

И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов, Д.Б. Данько, Ю.М. Солонин, Л.Г. Щербакова, И.А. Косско
ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА GaAs-ЭЛЕКТРОДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО Zn И Pt

Исследована фотоэлектрохимическая система, содержащая GaAs-электрод, модифицированный Zn и Pt, и катод на основе сплавов LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, используемый для накопления продукта фотоэлектрохимической реакции — водорода. Показано, что такая система является перспективной для преобразования солнечной энергии.

В фотоэлектрохимических системах для преобразования солнечной энергии может быть использован полупроводниковый GaAs-электрод, имеющий высокую фоточувствительность в видимой области спектра. Для повышения эффективности преобразования солнечного света поверхность GaAs модифицировали Zn и Pt. Полупроводник модифицировали Zn путем химической обработки его поверхности в растворе, содержащем 1 моль/л ZnCl_2 . Частицы Pt наносили на поверхность GaAs из раствора платинохлоридоводородной кислоты катодным электроосаждением. Использовали также метод нанесения частиц платины на GaAs-электрод без внешнего смещения. Для этого поверхность GaAs-электрода освещалась сфокусированным светом от лампы накаливания мощностью 60 мВт/см^2 в течение 1 мин. Исследовалась эффективность преобразования солнечной энергии в фотоэлектрохимической системе, содержащей GaAs-фотоанод электронного типа проводимости и металлгидридный катод (МН) на основе сплавов LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, используемых для накопления продукта фотоэлектрохимической реакции — водорода. Анодное и катодное пространства были разделены катионообменной мембраной [1, 2], при этом для увеличения фотокоррозионной стойкости GaAs-электрод помещали в полисульфидный раствор, в то время как для МН-электрода использовали 30 % КОН.

Для определения влияния ионов Zn^{2+} на потенциал поверхности GaAs исследовали зависимости высокочастотной ($f = 20 \text{ кГц}$) дифференциальной емкости электрода C от потенциала E (рис. 1), из которых определяли величину потенциала плоских зон GaAs $E_{\text{пз}}$ [3]. Величина $E_{\text{пз}}$ увеличивалась в катодную область потенциалов с ростом концентрации Zn^{2+} -ионов и составляла $\Delta E_{\text{пз}} = 120 \pm 10 \text{ мВ}$ при

изменении последней на порядок. Модифицирование GaAs в растворе, содержащем ионы Zn^{2+} , приводило к росту э.д.с. холостого хода $V_{\text{хх}}$ исследуемой фотоэлектрохимической системы на 50—60 мВ в полисульфидном растворе. Модифицирование поверхности GaAs-электрода ионами Zn^{2+} приводило к понижению низкочастотной емкости электрода, что свидетельствует об изменении плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС) [1]. Увеличение величины $E_{\text{пз}}$ в катодную область после модифицирования Zn^{2+} можно связать с химическим взаимодействием ионов Zn^{2+} с поверхностью GaAs и изменением состава поверхностного оксидного слоя, в результате чего изменяется поверхностный диполь [3].

Наличие Pt на поверхности GaAs было подтверждено методом Оже-спектроскопии. Из рис. 1 следует, что на поверхности GaAs, кроме Pt, появляются также примеси, которые сопровождают осаждение платины (С, N, O). Исследования поверхности GaAs с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-200 в режиме микродифракции показали, что значение межплос-

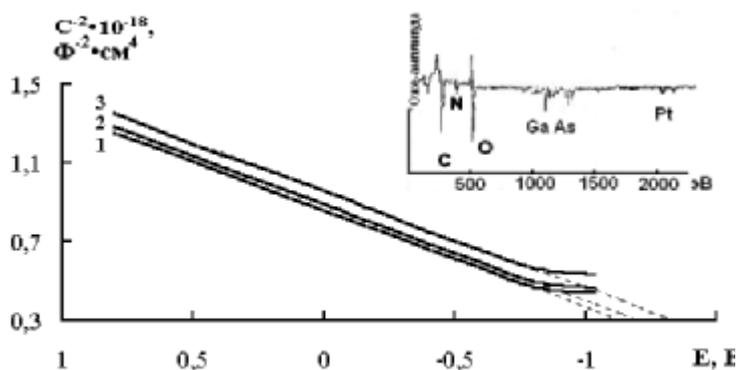


Рис. 1. Зависимость обратного квадрата дифференциальной емкости C^{-2} от потенциала E GaAs-электрода в 1 н. KCl (1); 1 н. KCl + 0.1 М ZnCl_2 (2) и 1 н. KCl + 1 М ZnCl_2 (3); $f = 20 \text{ кГц}$. Потенциал приведен относительно х.с.э. На вставке показаны Оже-спектры поверхности GaAs, модифицированной Pt.

