

УДК 541.6+544.1

ФОТОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ СВЕТА В ЭЛЕКТРИЧЕСТВО: РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА¹

© 2022 г. Д. В. Марковская^a, *, Е. А. Козлова^a

^aФГБЦН ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”, Новосибирск, Россия

*e-mail: madiva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.11.2021 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принята к публикации 16.02.2022 г.

В ходе работы был найден оптимальный химический состав рабочего электрода на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$ для фотоэлектрохимической ячейки. Было изучено воздействие концентрации Na_2S , S и NaCl на эффективность ячейки. В оптимальных условиях плотность тока короткого замыкания составила $8.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$, коэффициент полезного действия ячейки был равен 10.7%.

Ключевые слова: фотоэлектрохимия, видимое излучение, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$, сульфид меди

DOI: 10.31857/S0424857022070106

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач современной альтернативной энергетики является разработка устройств, способных к эффективному преобразованию энергии света в электричество [1–10]. Наряду с традиционными солнечными элементами исследователи активно изучают жидкофазные фотоэлектрохимические ячейки, например элемент Гретцеля [3–6]. Перспективы использования подобных элементов определяются химическим составом рабочего электрода, в качестве которого обычно выступает диоксид титана [3, 4]. Полученные ячейки можно использовать только под действием ультрафиолетового излучения, в связи с чем поиск полупроводниковых материалов для фотоэлектрохимических ячеек, чувствительных к видимому свету, является актуальной задачей.

Интересной и слабо изученной на сегодняшний день стратегией является тестирование электрохимических свойств материалов, ранее показавших высокую активность в фотокаталитических процессах. Основная идея данной стратегии заключается в том, что для успешного осуществления фотокаталитических и фотогальванических процессов необходимо уменьшение скорости ре-

комбинации зарядов, для чего в фотокатализе и фотоэлектрохимии используют одинаковые подходы [5]. Ранее было показано [7], что твердые растворы сульфидов кадмия и цинка являются активными фотокатализаторами и способны генерировать электрический ток в фотоэлектрохимических ячейках под действием видимого излучения. Наибольшую активность продемонстрировал образец $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{стекло}$ (далее в тексте статьи обозначен как $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$). Известно, что нанесение сокаталлизаторов на основе соединений переходных металлов позволяет повысить эффективность фотоэлектрохимической ячейки [8]. Другим способом улучшения эффективности ячейки является оптимизация состава электролита [10]. Целью данной работы является оптимизация функционирования фотоэлектрохимической ячейки на основе рабочего электрода $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$ за счет изменения химического состава рабочего электрода и состава электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов, фотоэлектродов и выполнения фотоэлектрохимических экспериментов использовали следующие реактивы: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (“Реахим”, х. ч.), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (98%, Acros Organics), NiCl_2 (“Реахим”, ч.), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“Реахим”, ч.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (“Реахим”, ч. д. а.), NaOH (“Реахим”, ч. д. а.), Na_2S (Sigma-Aldrich,

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

Таблица 1. Влияние химического состава фотоэлектрода на эффективность фотоэлектрохимической ячейки

Фотоэлектрод	J_{sc} , мА/см ²	τ , мс	КПД, %
Cd _{0,8} Zn _{0,2} S/FTO	0.044	3	0.02
0.1% Co(OH) ₂ /Cd _{0,8} Zn _{0,2} S/FTO	0.050	4	0.05
20% Zn(OH) ₂ /Cd _{0,8} Zn _{0,2} S/FTO	0.117	7	0.07
0.06% Ni(OH) ₂ /Cd _{0,8} Zn _{0,2} S/FTO	0.154	10	0.09
0.3% NiS/Cd _{0,8} Zn _{0,2} S/FTO	0.174	13	0.11
0.1% CoS/Cd _{0,8} Zn _{0,2} S/FTO	0.341	15	0.50
1% CuS/Cd _{0,8} Zn _{0,2} S/FTO	0.373	31	0.66

60%), NaCl (Sigma-Aldrich, 98%), сера ромбическая ("Реахим", ч.), C₂H₅OH (96%), дистиллированная вода, стекла, покрытые FTO (пластины размером 2.5 × 2.5 см², сопротивление 7 Ω/см², Sigma-Aldrich).

