



Фотоэлектрохимическое расщепление воды наноструктурированным электродом и зеленая водородная энергетика

М. В. Пятнов^{1,2}, И. В. Тимофеев^{1,2}

¹ Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

В статье описан перспективный способ получения водорода – фотоэлектрохимическое расщепление воды. Этот подход сочетает непосредственное использование солнечной энергии и низкую стоимость производства фотоэлектрохимических ячеек из широко распространенных на Земле полупроводниковых материалов. Последние достижения в конструировании таких ячеек включают наноструктурирование полупроводниковых электродов плазмонными материалами.

Ключевые слова: расщепление воды, плазмонный катализ, фототок, эффективность преобразования света в водород

Статья получена: 02.02.2022

Статья принята: 05.03.2022

1. ВВЕДЕНИЕ. НЕМНОГО ИСТОРИИ

Тенденция сокращения запасов ископаемого топлива ведет к необходимости разработки альтернативных, в первую очередь возобновляемых источников энергии. Солнце является крупнейшим резервуаром энергии, который можно использовать для преодоления текущего энергетического кризиса [1, 2]. Сегодня работы в области солнечной

Photoelectrochemical Water Splitting by a Nanostructured Electrode and Green Hydrogen Energy

M. V. Pyatnov^{1,2}, I. V. Timofeev^{1,2}

¹ Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia

² Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

This article describes a promising hydrogen formation method, namely the photoelectrochemical water splitting. This approach combines the direct use of solar energy and low production cost of photoelectrochemical cells using the widely used semiconductor materials. The latest advances in such cell design include nanostructuring of the semiconductor electrodes with plasmonic materials.

Key words: water splitting, plasmonic catalysis, photo-induced current, light-to-hydrogen conversion efficiency

Received on: 02.02.2022

Accepted on: 05.03.2022

1. INTRODUCTION. HISTORICAL NOTES

The trend towards the reduction of fossil fuel reserves leads to the need to develop the alternative and primarily renewable energy sources. The sun is the largest energy storage facility that can be used to get over the current energy crisis [1, 2]. At present, the works in the field of solar energy are focused mainly on two areas. The first area is production of the solar cells (batteries) that allow to convert the solar energy directly into the electric energy [3]. The second area is the development of direct solar energy conversion into the energy of chemical energy carriers, such as hydrogen. In 2016, 4% of the global hydrogen production



энергетики концентрируются в основном на двух направлениях. Первое – создание солнечных элементов (батарей), позволяющих преобразовывать энергию солнечного света непосредственно в электроэнергию [3]. Второе направление – разработка прямого преобразования солнечной энергии в энергию химических энергоносителей, например водорода. В 2016 году 4% общемирового производства водорода обеспечивалось за счет «зеленого» водорода, получаемого посредством возобновляемых источников энергии, главным образом при электролизе воды [4].

Водород является ценной альтернативой топливу с нулевым уровнем выбросов и может заменить другие углеводородные виды топлива в различных приложениях, таких как топливные элементы, транспортные средства или электрические устройства [5]. Тепловая энергия, выделяемая при сжигании 1 кг водорода, составляет 147 МДж, что выше, чем у ископаемых видов топлива [6], при этом энергоотдача бензина составляет ~48 МДж/кг, дизельного топлива ~ 44,8 МДж/кг [7]. Одним из перспективных подходов к производству водорода является использование фотоэлектрохимических (ФЭХ) устройств, в которых поглощение света и электролиз воды происходят на полупроводниковом фотоэлектроде [8].

ФЭХ-расщепление воды привлекательно возможностью снизить затраты на производство водорода за счет использования энергии солнца. Считается, что оправданная эффективность преобразования солнечной энергии в водород составляет $\geq 10\%$, время стабильной работы устройства 5000 часов [9]. Несмотря на значительные усилия, при использовании стабильных полупроводниковых материалов, контактирующих с электролитом, на сегодня эффективность производства водорода ограничена. Это подталкивает научное сообщество к исследованию более сложных структур фотоэлектродов. На сегодня наивысший достигнутый КПД составляет до 1% для одноэлектродной системы ФЭП, 12,4% для тандемной конфигурации и 18% для многопереходной системы [10]. Однако для коммерческого производства ФЭХ-водорода еще предстоит преодолеть такие проблемы, как долговременная нестабильность фотоэлектродов и высокая стоимость производства. Расщепление воды – основное направление исследований в области искусственного фотосинтеза [11]. Таким образом, понимание аспектов разделения воды с использованием солнечной энергии и правильный выбор материалов для разработки недорогих, эффективных и высоко-

was provided by “green” hydrogen made using the renewable energy sources, mainly the water electrolysis [4].

Hydrogen is a valuable alternative to the fuels due to its zero emission and can replace other hydrocarbon fuels in various scopes of application, such as the fuel cells, vehicles or electrical devices [5]. The thermal energy released during the combustion of 1 kg of hydrogen is 147 MJ that is higher than that of the fossil fuels [6], while the energy efficiency of gasoline is ~48 MJ/kg, and of diesel fuel is ~44.8 MJ/kg [7]. One of the prospective approaches to the hydrogen formation is the use of photoelectrochemical (PEC) devices, where the light absorption and water electrolysis are performed using a semiconductor photoelectrode [8].

