

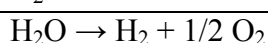
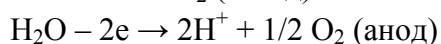
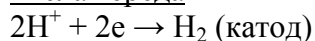
О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

Л.А. Башкиров

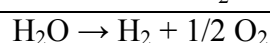
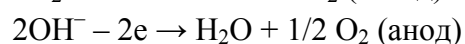
Белорусский государственный технологический университет,
220050, Минск, ул. Свердлова 13^а

Общее количество лучистой энергии, достигшее поверхности земли в области суши за год, составляет $33,5 \cdot 10^{20}$ кДж [1]. Количество энергии, заключенное в разведанных запасах минерального сырья (уголь, газ, нефть), составляет $29,3 \cdot 10^{18}$ кДж [1] и оно в недалеком будущем будет израсходовано. В связи с этим, особую актуальность приобретает использование энергии солнечного излучения в фотокаталитических реакциях, в частности, для получения водорода при разложении воды. На Земле имеются огромные запасы воды. При образовании 1 моля (18 г) жидкой воды из водорода и кислорода ($\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) выделяется энергии в виде теплоты 285,3 кДж. Отсюда простые расчеты показывают, что при образовании 2000 км^3 воды (объем воды океана глубиной 1 км и площадью $40 \times 50 \text{ км}^2$) выделяется энергии в виде теплоты $31,66 \cdot 10^{18}$ кДж, т.е. приблизительно столько же, сколько может быть получено при переработке всего разведанного количества минерального топлива. Объем вод мирового океана составляет $1,37 \cdot 10^9 \text{ км}^3$, объем пресных вод равен приблизительно $26 \cdot 10^6 \text{ км}^3$ [2]. При образовании такого количества воды мирового океана из соответствующего количества газообразного водорода и кислорода выделяется энергии $21,69 \cdot 10^{24}$ кДж. Это в миллион раз превышает энергию, которую можно получить при сжигании всех разведанных запасов угля, нефти, газа. Отсюда следует, что, обладая большим количеством газообразного водорода и проводя в различных устройствах реакцию его взаимодействия с кислородом с образованием воды, можно получать в необходимом количестве энергию в виде тепла или электрического тока. Следовательно, газообразный водород может быть использован как экологически чистый энергоноситель. Поэтому в настоящее время интенсивно ведутся исследования по разработкам методов его получения из воды для нужд водородной энергетики [3, 4]. Одним из известных методов получения водорода является электролиз воды на водород и кислород по реакциям:

кислая среда



щелочная среда



Для разложения 1 моля воды на водород и кислород по этим реакциям необходимо затратить электрической энергии минимум 237 кДж (2,46 эВ), а практически значительно больше, т.к. напряжение разложения воды равно (1,3 – 1,7) В, а равновесный потенциал E_{298}° этой

реакции при температуре 298 К равен 1,23 В ($E_{298}^\circ = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{z \cdot F} = \frac{237 \cdot 10^3}{2 \cdot 96485} = 1,23 \text{ В}$). При

проведении обратной реакции синтеза 1 моля воды из полученного при электролизе водорода и кислорода выделяется максимум 237 кДж, т.е. столько же или даже меньше, чем было затрачено при получении водорода при электролизе. Следовательно, обычный электролиз воды не решает проблему получения водорода для нужд водородной энергетики. Однако разложение воды на водород и кислород по вышеприведенным реакциям становится энергетически выгодным, если для их проведения использовать не энергию внешнего источника тока, а энергию солнечного излучения. Принципиально этот процесс реализован в фотоэлектролитической ячейке, состоящей из анода, изготовленного из пластинки титана, покрытой пленкой диоксида титана TiO_2 n-типа проводимости с шириной запрещенной зоны

3,0 эВ и опущенного в водный раствор щелочи. Катод из платины этой ячейки был опущен в водный раствор кислоты [5]. При облучении анода солнечным светом в оксиде титана генерируется электронно-дырочная пара. Ионы OH^- анодного щелочного раствора отдают электроны дыркам на поверхности TiO_2 и на аноде протекает реакция $2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$ с выделением кислорода. Фотогенерированные в TiO_2 электроны по металлическому проводнику переходят на катод, на котором протекает реакция $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ с выделением газообразного водорода. Тем самым в фотоэлектролитической ячейке осуществляется электролиз воды, но без приложения внешнего источника тока, а только за счет энергии солнечного излучения. В виду того, что в TiO_2 электронно-дырочные пары генерируются только при его облучении ультрафиолетом ($E_g = 3,0$ эВ), которого в солнечном излучении мало, то и коэффициент полезного действия такой фотоэлектролитической ячейки незначителен и не превышает 4 – 5%. Количество получаемого газообразного водорода в таких фотоэлектролитических ячейках также мало (в день 6,6 л H_2 на 1 м² фотоанода) [5].

Фотокаталитическое разложение воды на водород и кислород происходит также при облучении солнечным светом наноразмерных частиц TiO_2 , SrTiO_3 ($E_g = 3,2$ эВ), на поверхность которых нанесены наноразмерные частицы RuO_2 , Pt, катализирующие реакции выделения соответственно газообразных кислорода и водорода. Наличие барьера Шоттки на поверхности частиц n- TiO_2 , n- SrTiO_3 приводит к некоторому пространственному разделению фотогенерированных электронов и дырок. Поверхность каждой частицы золя n- TiO_2 , n- SrTiO_3 с повышенной концентрацией электронов служит катодом и на этом участке протекает реакция разложения воды с выделением водорода. На участке с повышенной концентрацией дырок протекает реакция разложения воды с выделением кислорода. В этом случае происходит смешивание газообразных водорода и кислорода с образованием гремучей смеси, которая может воспламениться. Теоретически с помощью наноразмерного порошка TiO_2 , добавленного в море в солнечную погоду, может произойти фотокаталитическое разложение некоторого количества морской воды на водород и кислород и полученную смесь газов около поверхности воды можно поджечь. Таким образом, можно как бы поджечь море, как об этом говорится в стихотворении «Путаница» детского поэта К. Чуковского («А лисички, Взяли спички, К морю синему пошли, Море синее зажгли»).

