

Д.Б. Данько, Л.Г. Щербакова, Ю.М. Солонін

Дослідження фотоелектрохімічних властивостей фотоанодів на основі моноселеніду індію

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України
ім. І.М. Францевича*

03680, Київ-142, вул. Кржижанівського, 3, Україна, т. (044) 424-22-30, E-mail: d.danko@ipms.kiev.ua

Досліджено електрохімічну поведінку електродів на основі напівпровідника *n*-типу моноселеніду індію, InSe в кислому та основному електролітах в темноті та при освітленні. Встановлено, що потенціал при освітленні не досягає потенціалу відновлення води, а анодний фотострум пов'язаний з фотокорозією зразка. Досліджено також вплив інтеркаляції літію та осадження на поверхню електроду цинку на його фотоелектрохімічні властивості. Встановлено, що обидва способи модифікації фотоанода призводять до зсуву темного потенціалу та потенціалу на світлі у катодному напрямку, однак, при потенціалах близьких до потенціалу відновлення води відбувається помітна втрата фоточутливості електроду.

Ключові слова: моноселенід індію, інтеркаляція, фотопотенціал, фотоелектрохімічне перетворення сонячного світла.

Стаття постуила до редакції 20.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

З огляду на різке погіршення екологічної ситуації та подорожчання вуглеводневого палива особливо актуальною стає проблема перетворення та використання сонячної енергії. Одним зі способів акумулювання сонячної енергії, який активно досліджується, є фотоелектрохімічне (ФЕХ) перетворення сонячного світла [1,2]. Найбільш привабливою при цьому є реакція ФЕХ розкладу води на водень та кисень, оскільки водень є найбільш енергоємним та екологічним паливом, а вода – доступним та дешевим реагентом. Хоча цій темі присвячено багато робіт, поки що не вдалося добитися ефективності перетворення, достатньої для практичного застосування цього методу (8÷10 %) [2]. Одною з головних проблем є вибір матеріалу фотоанода, який би забезпечив достатню ефективність процесу, був би недорогим та стійким у агресивних середовищах електролітів. Найчастіше у ФЕХ комірках для розкладу води в якості фотоанодів застосовують широкозонні напівпровідники на основі TiO₂, SrTiO₃ та WO₃. Нами розробляється ФЕХ комірка, в якій на катоді відбувається відновлення води, а на фотоаноді – окислення донора електронів, що окислюється легше за воду – полісульфідний розчин [3, 4]. Близькість потенціалів відновлення води та окислення сульфід-іонів дозволяє використовувати в якості фотоанода вузькозонні напівпровідники, на яких ефективність

перетворення сонячного світла значно вища. В якості останнього нами у співавторстві з колегами з Інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ досліджено монокристалічний арсенід галію, GaAs, який, однак, поряд з перевагами має і певні недоліки, такі як висока вартість та недостатньо негативний потенціал плоских зон [3,4]. У даній роботі досліджувалися властивості фотоанода на основі моноселеніду індію, *n*-InSe, з метою перевірки можливості застосування його в якості фотоанода у ФЕХ комірках для отримання водню. Цей матеріал є шаруватим напівпровідником групи A^{III}B^{VI} та має заборонену зону оптимальну для перетворення сонячного світла, 1,2 eV [5]. Для успішної роботи фотоанода у ФЕХ комірці для отримання водню його потенціал при освітленні повинен, як мінімум, досягати потенціалу відновлення води, який у лужному електроліті (рН = 14) становить -1,05 В (х.с.е). Відомо, що зсунути потенціал електроду у катодному напрямку можливо шляхом модифікації його поверхні або введення до об'єму кристалу атомів електронегативних металів – інтеркаляції. Шари у кристалі InSe зв'язані між собою слабким вандерваальсовим зв'язком, що дозволяє вводити у простір між ними атоми чи молекули, надаючи кристалу нових властивостей. Дослідженню інтеркаляції шаруватих кристалів присвячено досить багато робіт (див., наприклад, [5-7]). Встановлено, що процес інтеркаляції супроводжується зміною стаціонарного електродного потенціалу

напівпровідника у бік, що відповідає потенціалу елемента, що вводять. Інтеркаляція літію у InSe значно, більш ніж на 1 В зсуває потенціал електроду у катодний бік вже при малих концентраціях літію [6]. Фотоелектрохімічним дослідженням InSe присвячені роботи [8,9]. У першій з них визначено значення потенціалу плоских зон n-InSe фотоаноду, яке виявилось значно більш катодне за потенціал водневого електроду та незалежним від рН електроліту. У роботі [9] отримано високу густину фотоструму n-InSe фотоаноду – 30 мА/см² при інтенсивності природного сонячного світла АМ1. Ці результати вказували на перспективність даного матеріалу для наших застосувань.

