



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55785 (13) U
(51) МПК (2009)
H01M 6/30МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту(54) ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ШАРУВАТИЙ ІНТЕРКАЛЬОВАНИЙ ВОДНЕМ ЕЛЕМЕНТ ДЛЯ ПЕРЕТВО-
РЕННЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

1

2

(21) u201007097

(22) 08.06.2010

(24) 27.12.2010

(46) 27.12.2010, Бюл.№ 24, 2010 р.

(72) БАЛИЦЬКИЙ ОЛЕКСІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ,
ГРИЩЕНКО СЕРГІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ(73) ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В.
КАРПЕНКА НАН УКРАЇНИ

(57) Фотоелектрохімічний шаруватий інтеркальований воднем елемент для перетворення сонячної енергії, до складу якого входять електрод та фотоелектрод, що знаходяться в середовищі, який відрізняється тим, що напівпровідниковий фотоелектрод з накопиченням водню складається з

шаруватого напівпровідника n-типу провідності (на основі GaSe, легованого Sn до 0,01 а.%, поверхня якого модифікована оксидом галію), що взаємодіє з платиновим електродом у воді або в 26%-му водному розчині сірчаної кислоти, а процес інтеркалювання воднем зразків GaSe здійснюють електродітично з 26% розчину $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ g/l AS}_2\text{O}_3$ з підбором оптимальних густин струму 0,5-3 А/м² за умов дії сонячного світла та розширення спектрального діапазону фоточутливості за рахунок домішкової фотопровідності (створеної глибокоенергетичними локалізованими рівнями в забороненій зоні GaSe).

Корисна модель належить до області напівпровідникової електроніки та електротехніки і може бути використана для перетворення сонячної енергії у хімічну енергію і накопичення водню в міжшаровому просторі структур на основі моноселеніду галію.

Відомі елементи та технології виготовлення твердотільних накопичувачів на основі інтеркальованих плівок моноселеніду індію [Balkanski M. Process for producing a solid state battery.-US patent №4817356 from 28.03.1989.- 8p., Joshi A.S., Dincer I., Reddy V. Exergetic assessment of solar hydrogen production methods. - International Journal of Hydrogen Energy. - Vol. 35, 2010. - P.4901-4908].

Серед недоліків таких елементів слід відзначити відсутність можливості інтенсивного поглинання водню без попередньої процедури високого вакуумування та застосування для інтеркалювання сполук лужних металів твердотільних склоподібних електродів з високою йонною провідністю.

Прототипом корисної моделі є електрохімічний напівпровідниковий фотоелемент з накопиченням водню, який складається з фотоелектроду на основі напівпровідникових сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}} - \text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ чи CdSe, протиелектроду, електроліту та накопичувального електроду на основі суміші кадмію та індію, електрично з'єднаного з фотоелектродом, який знаходиться в електродному просторі, відо-

кремленому катіонообмінною мембраною. Протиелектродом є суміш запресованих порошків CoS та NiS. Робочим електролітом в електродному просторі, в якому знаходиться фотоанод і протиелектрод є 2моль/л розчин $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{моль/л S} + 2\text{моль/л NaOH}$. Робочим електролітом для кадмій-індієвого електроду є 3моль/л NaOH [Кузьмінський Є.В., Колбасов Г.Я., Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. - К.: Академперіодика, 2002. - С.67-76.].

Недоліком цього прототипу є неможливість багаторазового інтенсивного накопичення та виділення водню (екологічно чистого джерела енергії) та звужений спектральний діапазон фоточутливості.

Задачею корисної моделі "Фотоелектрохімічний шаруватий інтеркальований воднем елемент для перетворення сонячної енергії" є створення фотоелектрохімічного напівпровідникового елемента, в якому у процесі перетворення сонячної енергії на електричну інтенсифікується електрохімічна реакція катодного насичення воднем з його локалізацією у міжшаровому просторі кристалу (інтеркаляцією) і створення можливості багаторазового процесу "інтеркаляції-деінтеркаляції" ("накопичення-виділення") водню та розширення спектрального діапазону фоточутливості.

