

УДК 544.52+541.138+621.352

## ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$ И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

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

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: rusetskii@ionc.kiev.ua*

На Ti-подложке получены полупроводниковые пленки CdSe методом контактного обмена и пленки  $CdSe_{0.65}Te_{0.35}$  – методом распыления. Проанализированы причины увеличения эффективности фотопреобразования после модифицирования поверхности фотоэлектродов наночастицами Pt и Zn. Показано, что наноструктурирование электродов приводит к увеличению их fotocувствительности, что связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. Показано, что базовыми материалами катода могут быть наноконпозиты на основе восстановленного оксида графена, характеристики которых в реакции выделения водорода близки к значениям на платиновых металлах.  
**Ключевые слова:** фотоэлектрохимическая система, CdSe,  $CdSe_{0.65}Te_{0.35}$ , восстановленный оксид графена, водород.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных систем для производства, накопление и использования водорода, как наиболее экологически чистого топлива, является одной из актуальных задач современной энергетики [1–3]. Для производства и накопления водорода могут быть использованы фотоэлектрохимические системы с fotocувствительными полупроводниковыми электродами.

Для использования в качестве электродов электрохимических преобразователей солнечной энергии перспективными являются полупроводниковые материалы, имеющие высокое значение коэффициента поглощения света в видимой области спектра, в частности CdSe и  $CdSe_xTe_{1-x}$ . Кроме того, эти электроды стабильные в сульфидном растворе [4,5].

Для повышения эффективности фотопреобразования могут быть использованы различные методы модифицирования их поверхности, например, осаждение наночастиц металлов и проводящих полимеров (квантовых точек), создание на их основе полупроводниковых наногетероструктур и других наноструктурных систем.

Нами изучены фотоэлектрохимические свойства пленок CdSe и  $CdSe_xTe_{1-x}$ , модифицированных Pt и Zn, а также электрохимические свойства катодных материалов на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена с модифицированной Pt поверхностью.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Восстановленный оксид графена (ВОГ) получали окислительной деструкцией многостенных углеродных нанотрубок модифицированным методом Хаммера с последующим восстановлением, описанным в работе [6]. Структурные особенности графенового листа приводят к появлению уникальных электрофизических характеристик и других необычных его свойств. На Рис. 1 представлены микрофотографии полученных пленок.

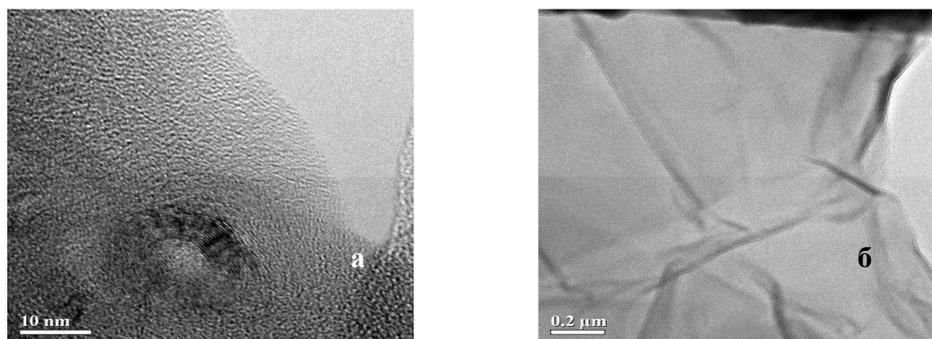


Рис. 1. Микрофотография образцов восстановленного оксида графена, полученных при использовании сульфита натрия (а) и гипофосфита натрия (б) в качестве восстановителя.

Полупроводниковые пленки CdSe формировали методом контактного обмена из сернокислого электролита:  $2M H_2SO_4 + 0,1M CdSO_4 + 0,03M H_2SeO_3$  с Cd противэлектродом на Ti-фольге. Известно, что во избежание значительного изменения поверхности CdSe фотоэлектрода вследствие её окисления температура отжига не должна превышать  $500-550\text{ }^\circ C$ . После промывки в дистиллированной воде электроды высушивали и отжигали при  $500\text{ }^\circ C$  на протяжении 30 мин. На Рис. 2 представлена микрофотография пленки CdSe.