Таким чином, метою роботи було дослідити ФЕХ властивості фотоанодів на основі InSe у різних середовищах, а також зміну цих властивостей в наслідок інтеркаляції літію та осадження цинку на поверхню електроду.

I. Методика експерименту

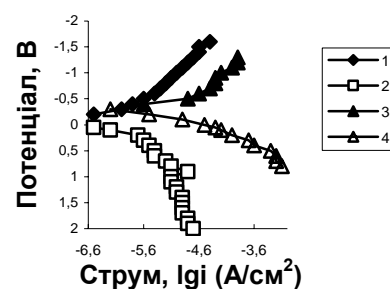
Монокристали InSe вирощувалися по методу Бріджмена з розплаву стехіометричного складу [7]. Вони мали гексагональну структуру типу GaS з щільно упакованими чотирьохшаровими пакетами Se-In-In-Se, які пов'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса. Зразки являли собою пластинки площею 0,3 ÷ 0,5 см² та товщиною 0,2 ÷ 0,3 мм, отримані сколом вздовж вандерваальсових площин. Зразки вміщувалися до ФЕХ комірки на спеціальних скляних тримачах та ізолювалися парафіном таким чином, щоб з електролітом контактувала тільки передня поверхня зразка. До тильної поверхні зразка приклеювався контакт з тонкого мідного дроту за допомогою провідної срібної пасти. ФЕХ дослідження проводилися за допомогою потенціостату П5848 у кварцовій трьохелектродній ФЕХ комірці з платиновим протиелектродом та хлор-срібним електродом порівняння. Всі потенціали у роботі наведено відносно цього електроду. Для освітлення електроду комірка мала кварцове вікно. В якості джерела світла використовувалася 150 Вт ксенонова лампа надвисокого тиску, яка забезпечувала інтенсивність освітлення на зразку 75 Вт/см². Для запобігання перегріву зразка між лампою та коміркою вміщувався водний тепловий фільтр. Виміри вольтамперних характеристик (ВАХ) проводили у розчині 1 М Н₂SO₄, у лужному розчині 6 % КОН та у полісульфідному електроліті Na₂S 2 моль/л + S 2 моль/л + NaOH 2 моль/л у потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки 2 мВ/с. Інтеркаляцію літієм проводили електрохімічним способом з насиченого водного розчину LiCl, а також з розчину перхлорату літію (1 М LiClO₄) у пропіленкарбонаті (ПК) при густинах струму близько 20 мкА/см² та потенціалі на зразку -1,2 ÷ -1,3 В. Виміри потенціалів InSe – електродів з різним ступенем інтеркаляції на світлі та у темноті проводили у розчині 6 % КОН. Осадження цинку на поверхню зразків проводили у розчині ZnO 10 г/л +

NaOH 100 г/л + трилон Б 50 г/л. Дослідження фотовластивостей зразків після осадження цинку проводили у полісульфідному розчині, склад якого наведено вище.

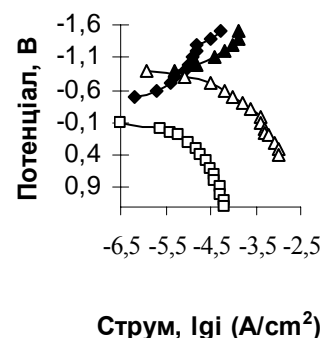
II. Результати та обговорення

1. Фотоелектрохімічні властивості вихідного InSe електроду.

Електрохімічну поведінку InSe –електродів у розчинах Н₂SO₄ та КОН представлено на рис. 1.