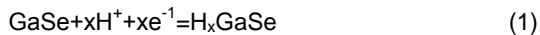
(13) U

(11) 55785

(19) UA

Поставлена задача досягається взаємодією фотоелектрохімічного напівпровідникового елемента, до складу якого входять електрод та фотоелектрод, що знаходяться в середовищі, який відрізняється тим, що напівпровідниковий фотоелектрод з накопиченням водню складається з шаруватого напівпровідника *n*-типу провідності (на основі GaSe, легованого Sn до 0,01 а.%, поверхня якого модифікована оксидом галію), з платиновим електродом у воді або в 26%-му водному розчині сірчаної кислоти, а процес інтеркалювання воднем зразків GaSe здійснюють електролітично з 26% розчину $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ g l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$ з підбором оптимальних густин струму $0,5 \dots 3 \text{ A/m}^2$ за умов дії сонячного світла та розширення спектрального діапазону fotocутливості за рахунок домішкової фотопровідності (створеної глибокоенергетичми локалізованими рівнями в забороненій зоні GaSe).

Суть корисної моделі полягає в тому, що процес інтеркалювання протонами описується реакцією:



При цьому для GaSe параметр кристалічної

ґратки *c* зростає від 15,89 Å (при *x*=0) до 15,94 Å (при *x*=2,5), подальше збільшення концентрації призводить до приросту цього параметру лише до

15,96 Å. Абсолютна величина зміни параметру *c* при цьому така ж, як і при підвищенні температури від кімнатної до 373K. При інтеркалюванні воднем відбувається і ріст параметру *a* кристалічної ґратки

(від 3,75 Å до 3,77 Å), що свідчить про часткове входження водню (за механізмом "втління") в шаровий простір кристалу. Якщо безпосередньо після насичення кристалл поглинає до 440 wrpm (більшість з якого розміщується у Ван-дер-ваальсовій щілині), то після зберігання протягом 6 місяців за кімнатної температури кількість залишкового водню залишається на рівні 120 wrpm (і він знаходиться в якості домішки "втління" безпосередньо в шарі). Електролітичними методами концентрацію водню безпосередньо після насичення можна довести до 600 wrpm, проте він зосереджується біля поверхні зразків. Збільшення параметрів ґратки моноселеніду галію зі зростанням концентрації водню супроводжується послабленням сил міжатомного зв'язку та появою в кристалічній ґратці мікронапружень. В сполуці H_xGaSe існує два стани водню: "квазірідкий", при якому він локалізується у Ван-дер-ваальсовій щілині та "зв'язаний", при якому водень проникає в структуру шаруватих пакетів, а під час електрохімічного втління в матрицю відбуваються фазові переходи при досягненні певних значень *x*. На початковій стадії атому водню рухливі і утворюють "квазірідку" плівку у Ван-дер-ваальсовій щілині. Збільшення *x* до 5,16 супроводжується локалізацією атомів інтеркалянту в потенціальних ямах, які розміщені в центрах трикутників площин селену на обидві сторони Ван-дер-ваальсової щілини ("квазірідка" плівка стає більш "в'язкою"). Внесення деформаційних напружень, пов'язаних із введенням значної кількості інтеркальованого водню спричиняється до інтенсивнішого зростання значень пружних постій-

них, які характеризують зв'язок між атомами водню в міжшаровому просторі, ніж відповідних значень в межах шару.

Суттєвими відмінностями корисної моделі є те, що багаторазові цикли інтекалювання-деінтеркалювання не призводять до зниження основних характеристик, а величина деінтеркаляції в них для значень $x \rightarrow 4$ може досягати 90% від кількості поглиненого водню. Таким чином, водень входить одночасно як в шаровий, так і між шаровий простір кристалу з утворенням молекул H_2 , при чому, при $x < 2$ він, в основному, розташовується в міжшаровому просторі, що супроводжується зростанням міжшарової відстані (параметру кристалічної ґратки *c*, з подальшим збільшенням концентрації *x* (аж до 5) відбувається і його часткове входження в шаровий простір, де діють сильні іонно-ковалентні зв'язки, що призводить до збільшення параметру кристалічної ґратки *a*. Саме за цим механізмом створюється основна частка водню (залишкового), який не видаляється з кристалів під час процесів деінтеркаляції.