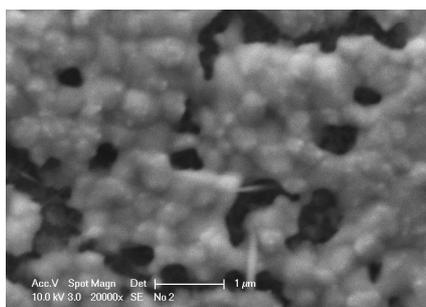


Рис. 2. Электронная микрофотография CdSe электрода, сформированного контактным обменом, после отжига.

Энергодисперсионный анализ полученных образцов показал, что на поверхности подложки формируется практически стехиометрический по составу CdSe.

Электроды на основе твердого раствора  $CdSe_xTe_{1-x}$  получали путем распыления спиртовой суспензии измельченных порошков CdSe, CdTe,  $CdCl_2$  на специально подготовленную Ti-подложку с последующим отжигом в воздушной атмосфере при 600 °С в течении 10 мин.

Активирование анодов проводилось в водном растворе: HCl – 180 г/л,  $HNO_3$  – 17 г/л. Для повышения эффективности фотопреобразования поверхность полупроводниковых электродов подвергалась ионной обработке в растворе 0,5 M  $ZnCl_2$  и нанесению Pt фотоэлектрохимическим методом.

Спектральные зависимости фотоэлектрохимического тока измеряли на установке, в состав которой входил монохроматор МДР-2, ксеноновая лампа ДКСШ-500 со стабилизированным током разряда. Для изучения кинетики релаксации фотопотенциала использовался 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 измерения вольт-амперных характеристик использовался потенциостат-гальваностат Р-8S (Elins, Россия). Фоточувствительность электродов определялась в полисульфидном растворе (1M  $Na_2S$  + 1M NaOH + 1M S). Поверхность фотоэлектродов исследовалась на электронном микроскопе JSM 6700F. Электронные микрофотографии ВОГ получены с помощью электронного микроскопа JEM-100 СХП.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получено, что модифицирование поверхности CdSe Pt (Рис. 3) приводит к увеличению фототока электрода в точке максимальной отдачи мощности и фактора заполнения вольтамперной характеристики (ff) электрода с 0.3 до 0.35.

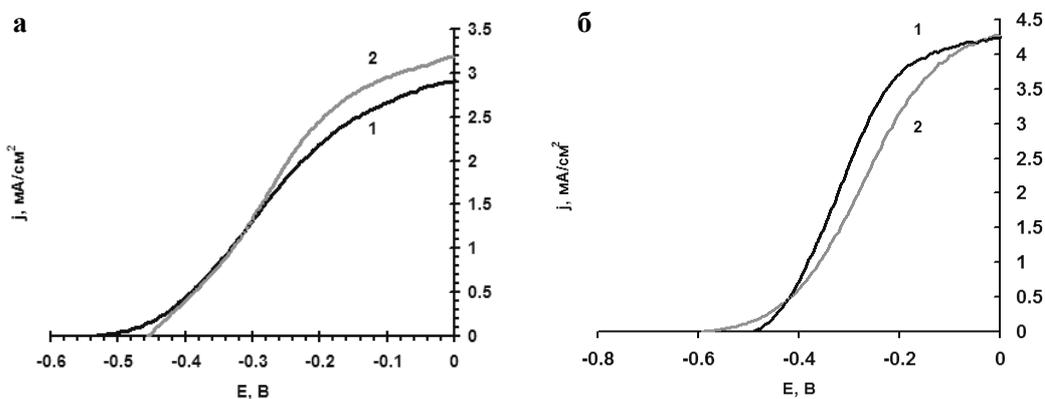


Рис. 3. Зависимость плотности фототока  $j$  от потенциала  $E$  для исходного CdSe-электрода (а(1),б(1)) и модифицированного Pt (а(2)), Zn (б(2)) в растворе 1M  $Na_2S$  + 1M NaOH. Мощность освещения 16 мВт/см<sup>2</sup>.

Средний диаметр осажденных частиц Pt составлял ~10 нм [7]. Модифицирование поверхности CdSe электродов Zn (Рис. 3) также приводило к улучшению фотоэлектрохимических характеристик фотоанодов в сульфидном растворе. Это может быть связано с тем, что Zn на поверхности электрода, после осаждения, находится в зарядовом состоянии 0 и +2 и при контакте с полисульфидным раствором, используемом в фотоэлектрохимических системах, на поверхности образуется слой (либо частицы) ZnS [8], который изменяет ее свойства.