а



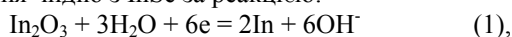
б

Рис. 1. Вольтамперні залежності InSe-електроду у розчині 1 М Н₂SO₄ (а) та 6 % КОН (б). 1, 2 – у темноті; 3, 4 – на світлі.

Фоточутливість зразка у лужному електроліті значно вища, ніж у кислому – фотопотенціал (різниця потенціалів на світлі та у темноті) у лужному електроліті є значно більший ніж у кислому та складає близько 700 мВ, що є добрим показником для такого вузькозонного напівпровідника (рис. 1 б). Потенціал при освітленні у лужному електроліті досягає значень близько -0,9 В, однак не досягає потенціалу відновлення води (-1,05 В). Враховуючи значення потенціалу нашого електроду при освітленні (-0,9 В) та ширину забороненої зони (1,2 eV), можна оцінити положення верхнього краю його валентної зони при освітленні, яке становить близько +0,3 В. Враховуючи перенапругу реакції окислення води, яка звичайно на напівпровідниковому електроді складає не менше 0,5 В, можна

стверджувати, що протікання реакції окислення води ($E^0 = 0,2 \text{ В}$) на InSe електроді є малоімовірним. Тому різке зростання анодних фотострумів при освітленні пов'язано, скоріш за все, з фотокорозією електроду, а не з окисленням води з виділенням кисню.

Відомо, що всі вузькозонні напівпровідники чутливі до видимого світла схильні до фотокорозії у водних розчинах електролітів, оскільки потенціал реакції анодного розкладу напівпровідника більш катодний, ніж потенціал окислення води [10]. У лужному електроліті можливо селективне анодне розчинення індію з InSe за реакцією:



стандартний потенціал якої ($E^0 = -1,4 \text{ В}$) [11] значно більш катодний, ніж реакції окислення води ($E^0 = 0,2 \text{ В}$). Тобто протікання анодного розкладу напівпровідника є термодинамічно набагато більш вигідне. Селен у лузі більш стійкий.

Електрохімічну поведінку InSe-електродів у полісульфідному та лужному електролітах у темноті і при освітленні, представлено на рис. 2. Більший

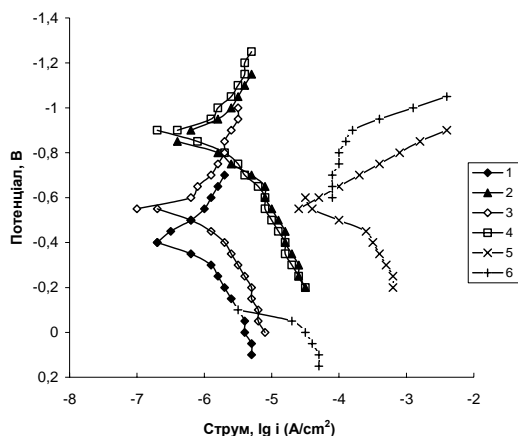
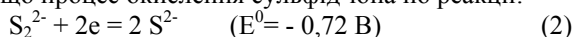


Рис. 2. Вольтамперні залежності InSe-електрода у розчині 6 % КОН (1, 2) та полісульфідному розчині (3, 4). 1, 3 – у темноті; 2, 4 – на світлі. А також вольтамперні залежності Pt-електрода у розчині 6 % КОН (6) та полісульфідному розчині (5).

катодний потенціал у полісульфідному електроліті у темноті пов'язаний, скоріш за все, з адсорбцією негативних іонів сірки на поверхні. Повна ідентичність вольтамперних залежностей, які одержано на електроді InSe в обох електролітах при освітленні, свідчить про однаковий механізм реакцій, які реалізуються в цих середовищах (крив. 2, 4). У той же час, на платиновому електроді у полісульфідному електроліті спостерігається значне зростання анодних струмів (на порядки) у порівнянні з лужним електролітом (крив. 5, 6). Це свідчить про те, що процес окислення сульфід-іона по реакції:



на платиновому електроді протікає набагато більш ефективно, ніж окислення води. Тому, відсутність різниці у величинах анодних фотострумів в обох

середовищах на InSe при освітленні свідчить, скоріш за все, про фотокорозію електроду по реакції (1).

