



ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ

Розвиток наукових засад отримання, зберігання та використання водню в системах автономного енергозабезпечення



**Дослідження фотоелектрохімічних властивостей
модифікованих композитних електродних
матеріалів для сонячної комірки з акумулюванням
водню**



**проект №7-20
другий етап**

***Русецький І.А., Данилов М.О., Фоманюк С.С., Щербакова Л.Г.¹, Колбасов Г.Я.,
Солонін Ю.М.¹***

Науковий керівник: чл.–кор. НАНУ Колбасов Г.Я.

***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03142 Київ, пр. Палладіна 32/34,
Україна,***

e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

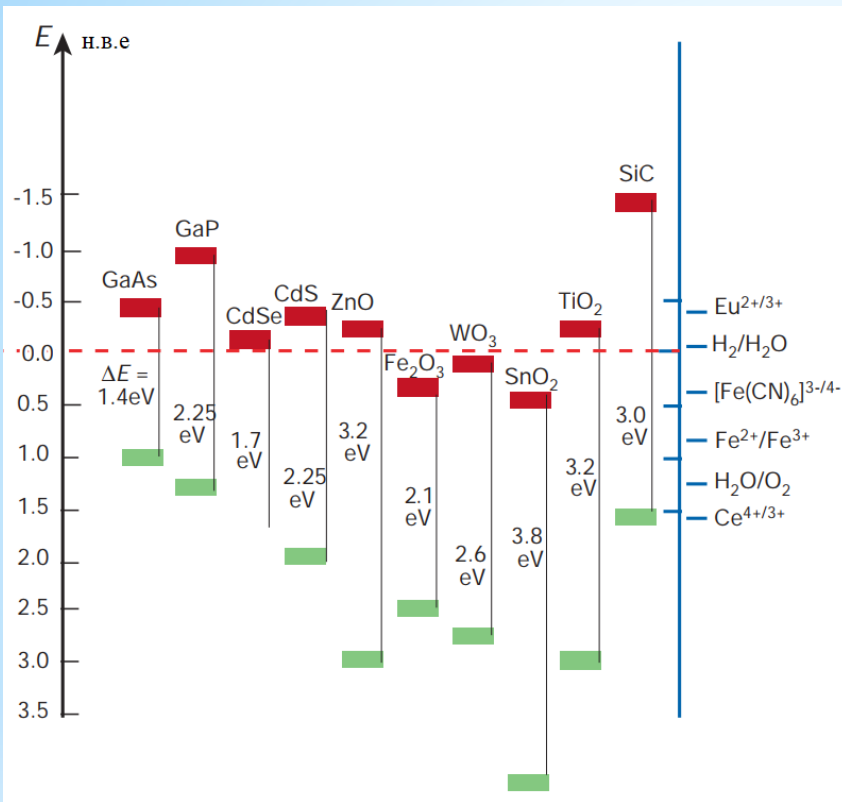
***¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142 Київ, вул. Кржижановського 3, Україна
e-mail: larisa_c@ukr.net***

Метою досліджень на другому етапі робіт за проектом було:

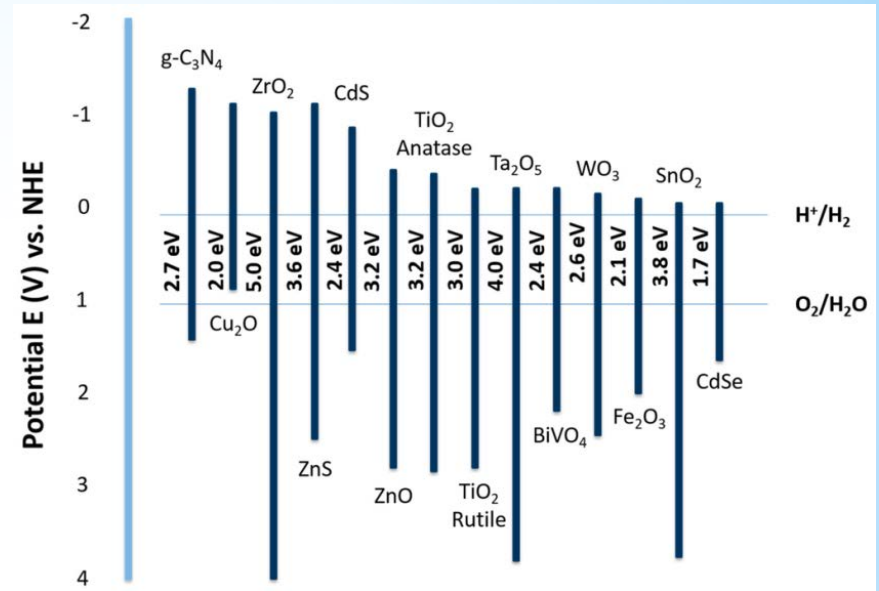
розробка та вдосконалення методів синтезу наногетероструктур та нанокомпозитів на основі оксидів, халькогенідів металів, графеноподібних сполук, частково розкритих нанотрубок та їх модифікування, дослідження структури поверхні, фотоелектрохімічних властивостей й ефективності одержання, акумулювання водню та його використання у фотоелектрохімічній системі з акумулюванням водню.

