

СИНТЕЗ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КОМПОЗИТУ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$

В. О. Смілик, С. С. Фоманюк, Г. Я. Колбасов, І. А. Русецький, М. О. Данилов

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

*e-mail: VitaliySmilyk@i.ua

Методом електрохімічного синтезу отримано плівки $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$. Показано, що їхні фотоелектрохімічні властивості залежать від умов термооброблення. Це виражається відмінністю спектральних характеристик квантового виходу та величини фотоструму в зразках, відпалених на повітрі та в аргоні. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що термооброблення в аргоні сприяє формуванню композиту Cu_3VO_4 та Cu_2O на відміну від термооброблення на повітрі, де утворюється переважно суміш оксидів CuO та V_2O_5 . Аналіз спектрів квантового виходу фотоструму та рентгенограм показав, що збільшення одновалентної міді в структурі плівок сприяє зростанню фотоструму в області довжин хвиль 450–600 нм за потенціалу $-0,2$ відн. х. с. є в 2 рази. Це вказує на позитивний вплив термооброблення в аргоні на збільшення ефективності фотокатодів на основі композиту Cu_3VO_4 та Cu_2O для фотоелектрохімічних комірок.

Ключові слова: електрохімічний синтез, полікристалічні плівки, квантовий вихід фотоструму, гетероструктура.

ВСТУП. Основним завданням при одержанні фоточутливих матеріалів є розроблення методів синтезу, які забезпечують високу тривалість і надійність роботи електрохімічних перетворювачів сонячної енергії. Важливою проблемою таких систем є підвищення ефективності фотоперетворення, оскільки напівпровідник, у якому велика кількість дефектів і неоднорідностей, перешкоджає руху носіїв заряду та збільшує інтенсивність рекомбінаційних процесів як в об'ємі, так і на поверхні напівпровідника. Термооброблення напів-

провідника сприяє утворенню кристалітів та запобігає рекомбінації носіїв заряду на дефектах і неоднорідностях плівки. Не менш важливими є умови термооброблення, а саме забезпечення інертної атмосфери, яка запобігає окисненню напівпровідника.

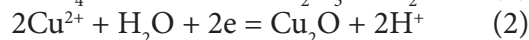
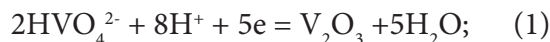
Одними з напівпровідникових матеріалів, які можуть окислюватися на повітрі за дії температури, є сполуки одновалентної міді, такі як Cu_3VO_4 [1] та Cu_2O [2]. Такі сполуки, на відміну від CuO , мають вузьку ширину забороненої зони та здатні поглинати

видиме світло майже у всій довгохвильовій області [2]. Недостатня кількість літературних даних із досліджень фотоелектрохімічних властивостей Cu_3VO_4 та композиту $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$ [1, 2] викликає необхідність у розробленні методик синтезу фоточутливих плівок на їхній основі та визначення їхніх фотоелектрохімічних характеристик. Ванадат та оксид одновалентної міді можна отримувати за доступними та простими методиками синтезу [1, 2], зокрема, і методом електрохімічного синтезу [2]. Метод електрохімічного осадження також дозволяє контролювати товщину плівки, що є важливим для отримання оптимальних фотоелектрохімічних характеристик фотоелектродів комірок для перетворення сонячної енергії в хімічну [3].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез плівок проводили в гальваностатичному режимі з платиновим протиелекродом із використанням джерела постійного струму Р4305. Для приготування розчинів використовували хімічні реактиви класу ч. д. а. Перед електроосадженням плівок підкладку SnO_2 на склі знежирювали протягом 5 хв у розчині 2М NaOH та промивали дистильованою водою. Термооброблення плівок проводили за температури 500°C у трубчастій печі «СУОЛ-015.1.1/12МР-НЗ» із кварцовою трубкою, конструкція якої дозволяє протікання аргону під час відпалу. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі «ДРОН-3» із використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Вимірювання електрохімічних та фотоелектрохімічних властивостей плівок проводили за допомогою потенціостату PGSTAT Elins. Платину використовували як протиелектрод, плівки на скляній під-

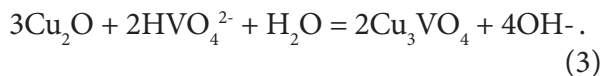
кладці зі струмопровідним шаром SnO_2 – робочий електрод, а Ag/AgCl – як електрод порівняння; вимірювання фотоелектрохімічних характеристик синтезованих плівок проводили в 0.1М розчині Na_2SO_4 . Спектральні залежності фотоструму вимірювали в кварцовій комірці на установці, яка включала монохроматор «МДР-2», а джерелом світла була ксенонова лампа «ДКСШ-500» зі стабілізованим розрядним струмом.

