комірці з накопиченням водню.

Semiconductor NT- TiO_2/CdSe heterostructures are obtained by deposition of CdSe semiconductor films on Ti substrate formed with a layer of TiO_2 nanotubes by potentiostatic anodic polarization. Photoelectrochemical processes on polycrystalline NT- TiO_2/CdSe photoelectrode are studied. The reasons for increasing the efficiency of photoconversion after surface modification of photoelectrode with Pt and Zn nanoparticles are analysed. As shown, the nanostructuring of the electrodes leads to an increasing in their photosensitivity that is associated with a decreasing in surface recombination rate. Ef-

efficiency of the photoanodes in a photoelectrochemical cell with the accumulation for hydrogen is studied.

Ключевые слова: TiO₂-нанотрубки, CdSe-фотоаноды, наночастицы, фотоэлектрохимические процессы, водород, преобразование солнечной энергии.

(Получено 17 ноября 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучаются различные полупроводниковые соединения, среди которых можно выделить соединения типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, TiO₂ и оксиды различных металлов, сульфиды и селениды тугоплавких металлов, высокостабильные тройные соединения SrTiO₃, CuInSe₂ и некоторые другие, которые используются в качестве фотоэлектродов для электрохимических преобразователей солнечной энергии. Одними из перспективных соединений, которые используются в качестве фотоанодов электрохимических 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, чем крупные частицы, 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 TiO₂, перспективных для использования в фотоэлектрохимической системе с накоплением водорода [1].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанотрубки TiO₂ были полученные методом потенциостатической анодной поляризации титановой фольги в сернокислом электролите, содержащем ионы F⁻ [2–5]. Титановая фольга предварительно обезжиривалась в ацетоне. Процесс проводился при 20 В на протяжении нескольких часов, с последующим отжигом при 500°C на протяжении 3 часов. На рисунке 1 представлена микрофотография полученных TiO₂ нанотрубок.

Суммарные реакции для анодного оксидирования титана могут

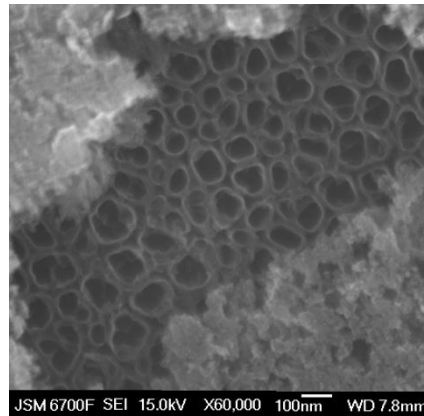
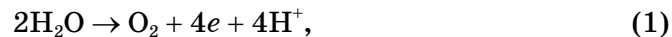
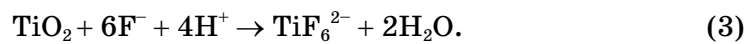


Рис. 1. Электронная микрофотография нанотрубок TiO₂, полученных методом потенциостатической анодной поляризации Ti-фольги в сернокислом электролите, содержащем ионы F⁻.

быть представлены как:



В центрах формирования во фторидсодержащем растворе происходит локализованное растворение оксида:



Оксидная пленка начинает растворяться с одновременным ростом, при этом ионы Ti⁴⁺ мигрируют из металла на границу раздела оксид/электролит и переходят в раствор в виде комплексного иона TiF₆²⁻ [6–8]. 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 [9], в то же время происходит формирование мелких пустот в областях между порами, которые в конечном итоге приводит к делению пор и формированию трубок. Формирование пор и трубок происходит одновременно. Увеличение длины нанотрубок происходит до равенства скоростей электрохимического формирования и химического растворения верхней поверхности нанотрубок. После этого, длина нанотрубок не будет зависеть от продолжительности анодирования, для определенной концентрации электролита и потенциала анодирования. При анодной поляризации титановой

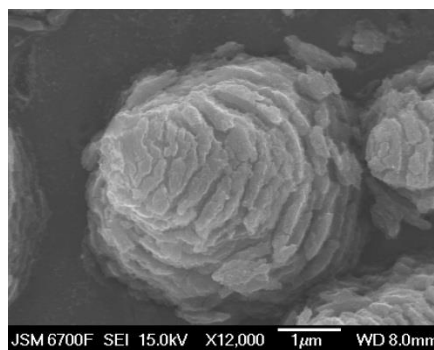


Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности Ti-фольги после потенциостатической анодной поляризации в сернокислом электролите.

