

ІНТЕРКАЛЯЦІЙНИЙ НИЗЬКОЕНТРОПІЙНИЙ ФОТОСИНТЕЗ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДО АКУМУЛЮВАННЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

*Національний університет „Львівська політехніка”,
м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 79013, E-mail: Ivangr@rambler.ru*

Анотація В роботі основну увагу приділено можливості акумулювання перетвореної сонячної енергії за допомогою інтеркаляційних процесів, а саме – деінтеркаляцією при освітленні інтеркальованого катіонами напівпровідника n – типу провідності і інтеркаляцією їх у напівпровідник p – типу. Представлено енергетичну діаграму інтеркаляційного фотострумоутворення та накопичення перетвореної енергії.

Аннотация. В работе основное внимание уделено возможности аккумуляирования преобразованной солнечной энергии с помощью интеркаляционных процессов, а именно – деинтеркаляцией при освещении интеркалированного катионами полупроводника n -типа проводимости и интеркаляцией их в полупроводник p -типа. Представлено энергетическую диаграмму интеркаляционного фототокообразования и накопления преобразованной энергии

Abstract. This article deals with the possibility of transformed solar energy accumulation with use of lighting deintercalation of inserted cations of n -type semiconductor and its intercalation into p -type semiconductor. The energetic diagram of intercalation photocurrent formation and accumulation of transformed energy are presented.

Ключові слова: сонячна енергія, інтеркаляційні процеси.

ВСТУП

Сьогодні, коли енергоощадність виступає найважливішою ланкою практично у всіх сферах економіки, проблема ефективного використання сонячної енергії постає з особливою актуальністю. Суть її полягає не стільки у вирішенні задачі підвищення коефіцієнта корисної дії (к.к.д) процесу перетворення сонячної енергії в електричну, скільки в знаходженні дешевих способів її акумулювання і довготривалого зберігання. Зрозуміло, що останнього можна досягнути шляхом об'єднання в єдиному пристрої функціональних можливостей перетворення і

одночасного („in-situ”) акумулювання перетвореної енергії. Іншими словами мова йде про низькоентропійний (струмоутворюючий) неорганічний фотосинтез.

Видається, що перші систематичні спроби вирішення 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 фотоакумулятор [4] мав невисоке значення коефіцієнта корисної дії $\sim 1 \div 2\%$, зумовлене великою поверхневою рекомбінацією носіїв в напівпровідниковому сульфіді кадмію (*CdS*), та низьку відтворюваність параметрів, викликану в основному складністю підбору електроліту, антикорозійної редокс-пари і електрода накопичення. Подальший розвиток цього напрямку здійснювався шляхом використання в якості фотоактивного аноду оксидних напівпровідників з широкою забороненою зоною, які виявляли себе як стійкі фотоелектроди [5 - 6]. Проте фотоперетворювачі, що містять напівпровідники з широкою забороненою зоною можуть задовільно використовуватися в ультрафіолетовій і ближній ультрафіолетовій області спектру і таким чином, вони не є ефективними для перетворення сонячної енергії. Більше того, в 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 при освітленні 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 найбільш придатною з точки зору двохмірності дифузійних областей для «гостьових» компонентів. В результаті таких процесів рівноважний електродний потенціал *n* –типу напівпровідника буде зсуватися у додатню сторону, а *p*–типу у від’ємну відносно водневого електрода порівняння. Змінена після освітлення різниця цих потенціалів у стані рівноваги і буде визначати 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

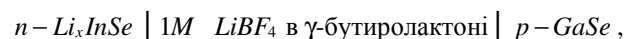
кінетика фотострумоутворюючих процесів суттєвим чином може змінитися. Однак, до цього часу даний аспект проблеми, як і ґрунтовне з'ясування кінетики фотоакумулювання, загалом, практично не проводилося. Спробі усунення означених недоліків і присвячена дана робота.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

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

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено енергетичну діаграму процесів перетворення і одночасного акумулювання перетвореної в електричну сонячної енергії, які реалізувалися в електрохімічній системі



де x – кількість атомів літію, що припадає на один атом димеру $\text{In}-\text{In}$. Поява анодних деінтеркаляційних процесів відбувається за участю фотогенерованих дирок в межах потенціалів $1,3\text{В} \div 3\text{В}$:



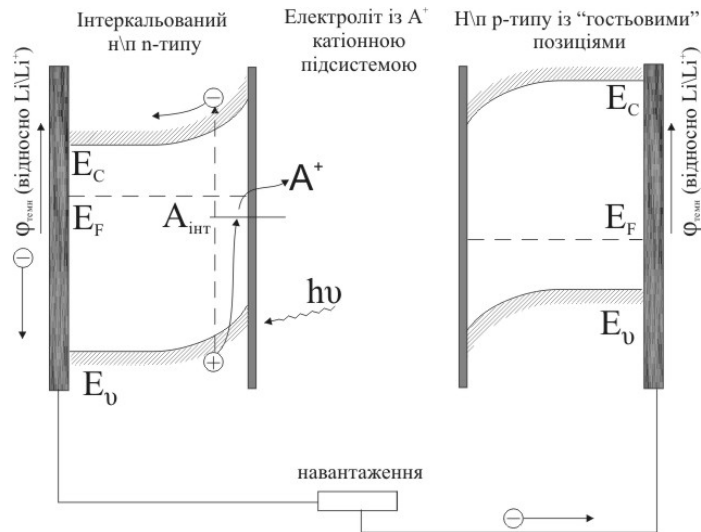


Рис.1 Енергетична діаграма інтеркаляційного фотострумоутворення і накопичення перетвореної енергії

В 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 фотоаноду по навантажувальному опорі:



При цьому величина анодного фотоструму є немонотонною функцією потенціалу (рис. 2), а процес інтеркаляції неосвітленого $p-GaSe$ добре візуалізується потенціодинамічною кривою (рис.3).

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

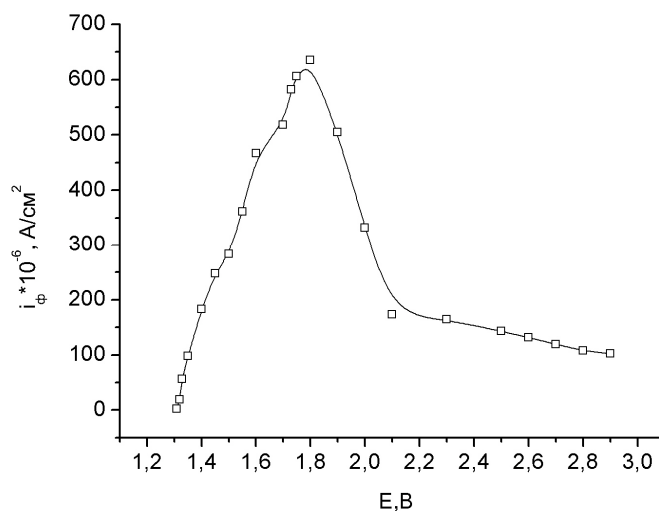


Рис.2. Залежність анодного фотоструму від потенціалу для Li_xInSe

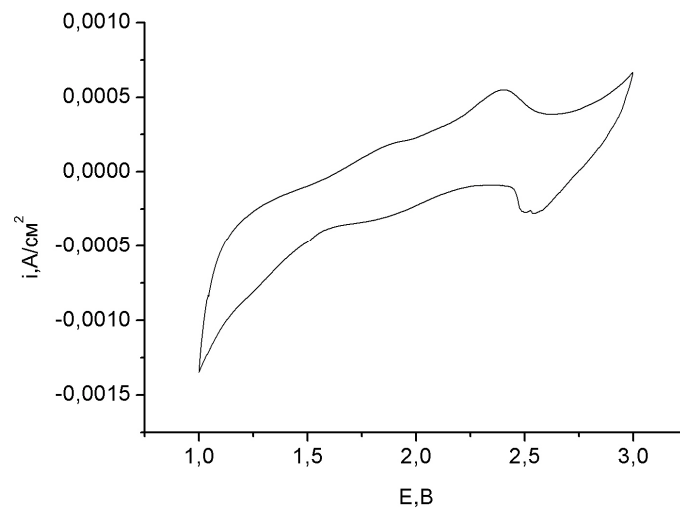


Рис.3. Циклічна потенціодинамічна крива процесу літєвої інтеркаляції неосвітленого $p-GaSe$, виміряна в темряві при швидкості розгортки потенціалу 0,001В/с