Задачі 2-го етапу:

- розробка та вдосконалення електрохімічних та хімічних методів синтезу фоточутливих електродів для фотоелектрохімічних комірок з акумулюванням водню.
- синтезувати нанокомпозити, гетероструктури на основі напівпровідникових оксидів, сульфідів та селенідів металів (Ti, Zn, Cd та ін.), частково розкритих нанотрубок, C_3N_4 , ванадатів вісмуту і міді та багатошарових гетероструктур на їх основі.
- модифікувати поверхню фотоелектродів металічними та напівпровідниковими наночастинками (квантовими крапками) з метою зменшення рекомбінаційних втрат та збільшення фотопотенціалу фотоелектродів.
- дослідити структуру отриманих фоточутливих нанокомпозитів, кінетику фотоелектрохімічних процесів, та визначити напрями досягнення високої ефективності цих систем у фотоелектрохімічних комірках з акумулюванням водню.
- провести випробування отриманих фоточутливих нанокомпозитів та гетероструктур у фотоелектрохімічній системі з акумулюванням водню.

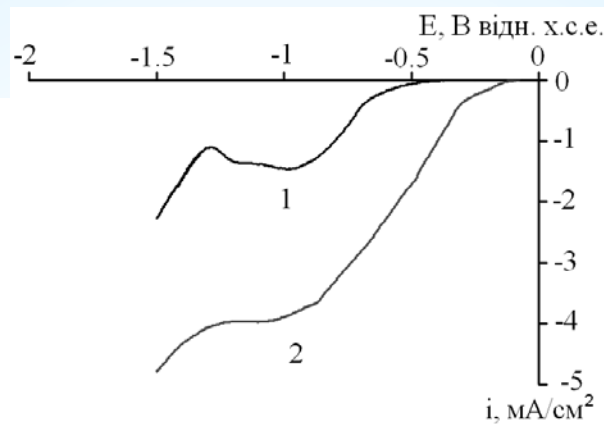
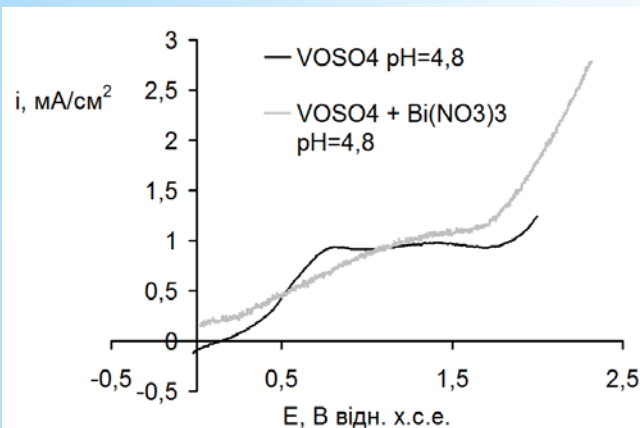


Зонна структура напівпровідників та Red / Ox потенціали деяких електродних реакцій при pH = 1



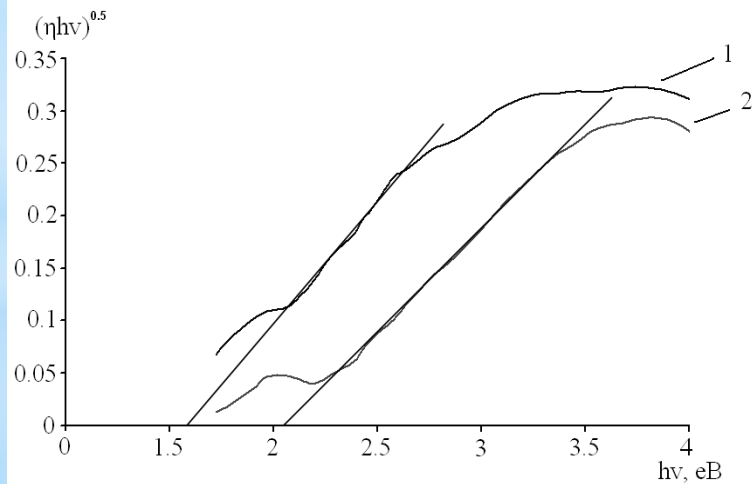
Потенціали енергетичних зон напівпровідникових електродів

ОТРИМАННЯ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$ ТА $\text{SnO}_2/\text{Cu}_3\text{VO}_4$

