



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 75975

(13) C2

(51) МПК (2006)
H01M 6/30МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ ЕЛЕМЕНТ З НАКОПИЧЕННЯМ ВОДНЮ

1

2

(21) 20040503320

(22) 05.05.2004

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.

(72) Солонін Юрій Михайлович, Колбасов Геннадій Якович, Русецький Ігор Анатолійович, Данько Дмитро Борисович

(73) Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України

(56) UA 8341, A, 23.04.2003

UA 55978, A, 15.04.2003

RU 2064209, C1, 20.07.1996

US 4064326, A, 20.12.1977

US 4172925, A, 30.10.1979

US 4259418, A, 31.03.1981

Кузьмінський Є.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. - К.: Академперіодика, 2002. - С. 67-76.

(57) Фотоелектрохімічний напівпровідниковий елемент з накопиченням водню, до складу якого входить накопичувальний електрод, що знаходиться у лужному розчині в електродному просторі, відділеному катіонообмінною мембраною, та фотоелектрод, що знаходиться у полісульфідному розчині, який відрізняється тим, що накопичувальний електрод виготовлений із сплаву-сорбенту водню $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$, а фотоелектрод виготовлений із арсеніду галію електронного типу провідності, поверхня якого модифікована наночастинками платини.

Винахід стосується електротехніки і може бути використаний для перетворення сонячної енергії у хімічну енергію водню з накопиченням водню.

Відомі електрохімічні напівпровідникові фотоелементи з накопиченням електричної енергії [1. H.I.Gerritsen, W.Ruppel, P.Wuifel, A photoelectrochemical storage cell with n - CdSe and p - CdTe electrodes. J. Electrochem. Soc. 131, №9 (1984), p.2037-2041; 2. Патент США №4.064.326, кл. 6/36, 1977].

Серед недоліків електрохімічних фотоелементів є те, що відсутня можливість накопичення водню в об'ємі накопичуючого електроду.

Прототипом винаходу є електрохімічний напівпровідниковий фотоелемент з накопиченням, який складається з фотоелектрода на основі напівпровідникових з'єднань $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ - $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ чи CdSe , протиелектрода, електроліту та накопичувального електроду на основі суміші Cd та In , електрично з'єданого з фотоелектродом, який знаходиться в електродному просторі, відокремленому катіонообмінною мембраною МФ-4СК. Протиелектродом є суміш запресованих порошків CoS та NiS . Робочим електролітом в електродному просторі, в якому знаходиться фотоанод і протиелектрод, є 2моль/л Na_2S + 2моль/л S + 2моль/л NaOH . Робочим електролітом для Cd : In - електроду є

Змоль/л NaOH [Кузьмінський Є.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. - Київ: Академперіодика, 2002. - с.67-76].

Недоліком цього прототипу є те, що відсутня можливість накопичення водню як екологічно чистого джерела енергії.

Задачею винаходу "Фотоелектрохімічний напівпровідниковий елемент з накопиченням водню" є вдосконалення фотоелектрохімічного напівпровідникового елемента з накопиченням, а саме створення можливості накопичення водню в об'ємі накопичуючого електроду під дією сонячного світла, а також підвищення коефіцієнту корисної дії (к.к.д.) фотоелемента.

Поставлена задача досягається шляхом заміни накопичувального електроду з Cd та In на $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ - електрод, який накопичує в об'ємі водень, та заміни матеріалу фотоанода на напівпровідникові сполуки типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ - GaAs -електрод, поверхня якого модифікована нанорозмірними частками Pt .

Суть винаходу полягає у тому, що пропонується фотоелектрохімічний елемент для накопичення водню під дією сонячного світла, в якому як накопичувальний електрод використовується сплав-адсорбент водню складу $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$, а як фо-

(13) C2

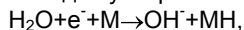
(11) 75975

(19) UA

тоанод використовується анод з арсеніду галію електронного типу провідності, поверхня якого модифікована наночастинками платини.