Як відомо [9], утворення нестехіометричних фаз впровадження Li_xGaSe в процесі інтеркаляції літєм супроводжується зсувом їх електродного потенціалу (ΔE) у від'ємну відносно хлор-срібного електроду порівняння сторону. При цьому він здатний оборотно інтеркалюватись літєм до $x = 1$, що відповідає питомій електричній ємності $G_n = 181 \text{ мАгод/г}$. Зміни ΔE у процесі фотозарядження в залежності від кількості пропущеної фотоелектрики (G_ϕ) та при гальваностатичному ($j = 10^{-5} \text{ А/см}^2$) розряді у темряві наведені на рис.4.

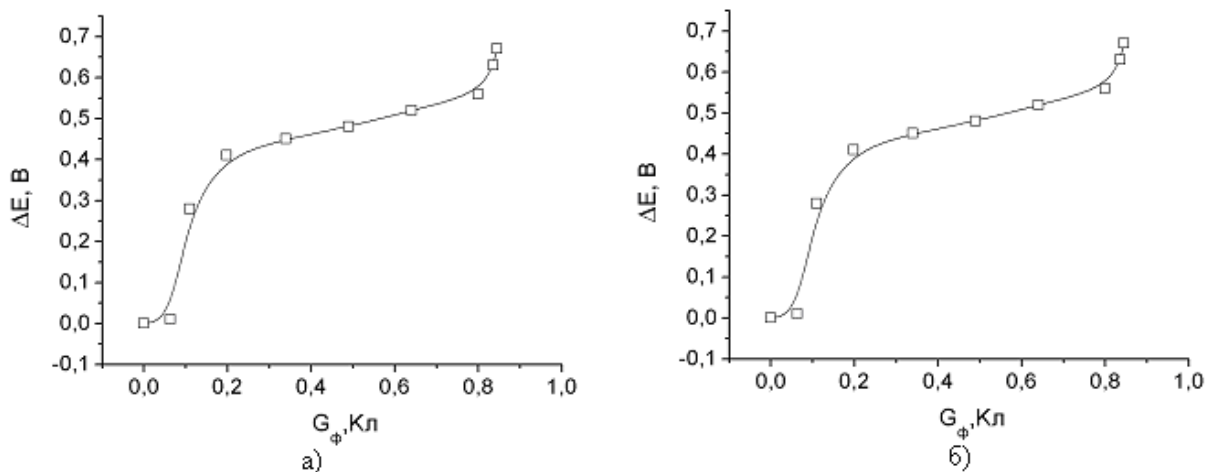


Рис.4. Фотозаряд $GaSe$ (а) і розряд утвореного фотоінтеркалantu Li_xInSe в темряві (б)

Детальний аналіз кінетики анодного фотодеінтеркаляційного 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 представлені в табл. 1. В даній схемі:

- R_0 – опір, що відображає опір електроліту;

- паралельна R_1C_1 – ланка моделює процеси перенесення заряду через міжфазну межу в Li_xInSe , що знаходиться в гетерофазному стані;
- 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;
- R_3 – релаксаційний опір інтеркальованої матриці;
- CPE – відображає дещо розподілену («спотворену») дифузію гостьового компонента в інтеркальованій матриці

