

06

Влияние температуры на квантовую эффективность фотоэлектрохимического разложения воды микро- и нанодендритами металл—полупроводник

© А.И. Сидоров^{1,2}, А.В. Нащекин³, Н.В. Никоноров¹

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

³ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

Поступило в Редакцию 2 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 6 января 2025 г.

Принято к публикации 17 января 2025 г.

Исследованы внутренняя квантовая эффективность фотокаталитического разложения воды в водном растворе солей, близком по составу к морской воде, а также влияние температуры на фотокаталитические процессы. Показано, что максимальная квантовая эффективность фотокаталитического разложения воды при комнатной температуре для фотокатода из Ag—AgI составляет 1.9 %, а для фотокатода из Cu—CuI — 1.2 %. Эффективность экспоненциально растет при увеличении температуры.

Ключевые слова: серебро, медь, иодид, морская вода, фотокатализ, разложение воды.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60231.20207

Фотокатоды на основе пористых слоев металлов представляют интерес для фотоэлектрохимического разложения воды на водород и кислород в солнечной энергетике. В ряде работ показаны возможности эффективного разложения воды в нанопористых слоях металлов и полупроводников [1–7].

В экспериментах по фотоэлектрохимическому разложению воды в основном используются электролиты, не связанные с химическим составом природной воды. Однако для практических приложений важно изучение эффективности фотокаталитического (ФК) разложения природной, в частности морской, воды. При ФК-разложении природной воды ее температура может меняться в зависимости от времени года и суток. Поэтому важной задачей является также изучение влияния температуры воды на квантовую эффективность (КЭ) ее ФК-разложения. Целью настоящей работы является исследование влияния температуры на КЭ разложения воды фотоэлектрохимическим методом в электролите, близком по составу к морской воде.

В качестве основы для фотокатодов с наноструктурированными (НС) слоями из серебра, меди и их иодидов использовались полированные пластины из меди и железа. Для синтеза НС-слоев из серебра и меди использовались химические реакции замещения [8]. Для синтеза НС-слоя из серебра подложки из меди погружались в водный раствор AgNO_3 (3.75 wt.%). Для синтеза НС-слоев меди подложки из железа погружались в водный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 wt.%). Продолжительность реакции составляла 4 с. Для проведения иодирования полученные НС-слои серебра и меди помещались в емкость с насыщенными парами иода. Иодирование

проводилось при комнатной температуре в течение 10–30 min.

Для ФК-разложения воды фотокатод помещался в ячейку, заполненную „морской“ водой, и освещался через окно из кварцевого стекла. Для имитации морской воды использовался водный раствор смеси NaCl (77.8), MgCl_2 (10.9), MgSO_4 (4.7), KCl (2.5), K_2SO_4 (2.5). В скобках указана массовая доля в процентах.

В качестве источника света использовался осветитель Novacure 2100 с ртутной лампой мощностью 3 W и спектральным интервалом излучения 250–500 nm. На ФК-ячейку подавалось постоянное напряжение $U = 0.5–5$ V через балластный резистор 1 k Ω . Внутренняя КЭ фотокатализа определялась по методике, описанной в [9].

Анализ изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, показал, что НС-слои представляют собой ветвящиеся наноструктуры в форме фрактальных дендритов длиной 20 nm–3 μm (рис. 1). Увеличение эффективной площади НС-слоя относительно площади подложки превышает 10^4 раз. При соблюдении условий синтеза коэффициент увеличения эффективной площади фотокатода сохраняется.

При помещении фотокатода из НС-иодида серебра или меди в ФК-ячейку, заполненную электролитом, и подаче светового потока на фотокатод в ячейке возникает фототок. Это указывает на выход электронов из фотокатода и возникновение фотоэлектрохимической реакции.