2. Фотоелектрохімічні характеристики фотоаноду InSe після інтеркаляції літієм та осадження на його поверхню цинку

Оскільки потенціал при освітленні InSe-фотоаноду не досягає потенціалу виділення водню з води, такий фотоанод не можна застосувати у ФЕХ комірці для отримання водню. З метою зсуву потенціалу у катодний бік проведено інтеркаляцію зразків InSe літієм з насиченого водного розчину LiCl

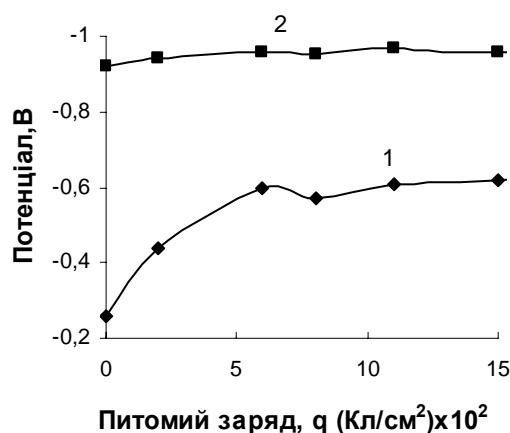


Рис. 3. Залежність потенціалу InSe-електрода від питомого заряду при інтеркаляції літієм з насиченого розчину LiCl. 1 – темновий потенціал; 2 – потенціал на світлі. Виміри проведено у розчині 6 % КОН.

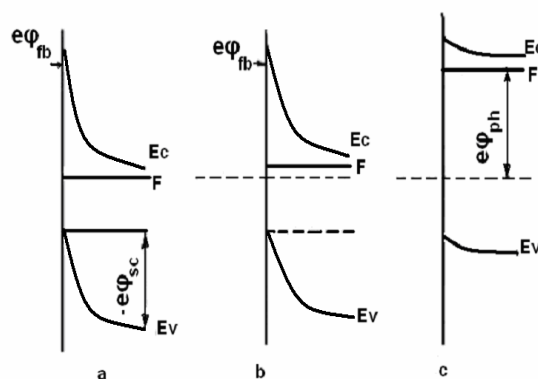


Рис. 4. Енергетична діаграма контакту напівпровідник-електроліт: а) – у темноті, без інтеркаляції; б) – у темноті, при малому ступені інтеркаляції; с) – на світлі. ϕ_{fb} – потенціал плоских зон; ϕ_{sc} – початковий вигин зон; ϕ_{ph} – фотопотенціал; F – рівень Фермі; E_c – зона провідності; E_v – валентна зона.

та апротонного розчину LiClO₄ у пропіленкарбонаті (ПК). Результати інтеркаляції в LiCl наведено на рис.3. З рисунку видно, що при малих ступенях інтеркаляції (питомих зарядах) темновий потенціал

зсувається в катодну область залежно від ступеню інтеркаляції, а потенціал на світлі залишається практично незмінним. При більших ступенях інтеркаляції у катодну область зсуваються обидва потенціали, однак, різниця між ними при цьому зникає. Тобто фотоанод втрачає фоточутливість. При питомому заряді $1,5 \text{ Кл/см}^2$ значення обох потенціалів складало $-1,14 \text{ В}$. Такий характер зміни потенціалів можна пояснити за допомогою енергетичної діаграми, приведеної на рис. 4. Нехай при малих ступенях інтеркаляції виконується умова закріплення границь зон на поверхні, що цілком імовірно. Тоді малому ступеню інтеркаляції у темноті відповідає малий катодний зсув рівня Фермі (рис. 4б). Потенціал при освітленні при цьому, як і без інтеркаляції, буде обмежуватися потенціалом плоских зон напівпровідника, $\phi_{\text{н}}$ (рис. 4 в). З цієї моделі впливає, що темновий потенціал буде зсуватися у катодному напрямку зі збільшенням ступеню інтеркаляції, а потенціал при освітленні буде залишатися незмінним, що і спостерігалось експериментально. При великих ступенях інтеркаляції, коли темновий потенціал буде мати більше катодне значення за потенціал плоских зон, ситуація зміниться. У цьому випадку фотоанод втратить свою фоточутливість через відсутність необхідного вигину зон на поверхні, а значення потенціалів на світлі та в темноті будуть рівними. Це також спостерігається в експерименті.

