

FTAMP 29.19.22
ӘОЖ 620.3

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2025-22-2-351-366>

^{1,2*}**Мархабаева А.А.,**

PhD, ORCID ID: 0000-0002-0657-422X,

*e-mail: Ayymkul.Markhabaeva@kaznu.kz

^{1,2}**Калкозова Ж.К.,**

қауымдастырылған профессор, физ.-мат.ғ.к.,

ORCID ID: 0000-0002-4826-1678,

e-mail: zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz

^{1,2}**Мухаметкаримов Е.С.,**

PhD, доцент, ORCID ID: 0000-0003-1381-4532

e-mail: ye.mukhametkarimov@gmail.com

¹**Қожахмет А.Б.,**

бакалавр, ORCID ID: 0009-0003-6174-0993,

e-mail: abajkozahmet22@gmail.com

¹**Қуандық А.О.,**

бакалавр, ORCID ID: 0009-0008-9514-9372,

e-mail: aaiaulymkuandyk@gmail.com

^{2,3}**Божеев Ф.Е.,**

PhD, физ.-мат.ғ.д., ORCID ID: 0000-0003-2121-6620,

e-mail: farabi.bozheyev@gmail.com

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Ашық түрдегі

Ұлттық Нанотехнология зертханасы, Алматы қ., Қазақстан

²Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институті, Алматы қ., Қазақстан

³Гельмгольц Хереон орталығының фотоэлектрхимия институті, Гестахт қ., Германия

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН СУТЕГІН АЛУ: НЕГІЗГІ ҚАҒИДАДАН СОҢҒЫ ЖЕТІСТІКТЕРГЕ (шолу мақала)

Аңдатпа

Жер бетіндегі халық санының өсуі мен экономикалық-өндірістік дамудың қарқын алуы адамзаттың энергия тұтынуының үнемі артуына себеп болуда. Осы жағдай «жасыл» және экологиялық таза энергия көздерін іздеуді маңызды әрі өзекті мәселе ретінде алға тартады. Фотоэлектрхимиялық сутегі өндіру әдісі – суды күн энергиясы арқылы сутегі мен оттегіне ыдырататын, экологиялық таза әрі үнемді технологиялардың бірі. Сондықтан бұл саладағы жартылай өткізгіш (ЖӨ) материалдарды зерттеу, олардың тиімділігі мен тұрақтылығын арттыру – ғылыми және инженерлік тұрғыдан өзекті міндет. Фотоактивті ЖӨ-тер күн сәулесін жұтып, оны электр энергиясына немесе тікелей химиялық энергияға айналдырады. Бұл энергия суды электролиздеу арқылы сутегі мен оттегін бөлшектеуге жұмсалады. Осы жұмыста түрлі ЖӨ-тер арқылы фотоэлектролиздің принциптері мен механизмдері, материалдарға қойылатын негізгі талаптар, сондай-ақ осы бағыттағы соңғы жетістіктерге шолу жасалды. Су ыдырау реакцияларының негізгі параметрлері мен ұғымдары түсіндіріліп, күн энергиясын сутегіге түрлендіру тиімділігі талданды. Сондай-ақ, фотоэлектрхимиялық ұяшықтың тиімділігі материал сапасы, құрылымының күрделілігі және конфигурациясына тікелей байланысты екені қарастырылды.

Тірек сөздер: жасыл сутегі, фотоэлектрхимиялық ұяшық, жартылайөткізгіш материалдар, суды ыдырату, фотокатализ.

Кіріспе

Сарқылмайтын және тегін күн энергиясын тиімді пайдалану – адамзат дамуының өзекті мәселелерінің бірі. Қазіргі кезде күн сәулесін экологиялық таза және жасыл технологияларға негізделген энергия көзіне айналдыру ғылыми және инженерлік тұрғыдан кеңінен зерттелуде. Қазбалы отындардың шектеулігі және олардың өндірілуі барысында қоршаған ортаның ластануы болашақ ұрпақ үшін таза, қолжетімді энергия көздерін іздеудің маңыздылығын арттырады. Күн энергиясын тиімді пайдалану – оны тек басқа энергия түріне айналдыру ғана емес, сонымен қатар энергияны сақтау мен тасымалдау мәселелерін шешу. Табиғаттағы фотосинтез үрдісін қайталау, яғни күн энергиясын пайдаланып суды сутегі мен оттегіне ыдырату – осы мақсаттарға жетудің тиімді. Осыған байланысты фотоактивті жартылай өткізгіш (ЖӨ) материалдарды қолдана отырып, суды фотоэлектролиз арқылы сутегі молекуласына айналдыру көптеген ғалымдардың назарында тұр. Бұл бағыттағы негізгі қиындық – күн сәулесіне және суға төзімді материалдарды таңдап, оларды қарапайым әрі экологиялық әдістермен синтездеу. Фотоэлектрохимиялық ұяшықтарда (PEC) күн энергиясы тікелей химиялық отынға айналады, бұл оны дәстүрлі күн батареяларынан ерекшелендіріп, энергияны ұзақ уақыт сақтау мүмкіндігін береді.

Осы мақалада суды фотоэлектрохимиялық жолмен ыдыратудың ғылыми-инженерлік негіздері түсіндіріліп, соңғы ғылыми жетістіктер талқыланады және болашақ зерттеу бағыттары ұсынылады.

Материалдар мен әдістер

Бұл шолу жұмысы фотоэлектрохимиялық сутегі өндіру саласындағы соңғы ғылыми жетістіктер мен үрдістерді талдауға арналған. Шолуға енгізілетін дереккөздерді іріктеу үшін Scopus және Web of Science сияқты беделді халықаралық ғылыми мәліметтер базалары қолданылды. Іздеу стратегиясы нақты әрі өзекті кілттік сөздерге негізделді. Шолу шеңберінде тақырыптық өзектілігі жоғары, тәжірибелік және теориялық маңызы бар тек рецензияланған ғылыми журналдарда жарық көрген жарияланымдар қарастырылды.

Нәтижелер мен талқылау

I Суды ыдырату реакциясының негізгі принциптері және осы мақсатта қолданылатын фотоактивті наноматериалдар

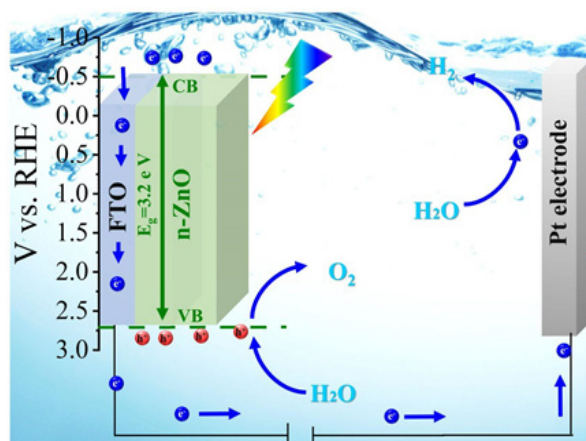
Суды сутегі мен оттегі молекуласына ыдыратуға болады, оған сәйкес реакция 1-ші теңдеуде көрсетілген. Осы процесс электролиз деп аталады. Су молекуласын сутегі мен оттегіне бөлу үшін қажет Гиббс бос энергиясының мөлшері $\Delta G = 237,2$ кДж/моль, ол бір электронға $\Delta E_0 \approx -1,23$ эВ сәйкес келеді [1, 2]. Потенциалдың теріс мәні реакцияны жүзеге асыру үшін қосымша энергияның қажет екендігін көрсетеді. Қосымша энергияны күн энергиясынан алуға болады [3, 4]. Бұл процесс фотоэлектролиз, деп аталады. Ол үшін фотоактивті ЖӨ материалдар қолданылады. Оларға қойылатын ең басты талап, тыйым салу ені $1,23$ эВ шамасынан кем болмау керек [5], нақты жағдайда судың кедергісі және тағы басқа сыртқы факторларды ескергенде, тыйым салу ені $1,8 \text{ эВ} < E_g < 2,2 \text{ эВ}$ аумағында жататын ЖӨ-тер бұл мақсатта қолайлы. Егер фотон энергиясы жеткілікті болса, ЖӨ көлемінде электрон және кемтіктер пайда болады. Судың қышқылдану реакциясы кемтіктердің көмегімен жүзеге асады (2-ші теңдеу), ал электрондар су молекуласын қайта қалпына келтіру, яғни сутегі молекуласын түзуге қатысады (3-ші теңдеу). Сутегін алу үшін екі электрон қатысады, ал оттегі түзілу реакциясы күрделі төрт электронның қатысуын талап етеді [6]. 1-ші суретте классикалық ЖӨ мырыш оксиді (ZnO) фотоаноды және платинадан тұратын PEC-ұяшықтың схемасы көрсетілген. Бұл жерде күн сәулесінен пайда болатын заряд тасымалдаушылардың бөлінуі, тасымалдануы және ЖӨ пен электролит жанасатын шекарада жүретін жоғарыда айтылған реакциялары көрсетілген.