The PEC water splitting is a good opportunity to reduce the hydrogen production costs due to the use of solar energy. It is considered that the feasible efficiency of converting solar energy into hydrogen is $\geq 10\%$, the stable operation time of the device is 5000 hours [9]. Despite the significant efforts, at present the hydrogen production efficiency is limited when using the stable semiconductor materials being in contact with the electrolyte. This fact pushes the academic community to investigation of the more comprehensive photoelectrode structures. At present, the highest efficiency achieved is up to 1% for a single-electrode system, 12.4% for a tandem configuration, and 18% for a multi-junction system [10]. However, for the commercial PEC hydrogen production, the issues such as long-term instability of photoelectrodes and high production costs have yet to be overcome. Water splitting is the main research trend in the field of artificial photosynthesis [11]. Thus, understanding the aspects of water splitting using the solar energy and correct selection of materials for the development of inexpensive, efficient and highly stable PEC devices is an extremely crucial task.

The PEC water splitting process is applied using the semiconductor materials that convert solar energy directly into the chemical energy. The semiconductor materials used in the process are similar to those used in the photovoltaic solar energy generation. For the photoelectrochemical applications, the semiconductor is immersed in a water-based electrolyte where the solar energy activates the water splitting process.

The photoelectrochemical water splitting is a rather new and questionable phenomenon. The difficulty of splitting is primarily due to the fact that water is transparent for the visible radiation,



костабильных ФЭХ-устройств является крайне актуальной задачей.

В процессе ФЭХ-расщепления воды используются полупроводниковые материалы, которые преобразуют солнечную энергию непосредственно в химическую энергию. Полупроводниковые материалы, используемые в процессе, аналогичны тем, которые используются в фотогальваническом производстве солнечной электроэнергии. Для приложений фотоэлектрохимии полупроводник погружается в электролит на водной основе, где солнечный свет активизирует процесс расщепления воды.

Фотоэлектрохимическое расщепление воды – явление довольно новое и неочевидное. Трудность расщепления связана в первую очередь с тем, что вода прозрачна для видимого излучения, поэтому взаимодействие воды со светом требует посредника в виде поглотителя, который примет от света, накопит и передаст воде порцию энергии, достаточную для расщепления. Основная проблема заключается в том, что вода прозрачна для видимого света. Поэтому она не может разлагаться непосредственно. В начале 20-го века было установлено, что непосредственное разложение возможно под действием излучения с длиной волны короче 190 нм [12].

Для электрохимического разложения воды необходима разность потенциалов между электродами более 1,23 В [1, 2, 4]. Эта разность потенциалов эквивалентна энергии излучения с длиной волны примерно 1000 нм. Поэтому, если энергия света эффективно используется в электрохимической системе, то можно разлагать воду видимым светом. ФЭХ-расщепление воды под действием видимого излучения с длиной волны короче 415 нм было открыто в 70-х годах Фудзисимой и Хондой [13]. В качестве посредника-поглотителя они использовали оксид титана (TiO_2) n-типа. Этот полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны 3 эВ в контакте с электролитом оказался способным поглощать фотоны и генерировать достаточный потенциал для расщепления молекулы воды на водород и кислород, накапливая солнечную энергию в химических связях.

В первые десятилетия после открытия явления, помимо TiO_2 , для фотоэлектродов были предложены различные материалы, такие как полупроводниковые сульфиды, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, InP , GaP , Si [14–16]. Многие из этих материалов имеют низкую стабильность, производительность или изготавливаются с использованием очень дорогих материалов и технологий. Дальнейший исторический

thus, the water interaction with light requires an intermediary in the form of an absorber that will receive an energy portion sufficient for splitting from light, accumulate and transfer it to water. The main issue is that water is transparent for the visible light. Therefore, it cannot be decomposed on a direct basis. At the beginning of the 20th century, it was found that direct splitting is possible in the case of radiation with a wavelength shorter than 190 nm [12].

The electrochemical water splitting requires a potential difference between the electrodes of more than 1.23 V [1,2,4]. This potential difference is equivalent to the radiation energy with a wavelength of approximately 1000 nm. Therefore, if the light energy is efficiently used in an electrochemical system, then it is possible to split water with visible light. The PEC water splitting under the action of visible radiation with a wavelength shorter than 415 nm was discovered in the 1970s by Fujishima and Honda [13]. They used n-type titanium oxide (TiO_2) as a mediating absorber. This semiconductor material with an energy band gap of 3 eV was able to absorb photons in contact with an electrolyte, and generate enough potential to split a water molecule into hydrogen and oxygen, while storing solar energy in the chemical bonds.

During the first decades after this phenomenon discovery, various materials were proposed for photoelectrodes in addition to TiO_2 , such as semiconductor sulfides, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, InP , GaP , Si [14–16]. Many of these materials have poor stability, performance, or are produced using very expensive materials and technologies. Further historical progress of PEC water splitting is closely related to the complexity of devices in the pursuit of the stable large-area photoelectrodes. It was only in 2005 that the interest of the academic community began to heighten rapidly, as evidenced by the number of indexed papers devoted to the photoelectrochemical water splitting in the Scopus database. Thus, more than 1000 articles were published in 2021.

The conventional semiconductor materials for PEC, such as TiO_2 , do not allow to use most part of energy in the visible range. Their absorption is shifted to the ultraviolet region that is determined by the energy band gap. In addition, they have low mobility and high recombination of charge carriers. In this regard, it has been proposed to supplement semiconductors with the metal nanostructures.

Plasmonics, or the metal nanostructure optics, can be used for efficient light capture inside the



прогресс разделения воды с помощью ФЭХ тесно связан со сложностью устройств в погоне за стабильными фотоэлектродами большой площади. Только в 2005 году интерес научного сообщества начал быстро возрастать, о чем свидетельствует количество проиндексированных работ на тему фотоэлектрохимического расщепления воды в базе данных Scopus. Так, в 2021 году было опубликовано более 1000 статей.