Електрохімічним інтеркалюванням в кристали GaSe можна ввести тільки йони *s*-елементів, а *p*-та *d*-елементи осаджуються на поверхні. При інтекалюванні з водних розчинів треба враховувати величину потенціалу (ϕ) процесу катодного відновлення йонів водню. У випадку нейтральних розчинів ($\text{pH}=7$) $\phi = -0,41 \text{ V}$ і якщо катіоном розчину солі буде метал, стандартний електродний потенціал якого значно позитивніший за $-0,41 \text{ V}$, то на катоді виділиться метал (наприклад Ag, Cu, Tl, Co). Більш негативними стандартними електродними потенціалами володіють *s*-елементи (наприклад K, Ba, Ca, Na) і їх позитивні йони, накопичуючись в прикатодному просторі під дією зовнішнього електричного поля матимуть можливість втілюватися в міжшаровий простір кристалів.

Використанні водню як екологічно чистого джерела енергії, в тому числі і шляхом перетворення сонячної енергії залежить від вирішення проблеми ефективних способів контролю, зберігання і транспортування газоподібного водню. Проте ні один із застосовуваних в даний час методів зберігання водню (під високим тиском, в рідкому стані, в адсорбованому стані при понижених температурах) не відповідає всім зростаючим вимогам промисловості. Як перспективні матриці, що акумулюють водень, слід використовувати шаруваті системи.

Сорбційна здатність наприклад вуглецевих нанотрубок або нанопоясів обумовлена ступенем заповнення (η_n) одношарової нанотрубки або нанопоясу молекулярним воднем:

$$\eta_n = \frac{\rho_n}{\rho_n + \rho_c} \approx \frac{0607}{0607 + 3064/D} \quad (2)$$

де $\rho_n = 0,07 \text{ g/cm}^3$ - густина водню. За діаметру $D = 1,5 \text{ nm}$ максимальна ступінь заповнення воднем рівна $\eta_n = 3,3 \text{ мас.}\%$. Ступінь заповнення

$\eta_n = 6,5 \text{ мас.}\%$, достатня для застосування нанотрубок в молекулярних контейнерах для зберігання водню досягається при використанні нанотрубок діаметром більшим за 3 nm. Пучок, складений із одношарових вуглецевих нанотрубок може розг-

лядатися як окрема різновидність вуглецевої наноструктури. Масова густина пучка (табл.2), складеного із нанотрубок залежить від максимальної поверхневої густини водню ($2,56 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^2$) в ньому та щільності укладення нанотрубок. Заповнення не тільки нанотрубок, але і простору між ними дає відчутний результат.

Таблиця

Масова ємність водню
в пучку нанотрубок різного діаметра

Діаметр, нм	0,5	1	1,5	2	2,5	3
$\eta_n, \%$	3,4	4,4	5,4	6,5	7,6	8,6

При створенні молекулярних контейнерів, використовуючи пучки одностінних наноструктур перетином $1,2 \dots 1,5 \text{ nm}$ з відстанню між поверхнями наноструктур $\sim 1 \text{ nm}$, масовий вміст водню можна досягнути до $11 \dots 12\%$. Саме "квазірідкий" водень, при якому він локалізується у Ван-дер-ваальсовій щільності [18] здатний вступити в реакцію з нестехіометричним селеном, утворивши сполуку H_2Se , яка в твердому стані кристалізується в кубічній гранецентрованій ґратці (ГЦК) з параметром $a = 0,6024 \text{ nm}$ (Fm-3m) (H_2Se має $T_{\text{пл}} = 207 \text{ K}$, кипіння відбувається при 235 K ($\rho = 2,12 \text{ g/cm}^3$ (рідини) і $2,46$ (твердого тіла), теплота утворення ($-\Delta H_{298}$) - $18,05 \dots 20,50 \text{ kJ/mol}$ $18,44 \dots 18,65$ [3, 4]), що додатково підвищить ступінь заповнення молекулярних контейнерів при понижених температурах.

