

КІНЕТИКА ФОТОІНТЕРКАЛЯЦІЙНОГО АКУМУЛЮВАННЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ З НАПІВПРОВІДНИКОВИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ ГРУПИ $A^{III}B^{VI}$

Ф.О. Іващишин, Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, Н.В. Волинська

*Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна*

(Отримано 3 березня 2009 р.)

Запропоновано одну із потенціальних та перспективних можливостей перетворення та довготривалого зберігання сонячної енергії за допомогою інтеркаляційних процесів. Суть процесу така: деінтеркаляція при освітленні інтеркальованого катіонами напівпровідника n -типу провідності і інтеркаляція їх у напівпровідник p -типу. Наведено енергетичну діаграму інтеркаляційного фотострумоутворення та накопичення перетвореної енергії. Для дослідження фотоелектрохімічних властивостей системи $n - Li_xInSe|1M LiBF_4$ в γ -бутиролактоні $|p - GaSe$ застосовували методи циклічної вольтамперометрії, електрохімічної імпедансної спектроскопії і моделювання імпедансних даних до еквівалентних електричних схем. В результаті з'ясовано природу фотоелектрохімічної поведінки в катодній і анодній областях.

Ключові слова: фотоінтеркаляція, напівпровідники $A^{III}B^{VI}$, циклічна вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія

PACS: 73.50

УДК: 537.311.322

Вступ

Сьогодні, коли енергоощадність є найважливішою ланкою практично у всіх сферах економіки, проблема ефективного використання сонячної енергії є особливо актуальною. Суть її полягає не стільки у розв'язанні задачі підвищення коефіцієнта корисної дії (ККД) процесу перетворення сонячної енергії в електричну, скільки в знаходженні дешевих способів її акумулювання і довготривалого зберігання. Зрозуміло, що останнього можна досягнути об'єднанням в єдиному пристрої функціональних можливостей перетворення і одночасного („in-situ”) акумулювання перетвореної енергії. Інакше кажучи йдеться про низькоентропійний (струмоутворюючий) неорганічний фотосинтез.

Видається, що перші систематичні спроби розв'язання цієї задачі були зроблені три десятиліття тому, коли автори робіт [1–4] запропонували фотоелектрохімічні перетворювачі сонячного випромінювання в електричну енергію, які здатні накопичувати перетворену енергію і працювати як джерела електричної енергії у відсутності освітлення. У них перетворена енергія сонячного випромінювання на межі розділу неширокозонний напівпровідник електроліт акумулювалася в спеціально виготовленому електроді накопичення. Однак запатентований фотоаккумулятор [4] мав невисоке значення коефіцієнта корисної дії $\sim 1 \div 2$ %, зумовлене великою поверхневою рекомбінацією носіїв в напівпровідни-

вому сульфіді кадмію (CdS), та низьку відтворюваність параметрів, зумовлену складністю підбору електроліту, антикорозійної редокс-пари і електрода накопичення. Подальший розвиток цього напрямку здійснювався використанням як фотоактивного аноду оксидних напівпровідників з широкою забороненою зоною, які проявляли себе як стійкі фотоелектроди [5–6]. Проте фотоперетворювачі, що містять напівпровідники з широкою забороненою зоною, можна задовільно використовувати в ультрафіолетовій і ближній ультрафіолетовій області спектра і, отже, вони не є ефективними для перетворення сонячної енергії. Більше того, у таких системах накопичення перетвореної енергії сонячного випромінювання реалізувалося у вигляді хімічних продуктів електролізу, а не у вигляді електричної енергії.

Ефекти акумулювання перетвореної енергії можна було б реалізувати [7–8] за допомогою інтеркаляційних процесів, а саме – деінтеркаляцією під час освітлення інтеркальованого катіонами напівпровідника n -типу і інтеркаляцією їх у напівпровідник p -типу. Зрозуміло, що вони повинні мати у своїй структурі „гостьові” позиції, тобто характеризуватися сотовою, каналною чи шаруватою кристалічною будовою. Остання виявилася б найпридатнішою з погляду двовірності дифузійних областей для «гостьових» компонентів. У результаті таких процесів рівноважний електродний потенціал n -типу напівпровідника зсуватиметься у додатний бік, а p -типу – у від'ємний відносно водневого електрода порівняння. Змінена після освітлення різниця цих

потенціалів у стані рівноваги і визначатиме ЕРС фотоакумулятора у темряві. Що стосується можливої фотокорозії (до якої менш стійкі напівпровідники *p*-типу), то її подолання можна досягнути конкуруючими редокс-процесами – коли кінетичні властивості редокс-пар електроліту забезпечують швидке захоплення носіїв по мірі їх виходу на поверхню. Це призведе до того, що кінетика фотострумоутворювальних процесів може істотно змінитися. Однак досі цей аспект проблеми, як і ґрунтовне з'ясування кінетики фотоакумулявання, загалом, практично не проводилося. Спробі усунення означених недоліків і присвячено цю роботу.