костного расстояния d составляло 0.203 нм для (200) плоскостей Pt. Используя значение d , определили постоянную решетки платины на поверхности GaAs: $a=2d=0.406$ нм. Это значение несколько больше приводимого в работе [4] значения $a=0.392$ нм для Pt. Большая постоянная решетки в нашем случае может быть связана с примесями, которые сопровождают осаждение Pt и могут внедряться в решетку, а также с химическим взаимодействием осажденной Pt с поверхностью GaAs. Применяемые нами методики осаждения частиц Pt на поверхность GaAs позволили получить наночастицы размером 5—10 нм [2, 5].

В результате модифицирования поверхности GaAs-электрода Zn и Pt увеличился фактор заполнения вольт-амперной характеристики электрода при освещении (ff) на 20—40 % и составил 0.60—0.65, что в основном связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации после модифицирования поверхности. Увеличение ff , в свою очередь, привело к повышению к.п.д. преобразования солнечной энергии на GaAs-электроде в изучаемой системе с 12 до 16 %.

Фотоэлектрохимическая система, в которой катодом является МН-электрод, способна аккумулировать солнечную энергию, накапливая водород и получая его сразу в удобной технологической форме в виде металлгидрида. Такой метод преобразования солнечной энергии был предложен авторами работы [6], однако применение ими широкозонного фотоанода из титаната стронция, SrTiO_3 (ширина запрещенной зоны $E_g=3.2$ эВ) не позволило реализовать преимущества такой системы для эффективного преобразования солнечной энергии вследствие малой эффективности используемого фотоанода. Поэтому мы исследовали возможность заряда МН-электрода более узкозонным GaAs-фотоанодом ($E_g=1.42$ эВ), эффективность фотопреобразования которого увеличивали модифицированием поверхности Zn и Pt. О перспективности такого подхода к созданию полупроводниковых фотоаккумуляторов сообщалось нами ранее [2, 7]. Кроме того, в данной работе мы старались установить характеристики МН-электродов, определяющие эффективность их заряда в условиях работы фотоаккумулятора. МН-электроды получали прессованием порошков сплавов LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ на никелевую сетку при давлении 125 кг/см². Катоды имели вид таблеток диаметром 8 мм и толщиной 1 мм, вес сплава в электроде — 0.2 г. Определяли величину равновесного потенциала электродов после прерывания тока

заряда [8] и разрядную емкость. Измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке с окисно-никелевым противозатродом.

Ранее [9] при исследовании термограмм выделения водорода из этих гидридов нами было показано, что они содержат несколько гидридных фаз, а основной максимум выделения водорода смещается в сторону больших температур при добавлении кобальта в сплав. Калориметрическими исследованиями было установлено, что с увеличением содержания кобальта значение интегральной энтальпии гидридообразования возрастает с 31.6 до 37.3 кДж/моль. При этом происходит анодное смещение равновесного потенциала с -1.10 до -1.06 В (относительно хлор-серебряного электрода сравнения), что согласуется с увеличением энтальпии [8, 9], и уменьшается скорость саморазряда электродов. Электроды с содержанием 2.5 % Со после 24 ч выдержки в состоянии разомкнутой цепи имели разрядную емкость $C_{\text{раз}}$ в 2—2.5 раза большую, чем у LaNi_5 . Изучение вольт-амперных характеристик сплавов (рис. 2) показало изменение кинетики процесса выделения водорода: с увеличением содержания кобальта в сплавах процесс ускорялся и протекал с меньшим перенапряжением. Для эффективного накопления водорода в объеме изучаемых МН-электродов фотопотенциал GaAs электрода при максимальной отдаче мощности должен составлять ~ -1.1 В. Эти значения потенциала достигались после модифицирования GaAs Zn и Pt, в результате чего режим заряда МН-электродов становился близким к оптимальному. При потенциале -1.1 В катод-