Традиционные полупроводниковые материалы для ФЭХ, такие как TiO_2 , не позволяют использовать большую часть энергии в видимом диапазоне. Их поглощение смещено в ультрафиолетовую область, что определяется шириной запрещенной зоны. К тому же у них низкая подвижность и высокая рекомбинация носителей заряда. В связи с этим было предложено дополнить полупроводники металлическими наноструктурами.

Плазмоника, или, иными словами, оптика металлических наноструктур, может использоваться для эффективного улавливания света внутри активного слоя для ФЭХ-расщепления воды [17]. Область плазмоники связана с коллективными колебаниями свободных электронов в металлах при освещении. Эти коллективные колебания, или плазмоны, локализуются на субволновом масштабе, поскольку имеют волновые векторы, намного большие, чем свет в свободном пространстве. По этой же причине плазмоны дают высокую плотность электромагнитного поля в наноструктурах. В результате плазмонные материалы позволяют усилить фототок окисления воды.

В последнее время было опубликовано несколько обзорных статей, описывающих прогресс, достигнутый в этой области [17–19]. Данный обзор представляет русскоязычному читателю современные достижения в области фотоэлектрохимического получения водорода.

2. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ВОДЫ

Фотоэлектрохимическое расщепление воды основано на преобразовании энергии фотонов, падающих на поверхность полупроводника и имеющих энергию выше ширины его запрещенной зоны, в электрохимическую энергию, способную непосредственно расщепить воду на водород и кислород. В ФЭХ-ячейке последовательно происходят следующие процессы: а) поглощение света, б) генерация заряда, в) разделение заряда, г) перенос заряда, д) химические реакции на поверхности

active layer for PEC water splitting [17]. The area of plasmonics is related to the collective oscillations of free electrons in metals under illumination. Such collective oscillations, or plasmons, are localized on a subwavelength scale, since they have the wave-number vectors much larger than the light in free space. For the same reason, plasmons provide a high electromagnetic field density in the nanostructures. As a result, the plasmonic materials make it possible to enhance the photo-induced current of water oxidation.

Recently, several review papers have been published describing the progress made in this area [17–19]. This review provides the Russian-speaking readers with the up-to-date achievements in the field of photoelectrochemical hydrogen production.

2. PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING

The photoelectrochemical water splitting is based on the conversion of photon energy incident on the semiconductor surface and having an energy above its energy band gap into the electrochemical energy that can be able to directly split water into hydrogen and oxygen. The following processes are sequentially performed in the PEC cell: a) light absorption; b) charge generation; c) charge separation; d) charge transfer; e) chemical reactions on the electrode surfaces. In this chapter, we will assume that the light falls on the electrode being an n-type semiconductor.

A schematic representation of the simplest PEC cell is shown in Figure 1. When the anode is illuminated, the charge carriers, i. e., the photoelectrons and apertures, are generated near its surface. These electrons flow freely through the wire to the cathode, where four of them react with four water molecules to form two hydrogen molecules and four OH^- groups. The OH^- groups are moved through the liquid electrolyte back to the anode surface. They then react with the four remaining apertures, resulting in the formation of two water molecules and one oxygen molecule.

The remaining separated charge carriers are subject to the volume recombination and release their energy thermally in the form of phonons that ultimately prevents the overall photoelectrode activity [20]. Recombination and other losses can be eliminated using various technologies such as heteroatomic doping, nanostructuring, and surface modification [21, 22].

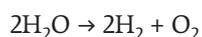
However, the available materials cannot inherently ensure the maximum efficiency of solar

электродов. В данной главе мы будем считать, что свет падает на электрод, являющийся полупроводником p-типа.

Схематическое представление простейшей ФЭХ-ячейки показано на рис. 1. При освещении анода вблизи его поверхности происходит генерация носителей заряда, т.е. фотоэлектронов и дырок. Эти электроны свободно текут по проводу к катоду, где четыре из них реагируют с четырьмя молекулами воды, образуя две молекулы водорода и 4 группы OH^- . Группы OH^- перемещаются через жидкий электролит назад к поверхности анода. Там они реагируют с четырьмя оставшимися дырками, в результате чего образуются две молекулы воды и одна молекула кислорода.

Остальные разделенные носители заряда подвергаются рекомбинации в объеме и выделяют свою энергию термически в виде фоонов, что в конечном итоге препятствует общей активности фотоэлектрода [20]. Рекомбинация и другие потери могут быть устранены с помощью различных технологий, таких как гетероатомное легирование, наноструктурирование и модификация поверхности [21, 22].

Тем не менее сами по себе существующие материалы не могут обеспечить максимальную эффективность преобразования солнечной энергии в водород. Реакция расщепления воды



представляет собой эндотермический процесс, имеющий свободную энергию Гиббса, равную 237,2 кДж/моль, что соответствует 2,46 эВ или термодинамическому потенциалу 1,23 В относительно обратимого водородного электрода (reversible hydrogen electrode, RHE) [23]. На практике потери напряжения, вызванные импедансом и фотокоррозией, а также кинетические и массотранспортные потери, вызванные образованием пузырьков газа на поверхности электродов, повышают потенциальный барьер для реакции [24]. С учетом этого использование соответствующих фотоэлектродных материалов имеет первостепенное значение для получения водорода.