Оттегі бөліну реакциясы:

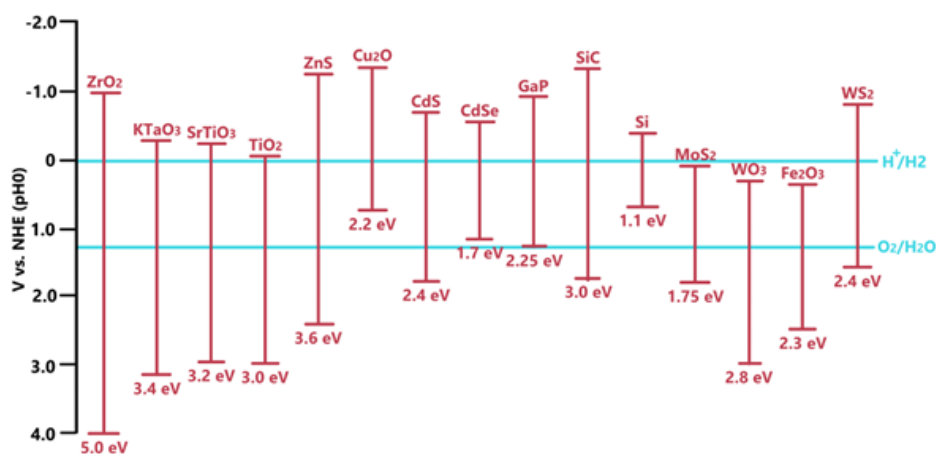


Сутегі бөліну реакциясы:



Сурет 1 – ZnO фотоанодынан және платина катодынан тұратын PEC ұяшық.

Сутегін PEC-ұяшықта өндірудің алғаш концепциясын 1972 ж. жапон ғалымдары Фуджишима және Хонда жасаған [7]. Олар титан диоксидін (TiO_2) ультракүлгін сәулесімен сәулелендіріп оның бетінде газдың бөлінетіндігін байқаған. Содан бері, көптеген ЖӨ материалдар осы мақсатта зерттеліп, дамытылған [8]. Ең көп зерттелген фотоанод материалдарына n-типті ЖӨ-тер: TiO_2 , ZnO , BiVO_4 , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , т.б., ал фотокатод материалдарына p-типті жартыйлайөткізгіштер: CuO , Cu_2O , CuBi_2O_4 , CuFeO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, т.б. жатады. Осы кеңінен зерттелген классикалық ЖӨ-тер мысалында қандай параметрлердің маңызды екенін қарастырайық.



Сурет 2 – Түрлі ЖӨ-дің энергетикалық жолақтарының нормалды сутегі потенциалына (NHE) қатысты позициясы

Суды ыдыратуға арналған PEC-ұяшықта қолданылатын фотоактивті материалдардың негізгі параметрлері – оның тыйым салу ені және энергетикалық жолақтарының нормал сутегі электроды потенциалына (NHE) қатысты орналасуы. 2-ші суретте кеңінен қолданылатын ЖӨ-тер энергетикалық жолақтарының сутегі және оттегінің бөліну потенциалына қатысты орналасуы схемалық түрде көрсетілген. Егер материалдардың өткізгіш зона (ӨЗ) түбі сутегін бөліну потенциалы 0 В-қа қатысты жоғарырақ орналасқан болса, материал сутегін бөлуге немесе фотокатод ретінде қызмет етуге жарайды. Суды қышқылдау реакциясына қатысатын материалдардың валентті зонасының (ВЗ) төбесі 1,23 эВ шамасынан үлкенірек болғаны жөн. Тыйым салу еніне (E_g) байланысты күн сәулесінің сутегіге айналу тиімділігі анықталады. Мысалы 3-ші суретте E_g әртүрлі үш ЖӨ-ке қатысты теориялық максималды меншікті тоқ мәні мен тиімділіктің мәні көрсетілген. Көріп отырғанымыздай, E_g мәні үлкен болғанда тиімділік пен меншікті фототоқтың мәні аз болады. Мысалы, TiO_2 $E_g = 3,3$ эВ үшін тиімділік – 2%, ал Fe_2O_3 $E_g = 2,1$ эВ үшін тиімділік – 15%. Бірақ тәжірибеде бұл ЖӨ-тер өзінің теориялық максимумына жетпеген, себебі материалдағы зарядтардың нашар тасымалдануы, олардың қайта рекомбинацияға ұшырауы, беткі/көлемдік ақаулардың болуы жарықтың тиімді жұтылуын төмендетеді. Мысалы темір оксиді (Fe_2O_3 , гематит) PEC ұяшықтағы төмен тиімділігінің себебіне ішкі және беткі факторлерге тәуелді екендігі анықталған. Ең алдымен гематитте кемтіктердің диффузиялық ұзындығы өте қысқа – небәрі 2–4 нм, бұл фототасымалдаушылардың электрод бетіне жетіп үлгермей рекомбинацияға ұшырауына алып келеді. Сонымен қатар, электрондардың қозғалғыштығы төмен, шамамен 10^{-2} см²/В·с, нәтижесінде заряд тасымалы баяу жүреді және рекомбинация ықтималдығы тағы артады [9]. Көптеген кристалдық және беткі ақаулар, мысалы, оттең вакансиялары немесе Fe^{2+} иондары, тасымалдаушылар үшін тұзақ (ор) рөлін атқарып, оларды ұстап алады [10]. Осының барлығы су тотығу реакциясының кинетикасын баяулатады, фотоэлектродтың жұмыс потенциалын және жалпы тиімділікті төмендетеді. Сол себептен, түрлі ғылыми жұмыстар материалдың кристалдық қасиетін жақсартуға, рекомбинация мәселесін шешу үшін гетерокұрылымдарды жасау, және бетті модификациялау сияқты бағыттарға арналған [11, 12]. Жалпы күннің сутегіге түрлену тиімділігі (ағылш. solar to hydrogen efficiency – STH) PEC – ұяшықты сипаттайтын негізгі параметр. STH келесі формуламен анықталады:

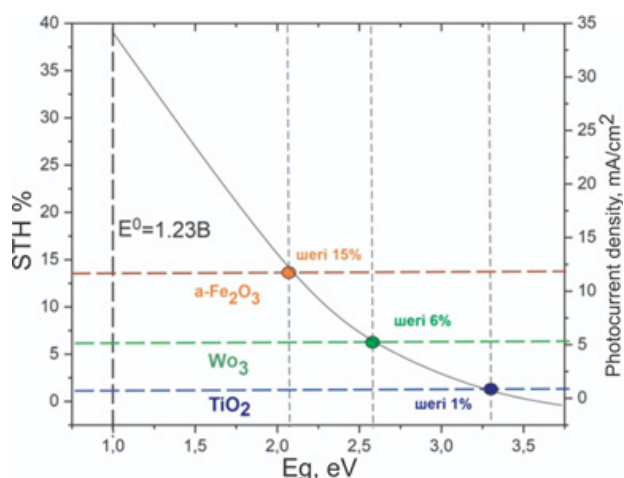
$$STH = \left[\frac{|j_{sc} [mAcm^{-2}]| \times 1.23 V \times \eta_F}{P_{total} [mWcm^{-2}]} \right] \quad (4)$$

бұнда, алынатын барлық параметрлер тәжірибеде күн симуляторымен жарықтандыру арқылы жүзеге асады. Стандартты жарық көзі Air Mass 1.5 Global (AM1.5G) халықаралық ұйымдармен бекітілген, күн көкжиектен белгілі бір бұрышта (шамамен 48,2°), яғни сәуле атмосферадан 1,5 есе ұзағырақ жол өтеді. Бұл – күн сәулесінің жерге күнделікті түсуінің шынайы жағдайына жақын үлгі. Формуладағы j_{sc} стандартты күн AM1.5G спектріне сай меншікті фототок тығыздығы, тәжірибеде потенциалостат құрылғысымен өлшенеді. Фарадей тиімділігі (ағылш. Faradaic efficiency, η_F) – бұл электрохимиялық реакцияда жұмсалған электр зарядының қаншалықты нақты мақсатты өнімге (мысалы, сутекке) айналғанын көрсететін көрсеткіш. Ол төмендегі формуламен (5) анықталады және тәжірибеде газдың нақты мөлшері газ хроматография құрылғысымен өлшенеді.

