

УДК: 544.52 : 541.138 : 621.352

## ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

© 2009 И. А. Слободянюк<sup>1</sup>, Л. Г. Щербакова<sup>2</sup>, Г. Я. Колбасов<sup>1</sup>, И. А. Русецкий<sup>1</sup>

Изучена фотоэлектрохимическая система на основе поликристаллических плёнок CdSe с гидридообразующими сплавами типа АВ<sub>5</sub>, в условиях природной инсоляции. Показана хорошая совместимость катодов на основе сплавов LaNi<sub>4,25</sub>Mn<sub>0,25</sub>Al<sub>0,5</sub> и LaMnNi<sub>7,5</sub>Co<sub>0,7</sub>Al<sub>1,8</sub> с фотоанодами CdSe при работе в фотоэлектрохимической системе.

Ключевые слова: селенид кадмия, преобразование солнечной энергии, аккумулярование водорода, фотопотенциал, гидрид металла, фотоанод.

Создание возобновляемых источников энергии - одна из важнейших научно-технических задач современности. В связи с этим большое внимание отводится проблемам использования солнечной энергии с помощью полупроводниковых фотопреобразователей, однако применение твердотельных солнечных элементов ограничено их высокой стоимостью. В настоящее время разрабатываются фотоэлектрохимические преобразователи солнечной энергии с накоплением водорода [1], успешное применение которых зависит от технологии получения недорогих и эффективных полупроводниковых и водород аккумулярующих материалов. Основной задачей при получении функциональных материалов является разработка таких методов синтеза, которые обеспечивают высокую длительность и надежность работы электрохимических преобразователей солнечной энергии. Еще одной важной проблемой таких систем является повышение эффективности фотопреобразования. Одним из путей решения данной задачи может быть модифицирование поверхности монокристаллических или поликристаллических полупроводников для предотвращения рекомбинации носителей заряда и усиление каталитических свойств поверхности.

Нами разработана фотоэлектрохимическая система (ФЭХС), на основе поликристаллических плёнок CdSe ( $E_g = 1.74$  эВ) с гидридообразующими сплавами типа АВ<sub>5</sub> [1,2], и испытана в условиях природной инсоляции на гелиобазе ИПМ НАНУ (Крым). Средняя мощность солнечной радиации в течение дня - 75 мВт/см<sup>2</sup>. В исследовании применялась ячейка с разделенными катодным и анодным пространствами. Для обеспечения долгосрочного разделения катодного и анодного пространств и максимального уменьшения падения потенциала использовалась мембрана МФ - 4СК. Поликристаллический CdSe-анод погружён в раствор: 1М NaOH + 1М Na<sub>2</sub>S; катод погружен в 30% КОН [1,2].

Тонкие пленки CdSe для фотоэлектрохимической ячейки, в которой энергия света превращается в энергию связанного водорода, были получены катодным электроосаждением на Ti-подложку из водных растворов электролитов, которые содержат ионы Cd<sup>2+</sup> и H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>. Термообработка полученных низкоомных пленок на воздухе в течении 15÷30 мин при температуре 450-600 °С способствовала окислению избыточного кадмия и снижению концентрации донорных центров ( $N_D$ ) в материале на два порядка, без чего использование его в качестве фотоэлектрода оказывается малоэффективным [3]. Размер кристаллитов в пленке CdSe после рекристаллизации составлял 1-2 мкм.

Рентгенофазовый анализ трёх CdSe электродов (A1, A2, A3), полученных при различных режимах электролитического осаждения (A1(-0,63 В), A2(-0,59 ÷ -0,615 В; скорость развертки - 0,014 мВ/с), A3(-0,615 В)) на Ti-подложку площадью 2 см<sup>2</sup>, показал наличие гексагональной фазы CdSe. По интенсивности дифракционных рефлексов покрытий CdSe было получено, что их толщина возрастает в порядке: A2 < A3 < A1.