подложки в чистом сернокислом растворе на поверхности формируются конусообразные оксидные структуры размером несколько микрон (рис. 2). Такой способ подготовки титановой подложки обеспечивает хорошее сцепление со слоем CdSe при его последующем нанесении и отжиге. Величина темнового катодного тока, измеренная на полученных фотоэлектродах в полисульфидном электролите, не превышала $5 \cdot 10^{-6}$ А/см², при потенциалах, которые отвечают фотопотенциалу в рабочей точке фотоэлектрохимического преобразователя [1].

Структуры TiO₂/CdSe были получены катодным электроосаждением на наноструктурированную Ti-подложку из водных растворов электролитов, содержащих ионы Cd²⁺ и H₂SeO₃, а также путем распыления спиртовой суспензии измельченных порошков CdSe, CdCl₂. Электроды отжигали в воздушной атмосфере при 470–600°C. Толщина пленки составляла 0,3–3 мкм. Для повышения эффективности фотопреобразования поверхность полупроводника подвергалась ионной обработке в растворе 0,5 М ZnCl₂, а также фотохимической, в стандартном растворе для нанесения платиновой черни.

Спектральные зависимости фотоэлектрохимического тока измеряли на установке, в состав которой входили 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. Для исследования вольт-амперных характеристик использовали потенциостат-гальваностат PGSTAT 4-16.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основная трудность использования относительно узкозонных полупроводников для получения водорода возникает из-за малого отри-

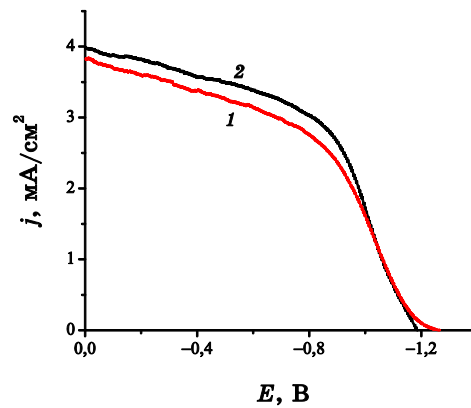


Рис. 3. Зависимость плотности фототока j от потенциала E для исходного CdSe-электрода (1) и модифицированного Pt (2) в растворе 1 М Na₂S + 1 М NaOH. Мощность освещения 16 мВт/см².

цательного значения фотопотенциала E_{ϕ} и рекомбинационных процессов протекающих на поверхности, величина E_{ϕ} не достигает значений ($\cong -1$ В (отн. хлорсеребряного электрода сравнения)), при которых заряд катодов проходит с максимальной эффективностью [10].

На рисунке 3 показаны вольт-амперные характеристики фотоэлектродов при освещении. Видно, что модифицирование поверхности Pt (рис. 3, кривая 2) приводит к увеличению E_{ϕ} в точке максимальной отдачи мощности. В результате модифицирования поверхности CdSe-электрода увеличился также фактор заполнения вольт-амперной 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 приводило также к смещению потенциала плоских зон в катодную область на 60–80 мВ. Поскольку наблюдалось смещение потенциала плоских зон $E_{пз}$ в отрицательную область, то это смещение нельзя объяснить адсорбцией ионов Zn²⁺ на поверхности. Объяснить смещение $E_{пз}$ можно по аналогии с влиянием 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. 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 [1, 10–