$$\eta_F = \frac{\text{Алынған газдың нақты мөлшері}}{\text{Теориялық мүмкін мөлшері}} \times 100\% \quad (5)$$

P_{total} – AM 1.5G күн симуляторынан алынатын стандартты жарық ағынының қуаты, әдетте шамасы 100 мВт/см². Бұл параметрлерді стандартты жарықтандыру жағдайында (AM1.5G), спирт, сутек пероксиді және т.б. сияқты құрбандықсыз (sacrificial agent) электролитте, жұмыс (working electrode) және қарсы (counter electrode) электрод (әдетте платина) арасында электрлік ығысусыз өлшеу маңызды. 4-ші формуладан жоғары түрлендіру тиімділігіне жету үшін j_{sc} фототок тығыздығын барынша арттыру керек екені анық. Бұл алдымен ЖӨ-тің E_g мәніне

сәйкес келетін күн сәулесінің көп бөлігін жұтуы керек дегенді білдіреді. Фотоэлектродтың қалыңдығы жарықтың көп бөлігін жұту үшін жеткілікті болуы керек.



Сурет 3 – ЖӨ-тің тыйым салу ені мен теориялық максималды күн сәулесінің сутегіге айналу тиімділігі (сол жақ) және теориялық максималды фототок тығыздығы (оң жақ) тәуелділігі.
Бұл суретте рекомбинациялану шығыны еске алынбаған

Негізгі параметрлердің бірі – меншікті фотокернеу $V_{\text{ф}}$. Бұл шама электрод пен электролит шекарасында туындайтын кедергіге, заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясы, жарықтың толық жұтылмауына байланысты азаяды. ЖӨ-гі фотокернеу мәні электрондар мен кемтіктердің квазиерми деңгейінің потенциалдар айырымымен анықталады.

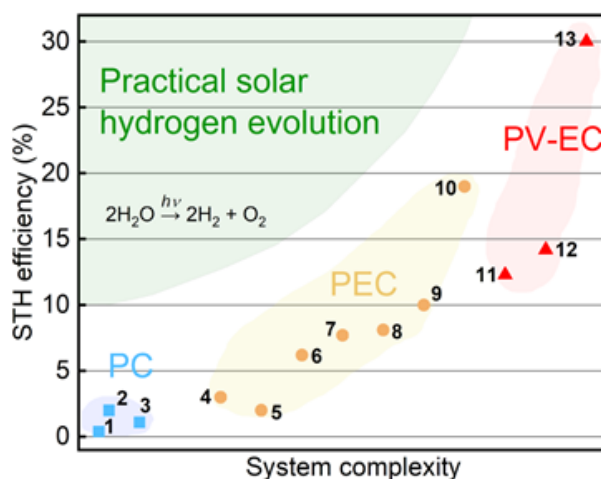
II Суды фотоэлектрохимиялық ыдыратудың тиімділігін арттыру жолдары және соңғы ғылыми нәтижелер

РЕС-ұяшықта қолданылатын материалдардың ешбірі теориялық тиімділік мәніне жетпегендіктен [13], суда және күн сәулесіне төзімді материалдарды алу үшін ғалымдар соңғы жылдары әртүрлі стратегиялар мен әдістерді іздестіруде. Соның ішінде тыйым салу ені жоғары материалдардың күн сәулесін жұту коэффициентін жоғарлату үшін плазмон және басқа металдармен бетін модификациялау әдісі кездеседі [14, 15]. Мысалы белгілі титан диоксидін (TiO_2) алтын (Au), күміс (Ag) және мыс (Cu) нанобөлшектері арқылы плазмондық резонанс жасап электрондық тербеліс интенсивтілігін күшейтіп электрон мен кемтіктің бөлінуін көбейтуге болады.

Әртүрлі ЖӨ-ді біріктіре отырып олардың энергетикалық жолақтарын дұрыс таңдап мультиөткізгіштер жасауға болады [16, 17]. Әзірге ең дамытылған фотоэлектрохимиялық және фотовольтаикалық-электрохимиялық мультиөткізгіш тиімділігі 19% және 30% жеткен [18, 19]. Алайда бұл материалдардың электролиттегі химиялық тұрақтылығы әлі шешілмеген мәселенің бірі, оған ең басты себеп – фотокоррозия процесі. Сондықтан, халықаралық түрлі зерттеу жұмыстары осы мәселені шешу барысында. Осыған қоса, материалдың бағасы төмен болу керек, себебі үлкен масштабты өндіріс үшін материалдың қоры жер шарында жеткілікті болу керек. Сонда жалпылай, материал қолға жетімді әрі тиімді болғаны ең маңызды мәселе.

Суды күн сәулесімен ыдыратуда ұяшықтың үш конфигурациясы бар: күн сәулесі мен фотокаталитикалық нанобөлшектермен жүретін фотохимиялық ұяшық (РС); күн сәулесі және фотокатод пен фотоанодқа кернеу беру арқылы жүретін фотоэлектрохимиялық ұяшық (РЕС) және күн элементіне қосылған катод және анод материалынан тұратын фотовольтаика-электролиз (PV–ЕС) ұяшығы [20]. Осы ұяшықтардың STH тиімділігі 4-ші суретте көрсетілген. Көріп отырғанымыздай, тиімділік жүйенің күрделілігіне, яғни құрамдас бөліктер мен p-n түйіспелерінің санына, өндіру күшіне, шығындарға және т.б. факторларға байланысты [21]. Күннен сутегін өндірудің практикалық қолданысқа шығу аймағы жасыл түспен белгіленген,

бұл ең қарапайым (ең арзан) жүйелер үшін кемінде 10% СТН тиімділігі қажет екенін көрсетеді [22]. Күн сәулесінен 2,9 В ашық тізбек кернеуін беретін InGaP/GaAs/GaInNAsSb үштік PV–ЕС жүйесін пайдалану арқылы рекордтық СТН тиімділігі 30% алынған. Бұл кернеу суды бөлуге қажетті термодинамикалық минималды кернеуден (1,23 В) екі есе жоғары және тиімділігі ең жақсы 19% PEC тандем жүйесінен айтарлықтай жоғары [23]. Мұндай комплексті PV–ЕС құрылғылары тиімділікті айтарлықтай арттырады, сондықтан болашақ қолданбалар үшін үлкен қызығушылық тудырады. Дегенмен, өте жоғары тиімділікке қарамастан, мұндай құрылғыларды кең ауқымда қолдану үшін шығындарды ескеру қажет, өйткені оның құрамында In, Ga, P және As сияқты сирек және қымбат элементтер бар. Жүйенің күрделілігі оның құнына байланысты (4-сурет). Мысалы, қарапайым үштік металл оксидінен тұратын PEC жүйелерінің тиімділігі 7% дейін жұмыс істей алады. PEC жүйелеріндегі фотокатод және фотоанод материалдары сумен контактіде болады, және күн сәулесін тікелей сутегіге бөлінуін қамтамасыз ете алады. PV–ЕС жүйелерімен салыстырғанда оларды алу жолы қарапайым және арзанырақ [24]. Дегенмен, PEC ұяшықтарында қолданылатын материалдар бірнеше айдан бір жылдан астам тұрақты жұмыс жасайтын ауқымды көрсетілімдер жоқ.



