



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78243 (13) C2
(51) МПК (2006)
H01M 10/36
H01G 9/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ФОТОАКУМУЛЯТОР

1

(21) 20040503984
(22) 25.05.2004
(24) 15.03.2007
(46) 15.03.2007, Бюл. № 3, 2007 р.
(72) Бахматюк Богдан Петрович, Григорчак Іван Іванович, Понеділок Григорій Володимирович, Рудавський Юрій Кирилович
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
(56) US 4064326, 20.12.1977
US 4414300, 08.10.1983

2

(57) Фотоакумулятор, що містить прозорий корпус, заповнений розчином електроліту з редокс-парою, та розміщені в розчині фотоактивні анод і електрод накопичення з струмовиводами, який **відрізняється** тим, що як матеріал фотоактивного анода використаний селенід індію з шаруватою кристалічною структурою, електрода накопичення - фоточутливий селенід галію з шаруватою кристалічною структурою і неводний апротонний електроліт з редокс-парою.

Винахід відноситься до пристроїв безпосереднього перетворення хімічної енергії в електричну, а саме – до вторинних елементів з органічним електролітом. Він може бути використаний для автономного живлення різноманітних пристроїв електротехніки і енергопостачання за рахунок як перетвореної сонячної енергії, так і накопиченої в ньому перетвореної енергії, коли відсутнє освітлення.

Відомі фотоакумулятори, що мають два електроди, які приведені в контакт з електролітом і в яких в якості фотоактивного аноду використовувались прості і складні напівпровідникові матеріали. Однак, тільки оксидні напівпровідники з широкою забороненою зоною виявили себе як стійкі фотоелектроди, наприклад: Ta₂O₅ [W. Ch. V. Geel, C.A. Pistorius, P. Winkel, "Photo effects with anodic oxide layers on tantalum and aluminium", Philips Res. Repts., vol.13, pp.265 -276, (1958)]; TiO₂ і WO₃ [A.Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". Nature, vol.238, pp.37 -38, (1972)]; Sb-SnO₂ [M. S.Wrighton, D.L. Morse, A.B. Ellis, D.S. Ginley, H.B. Abrahamson, "Photoassisted electrolysis of water by ultraviolet irradiation of an antimony doped stannic oxide electrode", J. Amer. Chem. Soc., vol.98, pp.44-48, (1976)].

Фотоакумулятори, 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. Більшість інших матеріалів, використовуваних в якості фотоактивних електродів, таких як - Si, Ge, GaP зазнають сильної електрохімічної корозії. Вищеописані фотоакумулятори здатні накопичувати перетворену енергію і працювати як джерела електричної енергії у відсутності освітлення, наприклад: [T.S.Jayaderaiah, "Semiconductor-Electrolyte Interface Devices for Solar Energy Conversion", Appl. Phys. Lett., vol.25, pp.399-400, (1974); W.W. Anderson et.al., "Becquerel Effect Solar Cell", Energy Conversion, vol. 15, pp.95-94, (1976); H. Gerisher "Electrochemical Photo and Solar Sells", J. Electro-analytical & Interfacial Electrochem., vol.58, pp.236-274 (1975)].

Відомі також фотоакумулятори, призначені для перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну енергію, які здатні накопичувати перетворену енергію і працювати як джерела електричної енергії у відсутності освітлення, наприклад: [T.S.Jayaderaiah, "Semiconductor-Electrolyte Interface Devices for Solar Energy Conversion", Appl. Phys. Lett., vol.25, pp.399-400, (1974); W.W. Anderson et.al., "Becquerel Effect Solar Cell", Energy Conversion, vol. 15, pp.95-94, (1976); H. Gerisher "Electrochemical Photo and Solar Sells", J. Electro-analytical & Interfacial Electrochem., vol.58, pp.236-274 (1975)].

Найближчим за технічною суттю є фотоакумулятор, що містить прозорий корпус, заповнений розчином електроліту з редокс-парою і розташовані в ньому фотоактивний електрод та електрод накопичення з струмовиводами [Пат. 4064326 США, МКИ H01M6/36. Photo -electrochemical cell containing chalcogenide redox couple and having storage capability /J. Manassen, G. Hodes, D.F. Cahen (USA); Yeda Research and development Co.-

(13) C2

(11) 78243

(19) UA

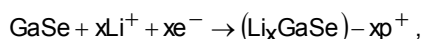
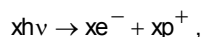
№771317; Заявлено 23.02.77; Опубл. 20.12.77; НКИ 428/111. -8с.].