За нашими оцінками, при питомому заряді $1,5 \text{ Кл/см}^2$ та товщині зразка $0,2 \text{ мм}$ ступінь інтеркаляції складає $x = 0,1$, тобто утворюється фаза $\text{Li}_{0,1}\text{InSe}$. Зсув темнового потенціалу складає при цьому $0,9 \text{ В}$, що добре узгоджується з даними роботи [6].

При інтеркаляції зразків InSe літєм в розчині 1M LiClO_4 у пропіленкарбонаті (ПК) загальний характер залежності потенціалів від ступеня інтеркаляції був таким самим, як і для випадку інтеркаляції в розчині LiCl , однак інтеркаляція відбувалася швидше, тобто тих самих потенціалів електрод досягав при менших зарядах. Це може бути пов'язане з апротонним характером розчину. Втрата фоточутливості електрода настає при $E \sim -1,15 \text{ В}$, тобто як і при інтеркаляції з розчину LiCl . При інтеркаляції з обох електролітів спостерігається зміна стану поверхні, а саме, на окремих ділянках поверхні з'являються прояви корозії, видимі навіть неозброєним оком. Корозія з'являється по сходинам кристалічних площин і її площа збільшується зі зростанням ступеню інтеркаляції. Цей ефект також може вносити свій вклад у зменшення фоточутливості зразків зі збільшенням ступеню інтеркаляції.

Зроблені були також спроби зсувати потенціал електрода у катодний бік нанесенням на його поверхню цинку. Цинк має достатньо негативний рівноважний електродний потенціал: $-1,45 \text{ В}$ у лужному електроліті та $-1,6 \text{ В}$ у полісульфіді. Крім того, цинк більш стійкий до окислення, ніж літій, а нанесення цинку на поверхню є процесом більш простим, ніж інтеркаляція. На поверхню електрода нанесли різну кількість цинку, а потім досліджували поведінку цих електродів у лужному

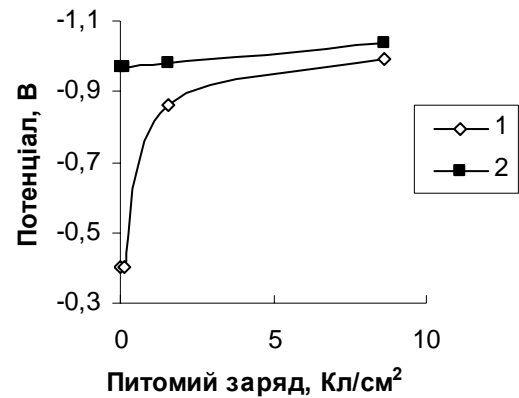


Рис. 5. Залежність потенціалу InSe -електрода від питомого заряду при електрохімічному осадженні цинку на поверхню електроду. 1 – потенціал на світлі; 2 – потенціал у темноті.

та полісульфідному розчині в темноті та при освітленні (рис. 5). При вимірах у лужному електроліті в темноті потенціали досягали величини $-1,0 \text{ В}$, але швидко зсувалися в анодний бік з часом. За кілька годин потенціал електроду ставав рівним його початковому (без цинку) значенню, що, скоріш за все, пов'язано з анодним розчиненням цинку. При вимірах у полісульфідному розчині потенціал електрода залишався достатньо стабільним, що, можливо, пов'язано з утворенням на його поверхні нерозчинного сульфід цинку, ZnS . Зміна потенціалу електрода в залежності від кількості нанесеного цинку була подібна до тієї, що спостерігалася при інтеркаляції електроду літєм (рис. 5 і 3). Це дає підстави припустити такий самий механізм явища, як і у випадку інтеркаляції літєм. Як і при інтеркаляції, зсув потенціалу зразка у катодний бік призводив до втрати фоточутливості.

Висновки

1. Проведено комплексне дослідження поведінки фотоаноду на основі InSe у кислому, лужному та полісульфідному електролітах. Встановлено, що потенціал при освітленні у жодному з цих розчинів не досягає потенціалу відновлення води. Анодний фотострум при цьому пов'язаний з фотокорозією електроду.