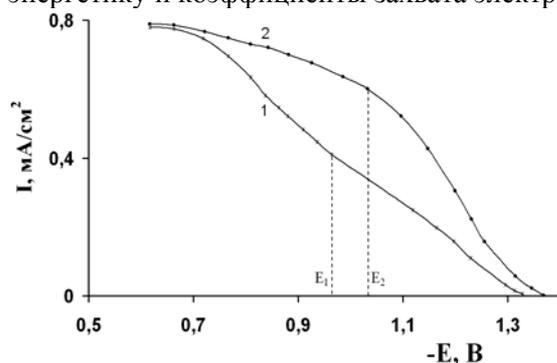
Использовали катоды 2-х составов: (LaNi<sub>4,5</sub>Mn<sub>0,5</sub> + LaNi<sub>4,0</sub>Al) (K1) и (MnNi<sub>3,5</sub>Co<sub>0,7</sub>Al<sub>0,8</sub> + LaNi<sub>4,0</sub>Al) (K2) – с эквимольным содержанием компонентов в смесях. Сплавы получены элек-

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Палладина 32/34, 03680 Киев-142, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

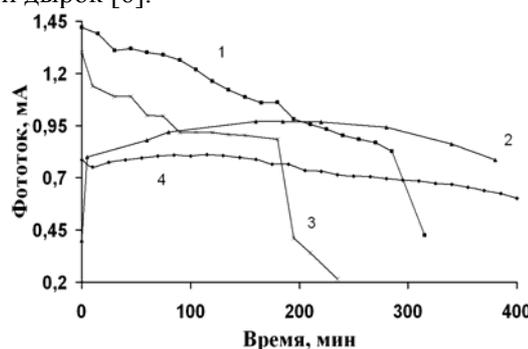
<sup>2</sup> Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03142, г. Киев, e-mail: larisa\_c@ukr.net

тродуговым методом с последующей переплавкой в аргоне. Смесь порошков сплавов (0,03 г) и меди электролитической (0,09 г) запрессовывали ( $P=150 \text{ кг/см}^2$ ) в никелевую сетку в виде таблетки  $d = 6 \text{ мм}$  ( $S_{\text{кат.}} = 0.7 \text{ см}^2$ ). Выбор металлических сплавов проводился из следующих соображений:  $\text{LaNi}_{4.0}\text{Al}$  имеет низкий равновесный потенциал образования/разложения гидроксида, а  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$  легко активируется и характеризуется хорошими кинетическими параметрами и высокой емкостью по водороду.

Для эффективного накопления водорода в объеме МН- электрода фотопотенциал  $E_{\text{ф}}$  точки максимальной отдачи мощности CdSe-электрода должен составлять  $\sim -1.05 \div -1.08 \text{ В}$  (отн. ХСЭ), в то же время для изучаемых электродов величина  $E_{\text{ф}}$  имела значение  $-0.85 \div -0.97 \text{ В}$ , что оказалось недостаточно для эффективного заряда МН- электрода. Для повышения эффективности фотопреобразования поверхность CdSe подвергалась ионной обработке в растворе, содержащем  $\text{Zn}^{2+}$  и дополнительно в растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ . После данной обработки цинк на поверхности, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, находится в зарядовом состоянии 0 и +2 [4]. После модифицирования в растворе  $\text{Zn}^{2+}$  величина  $E_{\text{ф}}$  увеличилась на  $-0.15 \div -0.20 \text{ В}$  (рис. 1), в результате чего режим заряда МН- электрода приблизился к оптимальному. Увеличение величины  $E_{\text{пз}}$  в катодную область после модифицирования поверхности Zn можно связать с образованием слоя сульфида цинка то есть гетероперехода CdSe – ZnS, изменяющего свойства поверхности. В результате модифицирования поверхности CdSe - электрода Zn также увеличился фактор заполнения вольтамперной характеристики электрода при освещении (ff) на 20-40 % и составил  $\text{ff} = 0.45 - 0.52$ , что в основном было связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации после модифицирования поверхности. Такое влияние частиц цинка на процессы рекомбинации, можно объяснить тем, что они осаждаются преимущественно на активные центры на поверхности, являющимися центрами рекомбинации или захвата носителей заряда [5] и нейтрализуют действие этих центров, уменьшая их концентрацию, изменяя их энергетiku и коэффициенты захвата электронов и дырок [6].



**Рис. 1.** Зависимость фототока  $I$  от потенциала  $E$  для исходного CdSe- электрода (1) модифицированного Zn (2) в растворе  $1\text{M Na}_2\text{S} + 1\text{M NaOH} + 1\text{M S}$ .