Важным фактором, который влияет на фоточувствительность, является интенсивность процессов рекомбинации носителей заряда на поверхности полупроводника. Для изучения рекомбинационных процессов исследовалась кинетика релаксации фотопотенциала  $E_{\phi}$  после освещения полупроводников импульсным азотным лазером (Рис. 4). Найдено, что кинетика спада фотопотенциала  $E_{\phi}(t)$  зависела от состояния поверхности CdSe<sub>0.65</sub>Te<sub>0.35</sub>. Модифицирование поверхности полупроводника приводило к уменьшению рекомбинационных потерь фотогенерированных носителей заряда, которое проявлялось в увеличении характеристического времени релаксации и росте амплитуды фотопотенциала (Рис. 4), т. е. повышении фоточувствительности электрода.

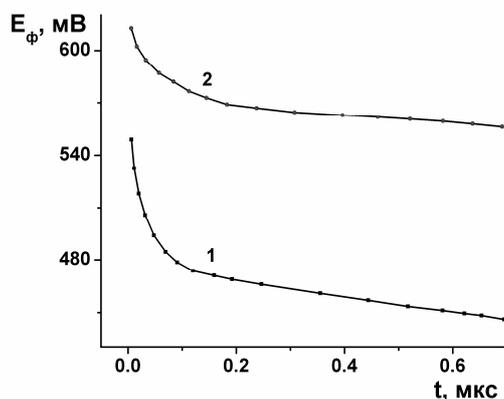


Рис. 4. Релаксация фотопотенциала CdSe<sub>0.65</sub>Te<sub>0.35</sub> электрода в растворе 1н. NaOH (1) и после модифицирования цинком (2) при импульсном фотовозбуждении.

Модифицирование электродов Zn и Pt приводило также к увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока  $\eta_i$  в широкой спектральной области (Рис. 5).

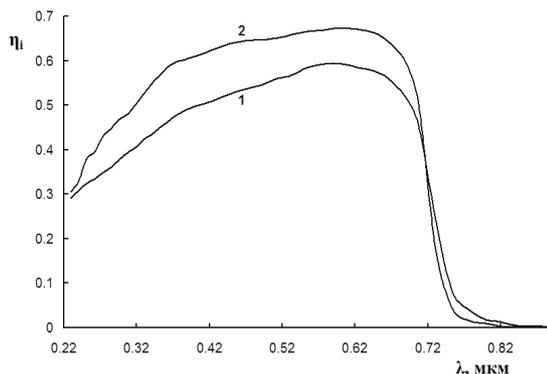


Рис. 5. Спектральная зависимость квантового выхода фототока  $\eta_i$  в растворе 1н. NaOH для исходного CdSe - электрода (1) и для модифицированного Zn (2) при потенциале 0,4 В.

Анализ полученных результатов, согласно теории переноса фотогенерированных носителей заряда через границу раздела полупроводник-электролит [4], показал, что увеличение  $\eta_i$  в видимой области спектра после модифицирования поверхности можно объяснить увеличением фотокаталитической активности поверхности (ростом скорости анодной реакции), а также уменьшением скорости поверхностной рекомбинации дырок и, как следствие, увеличением дырочного фототока.

Исследуемые фотоаноды были испытаны в разработанной нами фотоэлектрохимической ячейке для накопления водорода [8]. Как видно из Рис. 6 полученные фотоаноды обеспечивают выделение водорода на платине.

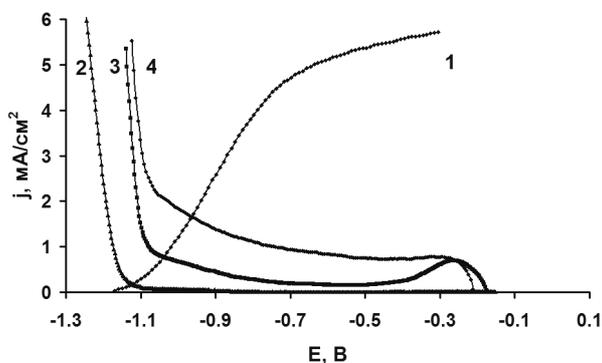


Рис. 6. Сравнительные сведённые вольт-амперные характеристики различных электродов. 1– CdSe фотоанод – 1М KOH + 1М  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 2 – Pt; 3 – многослойные углеродные нанотрубки + Pt; 4 – восстановленный оксид графена + Pt – 30% KOH (отн. Ag/AgCl).