Зависимости КЭ от напряжения на ФК-ячейке для фотокатодов из Ag—AgI и Cu—CuI показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что при увеличении напряжения на ФК-ячейке наблюдается рост КЭ и при $U > 3$ V

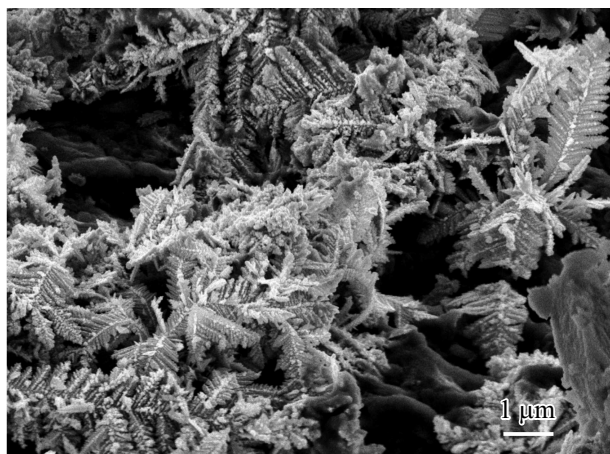


Рис. 1. Изображение поверхности фотокатода из Ag–AgI, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

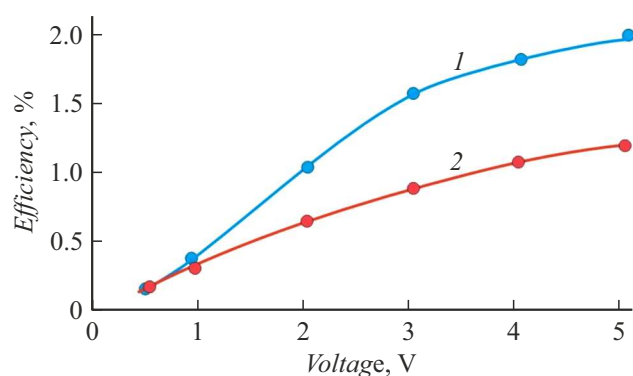


Рис. 2. Зависимость КЭ ФК-разложения воды от напряжения для нанопористого слоя из Ag–AgI (1) и Cu–CuI (2) после частичного иодирования. $T = 20^\circ\text{C}$.

происходит насыщение зависимости. Максимальная КЭ разложения для „морской“ воды для фотокатода из Ag–AgI составляет 1.9%. Максимальная КЭ разложения в случае фотокатода из Cu–CuI составляет 1.2%. Причиной этого может быть то, что плазменная длина волны Ag равна 390 nm, а плазменная длина волны Cu равна 550 nm. Поэтому поверхностные плазмоны в Ag возбуждаются в более широком спектральном интервале.

Температурные зависимости КЭ ФК-разложения воды для фотокатодов из Ag–AgI и Cu–CuI показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что зависимости близки к экспоненте. Зависимости для фотокатода из Ag–AgI с „морской“ водой являются более крутыми, чем в случае фотокатода из Cu–CuI. При сохранении условий синтеза зависимости, показанные на рис. 2 и 3, сохраняются в пределах 5% при использовании фотокатодов разного типа.

В случае поверхностного фотоэффекта электрон поглощает энергию фотона на границе раздела сред, и у него есть возможность выйти из металла с малыми

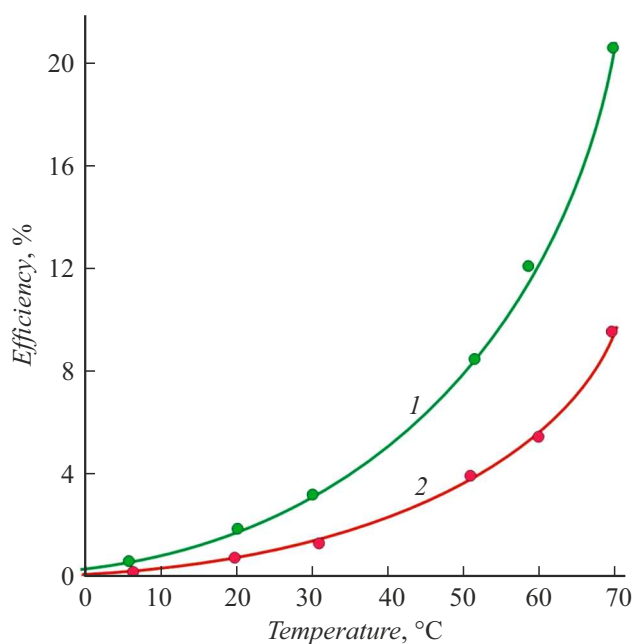


Рис. 3. Температурная зависимость КЭ ФК-разложения воды для фотокатода из Ag–AgI (1) и Cu–CuI (2). $U = 3\text{ V}$.