Корисна модель пояснюється наступними рисунками:

Фіг.1. Схема фотоелектрохімічного шаруватого інтеркальованого воднем елемента для перетворення сонячної енергії;

Фіг.2. Спектральна залежність фоточутливості фотоелектрохімічного шаруватого інтеркальованого воднем елемента для перетворення сонячної енергії.

Електрохімічний напівпровідниковий фотоелемент складається з фотоелектрода на основі моноселеніду галію (який одночасно є і накопичувальним електродом) та протиелектроду з платини (Фіг.1). Робочим електролітом для фотоелектроду і протиелектроду є $\text{IN H}_2\text{SO}_4$. Визначення потенціостатичних та потенціодинамічних характеристик проведено за допомогою сканівного потенціостату. Для отримання поляризаційних діаграм застосовано досліджуваний електрод („робочий“), електрод порівняння та допоміжний електрод (платиновий). Поляризаційні дослідження проведено в електрохімічній комірці з дистильованою водою та з 26% -им водним розчином H_2SO_4 , вимірюючи загальний електродний потенціал напівпровідникового електроду. Електрохімічні дослідження проводили на потенціостаті Scanning Potentiostat mod. 362 EG&G PARC, оснащеному термостатом MLW U15S, допоміжним платиновим електродом порівняння Metrohm AG 9101 Herisau, що дало змогу деаерувати робоче середовище та підтримувати його температуру в межах $18 \dots 25^\circ\text{C}$ з точністю $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Темнові характеристики зразка у воді свідчать про те, що анодні і катодні процеси в темноті, без доступу сонячних променів проходять з нижчою швидкістю, ніж на сонячному світлі і електрохімічний стаціонарний потенціал на світлі зсувається у від'ємний бік. Це викликано підсиленням анодної і катодної реакцій, але анодна реакція протікає інтенсивніше.

Подібні закономірності спостерігаються і в $\text{IN H}_2\text{SO}_4$. Різниця полягає в тому, що у кислому розчині катодні і анодні струми є нижчі від тих, які отримані в дистильованій воді. Це свідчить про те, що катодна реакція виділення водню на n напівпровіднику знижується (вказане явище не притаманне металам). Це означає, що розряд катіонів водню, або передача електронів з напівпровідника є нижчою, ніж віддача електронів при катодній реакції деполяризації кисню.

Стаціонарний потенціал пропонованого електроду у воді є більш від'ємним порівняно з кислотою, що означає, що анодна реакція розчинення є більш інтенсивною і струми також.

Отже, у кислому середовищі на поверхні $n\text{-GaSe}$ утворюється окисна плівка (що складається з оксиду галію), яка загальмовує катодні та анодні процеси. Це означає, що при освітленні процеси пасивації знижуються. У розчині сірчаної кислоти струми корозії в темноті вищі.

У воді спостерігали протилежне явище. Це зумовлено зміною реакції катодної деполяризації, а саме деполяризації кисню. В розчині сірчаної кислоти в процесі поляризації навіть без повного розкладу води на водень і кисень можна отримувати водень. Для цього необхідно, щоб фотопотенціал фотоаноду досягав потенціалу виділення водню (відновлення води), а в якості донорів електронів використовують речовину, яка окислюється легше за воду (наприклад полісульфід натрію). Це дозволяє застосовувати напівпровідники з шириною забороненої зони ($2,05 \text{ eV}$) та домішковою смугою фотопровідності фотопровідності ($1, 27 \text{ eV}$), створеної глибокоенергетичними локалізованими рівнями в забороненій зоні GaSe , оптимальною для перетворення сонячного світла, а відтак і отримати більшу ефективність цього перетворення (Фіг.2) в області довжин хвиль видимого та інфрачервоного діапазону, в тому числі від 600 до 1400 nm .

Приклад 1 (прототип).