I. Методика експерименту

В експериментах фоточутливими напівпровідниками *n*- і *p*-типу слугували моноселеніди відповідно індію (*InSe*) та галію (*GaSe*), вирощені методом Бріджмена. У них фотозбудження в принципі може відбуватися без хімічного розкладу, оскільки фотогенерація носіїв відбувається на металічних центрах, екранованих від хімічної взаємодії з електролітом інертними площинами халькогену. Електрохімічні дослідження виконували в трьох-електродній комірці з апротонними розчинами електролітів. Електродом порівняння слугував хлор-срібний електрод. Для освітлення використовувався імітатор сонячного випромінювання потужністю 60 Вт з тепловим фільтром. Імпедансні вимірювання здійснювали в частотному діапазоні ($10^{-2} \div 10^6$ Гц) за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB PGSTAT100" фірми SECO CHEMIES (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Циклічні вольтамперограми електрохімічних комірок записували в темряві і під час освітлення зі швидкістю розгортки напруги 0,005–0,001 В/с у вольтажній області 3,3В–1,0 В.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено енергетичну діаграму перетворення і одночасного акумулювання перетвореної в електричну сонячної енергії, які реалізувалися в електрохімічній системі *n* – $Li_xInSe|1M LiBF_4$ в γ -бутиролактоні|*p* – *GaSe*, де *x* – кількість атомів літію, що припадає на один атом димеру *In* – *In*.

Поява анодних деінтеркаляційних процесів відбувається за участю фотогенерованих дірок в межах потенціалів 1,3 В ÷ 3 В:

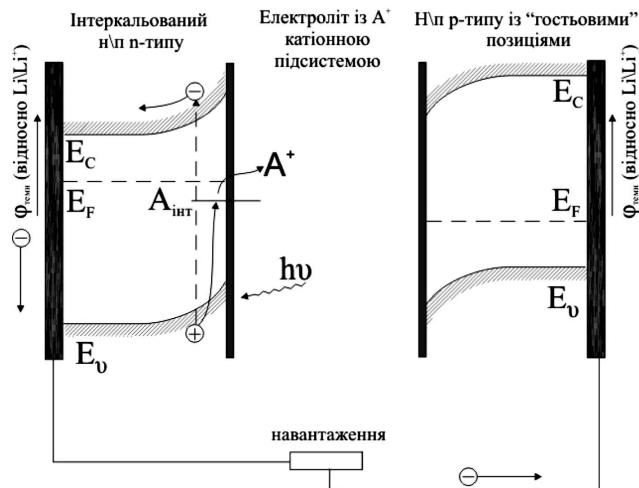
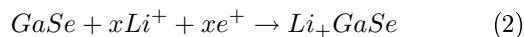


Рис. 1. Енергетична діаграма інтеркаляційного фотострумоутворення і накопичення перетвореної енергії

У замкнутому (на навантаження R_n) колі виникаюча фото-ЕРС забезпечуватиме фотострум заряджання неосвітленого *p* – *GaSe* за інтеркаляційним механізмом – впровадження Li^+ - катіону в його структуру задля компенсації фотоелектрона (рис. 1), який транспортується з фотоанода по навантажувальному опору:



Величина анодного фотоструму є немонотонною функцією потенціалу (рис. 2), а інтеркаляція неосвітленого *p* – *GaSe* добре візуалізується потенціодинамічною кривою (рис. 3).