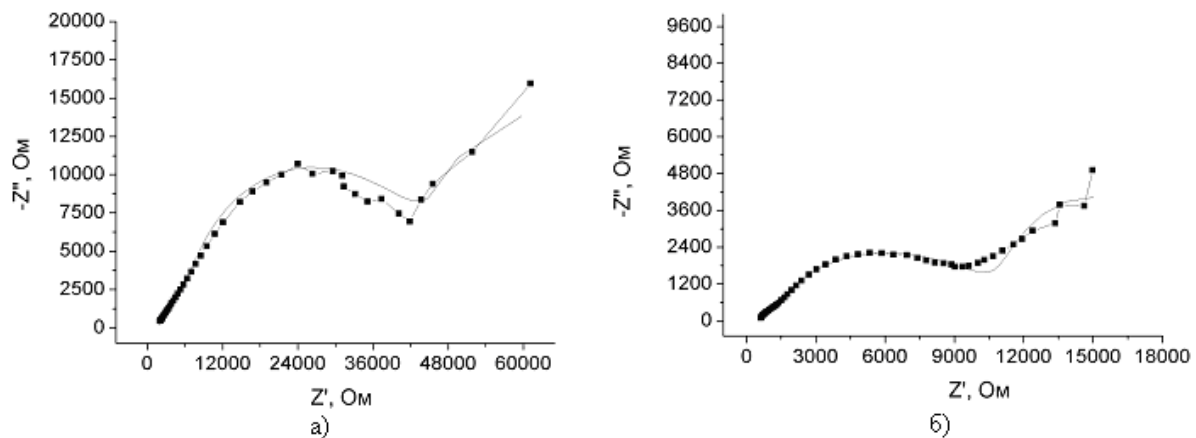


Рис.5. Діаграми Найквіста ($E=1,6$ В) для Li_xInSe в темряві (а) і на світлі (б)

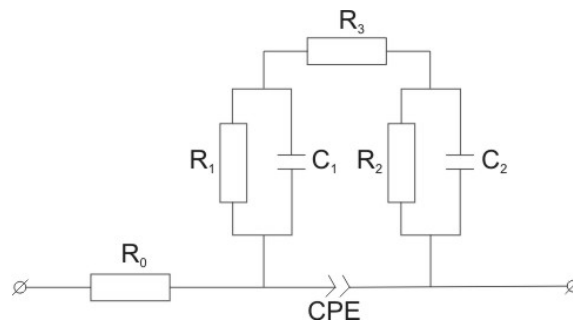


Рис.6. Еквівалентна електрична схема для процесів фотоінтеркаляції- фотодеінтеркаляції

Таблиця 1.

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

Для випадку освітлення межі розділу $GaSe$ з електролітом домінуючим процесом виступатиме фотозарядження подвійного електричного шару (ПЕШ) зі сповільненою кінетикою, контрольованою швидкістю фотохімічних реакцій на поверхні електроду. Співвідношення між її величиною та швидкостями генерації і рекомбінації нерівноважних фотоносіїв визначатиме швидкість наростання різниці потенціалів $\Delta\phi$ між обкладками ПЕШ. Тривалість досягнення нею максимального значення

залежить, як вияснилося, від x і може складати сотні хвилин, як це показано на рис.6 для випадку селеніду галію. При цьому особливої уваги заслуговує немонотонна зміна фото-ЕРС Li_xGaSe зі збільшенням x (забезпечене інтеркаляційними фотоострумами) (рис.8), зумовлена найімовірніше положенням потенціалу плоских зон для $GaSe$ в додатній області потенціалів (для $InSe$ у від'ємній). Тоді в процесі 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).