Для более эффективного использования солнечного излучения при фотокаталитическом разложении воды предлагалось использовать узкозонные полупроводники ($E_g = (1,1-2,4)$ эВ) (Si, CuInSe_2 , CdS, GaAs, GaP). Однако эти неоксидные полупроводники нестабильные в растворах электролита, легко растворяются или образуют на поверхности изолирующую пленку. Фотокоррозия таких полупроводников в растворе электролита происходит и в том случае, если их покрыть тонкой пленкой широкозонного оксида (TiO_2). Оказалось, что только широкозонные оксиды устойчивы к фотокоррозии и только некоторые из них (SrTiO_3 , KTaO_3) имеют подходящий редокс-потенциал для разложения воды на водород и кислород. Определенный прогресс в решении фотокаталитического разложения воды получен с появлением tandemных ячеек, например, на основе двух широкозонных оксидов (WO_3 , Fe_2O_3 - фотоанод, TiO_2 и краситель в качестве фотосенсибилизатора-фотокатод). Однако их КПД в лучшем случае равен 4,5% [6]. В настоящее время в США, Западной Европе, России и Беларуси интенсивно ведутся исследования по совершенствованию солнечных элементов на основе новых достижений в области физики и химии полупроводников. Это позволило увеличить эффективность работы солнечных тонкопленочных элементов до значения КПД ~ 20%, а каскадных фотопреобразователей до КПД ~ 30% [7, 8]. Такое высокое значение КПД можно достичь и

при фотокаталитическом разложении воды на водород и кислород. Для этого необходимо создать пленочный каскадный солнечный элемент с p-n, n-n, p-p гетеропереходами, предназначенного для фоторазложения воды на водород и кислород и состоящего только из оксидов металлов и их твердых растворов с n- и p-типами проводимости и с шириной запрещенной зоны (1 – 3,5 эВ).

Создание такого пленочного каскадного солнечного элемента позволит существенно повысить эффективность проведения процесса фотокаталитического разложения воды на водород и кислород при воздействии солнечного излучения и тем самым совершить прорыв в казалось бы в тупиковом научном направлении – получение водорода из морской и пресной воды. Для достижения этой цели представляется возможность разработать пленочный каскадный солнечный элемент, на внешних сторонах которого располагаются пленки широкозонных ($E_g = 3,0 - 3,4$ эВ) оксидов металлов (n-TiO₂, n-SrTiO₃, p-Cr₂O₃) с n- и p-типами проводимости и с редокс-потенциалами, позволяющими проводить реакции восстановления и окисления воды до выделения водорода и кислорода при их освещении солнечным светом с двух сторон. За пленками оксидов металлов с ($E_g = 3,0-3,4$ эВ) располагаются пленки оксидов металлов с шириной запрещенной зоны (2,3 – 2,0) эВ (n-Bi₂O₃, p-Ni(Co)Al₂O₄), нанесенные на подложку оксида металла с шириной запрещенной зоны (1,1 – 1,3) эВ с n- или p-типами проводимости (n-Ti_{1-x}Sn_xO₂, p-Ni_{1-x}Co_xAl₂O₄, p-Cr₂O₃, легированные определенными оксидами металлов). Например, предлагается разработать каскадный солнечный элемент со следующим чередованием пленок оксидов металлов: n-TiO₂ ($E_g = 3,0$ эВ) – n-Bi₂O₃ ($E_g = 2,3$ эВ) – n-Ti_{1-x}Sn_xO₂·ySb₂O₃ ($E_g = 1,3$ эВ) – p-NiAl₂O₄ ($E_g = 2,4$ эВ) – p-Cr₂O₃ ($E_g = 3,4$ эВ). Возможны и другие варианты чередования пленок вышеприведенных оксидов металлов, в том числе, с образованием нескольких p-n гетеропереходов.

В заключение отметим, что по разным причинам КПД солнечных батарей не может превышать 40% [9]. Однако, как отмечал еще в 1957 г. советский физик А.Ф. Иоффе, «если бы удалось осуществить обратимую фотохимическую реакцию на солнечном свете, то она могла бы обладать к.п.д. до 95%» [10]. К таким реакциям можно отнести и фотокаталитическое разложение воды на водород и кислород.

Литература

1. Субашиев В.К., Соминский М.С. Полупроводники в науке и технике. АН СССР, М.-Л. (1958), Т. II, С. 115-216
2. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Химия, М. (1965), С. 518
3. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.М., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. Энергоатомиздат, М. (1984), 264 с.
4. Новиков Г.И. // Труды БГТУ. Серия III. Химия и технология неорганических веществ. Минск (2000), Выпуск VIII, С. 3-20
5. Тадаши Ватанабе, Акира Фуджишима, Кенеси Хонда. Фотоэлектролиз воды и сенсбилизация полупроводников // Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. Мир, М. (1986), С. 389-415
6. Grätzel M., Photoelectrochemical cells // Nature (2001), Vol.414, P. 338-344
7. Коутс Т., Микин Дж. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. Мир, М. (1988), 307 с.
8. Гременок В.Ф., Боднарь И.В., Рудь В.Ю., Schock H.-W. // Физика и техника полупроводников. (2002), Т. 36, Вып. 3, С. 360-363
9. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. Наука, М. (1977), 672 с.
10. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. АН СССР, М.-Л. (1957), 491 с.