Сурет 4 – Өртүрлі материалдар мен жүйе архитектурасы үшін күннен сутегіге түрлену (СТН) тиімділік мәндері жүйе күрделілігінің функциясы байланысты PC, PEC және PV–ЕС ретінде белгіленген

(1) Al:SrTiO₃, СТН = 0.4% (2018). (2) C₃N₄, СТН = 2% (2015). (3) Mo:BiVO₄–Au–Rh, La:SrTiO₃, СТН = 1.1% (2014). (4) BiVO₄–Cu₂O, СТН = 3.0% (2018). (5) BiVO₄–p-Si, СТН = 2.0% (2018). (6) BiVO₄/перовскит, СТН = 6.2% (2016). (7) BiVO₄–Fe₂O₃–2pSi, СТН = 7.7% (2016). (8) BiVO₄/WO₃–InGaP/GaAs, СТН = 8.1% (2015). (9) InGaP/GaAs/Ge, СТН = 10% (2015). (10) GaInP/GaInAs/GaAs, СТН = 19% (2018). (11) Перовскит күн ұяшығы – NiFe, СТН = 12.3% (2014). (12) Si–PEM, СТН = 14.2% (2016). (13) Жарық концентраторы – GaInP/GaAs/GaInNAsSb–PEM, СТН = 30% (2016). [25]

1-ші кестеде 2013–2024 жж. аралығында әдебиеттерде жарияланған мультикұрылым негізіндегі фотоанодтардың түрлі конфигурациялары көрсетілген. Әрбір жазбада қолданылған материал құрамы, электролит түрі, жарық көзі, фототок тығыздығы және қолданылған кернеу келтірілген. Жарықты жұту коэффициентін жоғарлату мақсатында TiO₂ көбінесе басқа материалдармен модификацияланған (мысалы, SnO₂, Au, Fe₂O₃, MoSe₂, BiVO₄ және т.б.) немесе гетерокұрылымдарда қолданылған. Фотоанодтардың фототок тығыздығы мультикұрылым түріне байланысты $j = 0,06 \text{ mA/cm}^2$ (TiO₂, 2015 ж.) бастап $j = 8,36 \text{ mA/cm}^2$ дейін (In₂O₃:Sn/TiO₂/CdS, 2013 ж.) өзгерісі бақыланады. Алайда кестеден көріп отырғанымыздай фотоанодтық материалдарды сипаттау кезінде кернеуді көрсету бойынша жалпы қабылданған

бірізді стандарт жоқ. Әртүрлі ғылыми жұмыстарда потенциалдар әртүрлі салыстырмалы электродтарға (мысалы, Ag/AgCl, SCE және т.б.) қатысты беріледі, бұл деректерді тікелей салыстыруды қиындатады. Дегенмен, фотоанодтың өнімділігі туралы нақты қорытынды жасау үшін фототок мәндері 1,23 В (reversible hydrogen electrode – RHE) салыстырмалы потенциалында көрсетілуі керек. Бұл мән – суды ыдыратуға қажетті термодинамикалық минимум болып табылады және нәтижелерді салыстыру үшін стандартты шарт ретінде қабылдануы тиіс. Фотоанодтардың тұрақтылығы бойынша мәліметтердің жеткіліксіздігі бұл бағыттың толық зерттелмегенін және әлі де терең зерттеулерді талап ететінін көрсетеді.

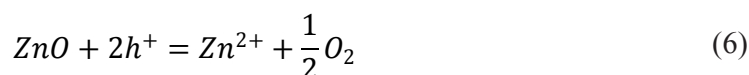
Кесте 1 – Мультиқұрылым негізінде жасалған фотоэлектродтардың сипатамалары

Жыл	Материал	Электролит	Жарық көзі, мВт/см ²	Фототок тығыздығы, мА/см ²	Кернеу, В	Сілтеме
2013	In ₂ O ₃ :Sn/TiO ₂ /CdS	0,25 M Na ₂ S және 0,35 M Na ₂ SO ₃	100	8,36	0 (Ag/AgCl)	[26]
2013	SrTiO ₃ /Cu ₂ O	0,1 M NaOH	150	2,44	0,95 (SCE)	[27]
2013	TiO ₂	1 M KOH	100	0,8	1,23 (RHE)	[28]
2013	Cu ₂ O/CuO/TiO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	-	0,87	0 (RHE)	[29]
2014	TiO ₂ /SnO ₂	1 M NaOH	100	1	1 (Ag/AgCl)	[30]
2014	Au/H-TiO ₂	1 M KOH	100	2,4	0,6 (Ag/AgCl)	[31]
2014	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	1 M NaOH	100	0,683	1,5 (RHE)	[32]
2015	TiO ₂ наноспонж	1 M KOH	-	0,06	0,8 (RHE)	[33]
2015	Au/Co ₃ O ₄ /TiO ₂	0,5 M Na ₂ SO ₃	300	0,37	1,16 (RHE)	[34]
2016	TiO ₂ /Au	0,1 M Na ₂ SO ₄	-	0,12	-	[35]
2017	FTO/W-TiO ₂ /BiVO ₄	0,5 M Na ₂ SO ₄	100	4,11	1,23 (RHE)	[36]
2023	FTO/TiO ₂ /MoSe ₂	1.0 M KOH	100	1.8	0.5 (Ag/AgCl)	[37]
2023	Au ₃₀ /Ni ₂₀ /TiO ₂ NTs	0.5 M Na ₂ SO ₄	100	0,26	1 V (Ag/AgCl)	[38]
2023	TiO ₂ /FeNiOOH	0.5 M Na ₂ SO ₄	100	1,36	1,23 (RHE)	[39]
2023	TiO ₂ -Red CND	1.0 M NaOH	100	1,18	1,23 (RHE)	[40]
2024	WO ₃ /BiVO ₄ /TiO ₂ / NiOOH	0.5 M Na ₂ SO ₄	100	5,38	2 (RHE)	[41]
2024	PEI/TiO ₂ -жабынды BiVO ₄	0.5 M KPi	100	2	0,28 (RHE)	[42]
2024	Cu ₂ O/CuO/TiO ₂	0.1 M Na ₂ SO ₄	100	-1,61	0 (RHE)	[43]

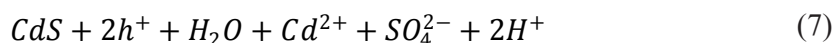
Тұрақтылық мәселесі

Фотоэлектрохимиялық материалдардың тұрақсыздығы мен деградациясын бірнеше факторларға жатқызуға болады, соның ішінде:

Фотокоррозия: PEC-ұяшығында қолданылатын көптеген ЖӨ материалдар жарық пен электролиттің әсерінен фотокоррозияға бейім, бұл материалдың деградациясын білдіреді. Күн сәулесі әсерінен ЖӨ көлемінде электрон-кемтік жұптар пайда болады, егер кемтіктер судың молекуласын қышқылдау реакциясына түсіп үлгірмесе ол материалдың өзін қышқылдайды. Мысалы ZnO жағдайында төмендегідей реакция орын алуы мүмкін [44, 45]:



Суда көптеген метал оксидтері және сульфидтері ериді. Сонымен қатар энергиясы жоғары заряд тасымалдаушылар материалдың бетіндегі химиялық байланыстарды бұзып, оның морфологиясы мен электронды қасиеттерін өзгертуге алып келеді. Сульфидті ЖӨ-тер үшін, мысалы, CdS үшін сульфидтер түзілумен жүретін қышқылдану реакциясы орын алуы мүмкін [46]:



Сонымен қатар кейбір материалдар газ бөліп, ыдырауы мүмкін, мысалы GaAs InP материалдары AsH₃ және PH₃ газдарын бөле отырып ыдырайды.

Тотығу реакциялары: суды бөлу реакциясы кезінде фотоэлектродтардың бетінде тотығу процестері жүреді, бұл электрод материалдарының еруіне әкелуі мүмкін. Әсіресе белсенді материалды жоғалтуға және тиімділікті төмендетуге әкелетін толығымен инертті емес материалдарда жиі кездеседі.

Зарядты тасымалдаушының рекомбинациясы: заряд тасымалдаушылардың тиімсіз динамикасы судың бөліну реакциясына ықпал етпес бұрын электронды кемтік жұптарының жылдам рекомбинациясына әкелуі мүмкін. Бұл тиімділікті төмендетіп қана қоймайды, сонымен қатар шығын жылуға және материалдың күйзелісіне әкелуі мүмкін.

Химиялық тұрақсыздық: Кейбір материалдар PEC-жүйелерінде қолданылатын сілтілі немесе қышқыл электролиттермен басқа реакцияға түсуі мүмкін. Бұл реакциялар өнімділік пен қызмет ету мерзіміне әсер ететін ЖӨ материалдың бұзылуына немесе өзгеруіне әкеледі.

Беттік пассивация: оксидтер немесе гидроксидтер сияқты беткі қабаттардың пайда болуы суды бөлу реакциясы үшін қажетті каталитикалық белсенділікке кедергі келтіре отырып, фотоэлектродтағы белсенді жерлерді пассивтендіруі мүмкін. Мұндай қабаттар тиімділіктің төмендеуіне және ақырында деградацияға әкелуі мүмкін.