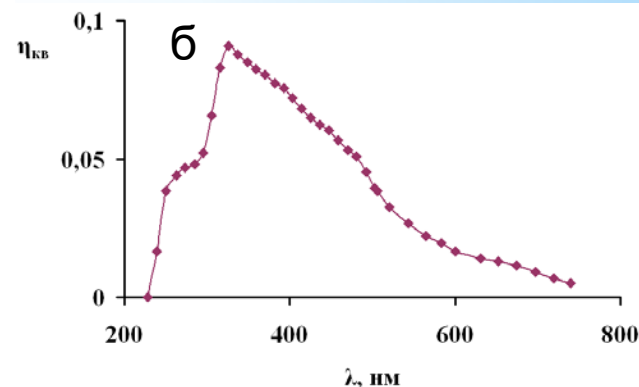
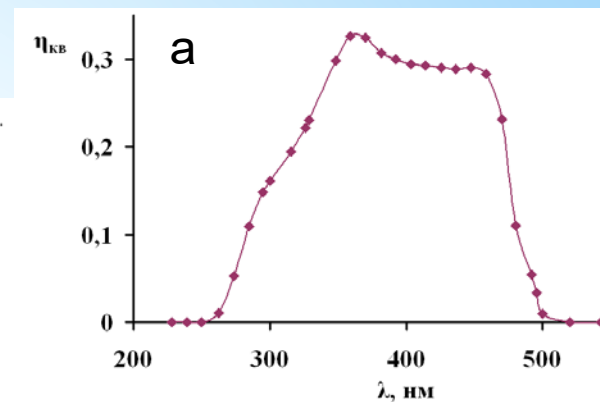


Поляризаційні криві в розчинах 1- Лимонна кислота – 20 г/л; NaOH – 40 г/л; $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4 г/л та 2 - Лимонна кислота – 20 г/л; NaOH – 40 г/л; $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4 г/л; CuSO_4 – 2 г/л. Швидкість розгортки 10 мВ/с

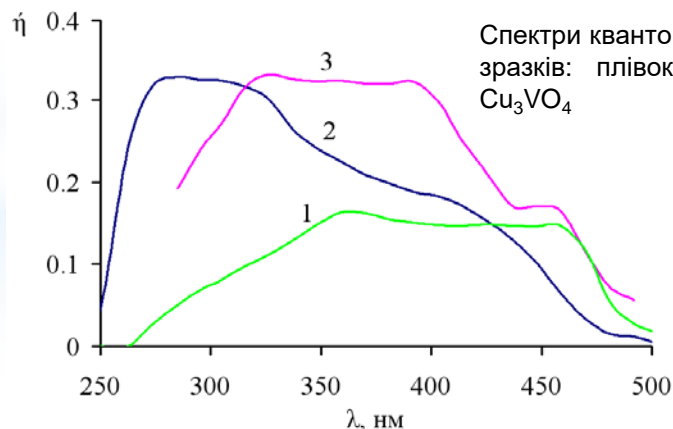
Вольтамперні характеристики процесу отримання BiVO_4 .



Спектри квантового виходу плівок оксидів міді та ванадію отриманих катодним електроосадженням з розчину на основі сульфату міді та ортованадату амонію після термообробки при температурі 500 °С в аргоні (крива 1) та на повітрі (крива 2).

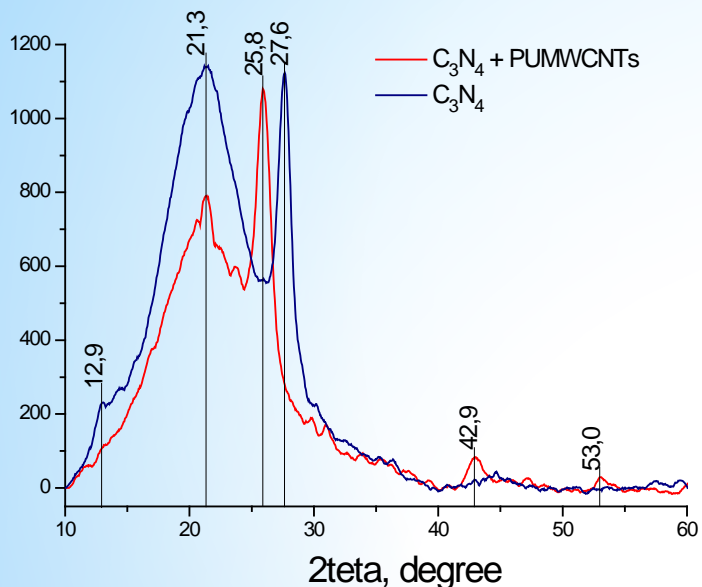


Спектри квантового виходу фотоструму зразків: плівка (а) $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$ (б) Cu_3VO_4



