

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Данько Д.Б.*, Щербакова Л.Г., Муратов В.Б., Русецкий И.А.⁽¹⁾, Колбасов Г.Я.⁽¹⁾
Солонин Ю.М.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

⁽¹⁾ Институт общей и неорганической химии НАН Украины, пр. Палладина 32/34, Киев,
03680 Украина

*E-mail: danko@air.net.ua

Введение

Одним из перспективных способов использования солнечной энергии является ее преобразование в химическую энергию водорода методом фотоэлектрохимического разложения воды под действием солнечного света [1]. Трудность заключена в самой природе вещей – энергия разложения воды (1,23 эВ) плюс дополнительные потери, связанные с перенапряжением на электродах слишком велики по сравнению с энергией квантов большей части солнечного спектра.

Для повышения эффективности процесса нами предлагается заменить реакцию выделения водорода на Pt катодом реакции его накопления в металлгидридном (MeH) материале катода. Предполагалось, что эта реакция будет идти с меньшим напряжением на ячейке, что позволит эффективнее преобразовывать солнечную энергию. Кроме того, использование MeH позволяет накапливать водород, получая его сразу в удобной технологической форме. Эта идея уже предлагалась в литературе [2]. Однако, применение в той работе широкозонного фотоанода из титаната стронция SrTiO_3 (ширина запрещенной зоны, $E_g = 3.2$ эВ) не позволило использовать преимуществ MeH для увеличения эффективности процесса. Поэтому мы исследовали возможность зарядки MeH узкозонным фотоанодом, в частности GaAs ($E_g=1.42$ эВ). Кроме того, мы старались определить MeH, наиболее подходящие для этих применений, а также выяснить, какие их характеристики оказываются при этом важными.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследований выбраны интерметаллические сплавы $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$, где $0 \leq x \leq 2.5$. Работа состояла из трех частей: калориметрических, электрохимических и фотоэлектрохимических исследований. В калориметрических исследованиях определялась интегральная энтальпия десорбции

водорода. Измерения проводились на модернизированном калориметре ИТ-с-400. Образцы для электрохимических исследований получали прессованием порошков вышеуказанных сплавов на никелевую сетку при давлении 125 кг/см². Катоды имели вид таблеток 8 мм в диаметре и 1 мм толщины. В электрохимических измерениях определяли величину равновесного потенциала электродов (E), разрядную емкость ($C_{\text{раз.}}$) и токи обмена (I_0). Измерения проводились с помощью потенциостата П 4858 в 3-электродной ячейке с Pt противэлектродом и Hg/HgO электродом сравнения в 6М KOH растворе при комнатной температуре. Электроды заряжались током 100 мА/г и разряжались – 50 мА/г.

В фотоэлектрохимических исследованиях в качестве фотоанода использовался монокристаллический GaAs. Измерения проводились в ячейке с кварцевым окном и хлор-серебряным электродом в качестве электрода сравнения. Катодная и анодная область ячейки разделялась ионообменной мембраной. Фотоанод помещался в полисульфидном электролите, катод – в 30% растворе KOH. Спектральные характеристики фотоэлектрохимического тока измерялись на экспериментальной установке, описанной в работе [3]. Фотоаккумуляция водорода изучалась при световом потоке 75 мВт/см².

Результаты и обсуждение

Из термограмм выделения водорода из гидридов видно, что исследованные системы содержат несколько гидридных фаз, а основной максимум выделения водорода смещается в сторону больших температур с увеличением содержания кобальта (Рис.1). Результаты калориметрических исследований приведены в Табл.1. Из нее видно, что с увеличением содержания кобальта значение интегральной энтальпии десорбции ($H_{\text{дес.}}$) увеличивается. Результаты электрохимических исследований также представлены в Табл.1. Видно, что с увеличением содержания кобальта происходит

анодное смещение равновесного потенциала E , что согласуется с увеличением энтальпии. При этом уменьшалась и скорость саморазряда электродов. Электроды с содержанием Co 2 и 2,5 ат. % после 24 часов выдержки в состоянии разомкнутой цепи имели разрядную емкость в 2-2,5 раза большую, чем LaNi_5 .