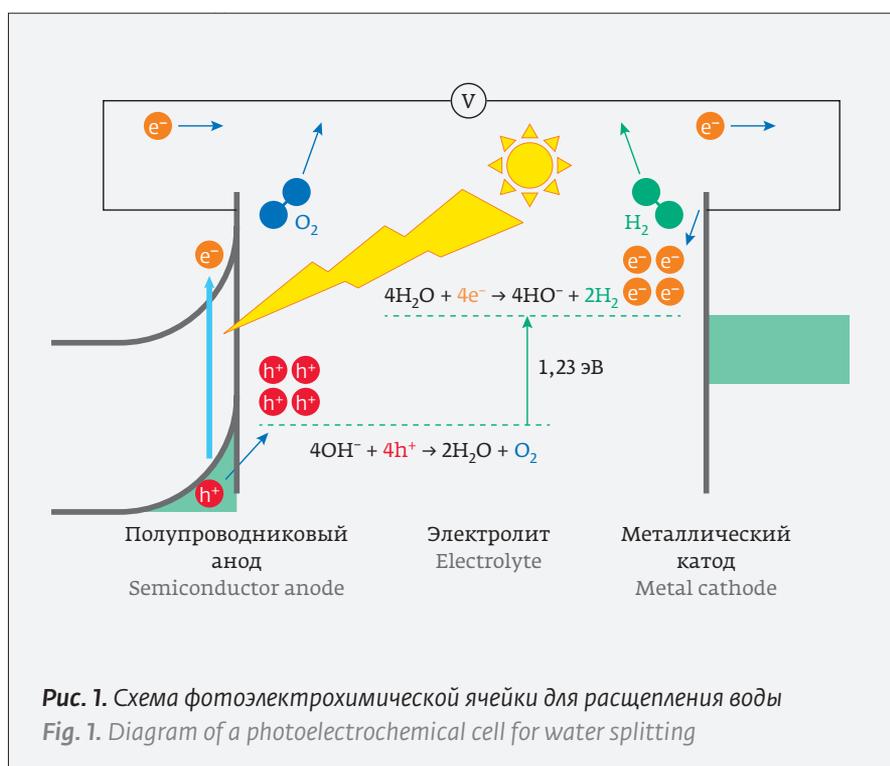
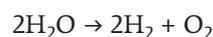


Рис. 1. Схема фотоэлектрохимической ячейки для расщепления воды
Fig. 1. Diagram of a photoelectrochemical cell for water splitting

energy into hydrogen conversion. The water splitting reaction



is an endothermic process with a Gibbs free energy of 237.2 kJ/mol that corresponds to 2.46 eV or a thermodynamic potential of 1.23 V relative to a reversible hydrogen electrode (RHE) [23]. On a practical level, the voltage losses caused by impedance and photocorrosion, as well as kinetic and mass transport losses caused by the gas bubble formation on the electrode surface, increase the potential barrier for the reaction [24]. Accordingly, the use of appropriate photoelectrode materials is of paramount importance for hydrogen production.

3. STATE OF THE ART, CERTAIN STEP-AHEAD SOLUTIONS

The top-priority goal in water splitting is production of the structures with high solar energy conversion efficiency. A number of photocatalytic designs for the “pure” hydrogen production using the various solar radiation bands have been proposed. As previously noted, a promising method to increase the PEC water splitting efficiency is introduction of the plasmonic-active nanostructures into the photocatalyst designs [17]. Such devices are developed to increase the oxidation photo-induced current

3. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ

Первоочередной задачей в расщеплении воды является изготовление структур с высокой эффективностью преобразования солнечной энергии. Предложен ряд фотокаталитических конструкций для производства «чистого» водорода, в которых используются различные диапазоны солнечного излучения. Как уже было отмечено ранее, перспективным способом увеличения эффективности ФЭХ-расщепления воды является введение плазмонно-активных наноструктур в конструкции фотокатализаторов [17]. Цель создания таких устройств заключается в увеличении фототока окисления, возникающего за счет инжекции в каталитическую среду горячих электронов, созданных плазмонами. Этот эффект может быть усилен за счет увеличения поглощения падающего на структуру света.

Большое количество работ посвящено наноструктурированию поверхности фотоэлектродов золотыми частицами. Авторами работы [25] был создан двумерный высокоупорядоченный монослой золотых наносфер, который был нанесен на поверхность фотоанода из пленки оксида железа. За счет резонансной передачи энергии, индуцированной плазмонами (Plasmon-Induced Resonant Energy Transfer, PIRET), массив золотых наночастиц создает сильное электромагнитное поле вблизи поверхности пленки оксида металла. Происходит усиление электромагнитного поля, подавляется рекомбинация заряда с долгоживущими дырками, и одновременно повышается эффективность поглощения света и переноса заряда. Для мас-

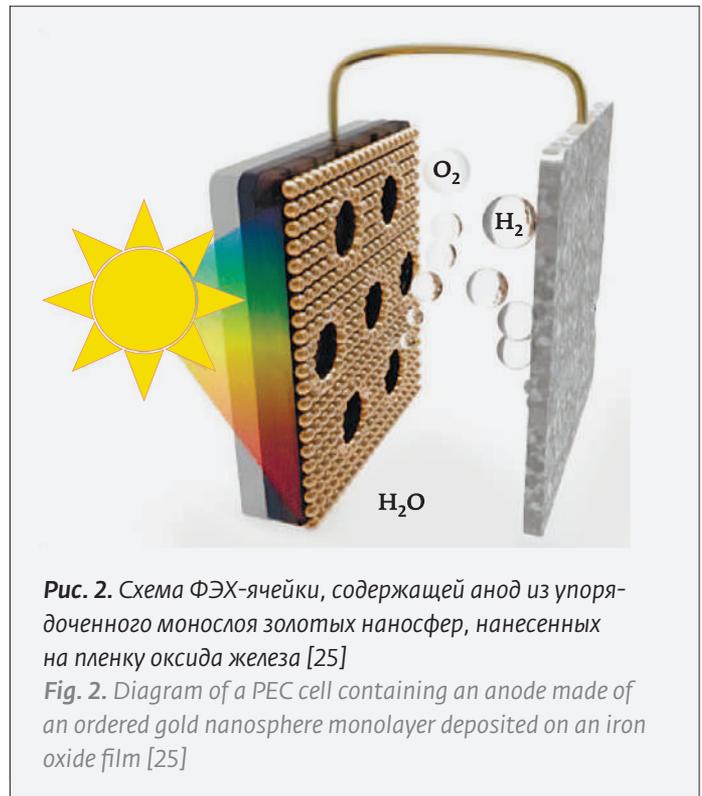


Рис. 2. Схема ФЭХ-ячейки, содержащей анод из упорядоченного монослоя золотых наносфер, нанесенных на пленку оксида железа [25]