Пристрій складається з напівпровідникового фотоелектрода, катіонообмінної мембрани і накопичувального електрода (катода). Фотоанод знаходиться у полісульфідному електроліті, а катод - у лужному електроліті.

Робота пристрою відбувається наступним чином. Сонячне світло проходить крізь прозоре вікно, яке розміщене у верхній частині корпусу приладу та тонкий шар прозорого електроліту і попадає на поверхню фотоанода. Під дією світла у фотоаноді на границі з електролітом генеруються електронно-діркові пари. Під дією електричного поля, що існує на границі фотоанода з електролітом, вони розділяються - дірки йдуть на окислення сульфат-іонів, а електрони по зовнішньому колу йдуть до катода, де відбувається реакція відновлення води і утворення металогідриду, МН:



де М - матеріал катода. Таким чином утворюється гідридна фаза складу $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{0,1}\text{H}_y$, де у може приймати значення від 4 до 6,5, тобто відбувається накопичення водню в матеріалі катода.

Значне підвищення к.к.д. приладу порівняно з прототипом (у 3-3,5 рази) досягається за рахунок оптимального підбору матеріалів фотоелектроду та катода, а також за рахунок модифікації поверхні фотоанода наночастинками платини.

Для ефективної зарядки катода воднем фотопотенціал фотоанода повинен бути більш негативний, ніж рівноважний електрохімічний потенціал катода. З фотоанодом на основі арсеніду галію, поверхня якого не модифікована, ця вимога не виконується, тому процес зарядки відбувається досить повільно (Приклад 2). Нанесення наночастинок платини на поверхню фотоанода призводить до зменшення швидкості поверхневої рекомбінації генерованих світлом носіїв (електронів та дірок) і, як наслідок, призводить до збільшення фотопотенціалу фотоанода на 0,25-0,3В (до значень - 1,1÷1,2В відносно хлор-срібного електрода порівняння). В результаті цього режим зарядки катода стає оптимальним, значно зростає к.к.д. фотоперетворення при накопиченні та скорочується час зарядки (накопичення водню) (Приклад 3). Як водень - сорбуючий матеріал (катод) вибрано сплав $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{0,1}$, який має відповідний рівноважний електрохімічний потенціал (-1,04В відносно хлор-срібного електрода порівняння) та здатний легко накопичувати та віддавати водень. Таким чином, підбором відповідних матеріалів фотоанода і катода, а також нанесенням наночастинок платини на поверхню фотоанода вдається досягнути узгодження їх параметрів (фотопотенціалу фотоанода і рівноважного електрохімічного потенціалу катода) і на цій основі досягнути високої ефективності накопичення водню в матеріалі катода під дією сонячного світла.

Сплави $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Al}_{0,1}$ отримували плавленням у дуговій печі в атмосфері очищеного аргону з наступним відпалом при температурі 1050°-1100°С на протязі кількох днів.

Як матеріал фотоанода використовувався монокристалічний GaAs електронного типу провідно-

сті. Наночастинки платини наносилися на його поверхню методом електроосадження з розчину платинохлористоводневої кислоти.

Визначення характеристик фотоелементу проводилося наступним чином.

К.к.д. фотоелементу визначався, як відношення потужностей: $\eta = P_k/P$, де P_k - максимальна електрична потужність, яка може відбиратися від фотоелемента на зовнішньому опорі, а P - потужність, яку отримує фотоелемент від світла. Як джерела світла використовувалася ксенонова лампа, спектр випромінювання якої близький до сонячного. Потужність потоку світла становила $p=75\text{мВт/см}^2$. Потужність, яку отримує фотоелемент від світла, буде рівною $P=pS$, де S - площа фотоанода.

К.к.д. віддачі по енергії для накопичувального електрода визначалася як відношення розрядної ємності до зарядної. Для її визначення електрод спочатку заряджали під дією світла, а потім розряджали в окремій електрохімічній комірці на нікельоксидний протиелектрод.

К.к.д. фотоперетворення при накопиченні визначався як добуток к.к.д. фотоелемента і к.к.д. віддачі по енергії.

