

му спектрі при забарвленні катодно осаджених плівок можна визначати кількісний вміст у них нанокластерів різного розміру.

**SUMMARY.** The method of cathodic deposition of amorphous tungsten oxide films from a sodium tungstate based peroxide electrolyte allows deposition of layers of this oxide on transparent current-conducting substrates with good reproducibility of their electrochromic characteristics. Such films consists of nanoclusters, whose size is determined by electrolysis parameters, such as deposition current density and pH of the original electrolyte, the predominance of nanoclusters as polytungstate anions in them distinguishing them from films obtained by other methods. It has been shown that the percentage of nanoclusters of different size in cathodically deposited films can be determined by the analysis of the dependence of current on potential and the sequence of appearance of various absorption bands in the optical spectrum during coloration of these films.

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

Поступила 26.11.2007

УДК 544.52 : 541.138 : 621.352

**И.А. Слободянюк, И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов, Л.Г. Щербакова, Ю.М. Солонин**

### **ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ И СПЛАВА $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$**

Установлено, что эффективность фотоэлектрохимической системы для аккумуляции водорода на основе CdSe-фотоэлектрода и сплава  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  увеличивается после модифицирования поверхности CdSe цинком. Проанализированы причины увеличения эффективности фотопреобразования на модифицированном CdSe-электроде. Показано, что такая система является перспективной для преобразования солнечной энергии.

Одним из перспективных методов производства и накопления водорода является преобразование солнечной энергии в химическую энергию водорода методом фотоэлектрохимического разложения воды под действием солнечного света [1]. Такая система может быть реализована на основе фотоаккумулятора [2], если в качестве водородаккумулялирующего электрода использовать металлгидридный (МН) электрод. Реакция накопления водорода в металлгидридном материале катода будет идти с меньшим напряжением на ячейке, что позволит эффективнее преобразовывать солнечную энергию. Кроме того, применение МН позволяет накапливать водород, получая его сразу в удобной технологической форме. Этот метод получения связанного водорода в фотоэлектрохимической системе уже предлагался нами в работе

[3], где в качестве фотоанода использовался монокристаллический GaAs. Однако из-за сложностей, связанных с дополнительным подбором компонент рабочего раствора для подавления фотокоррозии, а также высокими технологическими затратами при получении GaAs, нами предложено использовать для этих целей более дешевые материалы и способы их формирования, в частности, CdSe в виде поликристаллических пленок, полученных электрохимическим или химическим путем. Еще одним отличительным свойством этих электродов является то, что в полисульфидном растворе фотокоррозия CdSe практически отсутствует. Кроме того, необходимо было определить состав МН-электрода, наиболее пригодного для этих применений и определить характеристики этих электродов.

© И.А. Слободянюк, И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов, Л.Г. Щербакова, Ю.М. Солонин, 2008

Для экспериментов использовали CdSe-электрод, полученный методом электрохимического нанесения на титановую подложку с последующим отжигом пленки [4]. В качестве электролита применяли разбавленные серноокислые растворы, основным преимуществом которых является мягкое воздействие растворов  $H_2SO_4$  на титановые подложки. В состав растворов входят  $H_2SO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $H_2SeO_3$  (или  $Na_2SeO_3$ ). Состав осадков зависит от соотношения  $H_2SeO_3$  и  $CdSO_4$ . Для увеличения эффективности фотопреобразования поверхность CdSe-электрода модифицировали цинком путем обработки в растворе, содержащем ионы  $Zn^{2+}$ . Фотоэлектрохимические измерения выполнены с использованием потенциоста ПИ-50-1. Измерение к.п.д. фотоэлектрода осуществлялось с помощью лампы накаливания, мощность которой определялась измерителем мощности излучения ИМО-2Н. Полученные значения к.п.д. пересчитывались к значениям к.п.д., соответствующим солнечному излучению [1, 5]. В качестве гидридообразующего сплава использовался сплав  $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$ , который хорошо зарекомендовал себя в качестве катода в никель-металлогидридных аккумуляторах. Он имеет высокую электрохимическую активность при комнатной температуре, обладает разрядной емкостью  $\sim 250$  мАч/г и хорошей циклируемостью. Сплав  $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$  был получен спеканием прессованных брикетов из смеси порошков сплавов  $LaNi_{4.9}Al_{0.1} + LaCo_{4.9}Al_{0.1}$ ; по результатам рентгенофазового анализа он однофазный и относится к структурному типу  $CaCu_5$ . Электроды прессовали ( $150$  кг/см<sup>2</sup>) из смеси порошков сплава и электролитической меди (весовое соотношение 1:2), которую использовали для улучшения прессования и проводимости электродов. Индифферентность меди относительно процессов заряда/разряда была показана в работе [6]. МН-электроды в виде таблеток диаметром 6—8 мм армировали никелевой сеткой (токоотвод). С целью активации поверхности и восстановления частично окисленного медного порошка электроды обрабатывали в растворе горячей щелочи с последующим электрохимическим циклированием (2—3 цикла) в области потенциалов  $-1.2$  —  $-0.6$  В ( $\partial E/\partial \tau = 2$  мВ/с) в рабочем электролите. На этом сплаве наблюдается ускорение реакции выделения водорода с ростом числа циклов заряд/разряд (рис. 1) — увеличиваются как токи обмена протекания данной реакции ( $i_0$ ), так и токи при  $E = -1.05$  В.