Fig. 2. Diagram of a PEC cell containing an anode made of an ordered gold nanosphere monolayer deposited on an iron oxide film [25]

occurred due to the hot electron injection made by the plasmons into the catalytic medium. This effect can be enhanced by increasing the absorption of light falling on the structure.

A large number of papers are devoted to nanostructuring of the photoelectrode surface with gold particles. The authors of [25] developed a two-dimensional highly-ordered monolayer of gold nanospheres deposited on the photoanode surface made of an iron oxide film. Due to the resonant

Промышленные высокочастотные плазменные системы

Проектирование и производство

- ВЧ**
- Ионных источников
 - Генераторов плазмы
 - Генераторов мощности
 - Согласующих устройств



ООО «ФРИДЖИ», Минск, Беларусь
www.freegy.by info@freegy.by

сива $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ плотность фототока увеличивается более чем в 3,3 раза по сравнению с электродом из чистого гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В [26] была продемонстрирована двумерная гибкая гетероструктура, представляющая собой гибридную биметаллическую периодическую структуру, с которой соединен металлоорганический каркас MIL-101(Cr). Особенность этой работы в том, что для производства «чистого» водорода используется ближний ИК-диапазон, а в качестве электролита – морская вода. В периодической биметаллической структуре возбуждаются плазмон-поляритоны и затем горячие электроны, которые инжектируются в слои платины и MIL-101(Cr). Структуры Au/Pt и MIL-101(Cr) обеспечивают каталитические центры, которые насыщены горячими электронами и инициируют расщепление воды и образование водорода. Слой металлоорганического каркаса также служит для отталкивания образовавшихся пузырьков водорода.

Среди широкого класса полупроводников, которые изучались в качестве материалов электродов для ФЭХ-расщепления воды, гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является одним из наиболее многообещающих материалов-кандидатов с теоретической эффективностью преобразования солнечного света в водород 15%. В работе [27] было численно и экспериментально показано, что, используя цилиндрические золотые наноструктуры, в которых может быть возбужден щелевой плазмонный резонанс, возможно увеличить фототок окисления воды в два раза по сравнению с чистой гематитовой пленкой на длинах волн выше запрещенной зоны гематита. Таким образом, благодаря генерации и распаду горячих электронов было достигнуто шестикратное увеличение фототока окисления в ближнем инфракрасном диапазоне.

Схема ФЭХ-ячейки, в которой захват света и фотокатализ происходят на разных сторонах электрода, продемонстрирована в [1]. Показано, что ячейка может собирать больше 95% падающего излучения, при этом плотность тока может достигать $40,51 \text{ mA cm}^{-2}$, эффективность преобразования солнечной энергии в водород – 15,62%, а скоростью образования водорода $240 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Совсем недавно удалось увеличить на ~820% плотность фототока, индуцированного в композитной пористой тонкой пленке TiO_2 с нанесенными плазмонными наночастицами золота [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор посвящен основам фотоэлектрохимического расщепления воды. Рассмотрены основные про-

energy transfer induced by the plasmons (Plasmon-Induced Resonant Energy Transfer, PIRET), an array of gold nanoparticles establishes a strong electromagnetic field near the metal oxide film surface. By strengthening the electromagnetic field, the charge recombination with the long-lived apertures is suppressed. Moreover, the efficiency of light absorption and charge transfer is also raised. For an array of $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, the photo-induced current density is increased by more than 3.3 times compared with an electrode made of pure hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

In [26], a two-dimensional flexible heterostructure was demonstrated being a hybrid bimetallic periodic structure with an MIL-101(Cr) organometallic frame connected to it. The peculiarity of this paper is that the near-IR band is used for the “pure” hydrogen production, and sea water is used as an electrolyte. The plasmon polaritons are excited in the periodic bimetallic structure followed by the hot electrons injected into the platinum and MIL-101(Cr) layers. The Au/Pt and MIL-101(Cr) structures provide the catalytic centers that are saturated with the hot electrons and initiate water splitting and hydrogen

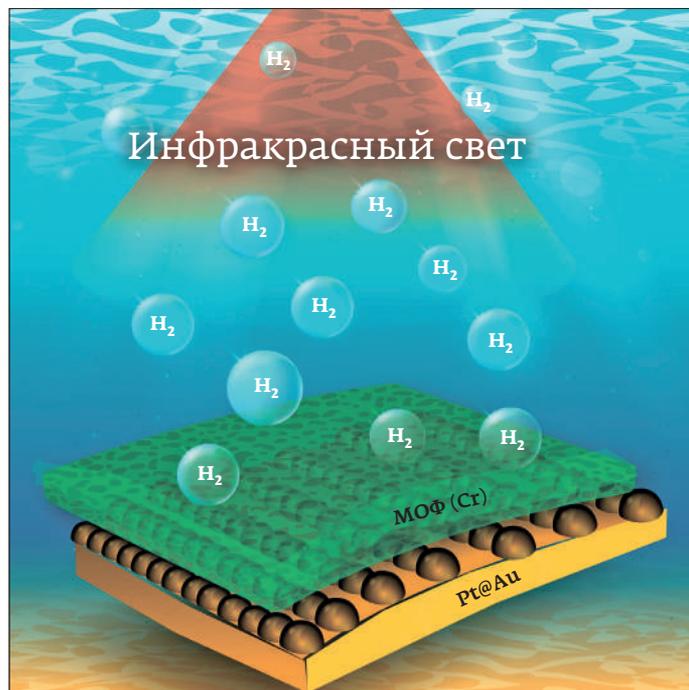


Рис. 3. Гибкий фотоэлектрод из биметаллической (Pt@Au) периодической структуры, содержащей металлоорганический каркас (МОФ) [26]