В качестве материалов катода были использованы наноккомпозиты на основе углеродных нанотрубок и ВОГ с каталитически модифицированной поверхностью. Электроды готовили прессованием на Ni сетку 0,07 г/см<sup>2</sup> ацетиленовой сажи с 25% содержанием политетрафторэтилена и 0,02 г/см<sup>2</sup> ВОГ с 5% содержанием политетрафторэтилена. Частицы Pt на поверхность электродов наносили из раствора платинохлористоводородной кислоты. Установлено, что характеристики этих материалов в реакции выделения водорода (Рис. б) превышают значения на гладкой платине и близки к платиновой черни.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что увеличение эффективности фотопреобразования после наноструктурирования поверхности электродов на основе халькогенидов кадмия связано с возрастанием отрицательного поверхностного заряда, снижением поверхностной рекомбинации и увеличением фотокаталитической активности поверхности.
2. Показано, что базовыми материалами катода в фотоэлектрохимической ячейке для получения водорода могут быть как известные материалы с низким перенапряжением выделения водорода, так и наноккомпозиты на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена, характеристики которых в реакции выделения водорода близки к значениям на платиновых металлах.

#### Список литературы

1. Козин Л.Ф. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы / Л.Ф. Козин, С.В. Волков – Киев: Наукова Думка, 2006. – 776 с.
2. Колбасов Г.Я., Щербаклова Л.Г. Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Ред. Походенко В.Д., Скороход В.В., Солонін Ю.М. – Київ: КИМ, 2010. – 495 с.
3. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии / Ю.В. Плесков. – М.: Химия, 1990. – 176 с.
4. Колбасов Г.Я. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник – электролит / Г.Я. Колбасов, А.В. Городьский. – К.: Наук. думка, 1993. – 192 с.
5. Гуревич Ю.Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
6. Danilov M.O. Electrocatatytic properties of reduced grapheme oxide in oxygen electrode / M.O. Danilov, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskii, I.A.Slobodyanyuk // Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells. ABAF – 13. International Conference. Chez Republic Brno, August 26–30 2012. Book of Proceedings. p. 17–22.
7. Shcherbakova L.G. Metal hydride use for solar energy accumulation / L.G. Shcherbakova, D.B. Dan`ko, V.B. Muratov, I.A. Kossko, Yu.M. Solonin, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskii // 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, B. Baranowski, A.V. Shpak, V.V. Skorokhod, A. Kale. 2007 Springer. – P. 699–706.
8. Русецкий И.А. Фотоэлектрохимическая система для получения и аккумуляирования водорода под действием солнечного света / И.А. Русецкий, И.А. Слободянюк, Г.Я. Колбасов, Л.Г. Щербаклова, Ю. М. Солонин // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №4(2). – С. 155–157.

Слободянюк І.О. Фотоелектрохімічна система для отримання водню на основі сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  та відновленого оксиду графена / І.О. Слободянюк, І.А. Русецький, М.О. Данилов, Г.Я. Колбасов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 377-384.

На Тi-підкладці отримані напівпровідникові плівки CdSe методом контактного обміну й  $CdSe_{0.65}Te_{0.35}$  – методом розпилення. Проаналізовані причини збільшення ефективності фотоперетворення після модифікування поверхні фотоелектродів наночастинками Pt і Zn. Показано, що наноструктурування електродів приводить до збільшення їхньої фоточутливості, що пов'язано зі зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації. Показано, що базовими матеріалами катода можуть бути нанокompозити на основі відновленого оксиду графена, характеристики яких у реакції виділення водню близькі до значень на платинових металах.