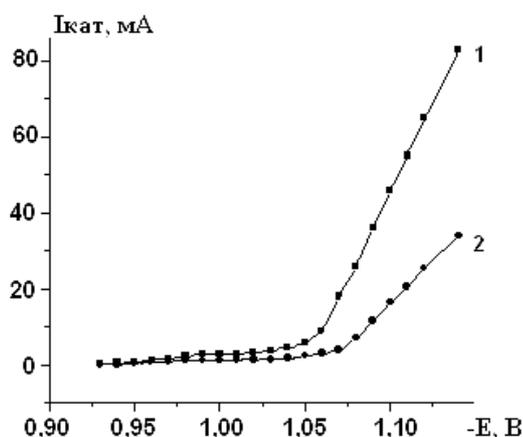


Рис. 2. Зависимость катодного тока $I_{\text{кат}}$ от потенциала, полученная на электродах из $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ (1) и LaNi_5 (2), в 30 %-м растворе KOH. Скорость наложения потенциала 0.08 мВ/с.

ные токи на кобальтсодержащем сплаве были в 2.7—3.0 раза выше (рис. 2, кривая 1), чем на электродах из LaNi_5 (кривая 2), то есть эффективность заряда МН-электродов на основе сплава $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, имеющего более анодный равновесный потенциал и большую энтальпию гидридообразования, выше, чем исходного сплава. Отношение разрядной емкости к зарядной при этом составляло 50—80 %.

Таким образом, показано, что модифицированные GaAs-фотоаноды в сочетании с МН-катадами на основе сплавов LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ являются перспективными материалами для преобразования энергии солнечного света, при этом для фотоаккумулирующей системы более предпочтителен сплав, содержащий Co.

РЕЗЮМЕ. Досліджено ефективність перетворення сонячної енергії в фотоелектрохімічній системі, що містить модифікований Zn і Pt GaAs-фотоанод та катод на основі сплавів LaNi_5 і $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, який використовується для накопичення продукту фотоелектрохімічної реакції — водню. Показано, що така система дозволяє підвищити ефективність фотоперетворення та накопичення водню, при цьому найбільш переважним є використання катода на основі сплаву $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, який має більш анодний рівноважний потенціал та більшу ентальпію гідридування, ніж у сплаві LaNi_5 .

SUMMARY. The efficiency of solar energy conversion in an electrochemical system containing modified Zn and Pt GaAs-photoanode and the cathode on the

basis of LaNi_5 and $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ alloys used for accumulation of a product of an photoelectrochemical reaction — hydrogen is investigated. It is shown, that the photoelectrochemical system allows to increase efficiency of photoconversion and accumulation of hydrogen, thus application of the cathode is more preferable on the basis of $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ alloy having more anodic equilibrium potential and more enthalpy of hydrides formation than for LaNi_5 alloy.

1. Колбасов Г.Я., Городынский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -К: Наук. думка, 1993.
2. Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Даныко Д.Б и др. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 9–10. -С. 44—46.
3. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
4. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. -М.: 1950.
5. Kolbasov G.Ya., Volkov S.V., Vorobets V.S., Rusetskii I.A. // Abstr. 55th ISE Annual Meeting, 19–24 September 2004, Saloniki, Greece. I. -P. 381.
6. Akito K., Sakurai Y.A. // J. Electrochem. Soc. -2001. -148, № 2. -P. A121—A125.
7. Солонин Ю.М., Колбасов Г.Я., Русецкий И.А и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: 36. наук. праць. -2004. -2, вип. 4. -С. 1275—1280.
8. Солонин Ю.М., Коломиец Л.Л., Скороход В.В. Сплавы—сорбенты водорода для Ni—МН-источников тока. -Киев: Препр. АН Украины. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, 1993.
9. Dan'ko D.B., Shcherbakova L.G., Muratov V.B et al. // Abstr. IX Int. Conf. "Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials" (ICHMS' 2005), 5–11 September 2005, Sevastopol, Ukraine. -P. 336—339.

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

Поступила 17.06.2005

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Ni (II) С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Изучены процессы ионообменного равновесия для неорганических ионитов на основе гидрофосфата циркония и органического сильнокислотного ионита Dowex-50X2. Найдено, что, в отличие от органического ионита, присутствие в растворе ионов жесткости не влияет на сорбционную активность неорганического ионита по отношению к ионам Ni (II). Установлена возможность использования данного класса ионитов для извлечения никеля из растворов сложного катионного состава при электродеионизационной очистке растворов низкой концентрации.

© Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков, 2006