Аналіз поляризаційних кривих у розчинах 1 – (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, CuSO_4 – 2 г/л) та 2 – (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4 г/л), CuSO_4 – 2 г/л) (рис. 1) та діаграм Пурбе для іонів міді [4] і ванадію [5] дав змогу проаналізувати можливі реакції, які відбуваються при осадженні плівок. За потенціалу $-0,2\text{В}$ у лужному середовищі в розчині 1 (крива 1) осаджується переважно оксид одновалентної міді Cu_2O [4]. В розчині 2 за $-0,2\text{В}$ (крива 2) осаджується оксид одновалентної міді Cu_2O [4] та оксидні сполуки тривалентного ванадію за потенціалів $-0,6$ – $0,8\text{ В}$ [5]. При цьому реакції електрохімічного отримання плівки змішаного складу оксиду ванадію і міді, заснованих на діаграмах Пурбе, мають наступний вигляд:



Але враховуючи те, що на вольтамперних залежностях в електроліті зі вмістом ортованадату амонію та сульфату міді хвиля відновлення (крива 2, рис.1) має більшу інтенсивність і менше значення потенціалу $E=-0,12\text{В}$, ніж хвиля реакції (2) крива 1 $E=-0,2\text{В}$, то ми припускаємо, що на поверхні електрода паралельно проходить хімічна реакція взаємодії оксиду міді з ванадат-

іонами HVO_4^{2-} , які переважають у розчині при рН електrolіту = 10 згідно діаграми Пурбе [5].



При цьому протікають два конкуруючі процеси підкислення приелектродного шару в результаті реакції (2) та підлужнювання в результаті хімічної взаємодії за реакції (3). Крім того, не враховано також вплив підлужнювання в результаті електrolізу води, який має місце після досягнення потенціалу -0,3В, що видно з крутого підйому кривої 1 на рис. 1.

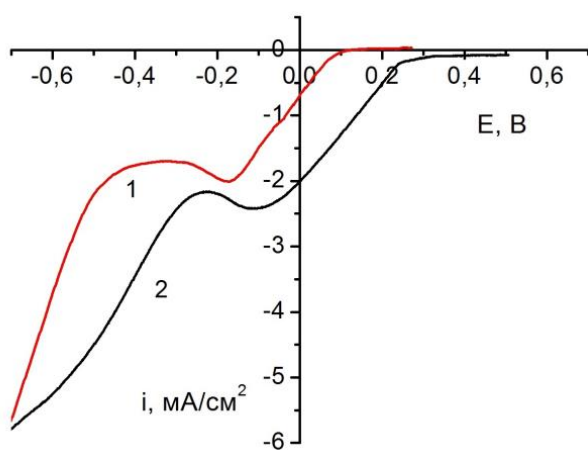
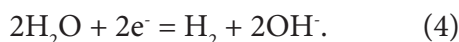


Рис. 1 Вольтамперні характеристики процесів осадження плівок Cu_2O (1) та $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_3\text{VO}_4$ (2) з розчинів 1 – (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, CuSO_4 – 2 г/л) та 2 – (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4, CuSO_4 – 2 г/л)

Fig. 1 Volt-ampere characteristics of the deposition processes of Cu_2O (1) and $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_3\text{VO}_4$ (2) films from solutions 1 – (citric acid – 20 g/L, NaOH – 40 g/L, CuSO_4 – 2 g/L) and 2 – (citric acid – 20 g/L, NaOH – 40 g/L, $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4 g/L, CuSO_4 – 2 g/L).