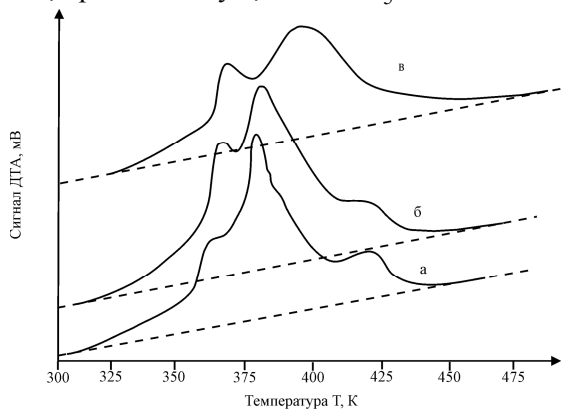


Рис.1 Термограммы выделения водорода: а- $\text{LaNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}\text{H}_{6,77}$; б- $\text{LaNi}_{3,0}\text{Co}_{2,0}\text{H}_{6,68}$; в- $\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}\text{H}_{6,55}$

Изучение вольтамперных характеристик сплавов показало изменение кинетики процесса выделения водорода с увеличением содержания кобальта в сплавах: катодный процесс ускорялся и протекал с меньшим перенапряжением. Токи обмена, I_0 также увеличивались.

Таблица 1.

Материал	Ндес. кДж/ моль H_2	E , В	Сраз. мАч/г	I_0 , А/см ²
LaNi_5	31.6	-0.985	80	
LaNi_4Co	32.7	-0.951	133	7.4×10^{-4}
LaNi_3Co_2	36.0	-0.952	198	2.5×10^{-3}
$\text{LaNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}$	37.3	-0.940		

Для эффективного накопления водорода в объеме MeH -электрода фотопотенциал (E_ϕ) GaAs электрода при максимальной отдаче мощности должен составлять $-1,1 \div -1,2$ В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения). В тоже время, величина E_ϕ имела значение $-0,8 \div -0,9$ В, что оказалось недостаточно для заряда. С целью повышения фотопотенциала на поверхность GaAs наносили пленку из наночастиц Pt . В результате этого величина E_ϕ увеличивалась на $0,25 \div 0,3$ В и режим заряда MeH электродов становился близким к оптимальному. Пленка платины на поверхности изучалась методами Оже-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии [4]. Установлено, что диаметр Pt частиц изменялся от нескольких нм до нескольких десятков нм. Полученные

результаты проанализированы в рамках теории фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник-электролит [5].

Эффективность преобразования солнечного света в электрический ток в системе GaAs-MeH составила 13-15%. При этом эффективнее заряжались MeH электроды, имеющие более анодный равновесный потенциал и большую энтальпию гидридообразования. Эффективность аккумулирования водорода оценивали по отношению разрядной емкости к зарядной и по количеству водорода, который выделялся при нагреве MeH образцов [6]. Оба метода давали согласующиеся результаты – от 50 до 80 % для отношения разрядной емкости к зарядной, что соответствует к.п.д. преобразования солнечной энергии в химическую энергию водорода 6-12 %. Этот результат сравним с лучшими мировыми достижениями в этой области [7].

Выводы

В работе показано, что MeH являются перспективными материалами для преобразования энергии солнечного света. При этом использование MeH позволяет значительно увеличить эффективность этого преобразования. Сплавы с более анодным равновесным потенциалом и большей энтальпией оказываются предпочтительней.

Литература

1. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. Москва: Наука, 1983.
 2. Akuto K., Sakurai Y. A photochargeable metal hydride/air battery. J of the Elect. Soc. 2001; 148(2):A121-A125.
 3. Kublanovsky V.S., Kolbasov G.Ya., Litovchenko K.I. Polish J. Chem. 1996; 270(11):1453-1458.
 4. Solonin Yu.M., Dan'ko D.B., Galiy O.Z. et al. in press.
 5. Колбасов Г.Я., Городыский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник-электролит. Киев: Наукова думка, 1993.
 6. Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Данько Д.Б. и др. Фотоэлектрохимическая система для накопления водорода на основе модифицированного платиной GaAs -электрода. Укр. Хим. Журн. 2004;70(9):44-47.
 7. Santano C., Ulmann M., Augustynski. J of Phys. Chem. B. 2001; 105:936-940.
- Rosheleau R.E, Miller E.L., Misra A. Energy and Fuels. 1998; 12:3-10.