

Китык А.А., Проценко В.С., Данилов Ф.И. Электрохимических и спектральных характеристик комплексов Cr(III) в водных растворах // *Вопросы химической технологии*. – 2010. – № 6. – С.135-137.
Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I. Spectroscopic study of Cr(III)/Cr(II) system in aqueous phosphate solutions // *Electrochim. Acta*. – 2011.
Галюс Э. Теоретические основы электрохимичес-

кого анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.

12. **Marcus E.A.** Electron transfer at electrodes and in solution: Comparison of theory and experiment // *Electrochim. Acta*. – 1968. – Vol.13. – № 5. – P.995-1004.

13. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.

Поступила в редакцию 12.05.2011

452+541.138+621.352

И.А. РУСЕЦКИЙ¹, И.А. СЛОБОДЯНЮК¹, Г.Я. КОЛБАСОВ¹, Л.Г. ЩЕРБАКОВА², Ю.М. СОЛОНИН²

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

²Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, г. Киев

Изучены фотоэлектрохимические процессы на поликристаллических CdSe- и CdSe_{0,65}Te_{0,35}- фотоэлектродах. Проанализированы причины увеличения эффективности фотопреобразования после модифицирования поверхности фотоэлектродов Pt и Zn. Изучены процессы, отвечающие за эффективность металлгидридов в фотоэлектрохимической системе для получения и аккумуляции водорода. Исследована эффективность работы полученных электродов в фотоэлектрохимической ячейке в условиях природной инсоляции.

Введение

Важной особенностью фотоэлектрохимической системы является возможность аккумуляции "вечный" водород на катоде, обходя стадию выделения газообразного водорода. Для этой цели используется фотоэлектрохимическая (ФЭХ) система с разделенными анодным и катодным пространствами [1], где в качестве катода применены металлы, образующие соединения с водородом – металлгидриды (МН). Для получения максимальной эффективности фотопреобразования необходимо, чтобы фотопотенциал фотоэлектрода был близок к потенциалу заряда металлического сплава, чтобы фотоэлектрод был стойким к фотокоррозии. Из исследованных нами электродов наиболее устойчивыми против фотокоррозии оказались пленки поликристаллических соединений CdSe и CdSe_{0,65}Te_{0,35} в использовании в анодном пространстве ФЭХ системы и сульфида натрия с примесями селенид-ионов. Преимуществом этих соединений является относительно простая технология получения, что существенно обозначается на себестоимости полученного водорода.

Методика эксперимента

Пленки CdSe были получены катодным электроосаждением на Ti – подложку из водных растворов электролитов, содержащих ионы Cd²⁺ и

H₂SeO₃, а также химическим осаждением из растворов, содержащих селеномочевину. Поликристаллические пленки CdSe_{0,65}Te_{0,35} получали путем распыления спиртовой суспензии измельченного порошка CdSe, CdTe, CdCl₂ на специально подготовленную Ti – подложку. Электроды отжигали в воздушной атмосфере при 470–600°C. Толщина пленки имела значение ~2–3 мкм. Для повышения эффективности фотопреобразования поверхность полупроводниковых электродов подвергалась ионной обработке в растворе 0,5 М ZnCl₂ и фотохимической в стандартном растворе для нанесения платиновой черни.

Многокомпонентные сплавы типа АВ₃ (на основе LaNi₃), были получены методом электродуговой плавки в защитной атмосфере. МН электроды (S=6,2 см²) получали путем прессования порошков сплавов на пеноникелевую матрицу с добавлением 3 мас. % политетрафторэтилена и 5% сажи. С целью повышения каталитической активности поверхности электрода в реакциях преобразования и поглощения электролитического водорода их поверхность подвергали разным видам активации [2].

Спектральные зависимости фотоэлектрохимического тока измеряли на установке, в состав которой входили монохроматор МДР-2, а источ-

ником света являлась ксеноновая лампа ДКСШ-500 со стабилизированным током разряда. Для изучения кинетики релаксации фотопотенциала использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda=0,337$ мкм, $P_{\text{и}}=1300$ Вт/см², $\tau_{\text{и}}=15$ нс). Для проведения электрохимической активации и исследования сорбционных характеристик катодов использовали компьютеризированный потенциостат-гальваностат PCSTAT 4-16.

Результаты исследований и их обсуждение

Основная трудность использования относительно узкозонных полупроводников для получения водорода возникает из-за низкого отрицательного значения фотопотенциала $E_{\text{ф}}$ и рекомбинационных процессов протекающих на поверхности, величина $E_{\text{ф}}$ не достигает значений (~ -1 В (отн. ХСЭ)), при которых заряд катодов проходит с максимальной эффективностью [1].