потерями энергии. Электрон после выхода в электролит способен восстанавливать ионы водорода. В случае фрактальных металлических дендритов с развитой поверхностью поверхностный фотоэффект позволяет увеличить КЭ ФК-разложения. При проведении частичного иодирования дендритов из серебра и меди наличие границы металл–полупроводник приводит к уменьшению потенциального барьера для выхода фотоэлектронов из металла в полупроводник и далее в электролит.

Рассмотрим вклад нагрева электролита в процессы ФК-разложения. Процессы нагрева электролита можно связать с макро- и микроэффектами. В первом случае происходит нагрев всего объема электролита. Во втором случае — только тонкого слоя электролита вблизи фотокатода. Кроме того, в „горячих точках“ из-за увеличения интенсивности электромагнитной волны происходит локальный нагрев электролита в наномасштабах. Сильный нагрев электролита в наномасштабах может приводить к локальному усилению кавитации и образованию микро- и нанопузырьков газа. Ионная проводимость, согласно закону Аррениуса, экспоненциально растет с ростом температуры. Удельная электропроводность электролитов растет при увеличении температуры электролита (эффект Кольрауша). Нагрев полупроводникового слоя также приводит к увеличению КЭ разложения воды за счет увеличения его проводимости и уменьшения ширины запрещенной зоны. Поэтому локальный нагрев электролита приводит к увеличению КЭ разложения воды.

Таким образом, температурная зависимость КЭ разложения „морской“ воды близка к экспоненциальной и при $T = 70^\circ\text{C}$ КЭ может достигать 20%. Причинами

этого являются как нагрев фотокатода излучением, так и локальный нагрев электролита вблизи поверхности фотокатода.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00559).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.G. Morales-Guio, S.D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel, X. Hu, *Nat. Commun.*, **5**, 3059 (2014). DOI: 10.1038/ncomms4059
- [2] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewi, *Chem. Rev.*, **110**, 6446 (2010). DOI: 10.1021/cr1002326
- [3] Y. Ben-Shahar, F. Scotognella, I. Kriegel, L. Moretti, G. Cerullo, E. Rabani, U. Banin, *Nat. Commun.*, **7**, 10413 (2016). DOI: 10.1038/ncomms10413
- [4] J. Gan, X. Lu, Y. Ton, *Nanoscale*, **6**, 7142 (2014). DOI: 10.1039/c4nr01181c
- [5] A.N. Koya, X. Zhu, N. Ohannesian, A.A. Yanik, A. Alabastri, R.P. Zaccaria, R.K.W.-C. Shih, D. Garoli, *ACS Nano*, **5**, 6038 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.0c10945
- [6] A.N. Koya, J. Cunha, T.-L. Guo, A. Toma, D. Garoli, T. Wang, S. Juodkazis, D. Cojoc, R.P. Zaccaria, *Adv. Opt. Mater.*, **8**, 1901481 (2020). DOI: 10.1002/adom.201901481
- [7] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, *ФТП*, **41** (11), 1281 (2007). [T.V. Blank, Yu.A. Gol'dberg, *Semiconductors*, **41** (11), 1263 (2007). DOI: 10.1134/S1063782607110012].
- [8] П.А. Безруков, А.В. Нащекин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, *ФТТ*, **64** (8), 1096 (2022). DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60231.20207 [P.A. Bezrukov, A.V. Nashchekin, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, *Phys. Solid State*, **64** (8), 1081 (2022). DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60231.20207].
- [9] R. Ron, E. Haleva, A. Salomon, *Adv. Mater.*, **30**, 1706755 (2018). DOI: 10.1002/adma.201706755