Фотокатализатор Cd_{0,8}Zn_{0,2}S готовили по методу переосаждения сульфидов из смеси соответствующих гидроксидов [7]. Фотокатализаторы, модифицированные соединениями переходных металлов, синтезировали по методике, приведенной в работе [8]. Фотоэлектроды Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO, 0.1% Co(OH)₂/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO, 20% Zn(OH)₂/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO, 0.06% Ni(OH)₂/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO, 0.3% NiS/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO, 0.1% CoS/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO, 1% CuS/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO готовили методом капельного нанесения суспензий предварительно синтезированных фотокатализаторов соответствующего состава [8].

Фотоэлектрохимические свойства образцов изучали в двухэлектродной ячейке [7]. В качестве рабочего электрода выступал исследуемый фотоэлектрод, в качестве противоиэлектрода – латунь с предварительно нанесенным слоем Cu₂S [10]. В качестве электролита использовали раствор, полученный добавлением серы и хлорида натрия к раствору Na₂S. Фотогальванические характеристики измеряли на потенциостате-гальваностате Р-45Х (Electrochemical Instruments, Россия) в диапазоне напряжений от –0.8 до +0.8 В, скорость развертки потенциала составила 0.02 В/с. Измерения методом спектроскопии импеданса проводили в диапазоне частот 0.8–10⁵ Гц с амплитудой 10 мВ при постоянном значении потенциала, равном 0.2 В. Из полученных данных определяли частоту, соответствующую максимальному сдвигу фазы, после чего рассчитывали время жизни электронов [7, 8] по формуле:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f}, \quad (1)$$

где τ – время жизни электронов (с), f – частота, при которой наблюдается максимальный сдвиг

фазы (Гц). В качестве источника освещения использовали светодиод 450-LED (длина волны 450 нм, мощность диода 80 Вт, плотность потока света, падающего на фотоэлектрохимическую ячейку, 19.2 мВт/см²).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Природа сокатализатора

В ходе работы было рассмотрено влияние нанесения CuS, CoS, NiS, Ni(OH)₂, Co(OH)₂, Zn(OH)₂ на работу фотоэлектрохимической ячейки. Как показано в табл. 1, нанесение на поверхность фотоэлектрода соединений переходных металлов позволяет повысить плотность тока короткого замыкания J_{sc} и КПД ячейки. Фотогенерированные носители зарядов вступают во взаимодействие с сокатализаторами, вследствие этого увеличивается время жизни электронов τ , рассчитанное из данных спектроскопии импеданса, и повышается КПД. Наибольшая эффективность была достигнута в присутствии электрода 1% CuS/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO. Возможно, это связано с превращениями между различными состояниями меди, о чем свидетельствует пик на кривой циклической вольтамперометрии около –0.26 В (см. рис. 1).

Оптимизация состава электролита

Для оптимизации эффективности фотоэлектрохимической ячейки были получены зависимости плотности тока короткого замыкания от состава электролита. На рис. 2 показано, что при концентрации Na₂S, равной 0.1 М, в ячейке достигаются значения J_{sc} менее 0.1 мА/см². Дальнейшее увеличение концентрации Na₂S до 0.5 М позволяет достичь максимального значения J_{sc} (3.60 мА/см² на фотоэлектроде 1% CuS/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/FTO). Однако последующий рост концентрации Na₂S приводит к снижению плотности тока короткого замыкания, регистрируемого в случае обоих фотоэлектро-

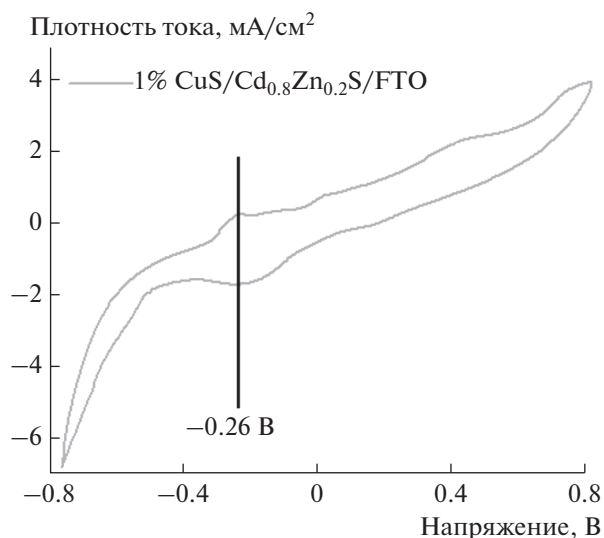


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма, снятая в ячейке с фотоэлектродом 1% CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO. Состав электролита: 1 M Na₂S, 1 M S, 0.1 M NaCl.