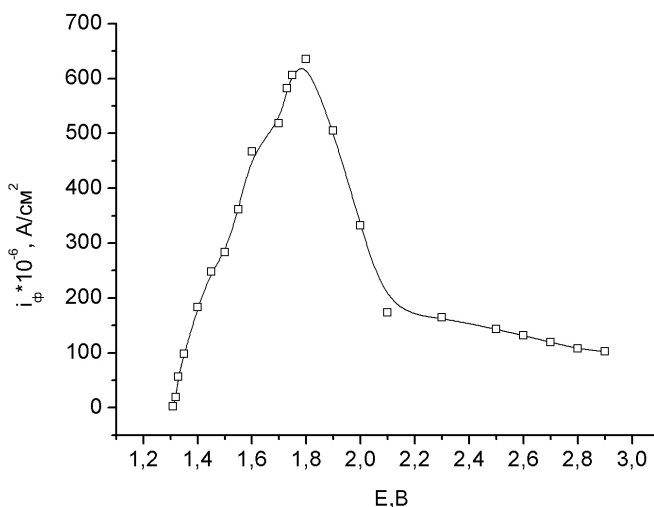


Рис. 2. Залежність анодного фотоструму від потенціалу для Li_xInSe

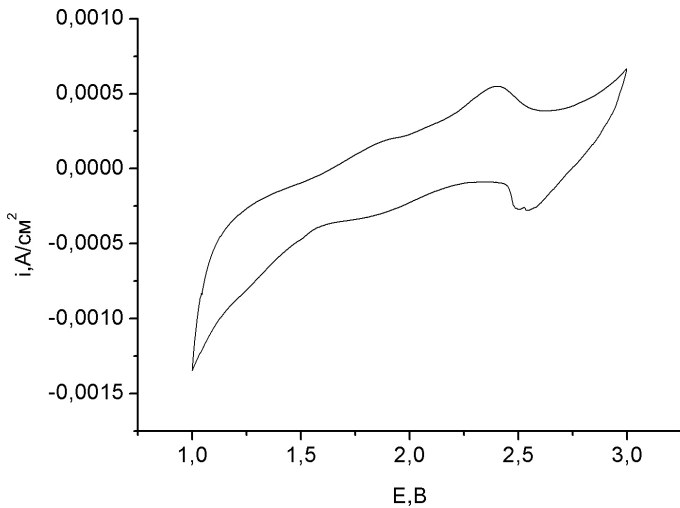


Рис. 3. Циклічна потенціодинамічна крива процесу літєвої інтеркаляції неосвітленого $p - GaSe$, виміряна в темряві за швидкості розгортки потенціалу $0,001 \text{ В/с}$

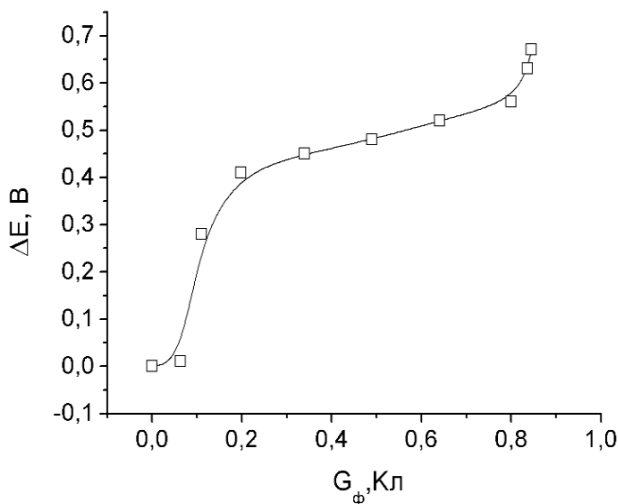
З наведених залежностей добре зрозуміло, що завжди можна вибрати певний інтервал значень x , в якому обидві кінетики будуть взаємовідповідними.

Як відомо [9], утворення нестехіометричних фаз впровадження Li_xGaSe під час інтеркаляції літєм супроводжується зсувом їх електродного потенціалу (ΔE) у від'ємний щодо хлор-срібного електрода порівняння бік. До того ж він здатний оборотно