Однак цей фотоаккумулятор має невисоке значення коефіцієнта корисної дії (ККД) $\sim 1 \div 2\%$, зумовлене великою поверхневою рекомбінацією носіїв сульфиду кадмію, а низька відтворюваність параметрів викликані в основному складністю підбору електроліту, редокс - пар і електрода накопичення.

В основу винаходу поставлено завдання створити фотоаккумулятор, шляхом виконання для нього двох нових фоточутливих халькогенідних напівпровідникових електродів з шаруватою кристалічною структурою, а також використання нової електролітної системи з редокс-парою, що дало б можливість зменшити поверхневу рекомбінацію носіїв струму, забезпечити добру фоточутливість електродів до видимого світла та здатність до фотоінтеркаляції - фотодеінтеркаляції літію і таким чином підвищити коефіцієнт корисної дії, питомої енергоємності, надійності та знизити ціну.

Поставлене завдання вирішується тим, що у запропонованому фотоаккумуляторі, що містить прозорий корпус, заповнений розчином електроліту з редокс-парою і розташовані в ньому фотоактивний електрод та електрод накопичення з струмовиводами, згідно винаходу, як матеріал фотоактивного аноду використаний селенід індію з шаруватою кристалічною структурою, як електрод накопичення - фоточутливий селенід галію з шаруватою кристалічною структурою, а електроліт з редокс-парою має склад: $0,1-0,4\text{M LiI}$, $0,01-0,04\text{M I}_2$ в γ -бутиролактоні.

Згідно з винаходом при виборі матеріалів для фотоактивних електродів слід надавати перевагу шаруватим напівпровідникам, в яких краї валентної зони і зони провідності визначаються станами d - електронів, які лежать на більш високих енергетичних рівнях, ніж електрони зв'язків метал - халькоген. В такому випадку фотозбудження може відбуватися без хімічного розкладу. Крім цього, фотогенерація носіїв відбувається на металічних центрах, екранованих від хімічної взаємодії з електролітом інертними площинами халькогену. Як слідує з експериментів, застосування двох фоточутливих халькогенідних напівпровідників з шаруватою кристалічною структурою дає змогу поперше, підвищити ККД за рахунок суттєво низького ступеню поверхневої рекомбінації носіїв заряду в силу притаманної їм замкнутості хімічних зв'язків всередині шарів та оптимальності значень ширин забороненої зони ($1,2\text{eV}$ для $n\text{-InSe}$ і $2,0\text{eV}$ для $p\text{-GaSe}$). По-друге, наявність в них системи "гостьових" позицій дозволяє реалізувати в електроді накопичення інтеркаляційний фотострумоутворюючий фарадеевський процес згідно реакцій:



(e^- , p^+ - фотогенеровані квантом світла $h\nu$ електрон і дірка, x - кількість часток, що припадають на одну формульну одиницю матеріалу - "господаря"), які зумовлюють підвищення питомої енергоємності в режимі роботи джерела енергії у відсутності освітлення. Дослідження границь роз-

ділу фотоактивні електроди | електроліт дали змогу вибрати електролітну систему $0,1-0,4\text{M LiI}$, $0,01-0,04\text{M I}_2$ в γ -бутиролактоні, яка при низькій ціні забезпечує високу надійність роботи з максимальними струмами обміну на міжфазній границі і при мінімальних побічних електрохімічних процесах (а отже підвищує потужність). Використання неводного апротонного електроліта з редокс парою $2\text{I}^-/\text{I}_2$ забезпечує його підвищену електрохімічну стійкість при підвищеній напрузі, яка необхідна для даного виконання. А також підвищує фотоелектрорушійну силу і фотострум короткого замикання фотоаккумулятора.

На Фіг.1 зображено фотоаккумулятор, де: фотоактивний анод-1, електрод накопичення - 2, електроліт з редокс-парою - 3, корпус - 4 і струмовиводи - 5.

На Фіг.2 показано фотозаряд фотоаккумулятора, який представлений як залежність величини акумулюючого ефекту (ΔE) від питомого значення пропущеної фотоелектрики (C_3).

На Фіг.3 показано розряд в темноті фотоаккумулятора, який представлений як залежність ΔE від питомої розрядної електрики (C_p).

Фотоаккумулятор містить прозорий корпус 4, заповнений розчином електроліту з редокс парою складу $0,1-0,4\text{M LiI}$, $0,01-0,04\text{M I}_2$ в γ -бутиролактоні 3. В розчині електроліту 3 розташовані фотоактивний анод 1, виконаний з селеніду індію з шаруватою кристалічною структурою і електрод накопичення 2, який виконаний з фоточутливого селеніду галію з шаруватою кристалічною структурою. Електроди 1 і 2 оснащені струмовиводами 5.