дов. Вероятно, изменение J_{sc} в этом случае напрямую связано с количеством Na₂S, адсорбированным на поверхности электрода, и в дальнейшем способного принимать участие в химических превращениях. Зависимость степени заполнения поверхности от концентрации Na₂S в условиях конкурентной адсорбции Na₂S и Na₂S_n, образующегося при приготовлении электролита, носит

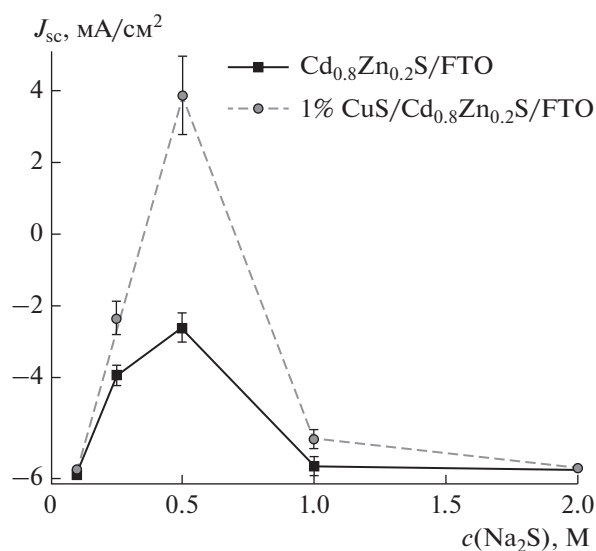
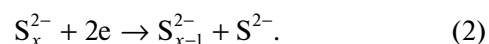


Рис. 2. Зависимость плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида натрия. Состав электролита: 1 M S, 0.1 M NaCl.

куполообразный характер, как и наблюдаемая зависимость J_{sc} от $c(\text{Na}_2\text{S})$.

На втором шаге было оптимизировано количество серы, добавляемое в электролит. На рис. 3 показано, что увеличение содержания серы в электролите приводит к улучшению работы фотоэлектрохимической ячейки, что согласуется с результатами, представленными в литературе ранее [10]. По-видимому, рост концентрации серы приводит к увеличению количества полисульфид-ионов, взаимодействующих с фотогенерированными электронами, что позволяет увеличить время жизни электронов и повысить плотность фототока в системе (см. уравнение (2)). Оптимальная концентрация серы составила 2 M.



Далее было изучено влияние хлорида натрия на эффективность работы ячейки. Удивительно, что зависимость J_{sc} от концентрации NaCl проходит через максимум (см. рис. 4). Возможно, снижение плотности тока связано с уменьшением адсорбции сульфида натрия, возникающего вследствие падения степени диссоциации сульфида и полисульфида натрия. Можно предположить, что в результате уменьшится скорость взаимных превращений между сульфидом и полисульфидом натрия, позволяющая повысить время жизни носителей зарядов и эффективность фотоэлектрохимической ячейки.

Таким образом, в ходе работы были получены оптимальные условия функционирования фотоэлектрохимической ячейки: фотоэлектрод 1%

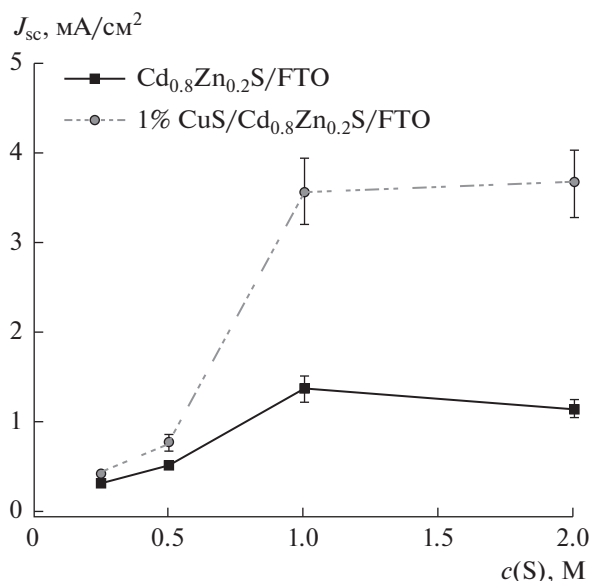


Рис. 3. Зависимость плотности тока короткого замыкания от концентрации серы. Состав электролита: 1 M Na₂S, 0.1 M NaCl.