На рис. 1 показаны вольт-амперные характеристики фотоэлектродов при освещении. Видно, что модифицирование поверхности Pt (рис. 1, кривая 2) приводит к увеличению $E_{\text{ф}}$ в точке максимальной отдачи мощности. В результате модифицирования поверхности CdSe – электрода увеличился также фактор заполнения вольтамперной характеристики (ff) электрода с 0,3 до 0,35. Модифицирование поверхности CdSe электродов Zn приводило к увеличению тока короткого замыкания ($I_{\text{кз}}$) и потенциала холостого хода ($V_{\text{хх}}$), что мы связываем с образованием частиц сульфида цинка на поверхности, изменяющих ее свойства [2, 3].

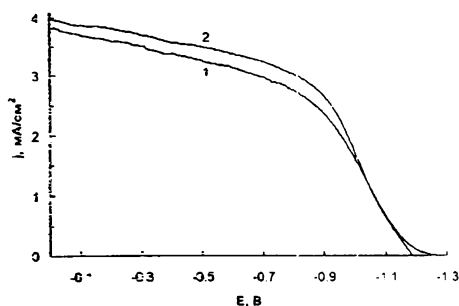


Рис. 1. Зависимость плотности фототока j от потенциала E для исходного CdSe-электрода (1) и модифицированного Pt (2) в растворе 1 М Na₂S+1 М NaOH. Мощность освещения 16 мВт/см²

Важным фактором, влияющим на фоточувствительность, является интенсивность процессов рекомбинации носителей заряда на поверхности полупроводника. Модифицирование поверхности CdSe пленок приводило к уменьшению потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию, что проявлялось в увеличении характеристического времени релаксации и возрастании амплитуды фотопотенциала (рис. 2). В результате модифицирования поверхности возросли значе-

ния ff , $V_{\text{хх}}$ и $I_{\text{кз}}$, т. е. повышалась фоточувствительность электродов.

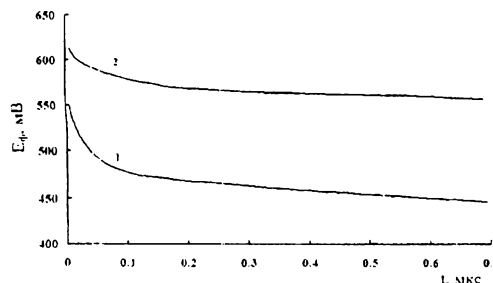


Рис. 2. Релаксация фотопотенциала CdSe электрода в растворе 1н NaOH (1) и после модифицирования цинком (2) при импульсном фотовозбуждении

Модифицирование электродов Pt приводило также к увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока η , в широкой спектральной области (рис. 3). Анализ полученных результатов, согласно теории переноса фотогенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела, полупроводник-электролит [3], показал, что увеличение η , 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, возрастание дырочного фототока. Подобное влияние на квантовый выход фототока наблюдалось также 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 активные центры на поверхности, являющимися центрами рекомбинации или захвата носителей заряда и нейтрализуют действие этих центров.

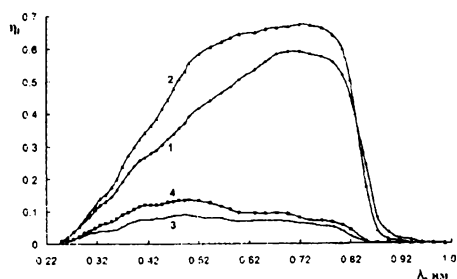


Рис. 3. Спектральная зависимость квантового выхода фототока η , в растворе 1 н. NaOH для исходного CdSe_{0,65}Te_{0,35} – электрода (1, 3) и для модифицированного Pt (2, 4). Потенциалы, E: 1, 2 – 0,4 В; 3, 4 – -0,4 В

МН катоды в ФЭХ ячейке работают в открытой системе, в отличие от аккумуляторов, и используются для дальнейшего хранения водорода. Стабильность гидрида, которой создается, яв-

Электрохимические характеристики ФЭХ ячейки в условиях реального освещения

Электрод		Фото-ток, мА	Плотность тока, мА/см ²		Потенциал, В *		Мощность светового потока, мВт/см ²	
анод	катод		анод	катод	анод	катод		
0,65Te _{0,35}	A1	K	23,3	1,19	3,76	–	–0,924	71
dSe	A2		20,6	1,05	3,32	–0,964	–0,928	72
dSe	A3		16,5	2,44	2,66	–0,951	–0,918	71
dSe	A4		18,5	2,31	2,98	–	–0,926	36

Значение * – потенциалы сняты относительно ртутно-оксидного электрода сравнения.