Утворення надлишку іонів OH^- може гальмувати швидкість реакції (3), прискорюючи реакцію (2). Таким чином осадження Cu_3VO_4 порівняно з Cu_2O буде проходити меншою мірою. Відповідно, для збільшення виходу Cu_3VO_4 було здійснено спробу зменшення струму осадження, що згідно з літературними даними сприяє зменшенню впливу зміни рН приелектродного шару, де межа критичного струму стрімкою зміною рН починається від 5 і більше mA/cm^2 [6–8]. Для синтезу плівок було вибрано струм до $1\text{mA}/\text{cm}^2$, що сприяв отриманню композиту $\text{Cu}_3\text{VO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$, як було встановлено далі з аналізу рентгенограм.

На рис. 2 наведено рентгенограми порошкового матеріалу з двох плівок відпаленої в аргоні (крива 1 та на повітрі крива 2 за 500°C). На рис 2, крива 1 встановлено рефлекси за 34, 39, 40 градусів, які відповідають Cu_3VO_4 [1], та рефлекси, що відповідають Cu_2O за 30 і 62 градусів [9]. Таким чином показано, що відпал в аргоні (крива 1) сприяє збереженню фаз ванадату та оксиду одновалентної міді. Відпал на повітрі (крива 2) призводить до окиснення цих продуктів та утворення нових фаз CuO з рефлексами за 38, 48, 58, 61, 66, 68 градусів [10] та V_2O_5 за 20, 25, 31 градусу [11] і зменшення інтенсивності піків Cu_3VO_4 та Cu_2O . Окиснення композитної плівки оксиду та ванадату міді (I) відбувається за реакцією:



Так було встановлено, що в атмосфері аргону без доступу кисню утворюється переважно плівка композиту $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_3\text{VO}_4$, а за наявності кисню – фази оксидів CuO та V_2O_5 та композиту $\text{Cu}_3\text{VO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$.

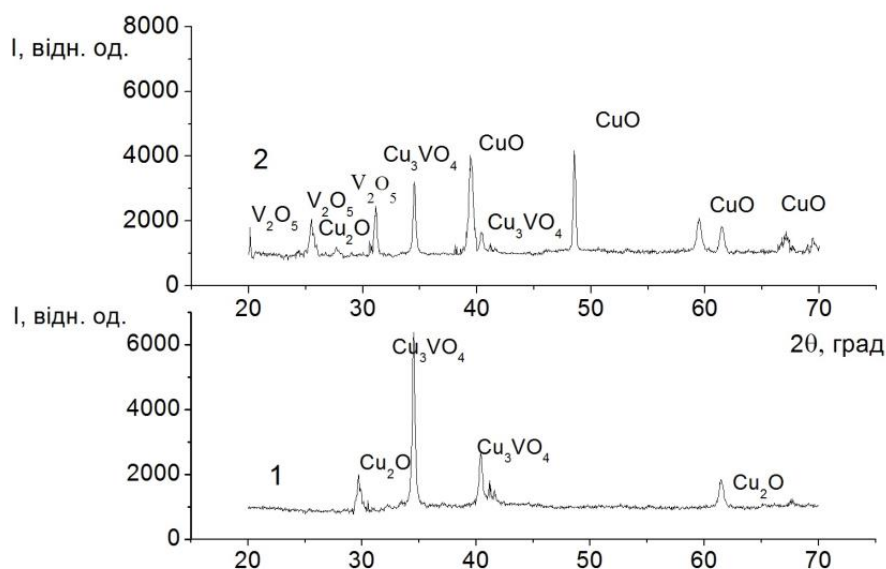


Рис. 2. Рентгенограми матеріалу плівки, отриманої електроосадженням після відпалу в аргоні – 1 та на повітрі – 2

Fig. 2 X-ray patterns of the material of the film obtained by electrodeposition after annealing in argon – 1 and in air – 2.