Об'єм накопиченого водню визначався по об'єму водню, що виділявся при прогріві заряджених катодів у спеціально сконструйованій для цього установці.

З наведених прикладів використання винаходу видно, що заявлений фотоелемент дозволяє використовувати енергію світлового потоку для накопичення водню.

Приклад 1 (Прототип)

Електрохімічний напівпровідниковий фотоелемент складається з фотоелектрода на основі напівпровідникових з'єднань A_2B_6 - $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ чи CdSe , протиелектрода, електроліту та накопичувального електрода на основі Cu_nS чи суміші Cd та In , електрично з'єданого з фотоелектродом, який знаходиться в електродному просторі, відділеному катіонообмінною мембраною МФ-4СК. Протиелектродом є суміш запресованих порошків CoS та NiS . Робочим електролітом для фотоанод, і протиелектрода є $2\text{м Na}_2\text{S} + 2\text{м S} + 2\text{н NaOH}$. Робочими електролітами для Cu_nS - електрода є $2\text{н NaOH} + 2\text{м Na}_2\text{S}$, для $\text{Cd} : \text{In}$ - електрода - 3н NaOH .

Характеристики напівпровідникових електрохімічних фотоелементів визначалися за методикою, описаною в прототипі [Кузьмінський Є.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. - Київ: Академперіодика, 2002. - с.67-76], та порівнювалися за наступними даними:

1. К.к.д. фотоелементу % - 4,9.

2. К.к.д. фотоперетворення при накопиченні, % - 2,3.

3. Віддача по енергії для накопичуючого електрода при перетворенні хімічної енергії в електричну, % - 47.

4. Об'єм водню, виділеного з накопичувального електрода - 0.

Приклад 2.

Фотоелектрохімічний напівпровідниковий елемент складається з фотоелектрода на основі напі-

впровідникового з'єднання $X^{III}B^V$ - GaAs та накопичувального $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$, електрода, електрично з'єднаного з фотоелекродом, який знаходиться в електродному просторі, відділеному катіоннообмінною мембраною МФ-4СК. Робочим електролітом в електродному просторі фотоанода є полісульфідна система. Робочим електролітом для накопичувального $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$, електрода є лужний розчин.

Характеристики напівпровідникових електрохімічних фотоелементів порівнювалися за наступними даними:

1. К.к.д. фотоелемента, % - 10-14.
2. К.к.д. фотоперетворення при накопиченні, % - 5-7.
3. Віддача по енергії для накопичувального електрода при перетворенні хімічної енергії в електричну, % - 50.
4. Об'єм водню, виділеного з накопичуючого електрода - $60\text{см}^3/\text{г}$.

Приклад 3.

Фотоелектрохімічний напівпровідниковий елемент складається з фотоелектрода на основі напівпровідникового з'єднання A_3B_5 - GaAs, поверхня якого модифікована нанорозмірними частками Pt, та накопичувального $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$, електрода, електрично з'єднаного з фотоелекродом, який

знаходиться в електродному просторі, відділеному катіоннообмінною мембраною МФ-4СК. Робочим електролітом в електродному просторі, в якому знаходиться фотоанод, є полісульфідна система. Робочим електролітом - для накопичувального $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$, електрода є лужний розчин.

Характеристики напівпровідникових електрохімічних фотоелементів порівнювалися за наступними даними:

1. К.к.д. фотоелемента, % - 11-15.
2. К.к.д. фотоперетворення при накопиченні, % - 6-8.
3. Віддача по енергії для накопичуючого електрода при перетворенні хімічної енергії в електричну, % - 53.
4. Об'єм водню, виділеного з накопичуючого електрода - $62\text{см}^3/\text{г}$.

З наведених прикладів видно, що запропонований фотоелемент має к.к.д. в 2-3 рази більший, порівняно з прототипом, а також дозволяє накопичувати водень в об'ємі накопичувального електрода.

Запропонований фотоелемент може бути використаний у водневій енергетиці для перетворення енергії сонячного світла у хімічну енергію водню з можливістю накопичення водню, як екологічно чистого джерела енергії.