Жылулық және механикалық кернеу: температураның, қысымның және механикалық кернеудің ауытқуын қоса алғанда, PEC-ұяшықтарындағы жұмыс жағдайлары материалдардағы құрылымдық өзгерістерді тудыруы мүмкін, нәтижесінде жарықтар немесе олардың функционалдығын бұзатын басқа ақаулар пайда болуы мүмкін.

Допинг және химиялық құрамы: материалдық қасиеттерді жақсарту үшін қоспаларды қосу мұқият бақыланбаса, кейде тұрақсыздықты тудыруы мүмкін. Мысалы, кейбір қоспалар жұмыс жағдайында коррозияға немесе тұрақсыздыққа бейімділіктің жоғарылауына әкелуі мүмкін.

PEC материалдарының тұрақтылығы мен ұзақ қызмет ету мерзімін арттыру үшін жүргізіліп жатқан зерттеулер жоғары тиімділікті сақтай отырып, деградацияға төтеп бере алатын жабындарды, беттік өңдеулерді және жаңа материалдарды әзірлеуге бағытталған. Көптеген жұмыстарда TiO₂ және Al₂O₃ наноөлшемді жұқа қабықшаларын коррозияға төтеп беру үшін қолданады. Сонымен қатар, Co-Pi, IrO₂, RuO₂ сияқты каталитикалық қабықшалар, реакцияның кинетикасын жақсартып, материалдың бетін коррозиядан қорғайды [47, 48]. Кейбір жұмыстарда материалдың бетін плазмалық өңдеу тұрақтылыққа оң әсер ететіндігін байқаған. Осы іргелі тұрақсыздық мәселелерін шешу арқылы PEC-ұяшықта суды бөлу технологиясының өнімділігі мен өміршеңдігін практикалық қолдану үшін айтарлықтай жақсартуға болады.

Қазіргі дамыту мәселелері

Сонымен PEC-ұяшық арқылы суды бөлу күн сәулесінен сутегін алудың перспективалы технологиясы болып табылады, бірақ ол бірнеше қиындықтарға тап болады. Осы мәселелерді қосымша атап өтейік.

Материалдың тұрақтылығы: PEC жүйелерінде қолданылатын көптеген фотоэлектродтар, әсіресе жарық пен коррозиялық жағдайларда ұзақ уақыт әсер еткенде, материал беті тотығып нашарлайды. Уақыт өте тиімділікті сақтайтын тұрақты материалдарды табу өте маңызды.

Тиімділік: Ағымдағы PEC-жүйелері жиі күннен сутегіге түрлендіру тиімділігінің төмендігінен зардап шегеді. Күн сәулесін жұтуды жақсарту және зарядты бөлу процестерін оңтайландыру тиімділікті арттырудың кілті болып табылады.

Материалдардың құны: Жоғары өнімді фотоэлектрод материалдары әдетте жер қорында сирек кездесетін немесе қымбат материалдар, бұл кең ауқымды өнімдерде жасауда экономикалық тұрғыдан тиімсіз етеді. Неғұрлым үнемді баламаларды әзірлеу үшін зерттеулер жалғасуда.

Электролиттің үйлесімділігі: фотоэлектрод пен электролит арасындағы өзара әрекеттесу жүйенің ұзақ қызмет ету мерзімі мен тиімділігіне әсер ететін коррозия сияқты мәселелерге әкелуі мүмкін. Сол себепті материалдың тұрақтылығы сақталатын электролитті дұрыс таңдау жұмыстары да талқылануда.

Жүйе интеграциясы: тиімділік пен тұрақтылықты сақтай отырып, қолданыстағы сутегі өндіру жүйелеріне PEC-ұяшықтың үздіксіз интеграциясын дамыту қиын мәселе. Бұл мәселелерді шешу материалтанудағы, инженерлік дизайндағы және жүйені оңтайландырудағы жетістіктерді талап етеді. Осы салалардағы үздіксіз зерттеулер мен әзірлемелер жаңартылатын сутегі өндіру үшін PEC-ұяшықта суды бөлудің өміршендігін айтарлықтай жақсартып алады.

Өнеркәсіптік өндірісті қарастыру

Жасыл сутегін алу мақсатында қолданылатын материалдарды масштабтау сутегін өндіруге арналған үлкен қондырғыларды жасауды талап етеді. Мысалы Cu_2O , TiO_2 және Fe_2O_3 сияқты материалдарды төмен шығындармен өндіруге болады, бұл оларды ауқымды қолданбаларға қолайлы етеді. Фотоэлектрохимиялық суды бөлу тұрақты сутегі экономикасына үлес қоса отырып, күн энергиясын тиімді пайдаланып, жылдық сутегі өндірісінің энергетикадағы үлесін өсіруге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, жасыл сутегі басқа сутегін өндіру әдістерімен салыстырғанда, қоршаған ортаға зиянды қалдық шығармайды.

Алайда көптеген белгілі материалдар ұзақ мерзімді тұрақтылыққа және уақыт өте келе өнімділіктің төмендеуіне байланысты қиындықтарға тап болады. Кейбір материалдар қоршаған ортаны ластайды, әсіресе Cd негізіндегі қосылыстардағы улы элементтер. PEC-ұяшық төмен тиімділігі және сутегі тасымалдау мен сақтау мәселелері технологиялық тізбекті күрделендіреді. Бұл бағытта қарқынды зерттеліп жатқан жұмыстарға қарамастан, өндірістік деңгейге шығу үшін материалдардың тиімділік және тұрақтылық мәселелері жеткіліксіз.

Қорытынды

Бұл жұмыста күн сәулесін пайдаланып, фотоэлектрохимиялық су ыдыратуға арналған ұяшықтың жұмыс істеу принципі талқыланды. Оның тиімділігі тікелей материалдың табиғатына және материалдың қасиетіне тікелей тәуелді екендігі көрсетілді. Жоғары тиімділікке жету үшін ЖӨ келесі негізгі физикалық қасиеттерге ие болуы қажет: 1) күн энергиясын жоғары дәрежеде жұта алуы; 2) жұтылған энергияны тиімді түрде электрондар мен кемтіктерге түрлендіру қабілеті; 3) осы заряд тасымалдаушыларды реакция бетіне шығынсыз тасымалдау; 4) электролитпен жүретін химиялық реакцияның жоғары дәрежеде қамтамасыз етілуі. Аталған күрделі процестердің барлығы бір уақытта үйлесімді әрі тиімді орындалуы шарт. Ол үшін әрбір үдеріс (процесс) жеке-жеке зерделеніп, кейін интеграцияланған жүйеге айналуы қажет.

Қазіргі зерттеулердің көпшілігі химиялық тұрақтылығы жоғары жүйелерді әзірлеуге бағытталған, себебі ЖӨ беті фотокоррозияға ұшырайды. Жалпы алғанда, «жасанды фотосинтез» тұжырымдамасы өте қызықты болғанымен, оны жүзеге асыру жолында шешімі табылмаған көптеген мәселелер бар. Мысалы, қолданылатын материалдардың бағасы мен өндіріс шығындары нақты бағаланбаған. Сол себепті, жоғары тиімді жүйе жасап, оны күнделікті өмірге енгізу – болашақтағы маңызды ғылыми-өндірістік міндеттердің бірі.

Болашағы бар жүйелерді жан-жақты және жүйелі түрде зерттеу қажет. Қазіргі таңда белсенді түрде зерттеліп жатқан материалдар қатарына перовскитті фотокатодтар ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), үштік металл оксидтері (CuFeO_2 , BiVO_4 , SnWO_4) және екі өлшемді (2D) материалдар ($\text{g-C}_3\text{N}_4$, FeS_2 , WS_2 , MoS_2) жатады. Бұл материалдар жарықты жақсы жұту қасиетімен, оңай өңделуімен және экономикалық тиімділігімен ерекшеленеді.

Фотоэлектрорхимиялық ұяшықтардың өндірістік құны әлі нақты есептелмеген, өйткені өнеркәсіптік деңгейде тұрақты және сенімді жүйелер әзірге енгізілмеген. Осыған байланысты бұл салада нақты сандық бағалау жүргізу қазіргі таңда мүмкін емес. Фотовольтаика бағытында стандартталған өлшеу әдістері мен зертханалық инфрақұрылым кеңінен дамыған болса, фотоэлектрорхимия саласында мұндай техникалық база әлі толық қалыптаспаған.