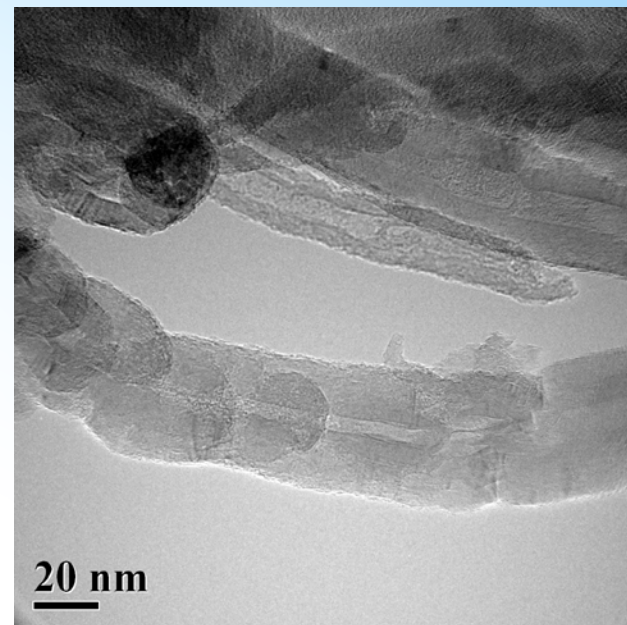
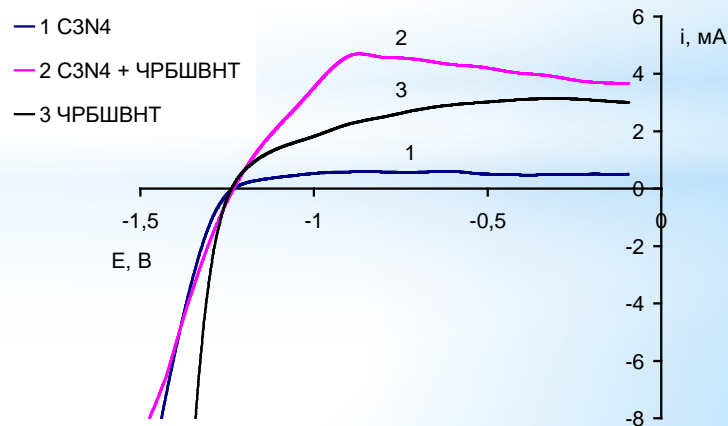
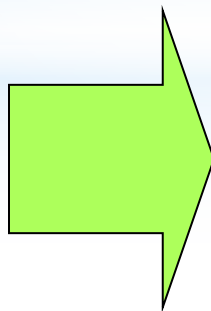
Спектральні залежності квантового виходу фотоструму для плівки 1 - BiVO_4 , 2 - гетероструктури і 3 - композиту BiVO_4 з WO_3

Гібридний композит - частково розкриті вуглецеві нанотрубки / C_3N_4



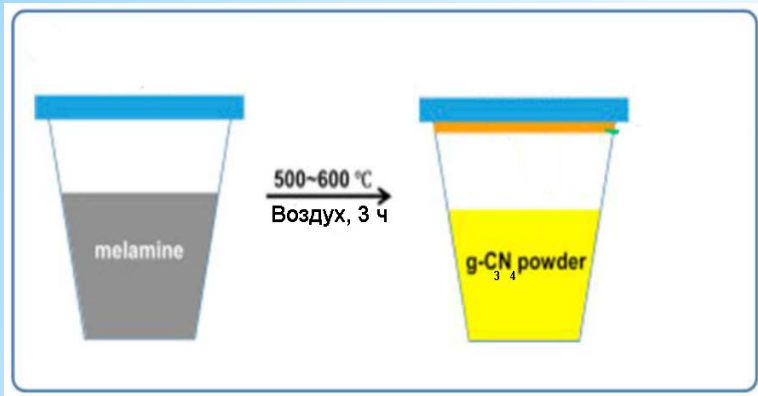
Рентгенофазова діаграма гібридного нанокompозиту з шаруватих структур графітизованого нітриду вуглецю та частково розкритих багат шарових вуглецевих нанотрубок

Циклічні вольт амперні криві виділення водню для електродів з частково розкритих вуглецевих нанотрубок (3), графітизованого нітриду вуглецю (1) та гібридного нанокompозиту з шаруватих структур графітизованого нітриду вуглецю та частково розкритих багат шарових вуглецевих нанотрубок (2)

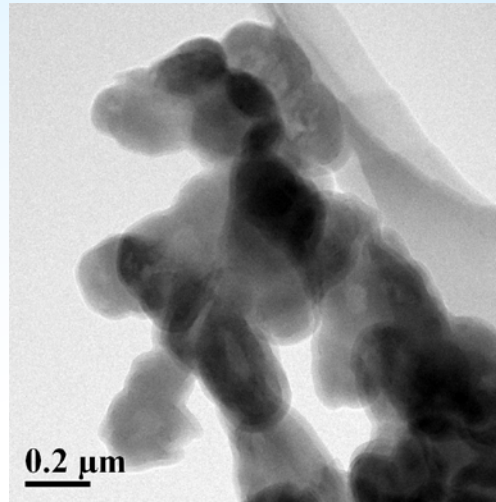


Мікрофотографія гібридного нанокompозиту з шаруватих структур графітизованого нітриду вуглецю та частково розкритих багат шарових вуглецевих нанотрубок.