**Ключові слова:** фотоелектрохімічна система, CdSe,  $CdSe_{0.65}Te_{0.35}$ , відновлений оксид графена, водень.

## PHOTOELECTROCHEMICAL SYSTEM BASED ON $A^{II}B^{VI}$ COMPOUNDS AND REDUCED GRAPHENE OXIDE FOR HYDROGEN PRODUCTION

*Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A., Danilov M.O., Kolbasov G.Ya.*

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS, Kyiv, Ukraine  
E-mail: rusetskii@ionc.kiev.ua*

At the present time, photoelectrochemical solar energy converters with hydrogen production are being developed, the successful use of which depends on the technology for the manufacture of cheap and efficient electrode materials [1–3]. An important problem of such systems is increasing the photo- and electrocatalytic activity of electrodes to achieve high photoconversion efficiency. One of the ways of its solution can be nanostructural surface modification. Promising semiconductor materials for photoelectrochemical solar energy converters are  $A^{II}B^{VI}$  compounds (CdSe and  $CdSe_xTe_{1-x}$ ), which have a high light absorption coefficient in the visible region [4, 5].

The photoelectrochemical properties of CdSe and  $CdSe_xTe_{1-x}$  films modified with Pt and Zn and the electrochemical properties of cathodic materials based on carbon nanotubes and reduced graphene oxide with catalytically modified surface are investigated. Reduced graphene oxide was prepared by the oxidative destruction of multiwalled carbon nanotubes by a modified Hummers method followed by reduction [6].

The CdSe and  $CdSe_xTe_{1-x}$  films have been obtained by spraying an acetone or aqueous suspension of fine CdSe,  $ZnCl_2$ , CdTe and  $CdCl_2$  powders onto a conducting Ti substrate. Electrodes were annealed in an air atmosphere at 500–600 ° C. The thickness of the film was relevant ~ 2-3 microns. The semiconductor compounds obtained are stable in the redox system  $S^{2-}/S_2^{2-}$ , which is used as photoanode working electrolyte [5]. To enhance the photoconversion efficiency of the electrodes the semiconductor surface were exposed by ion treatment in 0.5 M  $ZnCl_2$  and deposition Pt by photoelectrochemical method [7,8].

It has been found that the modification of semiconductor electrodes improves the load characteristics of photoelectrochemical cell [8], as a result of which the electrode photopotential at the point of maximum power output increases. An important factor that affects the photosensitivity is the intensity of the charge carriers recombination at the semiconductor surface. It has been found that this treatment of photoelectrodes leads to a decrease in the density of recombination centers formed by surface defects, which are in

the three-phase contact zone, to an increase in the relaxation time of photopotential and to an increase in its amplitude, i.e. increase in electrode photosensitivity [4].

The surface modification electrodes by Pt and Zn also contributes to increasing the photoelectrochemical current quantum yield  $\eta_i$  in a wide spectral region as a result of the reduction of the recombination processes [4, 5].

Current-potential curves for cathodic materials and photoanodes under the action of solar radiation have been measured. It has been shown that the characteristics of cathodic materials in the hydrogen evolution reaction exceed the values on smooth platinum and are close to the values on platinum black.

**Keywords:** photoelectrochemical system, CdSe, CdSe<sub>0.65</sub>Te<sub>0.35</sub>, reduced graphene oxide, hydrogen.

### References

1. Kozin L.F., Volkov S.V., Modern energy and the ecology: problems and prospects, 776 p. (Naukova Dumka, Kyiv, 2006).
2. Kolbasov G.Ya., Shcherbakova L.G., The fundamental problem of hydrogen energy, [Ed. by Pochodenko V.D., Skorochood V.V., Solonin Yu.M.] 495 p. (KIM, Kyiv, 2010).
3. Pleskov Yu.V., Photoelectrochemical solar energy conversion, 176 p. (Himiya, Moscow 1990) (in Russian).
4. Kolbasov G.Ya., Gorodyskii A.V., Photoinduced charge transfer processes in the semiconductor – electrolyte, 192 p. (Naukova Dumka, Kiev, 1993).
5. Pleskov Yu.V., Gurevich Yu.Ya., Semiconductor Photoelectrochemistry, 297 p. (Plenum Press, New York, 1986).
6. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Electrocatatytic properties of reduced grapheme oxide in oxygen electrode, [proceeding] ABAF 13, p. 17–22 (2012).
7. Shcherbakova L.G., Dan`ko D.B., Muratov V.B., Kossko I.A., Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A., Metal hydride use for solar energy accumulation, NATO Security through Science Series – A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, p. 699–706. (Springer, 2007).
8. Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Kolbasov G.Ya., Shcherbakova L.G., Solonin Yu.M., Photoelectrochemical system for hydrogen obtained and storage under the influence of sunlight, Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. **4(2)**, 155 (2011).

*Поступила в редакцию 18.11.2013 г.*