Қаржыландыру

Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті, BR21882187 гранты қаржыландырды.

ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Yang W., et al. Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. – Vol. 48. – No. 19. – P. 4979–5015.
- 2 Markhabayeva A., et al. Effect of synthesis method parameters on the photocatalytic activity of tungsten oxide nanoplates // *AIP Advances.* – 2021. – Vol. 11. – No. 9.
- 3 Chen Z., et al. Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols // *Journal of Materials Research.* – 2010. – Vol. 25. – No. 1. – P. 3–16.
- 4 Мархабаева А. и др. Синтез микрокубиков Cu_2O для фотохимического разложения воды // *Вестник. Серия Физическая (ВКФ)*. – 2023. – Т. 85. – №. 2. – С. 36–41.
- 5 Hisatomi T., Kubota J., and K. Domen. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting // *Chemical Society Reviews.* – 2014. – Vol. 43. – No. 22. – P. 7520–7535.
- 6 Osterloh F.E. and B.A. Parkinson. Recent developments in solar water-splitting photocatalysis // *MRS bulletin.* – 2011. – Vol. 36. – No. 1. – P. 17–22.
- 7 Fujishima A. and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature.* – 1972. – Vol. 238. – No. 5358. – P. 37–38.
- 8 Wang S., Liu G., and L. Wang. Crystal facet engineering of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting // *Chemical reviews.* – 2019. – Vol. 119. – No. 8. – P. 5192–5247.
- 9 Zhou D. and K. Fan. Recent strategies to enhance the efficiency of hematite photoanodes in photoelectrochemical water splitting // *Chinese Journal of Catalysis.* – 2021. – Vol. 42. – No. 6. – P. 904–919.
- 10 Forster M., et al. Oxygen deficient $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoelectrodes: A balance between enhanced electrical properties and trap-mediated losses // *Chemical science.* – 2015. – Vol. 6. – No. 7. – P. 4009–4016.
- 11 Sivula K., Le Formal F., and M. Grätzel. Solar water splitting: progress using hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) photoelectrodes // *ChemSusChem.* – 2011. – Vol. 4. – No. 4. – P. 432–449.
- 12 Sharma P., Jang J.W., and J.S. Lee. Key strategies to advance the photoelectrochemical water splitting performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoanode // *ChemCatChem.* – 2019. – Vol. 11. – No. 1. – P. 157–179.
- 13 Joy J., Mathew J., and S.C. George. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting—review // *Inter. Journal of hydrogen energy.* – 2018. – Vol. 43. – No. 10. – P. 4804–4817.
- 14 Ueno K., Oshikiri T., and H. Misawa. Plasmon-induced water splitting using metallic-nanoparticle-loaded photocatalysts and photoelectrodes // *ChemPhysChem.* – 2016. – Vol. 17. – No. 2. – P. 199–215.
- 15 Gellé A. and A. Moores. Water splitting catalyzed by titanium dioxide decorated with plasmonic nanoparticles // *Pure and Applied Chemistry.* – 2017. – Vol. 89. – No. 12. – P. 1817–1827.

- 16 Kim J.H., et al. Overall photoelectrochemical water splitting using tandem cell under simulated sunlight // *ChemSusChem*. – 2016. – Vol. 9. – No. 1. – P. 61–66.
- 17 Miller E.L., DeAngelis A., and S. Mallory. Multijunction approaches to photoelectrochemical water splitting, in *Photoelectrochemical Hydrogen Production* // Springer. – 2011. – P. 205–273.
- 18 Lin Y., et al. Semiconductor nanostructure-based photoelectrochemical water splitting: A brief review // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – Vol. 507. – No. 4–6. – P. 209–215.
- 19 Ager J.W., et al. Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – Vol. 8. – No. 10. – P. 2811–2824.
- 20 Kim J.H., et al. Toward practical solar hydrogen production—an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48. – No. 7. – P. 1908–1971.
- 21 Sayama K. and Y. Miseki. Research and development of solar hydrogen production—Toward the realization of ingenious photocatalysis-electrolysis hybrid system // *Synthesiology English edition*. – 2014. – Vol. 7. – No. 2. – P. 79–91.
- 22 Jia J., et al. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30% // *Nature communications*. – 2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 13237.
- 23 Cheng W.-H., et al. Monolithic photoelectrochemical device for direct water splitting with 19% efficiency // *ACS Energy Letters*. – 2018. – Vol. 3. – No. 8. – P. 1795–1800.
- 24 Romano V., et al. Current density in solar fuel technologies // *Energy & Environmental Science*. – 2021. – Vol. 14. – No. 11. – P. 5760–5787.
- 25 Bozheyev F., and K. Ellmer. Thin film transition metal dichalcogenide photoelectrodes for solar hydrogen evolution: a review // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – Vol. 10. – No. 17. – P. 9327–9347.
- 26 Kim J.S., et al. In_2O_3 /Sn/TiO₂/CdS heterojunction nanowire array photoanode in photoelectrochemical cells // *International journal of hydrogen energy*. – 2014. – Vol. 39. – No. 30. – P. 17473–17480.
- 27 Sharma D., et al. Nanostructured SrTiO₃ thin films sensitized by Cu₂O for photoelectrochemical hydrogen generation // *International journal of hydrogen energy*. – 2014. – Vol. 39. – No. 9. – P. 4189–4197.
- 28 Chou J.-C., et al. Photoexcitation of TiO₂ photoanode in water splitting // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 143. – No. 3. – P. 1417–1422.
- 29 Huang Q., et al. Highly aligned Cu₂O/CuO/TiO₂ core/shell nanowire arrays as photocathodes for water photoelectrolysis // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1. – No. 7. – P. 2418–2425.
- 30 Cheng C., Ren W., and H. Zhang. 3D TiO₂/SnO₂ hierarchically branched nanowires on transparent FTO substrate as photoanode for efficient water splitting // *Nano Energy*. – 2014. – Vol. 5. – P. 132–138.
- 31 Xie S., et al. Gold nanoparticles inducing surface disorders of titanium dioxide photoanode for efficient water splitting // *Nano Energy*. – 2014. – Vol. 10. – P. 313–321.
- 32 Zhang C., et al. Ultrathin hematite films deposited layer-by-layer on a TiO₂ underlayer for efficient water splitting under visible light // *International journal of hydrogen energy*. – 2014. – Vol. 39. – No. 27. – P. 14604–14612.
- 33 Sánchez-Tovar R., et al. Enhancement of photoelectrochemical activity for water splitting by controlling hydrodynamic conditions on titanium anodization // *Journal of Power Sources*. – 2015. – Vol. 286. – P. 224–231.
- 34 Reichert R., Jusys Z., and R.J.r. Behm. Au/TiO₂ photo (electro) catalysis: the role of the Au cocatalyst in photoelectrochemical water splitting and photocatalytic H₂ evolution // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – No. 44. – P. 24750–24759.
- 35 Liu T., et al. Titania-on-gold nanoarchitectures for visible-light-driven hydrogen evolution from water splitting // *Journal of Materials Science*. – 2016. – Vol. 51. – P. 6987–6997.
- 36 Zhang H. and C. Cheng. Three-dimensional FTO/TiO₂/BiVO₄ composite inverse opals photoanode with excellent photoelectrochemical performance. *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – No. 4. – P. 813–821.
- 37 Ahmad Y.H., et al. Tailoring the deposition of MoSe₂ on TiO₂ nanorods arrays via radiofrequency magnetron sputtering for enhanced photoelectrochemical water splitting // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 626. – P. 157205.
- 38 Mohamed S.K., et al. Optimizing the performance of Au_y/Ni_x/TiO₂ NTs photoanodes for photoelectrochemical water splitting // *RSC advances*. – 2023. – Vol. 13. – No. 20. – P. 14018–14032.