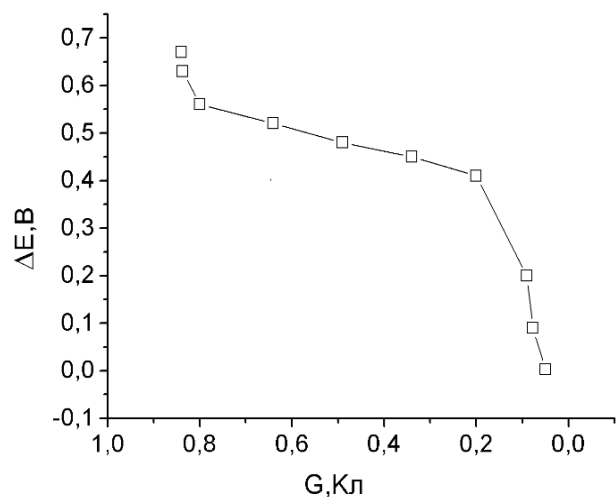
інтеркалюватись літєм до $x = 1$, що відповідає питомій електричній ємності $G_n = 181 \text{ мАгод/г}$. Зміни ΔE під час фотозаряджання залежно від кількості пропущеної фотоелектрики (G_Φ) та при гальваностатичному ($j = 10^{-5} \text{ А/см}^2$) розряді у темряві наведені на рис. 4.

Детальний аналіз кінетики анодного фотоінтеркаляційного струмоутворення методом імпедансної спектроскопії показав, що діаграми Найквіста (рис. 5) добре моделюються електричною еквівалентною схемою, зображеною на рис. 6, а визначені за допомогою комп'ютерної програми ZView-2 кінетичні параметри наведені в табл. 1. У цій схемі:

1. R_0 – опір, що відображає опір електроліту;
2. паралельна R_1C_1 -ланка моделює процеси перенесення заряду через міжфазну межу в Li_xInSe , що перебуває в гетерофазному стані;
3. паралельна R_2C_2 -ланка відображає процес перенесення заряду із електроліту в об'єм Li_xInSe . Тут R_2 – опір стадії перенесення заряду із електроліту в об'єм активного матеріалу, C_2 – ємність подвійного електричного шару межі розділу напівпровідник/електроліт;
4. R_3 – релаксаційний опір інтеркальованої матриці;
5. CPE – відображає дещо розподілену («спотворену») дифузію гостьового компонента в інтеркальованій матриці.



а



б

Рис. 4. Фотозаряд $GaSe$ (а) і розряд утвореного фотоінтеркалтанту Li_xInSe в темряві (б)

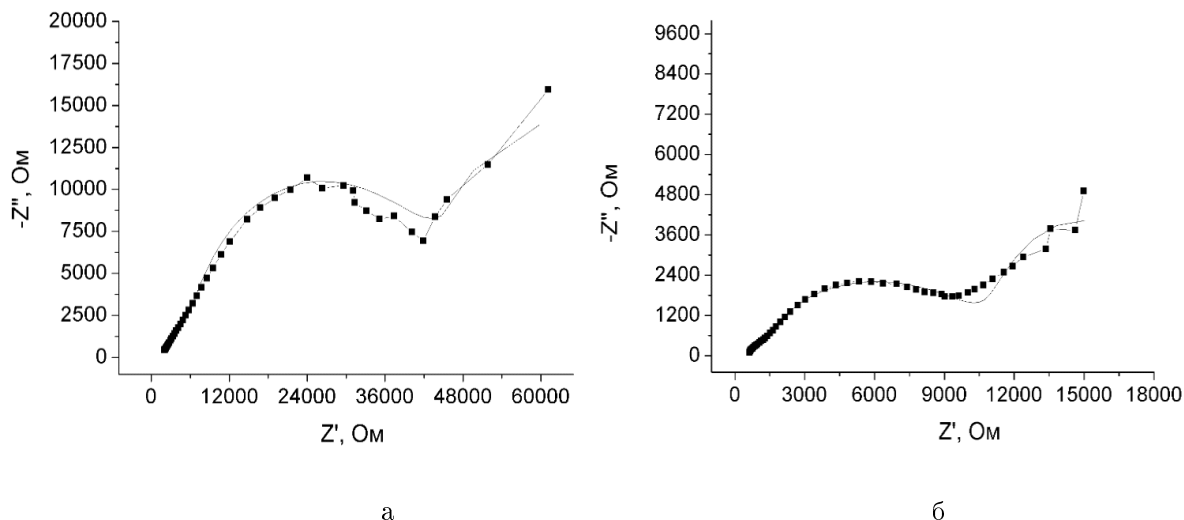


Рис. 5. Діаграми Найквіста ($E=1,6$ В) для Li_xInSe в темряві (а) і на світлі (б)

Кінетичні параметри процесу деінтеркалювання Li_xInSe :
а – в темряві; б – при освітленні