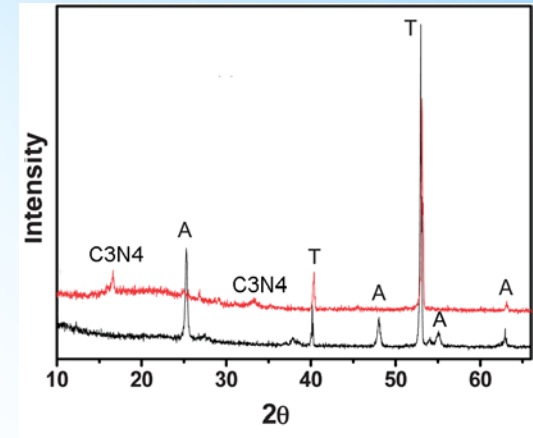
Фоточутливі наноккомпозити $\text{TiO}_2 / \text{C}_3\text{N}_4$



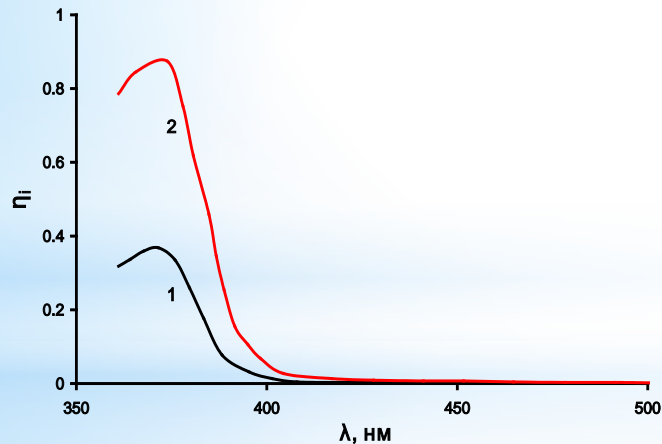
Схематична ілюстрація отримання C_3N_4 .



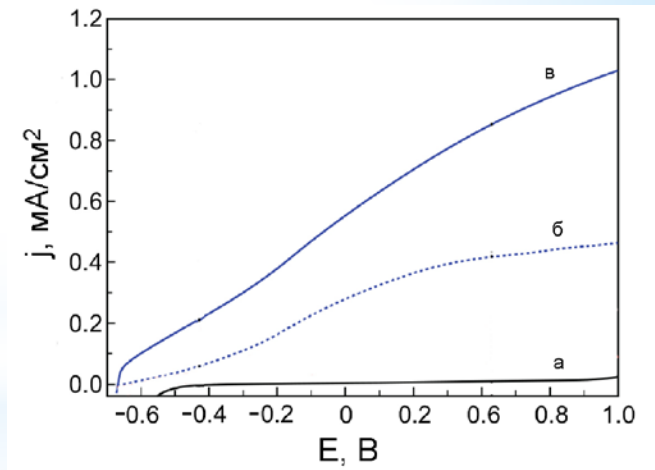
Електронна мікрофотографія зразка $\text{g-C}_3\text{N}_4$.



Рентгенограма нанотрубок TiO_2 (а) і наноккомпозита $\text{TiO}_2 / \text{C}_3\text{N}_4$ (б).

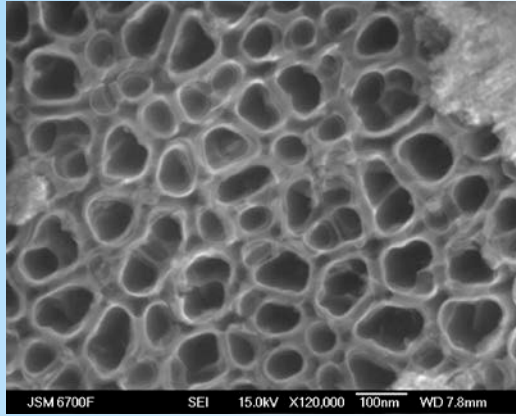


Спектри квантового виходу фотоструму на TiO_2 (1) та $\text{TiO}_2 / \text{C}_3\text{N}_4$ (2) нанесеного з суспензії C_3N_4 в метанолі після 20-ти хвилинної обробки ультразвуком. Потенціал - +0.6 В відн. Х.с.е.

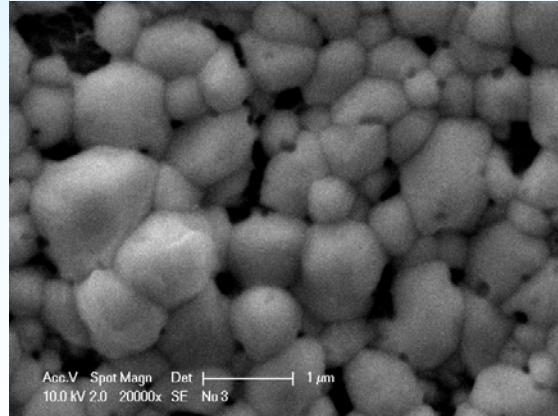


Залежність щільності фотоструму від потенціалу нанотрубок TiO_2 при освітленні (б), в темряві (а) і наноккомпозита $\text{TiO}_2 / \text{C}_3\text{N}_4$ (в). Потужність освітлення 50 мВт / cm^2 .