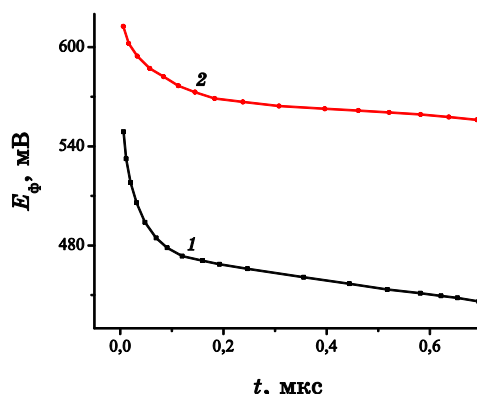


Рис. 4. Релаксация фотопотенциала CdSe электрода в растворе 1н NaOH (1) и после модифицирования цинком (2) при импульсном фотовозбуждении.

12]. 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 приводило также к увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока η_i в широкой спектральной области (рис. 5). Для анализа полученных результатов использовалась теория переноса фотогенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела полупроводник-электролит [11] с учетом того фактора, что суммарный фототок через межфазную границу состоит из тока неосновных носителей заряда (дырочного) и тока основных носителей заряда (электронного). Увеличение η_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 [1]. Влияние модифицирования поверхности Pt на процессы рекомбинации можно объяснить тем, что образующиеся частицы Pt осаждаются преимущественно на поверхностные активные центры, являющимися центрами рекомбинации или захва-

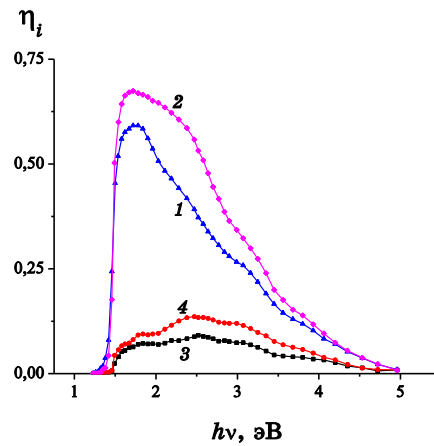


Рис. 5. Спектральная зависимость квантового выхода фототока η_i в растворе 1н NaOH для исходного CdSe-электрода (1, 3) и для модифицированного Pt (2, 4). Потенциалы E : 1, 2 — 0,4 В; 3, 4 — -0,4 В.

та носителей заряда и нейтрализуют действие этих центров.

Исследуемые фотоаноды были испытаны в разработанной нами фотоэлектрохимической ячейке для накопления водорода [10, 12]. Установлено, что 85–98% электричества, генерируемого в системе, расходуется на аккумуляирование 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.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Колбасов, Л. Г. Щербакова, *Фундаментальні проблеми водневої енергетики* (Ред. В. Д. Походенко, В. В. Скороход, Ю. М. Солонін) (Київ: «КІМ»: 2010).
2. K. S. Raja, M. Misra, V. K. Mahajan et al., *Journal of Power Sources*, **161**: 1450 (2006).
3. G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, and C.A. Grimes, *J. Mater. Res.*, **18**: 2588 (2003).
4. C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 15754 (2005).
5. J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Angew. Chem.*, **44**: 2100 (2005).
6. V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25**: 1258 (1992).
7. J. Siejka and C. Ortega, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. Technol.*, **124**: 883 (1977).

8. G. E. Thompson, *Thin Solid Films*, **297**: 192 (1997).
9. G. K. Mor, O. K. Varghese, and M. Paulose et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, No. 2072: 2011 (2006).
10. L. G. Shcherbakova, D. B. Dan'ko, V. B. Muratov et al., *NATO Security Through Science Series A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Eds. T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur et al.) (Dordrecht: Springer: 2007).
11. Г. Я. Колбасов, А. В. Городынский, *Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник–электролит* (Киев: Наукова думка: 1993).
12. И. А. Слободянюк, Л. Г. Щербакова, Г. Я. Колбасов и др., *Укр. хим. журн.*, **76**, № 5–6: 98 (2010).