	R0	R1	R2	R3	C1	C2	CPE	
	кОм	кОм	кОм	кОм	Ф	Ф	CPE-T	CPE-P
а	1,737	23,258	33,432	18,553	6E-4	2,6E-7	6,8E-8	0,456
б	0,4638	7,582	7,118	4,807	1,4E-3	2,2E-7	1,66E-5	0,43

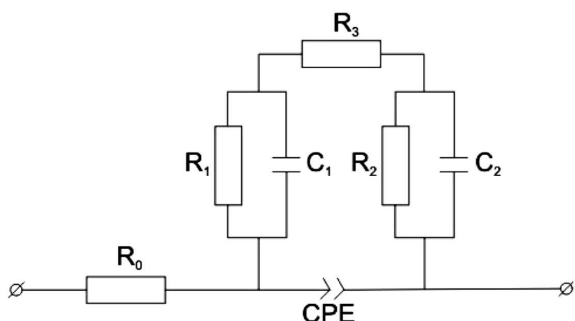


Рис. 6. Еквівалентна електрична схема для фотоінтеркаляції-фотодеінтеркаляції

Для випадку освітлення межі розділу $GaSe$ з електролітом домінуючим процесом виступатиме фотозаряджання подвійного електричного шару (ПЕШ) зі сповільненою кінетикою, контрольованою швидкістю фотохімічних реакцій на поверхні електрода. Співвідношення між її величиною та швидкостями генерації і рекомбінації нерівноважних фотоносіїв визначатиме швидкість наростання різниці потенціалів $\Delta\varphi$ між обкладками ПЕШ. Тривалість досягнення нею максимального значення залежить, як виявилось, від x і може становить сотні хвилин, як це показано на рис. 7 для випадку селеніду галію. Особливої уваги заслуговує немонотонна зміна фото-ЕРС Li_xGaSe зі збільшенням x (забез-

печене інтеркаляційними фотоострумами) (рис. 8), зумовлена найімовірніше положенням потенціалу плоских зон для $GaSe$ в додатній області потенціалів (для $InSe$ у від'ємній). Тоді під час інтеркалювання до 0,6 Кл для $GaSe$ зони ще більше загинаються, а в області спадання E_{Φ} (0,6–0,84Кл) рівень Фермі повертається до вихідного положення (зони випрямляються).

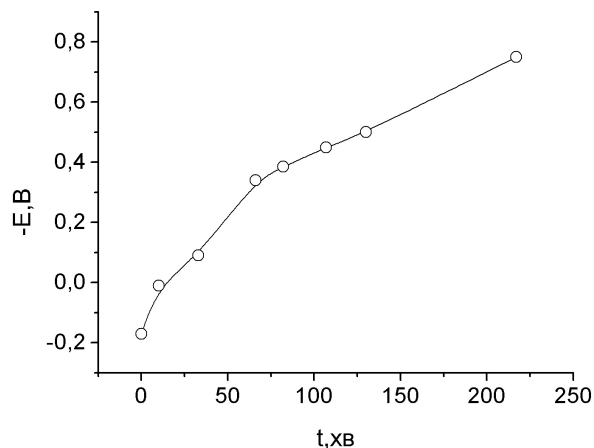
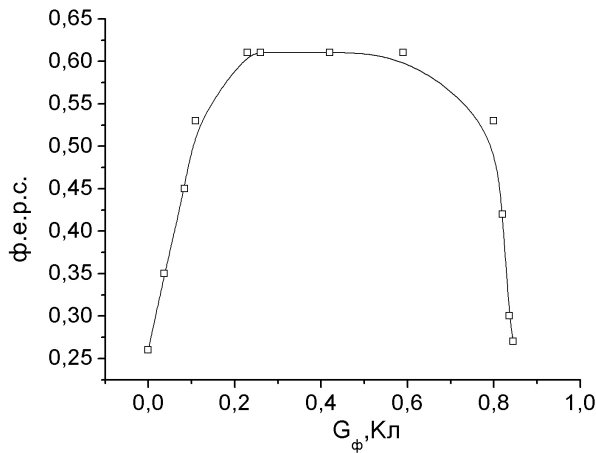
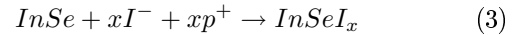


Рис. 7. Хронопотенціограма $GaSe$ процесу освітлення на відкритому колі

Рис. 8. Залежність ф.е.р.с. Li_xGaSe від значення x

Освітлення $n-InSe$ в аналогічній електрохімічній системі призводить до падіння фото-ЕРС в дослідженій області концентрацій впровадженого літію майже до нуля. Це по всій ймовірності зумовлено зсувом електродного потенціалу у від'ємну область,