Fig. 3. Flexible photoelectrode made of a bimetallic (Pt@Au) periodic structure containing a metal-organic frame (MOF) [26]

цессы, происходящие в ФЭХ-ячейке, такие как поглощение света, генерация, разделение и перенос заряда, химические реакции на поверхности электродов. Основные качества, которым должен удовлетворять материал фотоэлектрода – это ширина запрещенной зоны $\geq 1,23$ эВ, высокая химическая стабильность и подвижность носителей, быстрый межфазный перенос заряда, а также приемлемая цена. Традиционный материал для фотоэлектродов – диоксид титана, который вполне удовлетворяет указанным характеристикам. Его недостатком является отсутствие поглощения в видимой области света. В последние годы существенного прогресса удалось добиться за счет использования плазмонных материалов, встроенных в конструкцию полупроводниковых электродов. Это позволило расширить область поглощения света, повысить величину генерируемого фототока и эффективность использования энергии света для получения «зеленого» водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности № 22-22-20078, <https://rscf.ru/project/22-22-20078>.

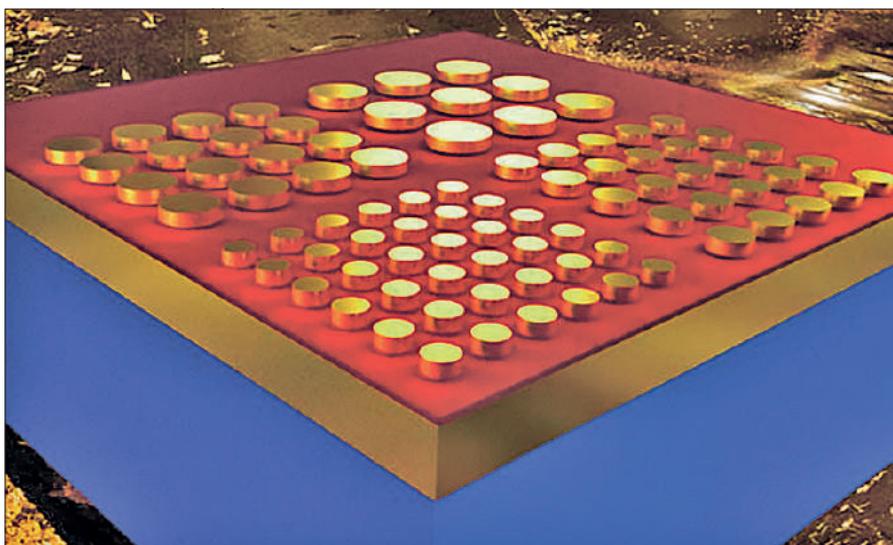


Рис. 4. Фотоэлектрод из гематита с золотыми цилиндрами [27]

Fig. 4. Hematite photoelectrode with gold cylinders [27]

production. The metalloorganic frame layer is also used to repel the formed hydrogen bubbles.

Among the wide range of semiconductors that have been studied as the electrode materials for PEC water splitting, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite is one of the most prospective candidate materials, with a theoretical efficiency of solar energy to hydrogen conversion at the level of 15%. In [27], it was numerically and experimentally demonstrated that, by using the cylindrical gold nanostructures where the gap plasmonic resonance can be excited, it was possible to double the photo-induced current of water oxidation compared to the pure hematite film at the wave-



Вакуумное оборудование для оптики и микроэлектроники



Проектирование и производство вакуумных напылительных установок «под ключ»



Програмное обеспечение и автоматизация

Изготовление технологических устройств

ООО «Изовак», ул. М. Богдановича, 155-907, 220040, Минск, Беларусь, тел.: +375 17 293 18 42, факс: +375 17 2931845



Izovac

Разработка и изготовление тонкопленочных изделий

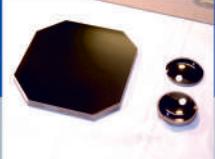
Разработка технологий формирования тонких пленок

