

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ Cd_{0,3}Zn_{0,7}S/FTO
НА ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ**Д.В. Марковская

Научный руководитель: к.х.н. Е.А. Козлова

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: chimik17@mail.ru

**EFFECT OF CONDITIONS OF THE Cd_{0,3}Zn_{0,7}S/FTO PHOTOELECTRODE PREPARATION ON
THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY AND PHOTOVOLTAIC CHARACTERISTICS**D.V. Markovskaya

Scientific Supervisor: Dr. E.A. Kozlova

Novosibirsk State University, Russia, Pirogova str., 2, Novosibirsk, 630090

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090

E-mail: chimik17@mail.ru

***Abstract.** In the present study the photoelectrodes based on Cd_{0,3}Zn_{0,7}S and FTO were synthesized and tested in the photocatalytic hydrogen production and electric current generation. The role of solvent composition and drying temperature in the photoelectrode preparation was established. The correlation between the photocatalytic activity and the photovoltaic characteristics was found.*

Введение. Фотокаталитическое выделение водорода является одним из наиболее перспективных методов решения энергетических проблем для автономного потребления. Одним из наиболее активных катализаторов для фотокаталитического разложения водных растворов сульфидов щелочных металлов являются твердые растворы сульфидов кадмия и цинка Cd_{0,3}Zn_{0,7}S [1], однако их каталитическая активность недостаточно высока для практического применения. Улучшить каталитические свойства сульфидных материалов можно, сочетая их с токопроводящими материалами, такими как стекла с нанесенным слоем FTO. Полученные образцы можно использовать не только как фотокатализаторы, но и в качестве фотоэлектродов для получения электрического тока. В процессе синтеза фотоэлектродов следует обратить внимание на морфологию и размер частиц фотокатализатора, управлять которыми удобно, варьируя условия приготовления материалов, поэтому целью работы является изучение влияния условий приготовления фотоэлектродов Cd_{0,3}Zn_{0,7}S/FTO на их фотокаталитическую активность и эффективность преобразования видимого излучения в электрическую энергию.

Экспериментальная часть. Основой методики приготовления фотоэлектродов служит метод послойного нанесения с последовательной сушкой предшественников активного компонента. В качестве материала для фотоэлектрода использовали пластины стекла размером 2,5×2,5 см², покрытые SnO₂:F (FTO, Sigma Aldrich). В процессе синтеза варьировали состав растворителя (смесь этанола и

воды) для обоих растворов и температуру сушки на этапах закрепления солей на поверхности фотоэлектрода. Циклы нанесения повторяли несколько раз до получения 10 мг фотокатализатора на поверхности проводящего стекла. Фотокаталитическую активность полученного материала изучали в водных растворах 0,1 М Na₂S/0,1 М Na₂SO₃ при освещении видимым излучением ($\lambda = 450$ нм). Фотогальванические характеристики измеряли в системе, состоящей из фотоэлектрода Cd_{0,3}Zn_{0,7}S/FTO, латуни, покрытой слоем сульфида меди (I), и электролита 1 М Na₂S/1 М S/0.1 М NaCl.

Результаты. Морфология и размера частиц фотокатализатора играют ключевую роль в процессе приготовления фотоэлектродов, их изменение достигается путем варьирования состава растворителя, концентрации реагентов и температурного режима сушки. Растворитель играет ключевую роль при формировании морфологии фотокатализатора Cd_{0,3}Zn_{0,7}S на поверхности токопроводящего стекла FTO [2]. В качестве растворителя на обеих стадиях использовали смесь этанол – вода в различных объемных соотношениях. Количественные показатели фотокаталитических испытаний материалов, полученных на данном этапе работы, показаны в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что нанесение солей кадмия и цинка на поверхность токопроводящего стекла необходимо проводить из раствора этанола, поскольку они обладают наименьшим поверхностным натяжением, следовательно, обеспечивают оптимальное смачивание поверхности электрода и, по данным сканирующей электронной микроскопии, способствуют формированию более равномерного покрытия частиц Cd_{0,3}Zn_{0,7}S. Согласно экспериментальным данным, представленным в таблице 1, сульфидирование солей кадмия и цинка рекомендуется проводить из водных растворов сульфида натрия. В этом случае достигается максимальная растворимость Na₂S и диссоциация на ионы, что позволяет улучшить эффективность реакции ионного обмена и за счет этого повысить каталитическую активность фотоэлектродов.