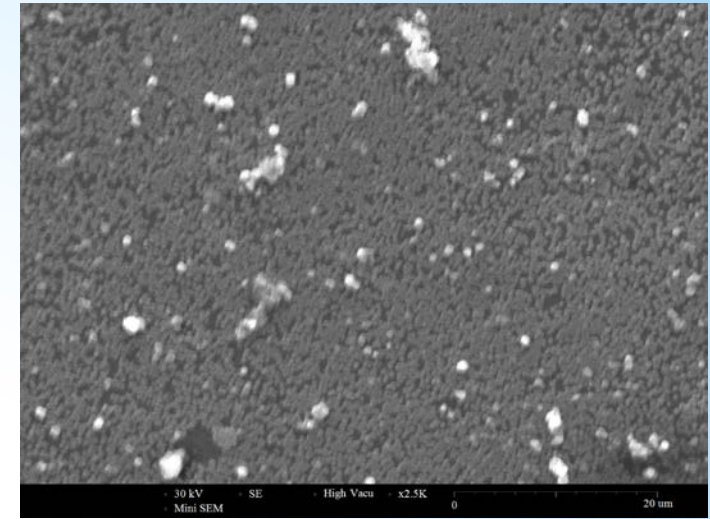
ЕЛЕКТРОДИ 3 ГЕТЕРЕПЕРЕХОДОМ CdSe / ZnSe



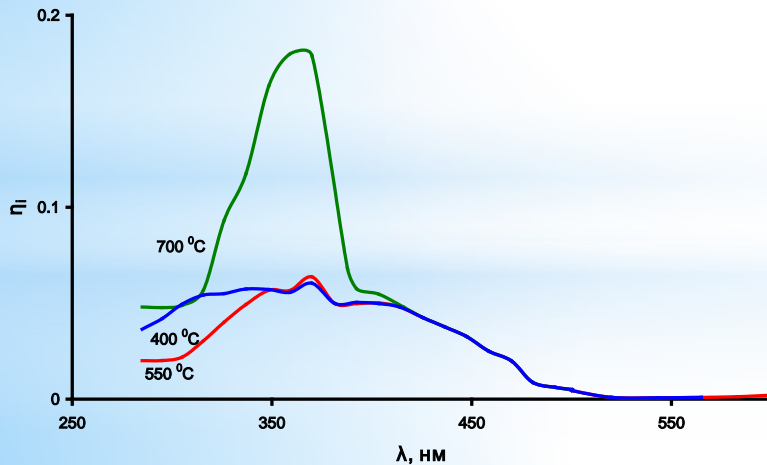
Електронна мікрофотографія нанотрубок TiO₂.



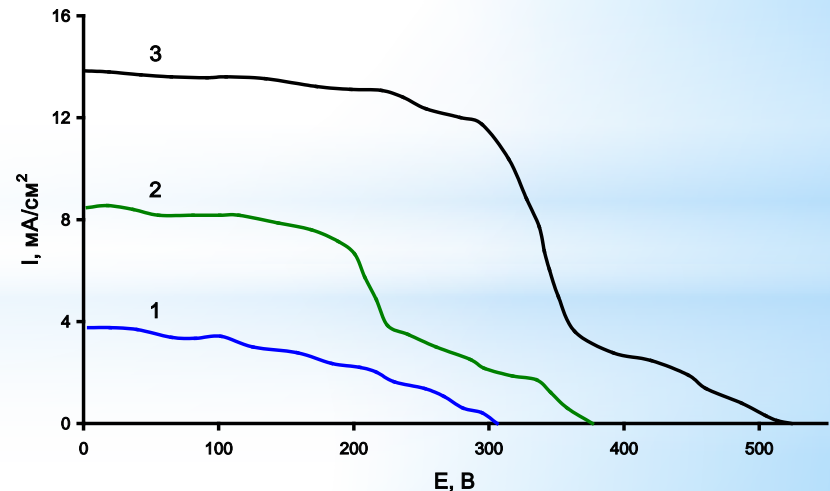
Мікрофотографія плівки NT-TiO₂ / CdSe.



Мікрофотографія гідрохімічно осадженої плівки ZnSe, відпаленої при температурі 700 °C.



Квантовий вихід фотоструму селеніду цинку за різних температур відпалу.



Вольтамперні криві фотоелектрохімічної систем з одношарових напівпровідників ZnSe (1), CdSe (2) та їх гетеросистеми CdSe/ZnSe (3). Катод – Cu₂S

КОМПОЗИТНІ ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СОНЯЧНОЇ КОМІРКИ З ОТРИМАННЯМ ВОДНЮ

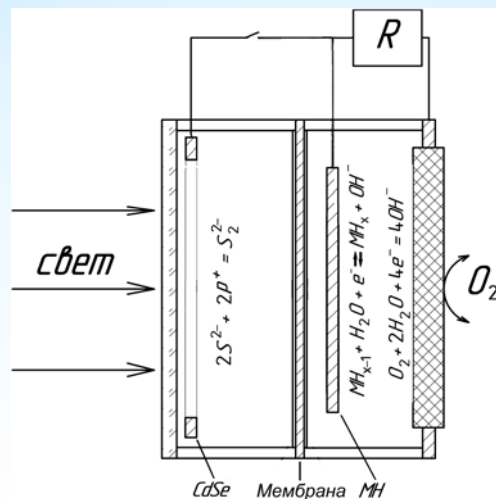
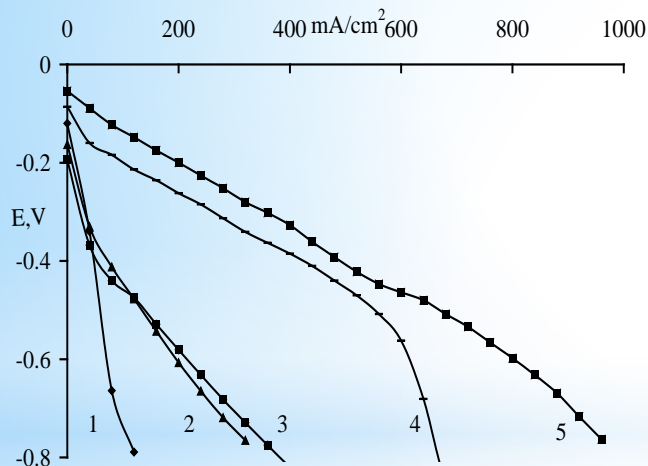