Оптические элементы

Напылительный сервис

Сложные и уникальные покрытия

www.izovac.com
www.izovac-coatings.com




REFERENCES

1. Wang H., Xia Y., Li H., Wang X., Yu Y., Jiao X., Chen D. Highly active deficient ternary sulfide photoanode for photoelectrochemical water splitting. *Nature Communication*. 2020;11:5590. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19329-0>.
2. Pan L., Liu Y., Yao L., Ren D., Sivula K., Gratzel M., Hagfeldt A. Cu₂O photocathodes with band-tail states assisted hole transport for standalone solar water splitting. *Nature Communication*. 2020;11:318. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13987-5>.
3. Milichko V.A., Shalin A.S., Mukhin I.S., Kovrov A.E., Krasilin A.A., Vinogradov A.V., Belov P.A., Simovskii C.R. «Solar photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catalysis Science & Technology*. 2015;5:1360–84. <https://doi.org/10.1039/C4CY00974F>.
Миличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С., Ковров А.Э., Красилин А.А., Виноградов А.В., Белов П.А., Симовский К.Р. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития. УФН. 2016;186;801–852. <https://doi.org/10.3367/UfNr.2016.02.037703>.
4. ARUP: Five minute guide to hydrogen (<https://www.arup.com/perspectives/publications/promotional-materials/section-five-minute-guide-to-hydrogen>).
5. Yu J., Xu X. Fluorination over Cr doped layered perovskite Sr₂TiO₄ for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination. *Journal of Energy Chemistry*. 2020;51:30–8. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.025>.
6. U.S. drive. Partnership with. U.S. Department of Energy (DOE); 2020. <https://www.energy.gov/eere/vehicles/us-drive>. [Accessed 24 June 2020].
7. World Nuclear Association. <https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>. [Accessed 28 August 2020].
8. Lan Y., Lu Y., Ren Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*. 2013; 2: 1031–1045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.
9. Drive Partnership US. Hydrogen production technical team roadmap. 2020. <https://www.energy.gov/eere/vehicles/us-drive>. [Accessed 24 August 2020].
10. Li J., Wu N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catalysis Science & Technology*. 2015;5:1360–84. <https://doi.org/10.1039/C4CY00974F>.
11. Holl D., Rao K. *Fotosintez*. — М.: Мир, 1983, 134 p.
Холл Д., Рао К. *Фотосинтез*. — М.: Мир, 1983, 134 стр.
12. Coehn A. Studien über photochemische Gleichgewichte. IV. Das Lichtgleichgewicht Knallgas-Wasserdampf. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1910, 43:880–884. <https://doi.org/10.1002/ber.19100430149>.
13. Fuishima A.K., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972;238;37. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
14. Kozlova E.A., Parmon V.N. Geterogennyye poluprovodnikovyye fotokatalizatory processov polucheniya vodoroda iz vodnykh rastvorov donorov elektronov. *Uspekhi himii*. 2017; 86(9): 870–906. doi:10.1070/RCR4739?locatt=label:RUSSIAN.
Козлова Е.А., Пармон В.Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов. *Успехи химии*. 2017; 86(9): 870–906. doi:10.1070/RCR4739?locatt=label:RUSSIAN.
15. Heller A., Aharon-Shalom E., Bonner W.A., Miller B. Hydrogen-evolving semiconductor photocathodes: nature of the junction and function of the platinum group metal catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 1982;104;6942–6948. <https://doi.org/10.1021/ja00389a010>.
16. McKone J.R., Lewis N.S., Gray H.B. Will Solar-Driven Water-Splitting Devices See the Light of Day? *Chemistry of Materials*. 2014, 26, 407–414.
17. Mascaretti L., Dutta A., Kment S., Shalaev V.M., Boltasseva A., Zboril R., Naldoni A. Plasmon-enhanced photoelectrochemical water splitting for efficient renewable energy storage. *Advanced Optical Materials*. 2019;31;1805513. <https://doi.org/10.1002/adom.201601031>.
18. Hamdani I.R., Bhaskarwar A.N. Recent progress in material selection and device designs for photoelectrochemical water-splitting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021;138;110503. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110503>.
19. Ros C., Andreu T., Morante J.R. Photoelectrochemical water splitting: a road from stable metal oxides to protected thin film solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8(21);10625–10669. <https://doi.org/10.1039/D0TA02755C>.
20. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews* 1995;95:735–58. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>.
21. Ma Y., Jia Y., Wang L., Yang M., Bi Y., Qi Y. Exfoliated thin Bi₂MoO₆ nanosheets supported on WO₃ electrode for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*. 2016;390:399–405. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.116>.
22. Hussain S., Hussain S., Waleed A., Tavakoli M.M., Wang Z., Yang S., Fan Z., Nadeem M.A. Fabrication of CuFe₂O₄-Fe₂O₃ composite thin films on FTO coated glass and 3-D nanospire structures for efficient photoelectrochemical water splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016;8:35315–22. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13030>.

lengths above the hematite band gap. Thus, due to the hot electron generation and fission, a sixfold increase in the oxidation photo-induced current in the near infrared band was achieved.

The PEC cell diagram, where the light capture and photocatalysis occur on various electrode sides, was demonstrated in [1]. It was shown that the cell can gather more than 95% of the incident radiation, while the current density can reach 40.51 mA cm⁻², the solar energy into hydrogen conversion efficiency is 15.62%, and the hydrogen production rate is 240 mg cm⁻² h⁻¹. Quite recently, it was possible to increase the photocurrent density induced in a composite porous thin TiO₂ film with the deposited plasmonic gold nanoparticles by ~820% [28].

CONCLUSION

The review is devoted to the basics of photoelectrochemical water splitting. The main processes occurring in the PEC cell, such as light absorption, generation, charge separation and transfer, as well as the chemical reactions on the electrode surfaces, are considered. The main properties of the photoelectrode material include the energy band gap ≥ 1.23 eV, high chemical stability and carrier mobility, high-speed interphase charge transfer, and reasonable price. The conventional material for photoelectrodes is titanium dioxide that fully complies with the indicated specifications. Its disadvantage is the lack of absorption in the highlight visible region. In recent years, the meaningful progress has been achieved due to the use of plasmonic materials embedded in the semiconductor electrode structure. This made it possible to expand the light absorption region, increase the amount of generated photo-induced current and efficiency of using light energy to produce “green” hydrogen.

ACKNOWLEDGMENT

This research was funded by the Russian Science Foundation and Krasnoyarsk Region Science and Technology Support Fund, project No. 22-22-20078, <https://rscf.ru/project/22-22-20078>.