Таблица 1

Влияние природы растворителя на фотокаталитические свойства Cd_{0,3}Zn_{0,7}S/FTO

Содержание этанола, об. %	Каталитическая активность, ммоль ч ⁻¹ г ⁻¹	
	Варьирование состава растворителя на этапе нанесения смеси Cd ²⁺ и Zn ²⁺	Варьирование состава растворителя на этапе нанесения S ²⁻
100	2,7	0,4
70	1,8	0,9
50	1,5	1,0
30	1,4	1,1
0	1,3	2,5

Вторым важным фактором, оказывающим воздействие на формирование морфологии фотоэлектродов, является температура сушки. На рисунке 1 показана зависимость каталитической активности фотоэлектродов от температуры закрепления предшественников солей на поверхности. При увеличении температуры сушки после нанесения солей кадмия и цинка от комнатной температуры до 60 °С каталитическая активность фотоэлектродов не меняется, однако при росте температуры до 80 °С резко возрастает. Возможно, наблюдаемый эффект связан с высокой скоростью испарения растворителя при температуре, незначительно превышающей температуру кипения чистого этанола, и образованием кристаллитов нитратов кадмия и цинка небольшого размера. Как показано на рисунке 1, график зависимости каталитической активности от температуры сушки после сульфидирования фотоэлектрода

проходит через максимум. На данном этапе происходит рост частиц сульфидов переходных металлов, при этом с увеличением температуры повышается скорость отвода растворителя и сокращается время роста частиц. Ранее было показано, что зависимость каталитической активности фотокатализаторов от размера их частиц носит куполообразный характер [3].

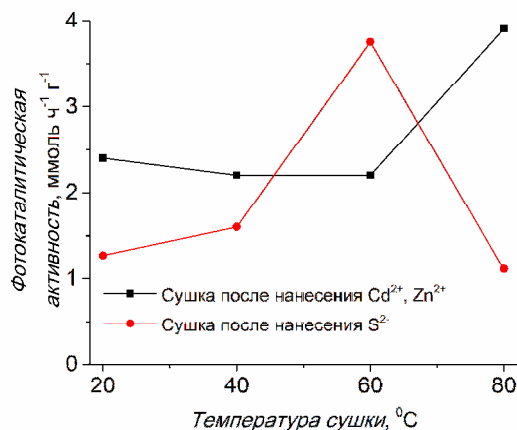


Рис. 1. Влияние температуры сушки в процессе приготовления $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S/FTO$ на его фотокаталитические свойства

Для всех приготовленных фотоэлектродов были измерены фотогальванические характеристики, наибольшие значения которых составили $V_{oc} = 0,587$ В, $I_{sc} = 3,22$ мА/см², $FF = 0,274$, $\eta = 0,215\%$. Сопоставляя данные каталитических и фотоэлектрохимических экспериментов, хочется отметить следующую закономерность: чем выше скорость фотокаталитического выделения водорода, тем ниже значения плотности токов короткого замыкания и эффективности преобразования световой энергии в электрическую из-за конкуренции процессов в использовании фотоиндуцированных электронов.

Заключение. В ходе работы были оптимизированы условия приготовления фотоэлектродов $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ для фотокаталитического выделения водорода, показана роль растворителя и температуры сушки в процессе формирования морфологии покрытия. Наибольшая каталитическая активность, достигаемая в результате оптимизации методики приготовления, составила $3,9$ ммоль ч⁻¹ г⁻¹. Впервые было показано, что с ростом скорости фотокаталитического выделения водорода уменьшаются значения плотности фотогенерированного тока и эффективности преобразования световой энергии в электрическую.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любина Т. П., Козлова Е. А. Новые фотокатализаторы на основе сульфидов кадмия и цинка для выделения водорода из водных растворов $Na_2S - Na_2SO_3$ при облучении видимым светом // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – №2. – С. 188–196.
2. Lee Y. – L., Chang, C. – H. Efficient polysulphide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells // J. Power Sources. – 2008. – V. 185. – P. 584 – 588.
3. Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments // J. Photochem. Photobiol. C. – 2011. – V. 12. – P. 237-268.