Нами разработана и изучена система, в которой CdSe-фотоанод находился в полисульфидном электролите, противоэлектродом служила пленка

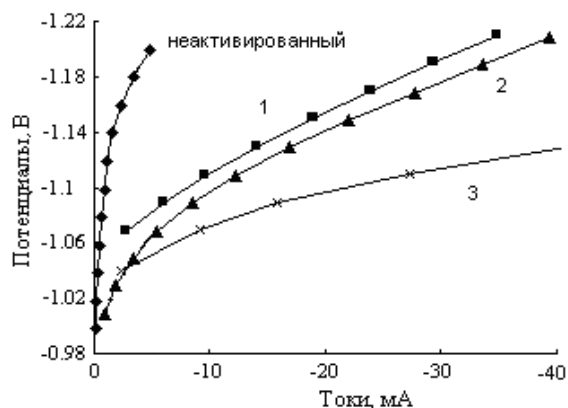


Рис. 1. Катодные вольт-амперные кривые, полученные на электродах, изготовленных из МГ-сплава  $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$  на исходной и после соответствующего цикла заряд/разряд поверхности: 1–3 — номера циклов.

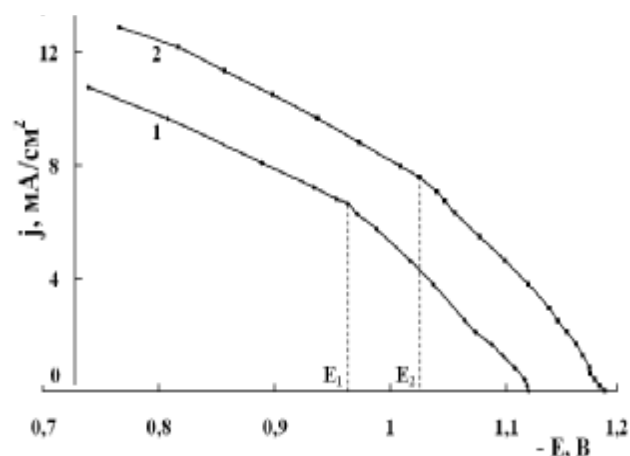


Рис. 2. Зависимость фототока  $j$  от потенциала  $E$  для исходного (1) и для модифицированного Zn (2) CdSe-электрода в растворе 1 М  $Na_2S + 1$  М  $NaOH + 1$  М S.

сульфида меди, а аккумулирующим электродом являлся МН-электрод состава  $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$ , который находился в щелочном растворе и отделен от других электродов ионообменной мембраной МФ-4СК. Характеристики фотоаккумулятора изучались при мощности освещения  $75$  мВт/см<sup>2</sup>. Заряд МН-электрода проводился для исходного CdSe-электрода и для электрода, модифицированного Zn в одинаковых условиях. Из сравнения разрядных характеристик следует, что при использовании CdSe-электрода с модифицированной Zn поверхностью разрядная характеристика существенно улучшается. Причиной этому является тот факт, что для эффективного накопления водорода в объеме МН-электрода фотопотенциал  $\Delta E_{\phi}$  CdSe-электрода при максимальной отдаче мощности должен составлять  $-1.00$  —  $-1.05$  В (относительно хлорсе-

ребряного электрода сравнения), в то же время для изучаемых электродов величина  $\Delta E_{\text{ф}}$  имела значение  $-0.97$  В (рис. 2). В результате заряд металлгидридного электрода протекал в неоптимальном режиме. После модифицирования поверхности CdSe-электрода Zn величина  $\Delta E_{\text{ф}}$  увеличилась на  $\sim 70$  мВ, что соответствовало оптимальному режиму заряда металлгидрида.