AUTHORS

Maxim Vladimirovich Pyatnov, Cand. of Science (Phys. & Math.); e-mail: MaksPyatnov@yandex.ru, researcher (Molecular system photonics lab), Kirensky Institute of Physics FRC KSC SB RAS; Siberian Federal University, Dozent (Institute of engineering physics and radio electronics), Krasnoyarsk, Russia ORCID: 0000-0002-7591-0688
Ivan V. Timofeev, Dr. of Sciences (Phys. & Math.), Laboratory head (Molecular system photonics lab), Kirensky Institute of Physics FRC KSC SB RAS; Siberian Federal University, Prof. (Institute of engineering physics and radio electronics), Krasnoyarsk, Russia ORCID: 0000-0002-6558-5607

23. Ferri M., Elliott J., Camellone M. F., Fabris S., Piccinin S. Thermodynamic stability and native point defects of CuFeO₂ photocathodes in dry and electrochemical environments. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123:29589–98. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08957>.
24. Guo L.-J., Luo J.-W., He T., Wei S.-H., Li S.-S. Photocorrosion-limited maximum efficiency of solar photoelectrochemical water splitting. *Physical Review Applied*. 2018;10:064059. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.064059>.
25. Choi Y. M., Lee B. W., Jung M. S., Han H. S., Kim S. H., Chen K., Kim D. H., Heinz T. F., Fan S., Lee J., Yi G.-R., Kim J. K., Park J. H. Retarded Charge-Carrier Recombination in Photoelectrochemical Cells from Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer. *Advanced Energy Materials*, 2020; 10(22); 2000570. <https://doi.org/10.1002/aeam.202000570>.
26. Guselnikova O., Trelin A., Miliutina E., Elashnikov R., Sajdl P., Postnikov P., Kolska Z., Svorcik V., Lyutakov O. Plasmon induced water splitting – through flexible hybrid 2D architecture up to hydrogen from seawater under NIR Light. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020;12;28110. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c04029>.
27. Dutta A., Naldoni A., Malara F., Govorov A. O., Shalaev V. M., Boltasseva A. Gap-plasmon enhanced water splitting with ultrathin hematite films: the role of plasmonic-based light trapping and hot electrons. *Faraday discussions*. 2019;214:283–295. <https://doi.org/10.1039/C8FD00148K>.
28. Voronin A. S., Nemtsev I. V., Molochev M. S., Simunin M. M., Kozlova E. A., Markovskaya D. V., Lebedev D. V., Lopatin D. S., Khartov S. V. Laser-Induced Chemical Liquid-Phase Deposition Plasmonic Gold Nanoparticles on Porous TiO₂ Film with Great Photoelectrochemical Performance. *Applied Sciences*. 2022;12;30. <https://doi.org/10.3390/app12010030>.

АВТОРЫ

Пятнов Максим Владимирович, к. ф.-м.н., e-mail: MaksPyatnov@yandex.ru, н. с., Институт физики им. Л. В. Кириенского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН; доц., Сибирский федеральный университет, Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Красноярск, Россия. Области интересов: фотоэлектрохимическое разложение воды, анодированные фотонные кристаллы, оптика жидких кристаллов.
ORCID: 0000-0002-7591-0688

Тимофеев Иван Владимирович, д. ф.-м.н., руководитель лаборатории фотоники молекулярных систем Красноярский научный центр СО РАН, Институт физики им. Л. В. Кириенского - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, проф., Сибирский федеральный университет, Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Красноярск, Россия. Области интересов: фотонные кристаллы, оптика жидких кристаллов, топологическая фотоника.
ORCID: 0000-0002-6558-5607

ВКЛАД ЧЛЕНОВ АВТОРСКОГО КОЛЛЕКТИВА

Статья подготовлена на основе работы обоих членов авторского коллектива.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов. Оба автора приняли участие в написании статьи и дополнили рукопись в части своей работы.

156 лет со дня рождения П. Н. Лебедева



8 марта 1866 г. родился российский физик Пётр Николаевич Лебедев. В 1882 году П. Лебедев начал заниматься изобретательством: усовершенствовал накопленные магнита в телефонном аппарате, потом разработал автоматический регулятор движения по однопутной железной дороге. Он был блистательным экспериментатором, который первым провел опыты по измерению давления света на твердые тела и газы, основатель первой отечественной научной школы физиков мирового уровня.

Существенный вклад П. Н. Лебедев внес и в развитие астрофизики. Астрономы причисляют П. Н. Лебедева к пионерам отечественной астрофизики. Почти половина его опубликованных работ относилась к астрономии.

Результаты научных исследований П. Н. Лебедева получили развитие в ведущих областях современной физики – оптике, атомной, лазерной и космической физике. К ним относятся достижения в квантовой электронике (лазеры и их применение для диагностики и воздействия на вещество, лазерное охлаждение атомов), в астрофизике, в детектировании гравитационных волн, в крупных направлениях современной фундаментальной и прикладной фотоники.

Последователем школы Лебедева стал С. И. Вавилов, организовавший крупнейший в области физических исследований Физический институт Академии наук (ФИАН), носящий имя П. Н. Лебедева. Именно ФИАН стал колыбелью квантовой электроники и лазерных исследований.

<http://www.lebedev.ru/ru/>

Оптико-голографические приборы



- проведение научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-технологических работ в области голографических технологий
- изготовление голограммных и дифракционных оптических элементов
- разработка и создание оптико-голографических устройств дополненной реальности (AR-технологии), устройств контроля подлинности защитных голограмм
- организация и проведение тематических конференций, школ, семинаров и выставок в области голографических технологий



ООО «ОГП» РФ, 107076, г. Москва, ул. Матросская тишина, д. 23, стр. 2, под. 1а, эт. 5, п. XXV, к. 18,
тел.: +7(499)263-63-44, e-mail: kus_a_s@mail.ru