Вимірювання квантового виходу фотоструму показали, що термооброблення в аргоні за обмеженого доступу повітря сприяє збільшенню фотоструму переважно у довгохвильовій ділянці. Аналіз спектрів квантового виходу фотоструму плівок на основі оксидних сполук міді та ванадію показав відмінності спектрів в області довжин хвиль $\lambda = 450$ нм, де спостерігається підвищення квантового виходу фотоструму для плівки, відпаленої в аргоні за 500°C . Порівнюючи спектральні характеристики чистого оксиду міді (1) (рис. 3, крива 1) зі спектральними характеристиками суміші ванадату та оксиду міді, відпалених на повітрі (крива 2) та в аргоні (крива 3), дійшли висновку, що в різнокомпонентній плівці, відпаленої на повітрі, вклад у спектр фотоструму дає кожний з компонентів, максимум поглинання якого відповідає

довжинам хвиль на спектрі квантового виходу фотоструму. На рис. 3, крива 2 можна виділити характерні для Cu_2O та V_2O_5 полоси при 350 та 400 нм [12,13]. Такі ж самі максимуми фотоструму, але більшої інтенсивності, спостерігаємо і для кривої 3 на рис. 3, що вказує на домінування оксиду та ванадату одновалентної міді в плівці, відпаленій в аргоні, та сприяє підвищенню фотоелектрохімічної ефективності порівняно з плівкою, відпаленою на повітрі. У плівці, відпаленій на повітрі, із-за впливу широкозонних оксидних сполук спостерігали менше значення квантового виходу фото-електрохімічного струму і більш вузьку його спектральну залежність. Затяжку спектра в область видимого світла на кривих 2 та 3 викликано вкладом ванадату міді з $E_g = 1,5$ eV [1], як було встановлено з рентгенофазового аналізу (рис. 2).

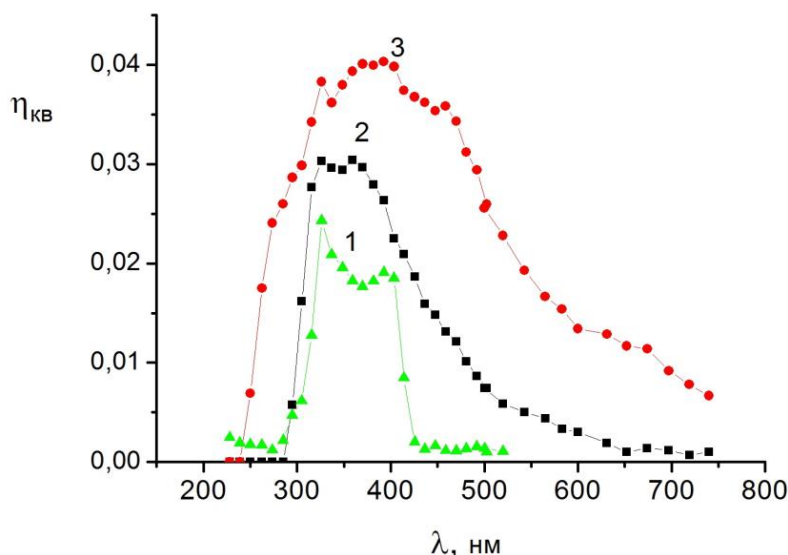


Рис. 3. Спектральні характеристики квантового виходу фотоструму для плівок оксиду міді (1), композиту оксиду та ванадату міді (І), відпалених на повітрі (2) та аргоні (3). Спектри знято за потенціалу -0,2 В відн. х.с.е. в 0,1М Na₂SO₄

Fig. 3 Spectral characteristics of photocurrent quantum yield for copper oxide film (1), and composite film of copper oxide-copper vanadate (I) was annealed on air (2) and argon (3). The spectra were recorded at a potential of -0.2 V vs. s.c.e. in 0.1M Na₂SO₄.

Таким чином показано, що збільшення кількості Cu₃VO₄ в композитній плівці ванадату та оксиду одновалентної міді сприяє росту фотоструму в широкій ділянці видимого світла 1,5–2,2 еВ, що необхідно для створення ефективних фотокатодів на їхній основі.

ВИСНОВКИ. Електрохімічним синтезом та відпалом в аргоні за 500 °С отримано фоточутливі плівки оксиду та композиту з оксиду та ванадату одновалентної міді. Виміри спектральних характеристик квантового виходу фотоструму показали, що утворення кристалітів Cu₃VO₄ в плівці Cu₃VO₄-Cu₂O сприяє загальному підвищенню квантового виходу фотоструму порів-

няно з плівками отриманих термообробленням на повітрі. Ці результати вказують на перспективність використаного методу синтезу плівок Cu₃VO₄-Cu₂O для катодних матеріалів фотоелектрохімічних комірок перетворення сонячної енергії.