Для установления причин увеличения фотопотенциала нами изучена зависимость  $\Delta E_{\text{ф}}$  CdSe-электрода при большой мощности освещения ( $\sim 500$  мВт/см<sup>2</sup>) от потенциала  $E$  после модифицирования поверхности Zn. Из измерений  $\Delta E_{\text{ф}}(E)$  можно определить потенциал плоских зон  $E_{\text{пз}}$  поликристаллических полупроводниковых электродов [5]. Величина  $E_{\text{пз}}$  определялась методом экстраполяции прямолинейного участка зависимости  $\Delta E_{\text{ф}}(E)$  в области насыщения величины фотопотенциала от интенсивности освещения до пересечения с осью потенциалов. Нами найдено, что на модифицированном электроде наблюдалось увеличение потенциала плоских зон  $E_{\text{пз}}$  в катодную область на  $60\text{--}80$  мВ, что привело к увеличению фотопотенциала  $\Delta E_{\text{ф}}$ . Аналогичное увеличение  $E_{\text{пз}}$  в отрицательную область после модифицирования поверхности Zn наблюдалось нами также и для других полупроводниковых электродов (GaAs, InP), для которых величина  $E_{\text{пз}}$  определялась по зависимости обратного квадрата высокочастотной емкости ( $f = 20$  кГц) от потенциала [1]. Такое изменение величины  $E_{\text{пз}}$  может быть связано с увеличением отрицательного поверхностного заряда вследствие перестройки "медленных" поверхностных электронных состояний в результате взаимодействия Zn с поверхностью полупроводников и изменения состава поверхностного оксидного слоя. Как показали электронно-микроскопические исследования, после химического модифицирования Zn на поверхности GaAs отсутствуют наночастицы Zn с размерами, большими, чем  $d > 2$  нм. То есть изменение заряда поверхности происходит из-за осаждения на поверхности наночастиц с меньшими размерами, либо происходит химическое взаимодействие ионов  $\text{Zn}^{2+}$  с поверхностью CdSe-электрода. Предполагается также, что концентрация электронных состояний после модифицирования поверхности Zn уменьшается [7]. Такое влияние Zn на фоточувствительность кон-

такта CdSe-электролит можно объяснить тем, что частицы либо ионы  $\text{Zn}^{2+}$  осаждаются преимущественно на активные центры на поверхности, являющиеся центрами рекомбинации или захвата носителей заряда и нейтрализуют действие этих центров, уменьшая их концентрацию, изменяя их энергетику и коэффициенты захвата электронов и дырок.

Таким образом, полученные в данной работе результаты показывают, что модифицированный CdSe-электрод является перспективным для использования в фотоэлектрохимических системах для накопления водорода.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено фотоелектрохімічну систему для акумулювання водню на основі CdSe-фотоелектрода і сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ . Показано, що ефективність системи збільшується після модифікування поверхні CdSe цинком. Проаналізовано причини збільшення ефективності фотоперетворення на модифікованому CdSe-електроді.

**SUMMARY.** The photoelectrochemical system for accumulation of hydrogen on the basis of the CdSe photoelectrode and alloy  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  is studied. It is shown, that efficiency of the system is increase after modification of a CdSe surface by Zn. The increase of photoconversion efficiency on the modified CdSe electrode are analysed.

1. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
2. Кузьмінський Є.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. -Київ: Академперіодика, 2002.
3. Shcherbakova L.G., Dan'ko D.B., Muratov V.B. et al. // NATO Security through Science Series. -A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Ed. T.N. Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur et al. -2007, Springer. -P. 699—706.
4. Васько А.Т., Циковкин Е.М., Ковач С.К. // Укр. хим. журн. -1983. -49, № 10. -С. 1074—1076.
5. Колбасов Г.Я., Городынский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -Киев: Наук. думка, 1993.
6. Щербакова Л.Г., Чупров С.С., Хомко Т.В. и др. // Укр. хим. журн. -1996. -№ 12. -С. 91—96.
7. Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Shcherbakova L.G. et al. // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials / Ed. D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, T.N. Veziroglu et al. -ICHMS. -2007. -Kiev, 2007. -P. 348—351.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт проблем материаловедения  
им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев

Поступила 26.11.2007