**Рис. 2.** Изменение фототока во время работы пар анод-катод в ФЭХС (1 – A1-K1; 2 – A2-K1; 3 – A3-K1; 4 – A2-K2).

Основная часть исследований проведена с использованием катода K1 в связи с лучшими электрохимическими и сорбционными характеристиками в сравнении с катодом K2. Равновесные зарядно-разрядные кривые этих электродов имеют одно плато, несмотря на значительное отличие значений равновесных потенциалов образования/разложения гидридов, входящих в смеси интерметаллидов. Исследование поведения катода K1 в равновесных условиях поляризации показало, что потенциал гидроксиобразования ( $E_{\text{М/МН}}$ ) ближе к значению  $E_{\text{М/МН}}$  сплава  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$  ( $-0.92 \text{ В}$ ); для сплава  $\text{LaNi}_{4.0}\text{Al}$   $E_{\text{М/МН}} = -0.85 \text{ В}$ . Кинетические измерения на электроде K1 показали значительное повышение каталитической активности поверхности в процессе обратного циклирования электрода: снижается перенапряжение процесса; токи в области потенциалов работы ФЭХС возрастают почти на порядок. Катодная реакция на активированном электроде K1 лимитируется скоростью протекания данного процесса на сплаве  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ .

Было установлено, что все аноды (A1, A2 и A3) совместимы с катодами K1, K2 и эффективно работают с ними в ФЭХС. В состоянии разомкнутой цепи начальные фотопотенциалы всех анодов имеют значения, близкие к -1.1 В, а потенциал разряженного катода близок к -0.85 В.

Результаты работы и зависимости параметров ФЭХС от комбинации пар анод-катод представлены на рис. 2.

Величина напряжения в ФЭХС ( $\Delta E$ ), равная разности потенциалов на аноде и катоде, зависела от величины фототока – с ростом последнего  $\Delta E$  увеличивалось. Внутреннее сопротивление ячейки рассчитано в процессе ее работы и составляло  $\sim 100$  Ом. Исследованные катоды показали высокую обратимость по току (80-98%) в режиме накопления водорода.

Полученные результаты показывают, что разработанная нами фотоэлектрохимическая система является перспективной для аккумуляирования водорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shcherbakova L.G., Dan`ko D.B., Muratov V.B. et al. Metal hydride use for solar energy accumulation. // 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 et al. 2007 Springer, P. 699–706.
2. Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al. Hydrogen storage in metal hydride under action of sunlight. // Fuel Cell Technologies: State and Perspectives. Ed. by N. Sammes, A. Smirnova, O. Vasylyev. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. 2005, V. 202, P. 193-198.
3. Краснов Ю.С., Васько А.Т., Циковкин Е.М. Автоматизированные измерения характеристик фотоэлектродов на основе электроосаждённого CdSe. // Украинский химический журнал- 1987.- Т.53, №10. - С.1053-1058.
4. Русецкий И.А. Фотоэлектрохимические процессы на модифицированных GaAs- и InP- электродах: автореф. дис. канд. хим. наук: спец. 02.00.05 „Электрохимия” / ИОНХ НАНУ. – К., 2008. – 22 с.
5. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. Москва: Наука, 1983.
6. Слободянюк И.А., Русецкий И.А., Колбасов Г.Я. Наноструктурированные GaAs- и CdSe- электроды для фотоэлектрохимических преобразователей. // Химия, физика и технология поверхности: Межвед. сб. научных тр. / Ин-т химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины; глав. ред. П.П. Горбик. - К: Наукова думка, 2007. – Вып. 13, С. 364-369.

*Поступила в редакцию 17 августа 2009 г.*

I. O. Slobodyanyuk, L. G. Scherbakova, G. Ya. Kolbasov, I. A. Rusetskii. Photoelectrochemical system for hydrogen accumulation.

Вивчена фотоелектрохімічна система на основі полікристалічних плівок CdSe з гідридуючими сплавами типу AB<sub>5</sub>, в умовах природної інсоляції. Показано гарну сумісність катодів на основі сплавів LaNi<sub>4.25</sub>Mn<sub>0.25</sub>Al<sub>0.5</sub> і LaMnNi<sub>7.5</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>1.8</sub> з фотоанодами CdSe при роботі у фотоелектрохімічній системі.

Ключові слова: селенід кадмію, перетворення сонячної енергії, аккумулявання водню, фотопотенціал, гідрид металу, фотоанод.

I. A. Slobodyanyuk, L. G. Scherbakova, G. Ya. Kolbasov, I. A. Rusetskii. Photoelectrochemical system for hydrogen accumulation.

The photoelectrochemical system on the basis of polycrystalline films CdSe with metal hydride alloys of type AB<sub>5</sub> is studied under natural insolation. Cathodes on the basis of alloys LaNi<sub>4.25</sub>Mn<sub>0.25</sub>Al<sub>0.5</sub> and LaMnNi<sub>7.5</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>1.8</sub> show good compatibility with photoanodes CdSe when work in photoelectrochemical system. Key words: cadmium selenide, solar energy conversion, hydrogen accumulation, photopotential, metal hydride, photoanod.