Статтю було написано за бюджетною темою 317Е «Синтез, електрохімічні, фотоелектричні та електрохромні властивості нанокompозитів і гетероструктур на основі графену, халькогенідів, оксидів, ванадатів металів, фосфатів і силікатів Li-Fe/».

SYNTHESIS AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$ COMPOSITE FILMS

**V.O. Smilyk, S.S. Fomanyuk, G.Ya. Kolbasov,
I.A. Rusetskyi, M.O. Danilov**

*Institute of General and Inorganic Chemistry
named after V.I. Vernadsky National
Academy of Sciences of Ukraine,
32/34, ave. Akademika Palladina, 03142, Kyiv,
Ukraine*

**e-mail: VitaliySmilyk@i.ua*

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$ films were obtained by electrochemical synthesis. The analysis of polarization curves and Pourbaix diagrams for copper and vanadium ions made it possible to analyze the possible reactions that occur during the deposition of films. At potentials from 0 to -0.2V , mainly monovalent copper oxide Cu_2O with Cu_3VO_4 impurities precipitated in the working solution. At the same time, there are two competing processes of acidification of the near-electrode layer as a result Cu_2O formation reaction and alkalization as a result of the chemical interaction of Cu_2O with HVO_4^{2-} . The formation of an excess of OH^- ions can inhibit the reaction rate of the formation of Cu_3VO_4 , accelerating the reaction of the formation of Cu_2O . Thus, deposition of Cu_3VO_4 will take place to a lesser extent compared to Cu_2O . Accordingly, to increase the yield of Cu_3VO_4 , an attempt was made to reduce the deposition current, which, according to literature, helps to reduce the effect of the pH change near the electrode layer. Where, as known the critical current limit at change pH starts from

5 or more mA/cm^2 . For the synthesis of the films, a current of up to $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ selected, which contributed to the production of the $\text{Cu}_3\text{VO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ composite, as was established further from the analysis of X-ray patterns. It is shown that their photoelectrochemical properties depend on the heat treatment conditions. This is expressed by the difference in the spectral characteristics of the quantum yield and the value of the photocurrent in the samples annealed in air and argon. Using the X-ray phase analysis method, it was established that heat treatment in argon contributes to the formation of a Cu_3VO_4 and Cu_2O composite, in contrast to heat treatment in air, where a mixture of CuO and V_2O_5 oxides is mainly formed. In the film annealed in air due to impact of wide-band oxide compounds, a smaller value of the quantum yield of the photoelectrochemical current and a narrower spectral dependence were observed. The stretching of the spectrum into the region of visible light on the spectral curves of the photocurrent quantum yield is caused by the contribution of copper vanadate with $E_g = 1.5\text{ eV}$. Analysis of photocurrent quantum output spectra and X-ray patterns showed that an increase in monovalent copper in the film structure contributes to the growth of photocurrent in the wavelength range of $450\text{-}600\text{nm}$ at a potential of -0.2 relative. h.s.e in 2 times. This indicates a positive effect of heat treatment in argon on increasing the efficiency of photocathodes based on a composite of Cu_3VO_4 and Cu_2O for photoelectrochemical cells.