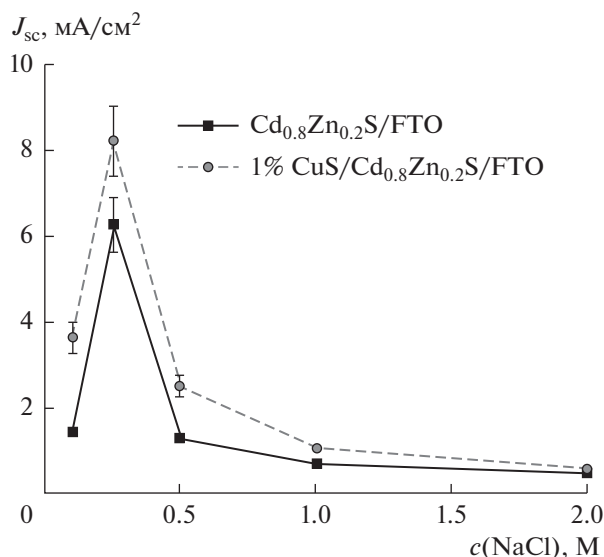


Рис. 4. Зависимость плотности тока короткого замыкания от концентрации хлорида натрия. Состав электролита: 0.5 M Na_2S , 2 M S.

$\text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$, 0.5 M Na_2S , 2 M S, 0.25 M NaCl , противоелектрод $\text{Cu}_2\text{S}/\text{латунь}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было изучено влияние нанесения CuS , CoS , NiS , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на поверхность фотоэлектрода $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$ на эффективность фотоэлектрохимической ячейки. Наиболее высокие значения целевых характеристик были получены при нанесении сульфида меди. Был оптимизирован состав электролита для проведения фотоэлектрохимических экспериментов. Плотность тока короткого замыкания в оптимальных условиях составила $8.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$, коэффициент полезного действия ячейки равен 10.7%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zamani, M., Kordrostami, Z., and Hamed, S., Efficient inclined core-shell nanowire solar cells, *Optik*, 2021, vol. 248, p. 167974:1.
- Воронцов, А.В., Козлова, Е.А., Бесов, А.С., Козлов, Д.В., Киселев, С.А., Сафатов, А.С. Фотокатализ: преобразование энергии света для окисления, дезинфекции и разложения воды. *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 224. № 6. С. 829.
- Santos, F., Hora, C., Bernardo, G., Ivanou, D., and Mendes, A., Efficient monolithic dye sensitized solar cells with eco-friendly silica-titania spacer layers, *Sol. Energy*, 2019, vol. 183, p. 419.
- Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villarreal, T., and Gomez, R., The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes, *Chemphyschem*, 2012, vol. 13, p. 2824.
- Крюков, А.И., Строюк, А.Л., Кучмий, С.Я., Походенко, В.Д. *Нанопотокатализ*, К.: Академперіодика, 2013. 618 с.
- Bhojanaa, K.V. and Pandikumar, A., Contribution of interconnection in barium stannate with titania for enhancing photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells, *Mater. Chem. Phys.*, 2021, vol. 267, p. 124658:1.
- Markovskaya, D.V., Zhurenok, A.V., Cherepanova, S.V., and Kozlova, E.A., Solid solutions of CdS and ZnS: Comparing photocatalytic activity and photocurrent generation, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2021, vol. 4, p. 100076:1.
- Markovskaya, D.V., Gribov, E.N., Kozlova, E.A., Kozlov, D.V., and Parmon, V.N., Modification of sulfide-based photocatalyst with zinc- and nickel-containing compounds: correlation between photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters, *Renew. Energy*, 2020, vol. 151, p. 286.
- Kamaja, C.K., Devarapalli, R.R., Dave, Y., Debgupta, J., and Shelke, M.V., Synthesis of novel Cu_2S nanohusks as high performance counter electrode for CdS/CdSe sensitized solar cell, *J. Power Sources*, 2016, vol. 315, p. 277.
- Lee, Y.L. and Chang, C.H., Efficient polysulphide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells, *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, p. 584.