- 39 Ali R.B., et al. A synergic effect of Bi-metallic layered hydro-oxide cocatalyst on 1-D TiO₂ driven photoelectrochemical water splitting // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2023. – Vol. 11. – No. 3. – P. 424–435.
- 40 Puerres J., et al. Reduced TiO₂ nanorods decorated with carbon nanodots for photoelectrochemical water oxidation // *ACS Applied Nano Materials*. – 2023. – Vol. 6. – No. 15. – P. 14029–14039.
- 41 Thirumalaisamy L., et al. Dual shield: bifurcated coating analysis of multilayered WO₃/BiVO₄/TiO₂/NiOOH photoanodes for sustainable solar-to-hydrogen generation from challenging waters // *ACS sustainable chemistry & engineering*. – 2024. – Vol. 12. – No. 8. – P. 3044–3060.
- 42 Bae S., et al. Hole-Selective Hybrid TiO₂ Layer towards Long-Term Stability of Low-Cost Photoanodes in Solar Water Oxidation // *Nature*. – 2024. – Vol. 15. – P. 9439
- 43 Sitaaraman S., et al. Photoelectrochemical performance of a nanostructured BiVO₄/NiOOH/FeOOH–Cu₂O/CuO/TiO₂ tandem cell for unassisted solar water splitting // *Nanoscale Advances*. – 2024. – Vol. 6. – No. 9. – P. 2407–2418.
- 44 Abdul Hamid S.B., Teh S.J., and C.W. Lai. Photocatalytic water oxidation on ZnO: a review // *Catalysts*. – 2017. – Vol. 7. – No. 3. – P. 93.
- 45 Liu C.-F., Lu Y.-J., and C.-C. Hu. Effects of anions and pH on the stability of ZnO nanorods for photoelectrochemical water splitting // *ACS omega*. – 2018. – Vol. 3. – No. 3. – P. 3429–3439.
- 46 Ning X., and G. Lu. Photocorrosion inhibition of CdS-based catalysts for photocatalytic overall water splitting // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12. – No. 3. – P. 1213–1223.
- 47 Ros C., Andreu T., and J.R. Morante. Photoelectrochemical water splitting: a road from stable metal oxides to protected thin film solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – No. 21. – P. 10625–10669.
- 48 Bae D., et al. Strategies for stable water splitting via protected photoelectrodes // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46. – No. 7. – P. 1933–1954.

REFERENCES

- 1 Yang W., et al. Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting, *Chemical Society Reviews*, 48 (19), 4979–5015 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8CS00997J>
- 2 Markhabayeva A., et al. Effect of synthesis method parameters on the photocatalytic activity of tungsten oxide nanoplates, *AIP Advances*, 11 (9) (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0065156>.
- 3 Chen Z., et al. Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols, *Journal of Materials Research*, 25 (1), 3–16 (2010). <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0020>.
- 4 Markhabayeva A., et al. Sintez mikrokubikov Cu₂O dlja fotohimicheskogo razlozheniya vody, *Vestnik. Seriya Fizicheskaja (VKF)*, 85 (2), 36–41 (2023) [in Russian].
- 5 Hisatomi T., Kubota J., and K. Domen. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chemical Society Reviews*, 43 (22), 7520–7535 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3CS60378D>.
- 6 Osterloh F.E., and B.A. Parkinson. Recent developments in solar water-splitting photocatalysis, *MRS bulletin*, 36 (1), 17–22 (2011). <https://doi.org/10.1557/mrs.2010.5>.
- 7 Fujishima A., and K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *nature*, 238 (5358), 37–38 (1972). <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- 8 Wang S., Liu G., and L. Wang. Crystal facet engineering of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting, *Chemical reviews*, 119 (8), 5192–5247 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00584>.
- 9 Zhou D., and K. Fan. Recent strategies to enhance the efficiency of hematite photoanodes in photoelectrochemical water splitting, *Chinese Journal of Catalysis*, 42 (6), 904–919 (2021). [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63712-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63712-3).
- 10 Forster M., et al. Oxygen deficient α -Fe₂O₃ photoelectrodes: A balance between enhanced electrical properties and trap-mediated losses, *Chemical science*, 6 (7), 4009–4016 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5SC00423C>.

- 11 Sivula K., Le Formal F., and M. Grätzel. Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes. *ChemSusChem*, 4 (4), 432–449 (2011). <https://doi.org/10.1002/cssc.201000416>.
- 12 Sharma P., Jang J.W., and J.S. Lee. Key strategies to advance the photoelectrochemical water splitting performance of α -Fe₂O₃ photoanode. *ChemCatChem*, 11 (1), 157–179, (2019). <https://doi.org/10.1002/cctc.201801187>.
- 13 Joy J., Mathew J., and S.C. George. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting–review, *International Journal of hydrogen energy*, 43 (10), 4804–4817 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.099>.
- 14 Ueno K., Oshikiri T., and H. Misawa. Plasmon-induced water splitting using metallic-nanoparticle-loaded photocatalysts and photoelectrodes. *ChemPhysChem*, 17 (2), 199–215 (2016). <https://doi.org/10.1002/cphc.201500761>.
- 15 Gellé A., and A. Moores. Water splitting catalyzed by titanium dioxide decorated with plasmonic nanoparticles, *Pure and Applied Chemistry*, 89 (12), 1817–1827 (2017). <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2017-0711>.
- 16 Kim J.H., et al. Overall photoelectrochemical water splitting using tandem cell under simulated sunlight, *ChemSusChem*, 9 (1), 61–66 (2016). <https://doi.org/10.1002/cssc.201501401>.
- 17 Miller E.L., DeAngelis A., and S. Mallory. Multijunction approaches to photoelectrochemical water splitting, in *Photoelectrochemical Hydrogen Production.*, Springer, 205–273 (2011). http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6_7.
- 18 Lin Y., et al. Semiconductor nanostructure-based photoelectrochemical water splitting: A brief review. *Chemical Physics Letters*, 507 (4–6), 209–215 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.03.074>.
- 19 Ager J.W., et al. Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting, *Energy & Environmental Science*, 8 (10), 2811–2824 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5EE00457H>.
- 20 Kim J.H., et al. Toward practical solar hydrogen production—an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. *Chemical Society Reviews*, 48 (7), 1908–1971 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8CS00699G>.
- 21 Sayama K., and Y. Miseki. Research and development of solar hydrogen production—Toward the realization of ingenious photocatalysis-electrolysis hybrid system, *Synthesiology English edition*, 7 (2), 79–91 (2014).
- 22 Jia J., et al. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%, *Nature communications*, 7 (1), 13237 (2016).
- 23 Cheng W.-H., et al. Monolithic photoelectrochemical device for direct water splitting with 19% efficiency, *ACS Energy Letters*, 3 (8), 1795–1800 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b00920>.
- 24 Romano V., et al. Current density in solar fuel technologies, *Energy & Environmental Science*, 14 (11), 5760–5787 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1EE02512K>.
- 25 Bozheyev F., and K. Ellmer. Thin film transition metal dichalcogenide photoelectrodes for solar hydrogen evolution: a review, *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (17), 9327–9347 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2TA01108E>.
- 26 Kim J.S., et al. In₂O₃/Sn/TiO₂/CdS heterojunction nanowire array photoanode in photoelectrochemical cells, *International journal of hydrogen energy*, 39 (30), 17473–17480 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.087>.
- 27 Sharma D., et al. Nanostructured SrTiO₃ thin films sensitized by Cu₂O for photoelectrochemical hydrogen generation, *International journal of hydrogen energy*, 39 (9), 4189–4197 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.201>.
- 28 Chou J.-C., et al. Photoexcitation of TiO₂ photoanode in water splitting. *Materials Chemistry and Physics*, 143 (3), 1417–1422 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.056>.
- 29 Huang Q., et al., Highly aligned Cu₂O/CuO/TiO₂ core/shell nanowire arrays as photocathodes for water photoelectrolysis, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (7), 2418–2425 (2013). <https://doi.org/10.1039/C2TA00918H>.
- 30 Cheng C., Ren W., and H. Zhang. 3D TiO₂/SnO₂ hierarchically branched nanowires on transparent FTO substrate as photoanode for efficient water splitting, *Nano Energy*, 5, 132–138 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.03.002>.