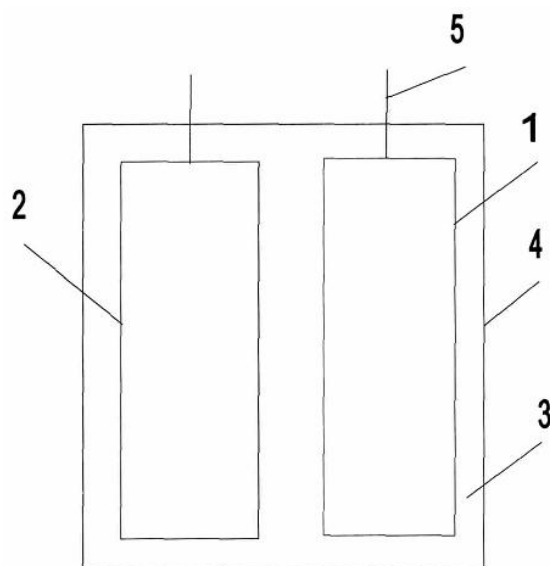
Виготовлення фотоаккумулятора проводили так. З вирощених методом Бріджмена зливків InSe і GaSe були приготовлені монокристалічні зразки у формі прямокутного паралелепіпеда розміром $4 \times 4 \times 4\text{mm}^3$, в якого дві грані перпендикулярні до кристалографічної осі C , а дві інших паралельні їй. На одну з цих чотирьох граней наносили індієвий контакт, який служив струмовиводом 5. Після ізолювання приконттактних областей епоксидним компаундом електроди 1,2 поміщали в прозорий кварцевий корпус 4, що містив розчин електроліту з редокс-парою 3 складу $0,1-0,4\text{M LiI}$, $0,01-0,04\text{M I}_2$ в γ -бутиролактоні. Далі проводили герметизацію корпуса 4.

Виготовлений фотоаккумулятор при освітленні потужністю $1,32\text{Вт/см}^2$ мав фотоелектрорушійну силу $0,8\text{В}$ і фотострум короткого замикання 6мА/см^2 . Фотозаряд при освітленні потужністю $1,32\text{Вт/см}^2$ і розряд в темноті здійснювався густиною струму $j=10\text{мА/см}^2$. ΔE визначався як вимірний в темноті зсув електродного потенціалу, спричинений фотозарядом. Для доказу отриманого передбачуваного технічного результату порівнюємо параметри запропонованого фотоаккумулятора з прототипом (табл.1). Як видно з табл.1 коефіцієнт корисної дії підвищений більше як у 2 рази; а питома енергоємність збільшена \sim у 3 рази і при майже вдвічі нижчій собівартості надійність роботи була практично стовідсотковою.

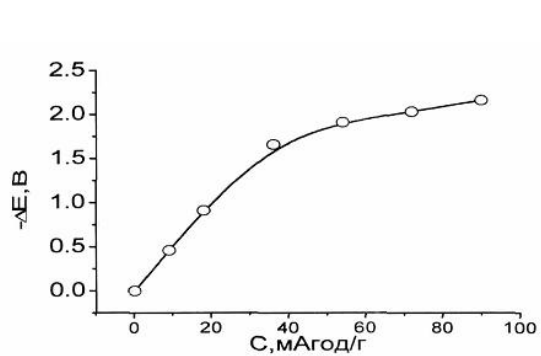
Таблиця 1

Порівняльні характеристики запропонованого фотоаккумулятора і прототипу

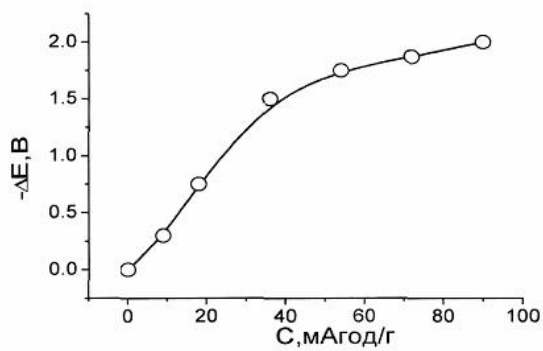
Параметри	Прототип	Запропонований
к.к.д., %	1,32	3
Питома енергоємність, мВтгод/г	32	117



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3