Keywords: electrochemical synthesis, polycrystalline films, photocurrent quantum yield, heterostructure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sahoo S., Brandon Z., Maggard P. A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the p-type $\text{Cu}_{3-x}\text{VO}_4$ semiconductor. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. 18. P. 4501–4509.
2. Yang Y., Xu D., Wu Q., Diao P. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Scientific Reports*. 2016. 6 (1). P. 1–13.
3. Smilyk V.O., Fomanyuk S.S., Kolbasov G.Ya. et al. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO_4 and $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ films. *Res. Chem. Intermed.* 2019. 45. P. 4149–4161.
4. Грива З. И., Коц В. А., Пиасиро В. Д. Справочник химика. Л: Химия, 1964.
5. Povar I., Spinu O., Zinicoscaia I. et al. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium – water system. *J. Electrochem. Science*. 2019. 9 (2). P. 78–81.
6. Kuhn A.T., Chan C.Y. pH changes at near-electrode surfaces. *Journal Of Applied Electrochemistry*. 1983. 13 (1). P. 189–207.
7. Kudrayavstev N.T., Yarlykov M.M., Melnikova M.M. Investigation of the pH of the catholyte layer in electrolytes during electrodeposition of Nickel and iron. *J. Appl. Chem.* 1965. 38. P. 554–561.
8. Kublanovskii V.S. Alkalinization in the pre-cathodic layer during electrolysis. *Theor. Exp. Chem.* 1976. 11. P. 107–110.
9. Wang P., Liu Z., Han C. et al. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ heterojunction formed by thermal oxidation and decorated with Pt co-catalyst as an efficient photocathode for photoelectrochemical water splitting. *J. Nanopart. Res.* 2021. 23. P. 268.
10. Prasanta R., Samarpita S., Ashish S., Devi U. I., Thakur R., Jyoti A., Vijay V. CuO Nanorods: A potential and Efficient Adsorbent in Water Purification. *RSC Adv.* 2014. 4 (76) P. 40580–40587.
11. Chen A., Li C., Zhang C. et al. The mechanical hybrid of V_2O_5 microspheres/graphene as an excellent cathode for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2022. 26. P. 729–738.
12. Shyamal S., Hajra P., Mandal H., Bera A., Sariket D., Satpati A. K., Kundu S. Bhattacharya C. Benign Role of Bi on Electrodeposited Cu_2O Semiconductor towards Photo-Assisted H_2 Generation from Water. *J. Mater. Chem. A*. 2016. 23. P. 9244–9252.
13. Teran-Escobar G., Pampel J., Caicedo J. M., Lira-Cant' u M. Low-temperature, solution-processed, layered V_2O_5 hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2013. 6. P. 3088–3098.

REFERENCES

1. Sahoo S., Brandon Z., Maggard P.A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the p-type $\text{Cu}_{3-x}\text{VO}_4$ semiconductor. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. 18: 4501–4509.
2. Yang Y., Xu D., Wu Q., Diao P. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Scientific Reports*. 2016. 6(1): 1–13.
3. Smilyk V.O., Fomanyuk S.S., Kolbasov G.Y. et al. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO_4 and $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ films. *Res. Chem. Intermed.* 2019. 45: 4149–4161.
4. Грива З. И., Коц В. А., Пиасиро В. Д. Справочник химика. Л: Химия, 1964.
5. Povar I., Spinu O., Zinicoscaia I. et al. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium – water system. *J. Electrochem. Science*. 2019. 9 (2): 78–81.
6. Kuhn A.T., Chan C.Y., pH changes at near-electrode surfaces. *Journal Of Applied Electrochemistry*. 1983. 13 (1): 189–207.
7. Kudrayavstev N.T., Yarlykov M.M., Melnikova

- M.M. Investigation of the pH of the catholyte layer in electrolytes during electrodeposition of Nickel and iron. *J. Appl. Chem.* 1965. **38**: 554–561.
8. Kublanovskii V.S. Alkalinization in the pre-cathodic layer during electrolysis. *Theor. Exp. Chem.* 1976. **11**: 107–110.
9. Wang P., Liu Z., Han C. et al. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ heterojunction formed by thermal oxidation and decorated with Pt co-catalyst as an efficient photocathode for photoelectrochemical water splitting. *J. Nanopart. Res.* 2021. **23**: 268.
10. Prasanta R., Samarpita S., Ashish S., Devi U.I., Thakur R., Jyoti A., Vijay V. CuO Nanorods: A potential and Efficient Adsorbent in Water Purification. *RSC Adv.* 2014. **4** (76): 40580–40587.
11. Chen A., Li C., Zhang C. et al. The mechanical hybrid of V_2O_5 microspheres/graphene as an excellent cathode for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2022. **26**: 729–738.
12. Shyamal S., Hajra P., Mandal H., Bera A., Sariket D., Satpati A.K., Kundu S. Bhattacharya C. Benign Role of Bi on Electrodeposited Cu_2O Semiconductor towards Photo-Assisted H_2 Generation from Water. *J. Mater. Chem. A.* 2016. **23**: 9244–9252.
13. Teran-Escobar G., Pampel J., Caicedo J. M., Lira-Cant'ú M. Low-temperature, solution-processed, layered V_2O_5 hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2013. **6**: 3088–3098.

Стаття надійшла 27.02.2023.