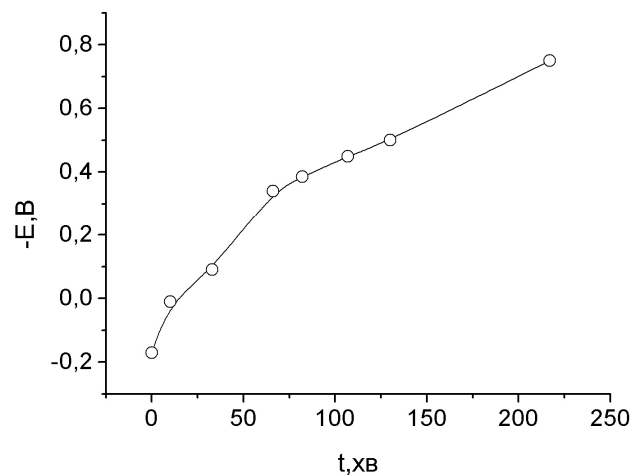


Рис.7. Хронопотенціограма $GaSe$ процесу освітлення на відкритому колі

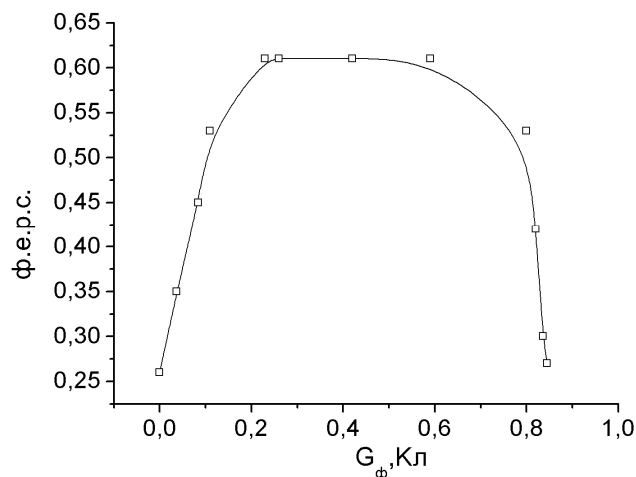


Рис.8. Залежність ф.е.р.с. Li_xGaSe від значення x

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 викликано 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 додатню сторону можна легуванням з наступним фотоінтеркалюванням його іонами Г з розчину відповідно до рівняння:



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

Таким чином, в роботі досліджено процес фотодеінтеркаляції $Li_x\text{InSe}$, який може служити фотоанодом для інтеркаляції $GaSe$ до $x=1$, що відповідає $C_p = 181\text{mA}\times\text{год}/\text{г}$. Показано значне покращення кінетичних параметрів процесу фотодеінтеркаляції в 3-4рази

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Jayaderaiah T. S. Semiconductor-Electrolyte Interface Devices for Solar Energy Conversion / T. S. Jayaderaiah // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 25. – P. 399-400. – *Бібліогр.*: с. 400.
2. Anderson W. W. Becquerel Effect Solar Cell / W. W. Anderson // Energy Conversion. – 1976. – Vol. 15. – P.85-94. – *Бібліогр.*: с.93-94.
3. Gerisher H. Electrochemical Photo and Solar Sells / H. Gerisher // J. Electro-analytical & Interfacial Electrochem. – 1975. – Vol. 58. – P. 236-274. – *Бібліогр.*: с. 273-274.
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. Photoassisted electrolysis of water by ultraviolet irradiation of an antimony doped stannic oxidev electrode / [Wrighton M. S., Morse D. L., Ellis A.B. et. al.] // J. Amer. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98. – P. 44-48. – *Бібліогр.*: с.48.
6. Weon-Pil Taia. Ruthenium dye-sensitized SnO2/TiO2 coupled solar cells / Weon-Pil Taia, Kozo Inoueb, Jae-Hee Oha // Solar Energy Materials & Solar Cells Letter. – 2002. –Vol. 71. – P. 553-557. – *Бібліогр.*: с.557.
7. Betz G. Energy couversion and storage using insertion materials / G. Betz, H. Tribeetsch // Progress in Solid State. – 1985. – Vol. 16. – № 4. – P. 195-290. – *Бібліогр.*: с. 283-290.
8. Влияние интеркалирования на фото-ЭДС контакта слоистый полупроводник-электролит / [Бахматюк Б. П., Григорчак И. И., Ковалюк З. Д., Рыбайло В. О.] // Гелиотехника. – 1987. – № 3. – С. 8-10. – *Бібліогр.*: с.10.
9. Григорчак И. И. Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ / Григорчак И. И., Ковалюк З. Д., Юрценюк С. П. // Изв. АН СССР; Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17. – № 3. – С. 412-415. – *Бібліогр.*: с.415.

Надійшла до редакції 02.12.2008р.

ІВАЩИШИН ФЕДІР ОЛЕГОВИЧ – аспірант кафедри прикладної фізики та інженерного матеріалознавства національного університету "Львівська політехніка", Львів, Україна.

БАХМАТЮК БОГДАН ПЕТРОВИЧ – к.х.н., провідний науковий співробітник кафедри прикладної фізики та інженерного матеріалознавства національного університету "Львівська політехніка", Львів, Україна.

ГРИГОРЧАК ІВАН ІВАНОВИЧ – д.т.н., старший науковий співробітник, завідувач лабораторії молекулярної фізики та нано-енергетики національного університету "Львівська політехніка", Львів, Україна.