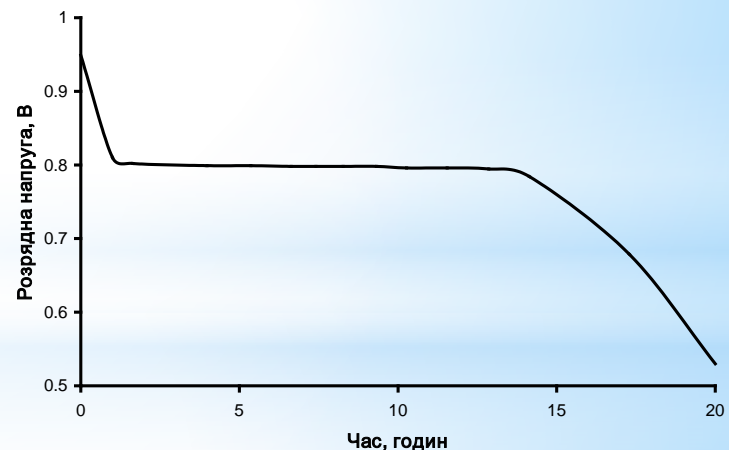
Схема електрохімічної паливної комірки з фотоелектродом та системою МН/повітряний електрод.



Електрохімічна паливна комірка з фотоелектродом та системою МН/повітряний електрод.



Залежність потенціалу (E) від щільності струму (j) для кисневих електродів з активним шаром у кількості 0,02 г/см², що складається з: 1 - вихідні багаточарові вуглецеві нанотрубки; 2 - частково розкриті електрохімічним методом на протязі 2 годин багаточарові вуглецеві нанотрубки методом окислювання у сірчаній кислоті; 3 - синтезований термічним методом нітрид вуглецю (g-C₃N₄); 4 - гібридний наноккомпозит з шаруватих структур графітізованого нітриду вуглецю та частково розкритих багаточарових вуглецевих нанотрубок; 5 - багаточарові вуглецеві нанотрубки з нанесеною Pt.



Зміна напруги на комірці при розряді струмом 20 мА в 7 н розчині КОН з використанням повітряного електроду.

ВИСНОВКИ

1. За допомогою методу електрохімічного синтезу напівпровідникових плівок на основі гетероструктур $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ та $\text{SnO}_2/\text{Cu}_3\text{VO}_4/\text{Cu}_2\text{O}$, контролюючи такі параметри, як склад електроліту та умови відпалу плівок, можна отримувати матеріали з необхідними фізико-хімічними характеристиками та складом, які сприяють зменшенню рекомбінаційних втрат та підвищенню ефективності перетворення енергії сонячного світла в електричну.
2. Отримано пористий графітізований нітрид вуглецю ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) простим піролізом сечовини і меламінової губки. Отримано фоточутливі нанокompозити $\text{TiO}_2 / \text{C}_3\text{N}_4$ з емульсії метилового спирту і C_3N_4 . Зразки відпалені при 300°C на повітрі і в аргоні, на рентгенограмі нанокompозита $\text{TiO}_2 / \text{C}_3\text{N}_4$ спостерігались пік C_3N_4 . На отриманому гетеропереході "графеноподібна структура $g\text{-C}_3\text{N}_4 /$ нанотрубки TiO_2 підсилюється поглинання світла у видимій ділянці спектру і одночасно прискорюється розподіл зарядів між нанотрубками TiO_2 і $g\text{-C}_3\text{N}_4$ та відбувається збільшення навантажувальних характеристик у фотоелектрохімічній комірці для акумулювання водню.
3. Вперше синтезовано гібридний нанокompозит з шаруватих структур графітізованого нітриду вуглецю та частково розкритих багатшарових вуглецевих нанотрубок. Показано, що розроблений матеріал перспективний для застосування в якості електродного матеріалу у фотоелектрохімічній комірці для отримання "сонячного водню".
4. Сформована гетероструктура $\text{CdSe} / \text{ZnSe}$ комбінованим методом (Painting/гідрохімічний). Встановлено, що формування гетероструктури $\text{CdSe} / \text{ZnSe}$ призводить до підвищення фоточутливості цих електродів видимій ділянці спектру. При цьому їх фотопотенціал досягає значень $-1,2\text{ В}$, що дає можливість використовувати ці електроди в парі з МН катодами в фотоелектрохімічній комірці для отримання водню. З розрядних кривих, отриманих на МН-повітряній комірці, встановлено, що напруга на комірці становить $\sim 0,75\text{ В}$ при розряді струмом 20 мА у 7 н розчині KOH з використанням повітряного електрода у випадку, коли МН-катод попередньо заряджений в парі з фотоанодом.

ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРІВ ЗВІТУ У 2020 р.

Статті

1. S.S. Fomanyuk, Kolbasov G.Ya., T.A. Mirnaya, G.G. Yaremchuk, Rusetskiy I.A. Electrosynthesis of colloid solutions of CdTe and ZnSe nanoparticles and their optical properties. Chemical Problems № 2 (18), 2020, P. 133-144.
2. І.А. Русецький, Л.Г. Щербакова, М.О. Данилов, С.С. Фоманюк, В.О. Смілик, Г.Я. Колбасов, Ю.М. Солонін. Електроди для фотоелектрохімічної паливної комірки. // Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті: матеріали XXI міжнародної науково-практичної конференції (Редактори: Кудря С.О., Резцов В.Ф., Суржик Т.В., Репкін О.О., Кузнецов М.П., Васько П.Ф., Морозов Ю.П., Головка В.М., Будько В.І., Ключ В.П., Ключ С.В.) (Київ, 14-15 травня 2020 р.) - К.: Інтерсервіс, 2020, с. 228-232.
3. Перлова О.В., Іванова І.С., Дзясько Ю.С., Данилов М.О., Русецький І.А., Колбасов Г.Я. Вплив добавок оксиду графеноподібного матеріалу, отриманого розкриттям багато стінних нанотрубок, на сорбційні властивості гідрофосфату цирконію. Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». Матеріали конференції 29 квітня 2020р. Україна, м. Житомир. Видавець О.О. Євенок. С. 99-101.
4. I. A. Rusetskiy, L. L. Kovalenko, I. A. Slobodyanyuk, M. O. Danilov, S. S. Fomanyuk, V. O. Smilyk, A. G. Belous, G.Ya. Kolbasov. Photoelectrochemical systems for hydrogen evolution using ion-conducting membranes. In Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 21st ABAF. Edited by Marie Sedlaříková, Vítězslav Novák, Tomáš Kazda and Petr Bača. Brno University of Technology Faculty of Electrical Engineering and Communication Department of Electrical and Electronic Technology. 2020, P. 66-68.
5. M. O. Danilov, S. S. Fomanyuk, G. I. Dovbeshko, I. A. Rusetskiy, G.Ya. Kolbasov, G. G. Yaremchuk. Obtaining Quantum Dots of Graphene from Partially Unzipped Multi-Walled Carbon Nanotubes. In Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 21st ABAF. Edited by Marie Sedlaříková, Vítězslav Novák, Tomáš Kazda and Petr Bača. Brno University of Technology Faculty of Electrical Engineering and Communication Department of Electrical and Electronic Technology. 2020, P. 143-145.
6. Danilov, Michail O., Dovbeshko, Galina I., Rusetskiy, Ihor A., Pekhnyo, Vasil I., Nikolenko, Andrii S., Kolbasov, Gennadii Ya. Partially unzipped multi-walled carbon nanotubes—promising material for oxygen electrodes of fuel cells. Applied Physics A, Volume 126, Issue 10, article id.764. DOI: 10.1007/s00339-020-03951-2
7. O.V. Perlova, Yu.S. Dzyazko, A.V. Palchik, I.S. Ivanova, N.O. Perlova, M.O. Danilov, I.A. Rusetskii, G.Ya. Kolbasov, A. G. Dzyazko Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. Applied Nanoscience (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01313-1>

Тези

1. Rusetskiy I.A., Danilov M.O., Fomanyuk S.S., Smilyk V.O., Kolbasov G.Ya. Photosensitive nanocomposites based on TiO₂ nanotubes and partially unzipped carbon nanotubes. / Materials of the International Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-6)" – Uzhgorod, Ukraine, 2020 – p. 59.
2. Danilov M.O., Rusetskiy I.A., Fomanyuk S.S., Kolbasov G.Ya. Photoluminescent properties partially unzipped carbon nanotubes. / Materials of the International Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-6)" – Uzhgorod, Ukraine, 2020 – p. 56-58.
3. Русецький І.А., Данилов М.О., Фоманюк С.С., Щербакова Л.Г., Колбасов Г.Я., Солонін Ю.М. Дослідження фотоелектрохімічних властивостей модифікованих композитних електродних матеріалів для сонячної комірки з акумулюванням водню. // Тези доповідей наукової звітної сесії “Розвиток наукових засад отримання, зберігання та використання водню в системах автономного енергозабезпечення”. – 7 грудня 2020, Київ. – С..



**Інститут загальної та
неорганічної хімії ім. В.І.
Вернадського НАН
України**

**V.I. Vernadskii
Institute of General
and Inorganic
Chemistry of the
National Academy of
Science of Ukraine,
Palladin Avenue, 32/34,
Kyiv, 03142, Ukraine**

Дякуємо за увагу

Thank you for attention