я наиболее весомой характеристикой катод-материала. К сожалению, материалы с более высокой энергетической выгодой дегидрирования ($\Delta H_{\text{дес.}}$) и более высоким равновесным потенциалом ($E_{\text{M/МН}}$) имеют худшие кинетические характеристики. Кроме того, важной характеристикой катодных материалов является его высокая сорбционная емкость по отношению к водороду, которая обеспечивает эффективное накопление „солнечного” водорода катодом на протяжении всего светового дня при минимальном заряде катода.

Нами был создан и исследован ряд сплавов $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x$ и $\text{La}(\text{Mm})\text{Ni}_{5-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mn}_z$ (Mm – металл следующего состава: La – 20–25%, Nd – 10–15%, Ce – 48–55%, Dy – 1–10%, Sm – 1,0–1,5%), где $0,1 < x, y, z < 0,8$, которые имеют комплекс характеристик, необходимых для использования их в качестве материала катодов для ФЭХ систем. Все сплавы имели хорошие кинетические параметры в области потенциалов заряда электрода и приемлемую емкость по отношению к водороду (186–280 мА·ч/г). Наиболее эффективным оказался сплав $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{0,1}$, который показал следующие характеристики: $C_{\text{раз}} = 0,70$ мА·ч/г; $E_{\text{M/МН}} = -0,92$ В.

Исследуемые фотоаноды и металлгидридные катоды были испытаны в условиях солнечного освещения (таблица) в разработанной нами ФЭХ ячейке позволяющей использовать электроды с площадью до 25 см². Анолит и католит пространственно разделялись ионообменной мембраной МФ4-К. В корпус ячейки был встроен ртутно-оксидный электрод сравнения. После сборки ячейки периодически фиксировались потенциалы и токи обоих электродов при освещении в разомкнутой и замкнутой цепи. Фотоанод был погружен в раствор: М NaOH+1 М Na₂S; катод – 30% KOH.

Сравнение значений генерируемых плотностей тока исследованных анодов при работе в паре с катодом К показало, что на CdSe электродах полученных многослойным химическим осаждением (A3, A4) токи имеют значение в 2–2,5 раза больше, чем на электродах CdSe_{0,65}Te_{0,35} (A1), а также и CdSe (A2) полученного электрохимическим методом (рис. 4,а).

Установлено, что с ростом тока заряда катода в ФЭХ ячейке наблюдается смещение потенциала плато заряда в катодном направлении и при

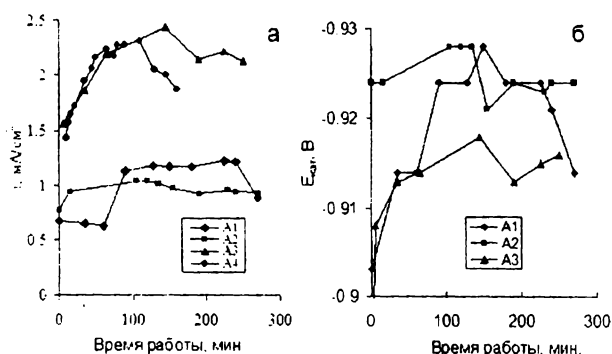


Рис. 4. Изменение величины плотности фототока, генерируемого под действием солнечного освещения на разных анодах (а) и потенциала МН катода (б) при работе ФЭХ ячейки. Скачки 1 и 2 соответствуют изменению условий освещенности. Соотношение $S_{\text{ан}}/S_{\text{кат}}$: A1,A2/K – 3,16; A3/K – 1, 2–1,3

плотности тока $j \leq 5$ мА/см² заряд катода происходит при потенциале, близком к равновесному потенциалу гидридообразования сплава (–0,925 В) (рис. 4,б). Изменением соотношения площадей анод/катод возможно достижения оптимальных условий заряда катода. Эффективность преобразования солнечного света в энергию накопленного водорода с использованием фотоэлектродов большой площади (~25 см²) составляла ~4% при 95–98% затратах генерируемого тока на заряд катода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metal hydride use for solar energy accumulation.// NATO Security through Science Series / Shcherbakova L.G., Dan'ko D.B., Muratov V.B. et al. // A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon. – Springer, 2007. – P.699-706.
2. Колбасов Г.Я., Щербаклова Л.Г. Фотоэлектрохимические системы для отримання і аккумулявання водню // Фундаментальні проблеми водневої енергетики. / НАН України; за редакцією В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К: Видавництво „KIM”, 2010. – С.77-91.
3. Колбасов Г.Я., Городынский А.В. Процессы фото-стимулированного переноса заряда в системе полупроводник – электролит. – К.: Наук. думка, 1993. – 192 с.

Поступила в редакцию 2.06.2011