2. Шляхом модифікації об'єму кристалу InSe (інтеркаляції літїю) та поверхні (нанесення цинку на поверхню) вдалося зсувати у катодному напрямку темновий потенціал та потенціал при освітленні, однак при потенціалах близьких до потенціалу відновлення води відбувається втрата фоточутливості електроду.

Автори вдячні проф. З.Д. Ковалюку з Чернівецького відділення ІПМ НАНУ за надання зразків InSe , деяких реактивів та обговорення

результатів роботи. Робота виконана за фінансової підтримки Українського науково-технологічного центру, грант № 4123 та програми НАН України „Фундаментальні проблеми водневої енергетики”.

Данько Д.Б. – канд. фіз.-мат. наук, докторант.
Щербакова Л.Г. – канд. хім. наук, стар. наук. співр.
Солонін Ю.М. – доктор фіз.-мат. наук, проф., чл.-кор. НАНУ, зав. відділу хімії твердого тіла ППМ.

- [1] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst// *Nature*, **414** pp. 625-627 (2001).
- [2] Ch. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler Jr. Efficient photochemical water splitting by chemically modified n-TiO₂// *Science*, **297** pp. 2243-2245 (2002).
- [3] Yu.M. Solonin, D.B. Dan'ko, O.Z. Galiy, I.A. Kossko, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskii. Hydrogen storage in metal hydride under action of sunlight//*NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry*, **202** pp. 193-1989 (2005).
- [4] L.G. Shcherbakova, D.B. Dan'ko, V.B. Muratov, I.A. Kossko, Yu.M. Solonin, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskii. Metal hydride use for solar energy accumulation// *NATO Security through Science Series –A: Chemistry and Biology. Hydrogen Material Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, pp. 699-707 (2007).
- [5] Б.П. Бахматюк, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, В.О. Рыбайло. Влияние интеркалирования на фото-э.д.с. контакта слоистый полупроводник-электролит // *Гелиотехника*, **3** с. 8-10 (1987).
- [6] Б.П. Бахматюк, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрченко, В.И. Каминский. Изучение интеркаляции слоистых полупроводников типа А^{III}В^{VI} методом хронопотенциометрии// *Электрохимия*, **20** (10) сс. 1367-1369 (1984).
- [7] В.В. Нетяга, И.И. Григорчак, Б.П. Бахматюк, З.Д. Ковалюк, С.В. Гаврилюк. Получение и свойства интеркалированных бромом моноселенидов индия и галлия// *Неорганические материалы*, **26**(6) сс. 1172-1176 (1990).
- [8] C. Levy-Clement, N.L. Nagard, Q. Gorochoy, A. Chevy. Photoelectrochemistry of lamellar n- and p-type InSe in aqueous solution// *J. Electrochem. Soc.* **131**(4) pp. 790-796 (1984).
- [9] R. Tenne, B. Theys, J. Rioux, C. Levy-Clement. Improved performance of InSe-based photoelectrochemical cell by means of selective (photo)electrochemical etching// *J. Appl. Phys.* **57**(1) pp.141-145 (1985).
- [10] Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков. *Фотоэлектрохимия полупроводников*. Наука, М. 312 с. (1983).
- [11] А.М. Сухотин. *Справочник по электрохимии*. Химия, Л. 488 с. (1981).

D.B. Dan'ko, L.G. Shcherbakova, Yu.M. Solonin

The Photoelectrochemical Properties of Photoanodes Based on Indium Selenide

*Frantsevich Institute for Problems of Material Science of NASU 03680, Kiev-142,
Krzhizhanovsky str., 3, Ukraine. E-mail: d.danko@ipms.kiev.ua*

The electrochemical characteristics of electrodes based on n-InSe were investigated in acid and basic electrolytes in dark and under light. The influence of surface modification by zinc and intercalation of lithium ions into volume on the photoelectrochemical characteristics of crystal were shown. The shift of dark- and light potentials to cathode direction under the both methods of modification and the loss of photosensibility under potentials closed to the water reduction potential were established.

Key words: indium selenide, intercalation, photovoltage, photoelectrochemical sunlight conversion