Електрохімічний напівпровідниковий фотоелемент з накопиченням водню, який складається з фотоелектроду на основі напівпровідникових сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ – $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ чи CdSe , протиелектроду, електроліту та накопичувального електроду на основі суміші кадмію та індію, електрично з'єднаного з фотоелектродом, який знаходиться в електродному просторі, відокремленому катіонообмінною мембраною. Протиелектродом є суміш запресованих порошоків CoS та NiS . Робочим електролітом в електродному просторі, в якому знаходиться фотоанод і протиелектрод є 2 моль/л розчин $\text{Na}_2\text{S} + 2 \text{ моль/л}$ $\text{S} + 2 \text{ моль/л}$ NaOH . Робочим електролітом для кадмій-індієвого електроду є 3 моль/л NaOH .

Характеристики напівпровідникових фотоелементів визначались за методикою, описану в

прототипі [Кузьмінський Є.В., Колбасов Г.Я., Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. - К.: Академперіодика, 2002. - С. 67-76.] і порівнювались з наступними даними:

1. К.к.д. фотоелемента, % - 4,9.
2. К.к.д. фото перетворення при накопиченні, % - 2,3.
3. Максимум (діапазон) фоточутливості - 1,36eV.
4. Кількість водню, виділеного з накопичувального електрода - 0ppm.

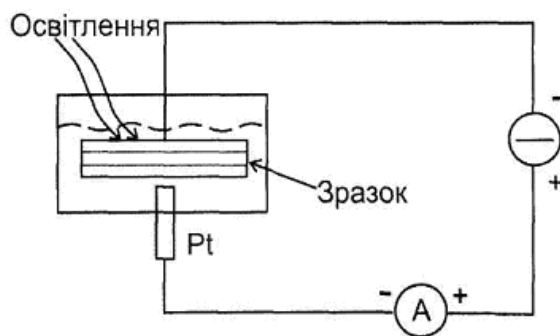
Приклад 2.

Електрохімічний напівпровідниковий фотоелемент з накопиченням водню, який складається з напівпровідникового фотоелектроду (на основі GaSe, легованого Sn до 0,01 а.%), що взаємодіє з платиновим електродом у воді або в 26%-му водному розчині сірчаної кислоти. Процес інтеркалювання воднем зразків GaSe здійснювали електролітично з 26% розчину $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ g l}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$ з під-

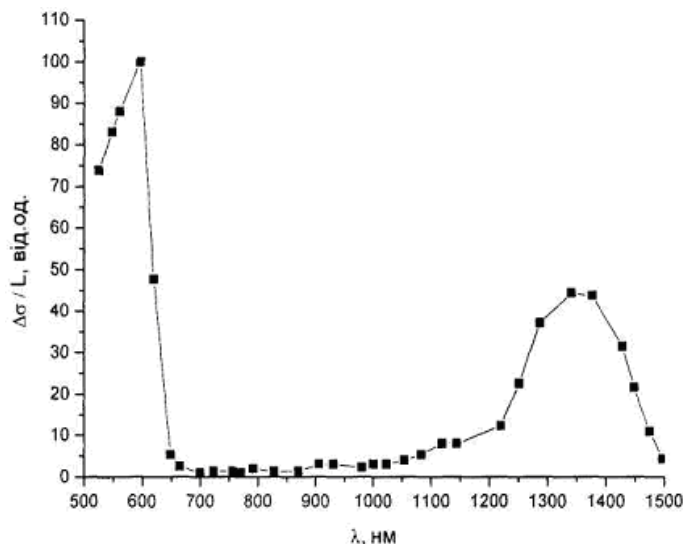
підбором оптимальних густин струму $0,5...3 \text{ A/m}^2$ за умов дії сонячного світла та розширення спектрального діапазону фоточутливості за рахунок домішкової фотопровідності, створеної глибокоенергетичними локалізованими рівнями в забороненій зоні GaSe. Характеристики напівпровідникових фотоелементів порівнювались з наступними даними:

1. К.к.д. фотоелемента, % - 9,0.
2. К.к.д. фото перетворення при накопиченні, % - 5,3.
3. Максимум (діапазон) фоточутливості - 2,05eV... 1, 27eV,
4. Кількість водню, виділеного з накопичувального електрода - 320ppm.

Запропонований фотоелемент може бути використаний у водневій енергетиці для перетворення енергії сонячного світла у хімічну енергію водню з можливістю його накопичення (екологічно чисто джерела енергії).



Фиг.1



Фиг.2