що в свою чергу призводить до майже повного випрямлення зон через зсув положення рівня Фермі у від'ємну область. Добитися зміщення електродного потенціалу для селеніду індію в додатний бік можна легуванням з подальшим фотоінтеркалюванням його іонами I^- з розчину відповідно до рівняння:



Як уже зазначалося для подолання фотокорозійних процесів необхідне застосування редокс-пар. У результаті виконаних досліджень встановлено, що для досліджуваних систем найефективнішими є пари S^{-2}/S_2^{-2} та I^-/I_2^0 . У першому випадку електрохімічна система забезпечувала значення фото-ЕРС 0.55В, а розрядного фотоструму (наприклад, при $E = 0,33$ В) $\sim 38\mu$ А/см². У другому – досягалося максимального значення E_ϕ на 0.05 В меншого, ніж у першому, проте розрядний фотострум зріс більше, ніж вдвічі.

Отже, у роботі досліджено фотодеінтеркаляцію Li_xInSe , яка може слугувати фотоанодом для інтеркаляції $GaSe$ до $x=1$, що відповідає $C=181\text{мА}\times\text{год}/\text{г}$. Показано значне покращання кінетичних параметрів фотодеінтеркаляції в 3–4 рази.

Література

- [1] Jayaderaiah T.S. Semiconductor-Electrolyte Interface Devices for Solar Energy Conversion // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 25 – P.399–400.
- [2] Anderson W.W. et. All. Becquerel Effect Solar Cell // Energy Conversion. – 1976. – Vol. 15. – P.95–94.
- [3] Gerisher H. Electrochemical Photo and Solar Sells // J. Electro-analytical & Interfacial Electrochem. – 1975. – Vol.58. – P.236–274.
- [4] Пат. 4064326 США, МКИ Н 01 М 6 / 36. Photo - electrochemical cell containing chalcogenide redox couple and having storage capability / J. Manassen, G. Hodes, D. F Cahen (USA); Yeda Research and development Co. – № 771317; Заявлено 23. 02. 77; Опубл. 20. 12 77; НКІ 428 / 111. – 8 с.).
- [5] Wringhton M.S., Morse D.L., Ellis A.B., Ginley D.S, Abrahamson H.B. Photoassisted electrolysis of water by ultraviolet irradiation of an antimony doped stannic oxide electrode // J. Amer. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98. – P. 44–48.
- [6] Weon-Pil Taia,*, Kozo Inoue, Jae-Hee Oha. Ruthenium dye-sensitized SnO₂/TiO₂ coupled solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells Letter. – 2002. – Vol. 71. – P. 553–557.
- [7] Betz G., Tribeetsch H., Energy conversion and storage using insertion materials Progress in Solid State. – 1985. – Т. 16. – № 4. – С. 195–290.
- [8] Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Ковалюк З.Д., Рыбайло В.О. Влияние интеркалирования на фото-ЭДС контакта слоистый полупроводник-электролит Гелиотехника. – 1987. – № 3. – С. 8–10.
- [9] Григорчак І.І., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа АПВVI Изв. АН СССР, Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 3. – С. 412–415.

KINETICS OF PHOTOINTERCALATION ACCUMULATION OF SOLAR ENERGY IN ELECTROCHEMICAL SYSTEMS WHITH SEMICONDUCTING ELECTRODES OF $A^{III}B^{VI}$ GROUP

F.O. Ivashchyn, B.P. Bakhmatyuk, I.I. Grygorchak, N.V. Volynska

*National University "Lvivska Politechnika"
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

One potential and perspective possibility of transformation and of long duration storage of solar energy using intercalation reaction is proposed. The process of deintercalation of cations inserted in n -type semiconductor and its intercalation into p -type semiconductor underlies mentioned possibility. The energetic diagram of intercalation photocurrent formation and accumulation of transformed energy is presented. The methods of cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and its data modeling were used to investigate photoelectrochemical properties of $n - Li_xInSe|1M LiBF_4$ in γ -butyrolactone| $p - GaSe$ system. The phenomenon of photoelectrochemical behaviour in cathode and anode regions was determined.

Keywords: photointercalation, semiconductoren AIII BVI, cyclical voltamperometry, impedanc spectroscopy

PACS: 73.50

УДК: 537.311.322