- 31 Xie S., et al. Gold nanoparticles inducing surface disorders of titanium dioxide photoanode for efficient water splitting, *Nano Energy*, 10, 313–321 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.09.029>.
- 32 Zhang C., et al. Ultrathin hematite films deposited layer-by-layer on a TiO_2 underlayer for efficient water splitting under visible light, *International journal of hydrogen energy*, 39 (27), 14604–14612 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.120>.
- 33 Sánchez-Tovar R., et al. Enhancement of photoelectrochemical activity for water splitting by controlling hydrodynamic conditions on titanium anodization, *Journal of Power Sources*, 286, 224–231 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.174>.
- 34 Reichert R., Jusys Z., and R.J.r. Behm. Au/ TiO_2 photo (electro) catalysis: the role of the Au cocatalyst in photoelectrochemical water splitting and photocatalytic H_2 evolution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (44), 24750–24759 (2015). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08428>.
- 35 Liu T., et al. Titania-on-gold nanoarchitectures for visible-light-driven hydrogen evolution from water splitting. *Journal of Materials Science*, 51, 6987–6997 (2016). <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-016-9987-3>.
- 36 Zhang H., and C. Cheng. Three-dimensional $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ composite inverse opals photoanode with excellent photoelectrochemical performance, *ACS Energy Letters*, 2 (4), 813–821 (2017). <https://doi.org/10.1002/sml.201800395>.
- 37 Ahmad Y.H., et al. Tailoring the deposition of MoSe_2 on TiO_2 nanorods arrays via radiofrequency magnetron sputtering for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Applied Surface Science*, 626, 157205 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157205>.
- 38 Mohamed S.K., et al. Optimizing the performance of $\text{Au y/Ni x}/\text{TiO}_2$ NTs photoanodes for photoelectrochemical water splitting, *RSC advances*, 13 (20), 14018–14032 (2023). <https://doi.org/10.1039/D3RA02011H>.
- 39 Ali R.B., et al. A synergic effect of Bi-metallic layered hydro-oxide cocatalyst on 1-D TiO_2 driven photoelectrochemical water splitting. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 11 (3), 424–435 (2023). <http://dx.doi.org/10.1080/21870764.2023.2237358>.
- 40 Puerres J., et al. Reduced TiO_2 nanorods decorated with carbon nanodots for photoelectrochemical water oxidation. *ACS Applied Nano Materials*, 6 (15), 14029–14039 (2023). <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c01903>.
- 41 Thirumalaisamy L., et al. Dual shield: bifurcated coating analysis of multilayered $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2/\text{NiOOH}$ photoanodes for sustainable solar-to-hydrogen generation from challenging waters. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 12 (8), 3044–3060 (2024). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c06528>.
- 42 Bae S., et al. Hole-Selective Hybrid TiO_2 Layer towards Long-Term Stability of Low-Cost Photoanodes in Solar Water Oxidation (2024). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-53754-9>.
- 43 Sitaaraman S., et al. Photoelectrochemical performance of a nanostructured $\text{BiVO}_4/\text{NiOOH}/\text{FeOOH}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ tandem cell for unassisted solar water splitting. *Nanoscale Advances*, 6 (9), 2407–2418 (2024). <https://doi.org/10.1039/D4NA00088A>.
- 44 Abdul Hamid S.B., Teh S.J., and C.W. Lai. Photocatalytic water oxidation on ZnO: a review, *Catalysts*, 7 (3), 93 (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7030093>.
- 45 Liu C.-F., Lu Y.-J., and C.-C. Hu. Effects of anions and pH on the stability of ZnO nanorods for photoelectrochemical water splitting, *ACS omega*, 3 (3), 3429–3439 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00214>.
- 46 Ning X., and G. Lu. Photocorrosion inhibition of CdS-based catalysts for photocatalytic overall water splitting, *Nanoscale*, 12 (3), 1213–1223 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9NR09183A>.
- 47 Ros C., Andreu T., and J.R. Morante. Photoelectrochemical water splitting: a road from stable metal oxides to protected thin film solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (21), 10625–10669 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0TA02755C>.
- 48 Bae D., et al. Strategies for stable water splitting via protected photoelectrodes. *Chemical Society Reviews*, 46 (7), 1933–1954 (2017). <https://doi.org/10.1039/C6CS00918B>.

^{1,2*}**Мархабаева А.А.,**

PhD, ORCID ID: 0000-0002-0657-422X,

*e-mail: Ayymkul.Markhabaeva@kaznu.kz

^{1,2}**Калкозова Ж.К.,**

ассоц. профессор, к.ф.-м.н.,

ORCID ID: 0000-0002-4826-1678,

e-mail: zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz

^{1,2}**Мухаметкаримов Е.С.,**

PhD, доцент, ORCID ID: 0000-0003-1381-4532

e-mail: ye.mukhametkarimov@gmail.com

¹**Қожахмет А.Б.,**

бакалавр, ORCID ID: 0009-0003-6174-0993,

e-mail: abajkozahmet22@gmail.com

¹**Қуандық А.О.,**

бакалавр, ORCID ID: 0009-0008-9514-9372,

e-mail: aaiaulymkuandyk@gmail.com

^{2,3}**Божеев Ф.Е.,**

PhD, д.ф.-м.н., ORCID ID: 0000-0003-2121-6620,

e-mail: farabi.bozheyev@gmail.com

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, г. Алматы, Казахстан

²Институт прикладных наук и информационных технологий, г. Алматы, Казахстан

³Институт фотоэлектрохимии при центре Гельмгольц Хереон, г. Гестахт, Германия

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА: ОТ БАЗОВЫХ ПРИНЦИПОВ ДО ПОСЛЕДНИХ ДОСТИЖЕНИЙ (обзорная статья)

Аннотация

Рост населения, экономическое и промышленное развитие способствуют росту потребления энергии человеком. Метод фотоэлектрохимического получения водорода является одной из экологически чистых и экономичных технологий, позволяющих поддерживать баланс между годовым количеством производимой энергии и развитием человечества. Поэтому исследование материалов в этом направлении и их совершенствование, повышение эффективности и стабильности является важной научно-технической задачей. Фотоактивные полупроводники поглощают солнечную энергию и преобразуют ее в электрическую энергию (или непосредственно в химическую энергию), отделяя водород и кислород от молекул воды путем проведения процесса электролиза. В статье рассмотрены принцип и механизм процесса фотоэлектролиза, основные требования к материалам и последние инновации в этом направлении. Объясняются реакция расщепления воды, а также основные параметры и понятия. В данной работе были проведены сравнение и анализ эффективности преобразования солнечного света в водород на основе современных знаний. В заключение показывается, что эффективность фотоэлектрического элемента зависит от качества, сложности и конфигурации материала.

Ключевые слова: зеленый водород, фотоэлектрохимическая ячейка, полупроводниковые материалы, расщепление воды, фотокатализ.

^{1,2*}**Markhabayeva A.A.,**

PhD, ORCID ID: 0000-0002-0657-422X,

*e-mail: Aaymkul.Markhabaeva@kaznu.kz

^{1,2}**Kalkozova Zh.K.,**

Associate Professor, PhD in Physics and Mathematics,

ORCID ID: 0000-0002-4826-1678,

e-mail: zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz

^{1,2}**Mukhametkarimov Y.S.,**

PhD, Associate Professor, ORCID ID: 0000-0003-1381-4532

e-mail: ye.mukhametkarimov@gmail.com

¹**Kozhakhmet A.B.,**

Bachelor, ORCID ID: 0009-0003-6174-0993,

e-mail: abajkozahmet22@gmail.com

¹**Kuanduk A.O., Bachelor,**

ORCID ID: 0009-0008-9514-9372,

e-mail: aaiaulymkuandyk@gmail.com

^{2,3}**Bozheyev F.E.,**

PhD, Doctor of Physical and Mathematical Sciences,

ORCID ID: 0000-0003-2121-6620, e-mail: farabi.bozheyev@gmail.com

¹National Nanolaboratory, Al Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan²Institute of Applied Science and Information Technologies, Almaty, Kazakhstan³Institute of Photoelectrochemistry, Helmholtz-Zentrum Hereon GmbH, Geesthacht, Germany

**PHOTOELECTROCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION:
FROM BASIC PRINCIPLES TO RECENT ADVANCES
(Review article)**

Abstract

Population growth, economic and industrial development contribute to the growth of human energy consumption. The photoelectrochemical hydrogen production is one of the most environmentally friendly and cost-effective technologies that can maintain the balance between the energy produced and consumption. Therefore, the study of materials in this direction and their improvement, increasing efficiency and stability, is an important scientific and technical task. Photoactive semiconductors (PS) absorb solar energy and convert it directly into chemical energy separating hydrogen and oxygen from water molecules. The article discusses the principle and mechanism of the photoelectrolysis process, the main requirements for materials, and the latest innovations in this direction. The water-splitting reaction, main parameters, and concepts are explained. Analyzing the latest results, the efficiency of converting sunlight into hydrogen was compared and analyzed. The main conclusion is that the efficiency of the photoelectrochemical cells depends on the quality, complexity, and configuration of the materials.

Keywords: green hydrogen, photoelectrochemical cell, semiconductor materials, water splitting, photocatalysis.

Мақаланың редакцияға түскен күні: 25.11.2024