

BRANIMIR N. GRGUR*

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet,
Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:541.141

doi:10.5937/ZasMat1601093G

Zastita Materijala 57 (1)
93 - 100 (2016)

Osnovni principi i primena fotoelektrohemijskih reakcija

IZVOD

U radu su razmatrani osnovni principi fotoelektrohemijske i fotoelektrohemijskih reakcija. Razmatrana je primena fotoelektrohemijskih ćelija u konverziji energije zračenja Sunca u električnu energiju. Takođe, razmatran je i princip rada novih tipova fotoelektrohemijskih gorivnih galvanskih ćelija koji simultano mogu proizvoditi električnu energiju i vršiti degradaciju zagađujućih organskih materija.

Ključne reči: Poluprovodnik, elektrolit, elektron, šupljina.

1. UVOD

Od industrijske revolucije do danas, zabeležen je, neverovatan, eksponencijalni rast potreba civilizacije za energijom. Primarnim korištenjem neobnovljivih izvora energije-sagorevanjem, dolazi do enormne emisije gasova staklene bašte (CO_2 , SO_2 , NO_x i sl.) čije dejstvo dovodi do velikih klimatskih promena, praćenih, pored ostalog i porastom prosečne godišnje temperature. Da bi se donekle ublažile katastrofalne posledice emisije štetnih gasova, danas se sve ozbiljnije pristupa korišćenju obnovljivih i drugih vidova alternativnih izvora energije. Pored energije bioobnovljivih, geotermalnih izvora i energije vetra, jedan od najznačajnijih vidova je energija zračenja Sunca. U poslednjih desetak godina velika pažnja se pridaje fotoelektrohemijskoj konverziji solarne energije, usled jednostavnosti i daleko niže cene fotoelektrohemijskih konvertora u odnosu na sisteme zasnovane na p-n spoju [1,2]. Fotoelektrohemijska konverzija energije može biti zasnovana na fotonaponskim elektrohemijskim ćelijama, sa tipičnim predstavnicima: ćelije aktivirane bojom - DSSC (od eng: *dye sensitized solar cell*) i ćelije aktivirane "kvantnim česticama"- QDSSC (od eng: *quantum dots sensitized solar cell*) [3,4], fotonaponski gorivni galvanski spregovi, koji se mogu koristiti za simultanu oksidaciju različitih goriva iz biomase ili degradaciju organskih zagađujućih materija [5,6].

*Autor za korespondenciju: B. Grgur

E-mail: BNGrgur@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 19. 11. 2015.

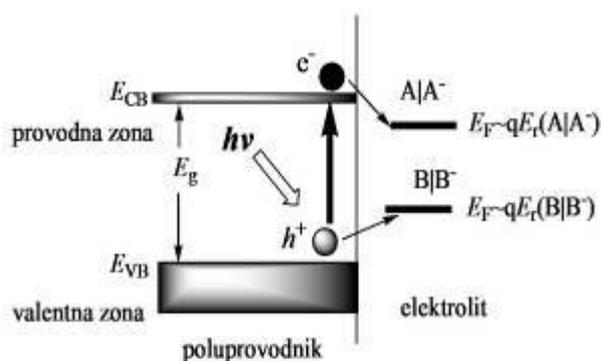
Rad prihvaćen: 31. 12. 2015.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Takođe, fotoelektrohemijske ćelije se mogu primeniti i za fotoelektrohemijsko razlaganje vode [7], odnosno za dobijanje vodonika i simultanu degradaciju organskih materija [8], kao i za reakcije fotokatalize [9,10].

2. OSNOVNI PRINCIPI FOTOELEKTROHEMIJE

Za razliku od klasičnih elektrohemijskih reakcija u fotoelektrohemijskim reakcijama učestvuju generisani parovi elektrona (e^-) ili šupljina (h^+) nastali fotoeksitacijom fotonom energije $h\nu$, sa nižeg valentnog (VB) na viši provodni nivo (CB), slika 1. Širina procepa, E_g , koju je potrebno da elektron preskoči naziva se energetska barijera koja za tipične poluprovodnike iznosi od 0.5 do ~4 eV (1 eV = 1.60219×10^{-19} J), kao što je prikazana u tabeli 1 [11]. Ovako nastali fotoelektroni ili šupljine u zavisnosti od tipa poluprovodnika mogu reagovati sa redoks parom koji se nalazi u elektrolitu, preskokom na Fermi nivo (E_F), pri čemu se odigrava fotoelektrohemijska reakcija [12].



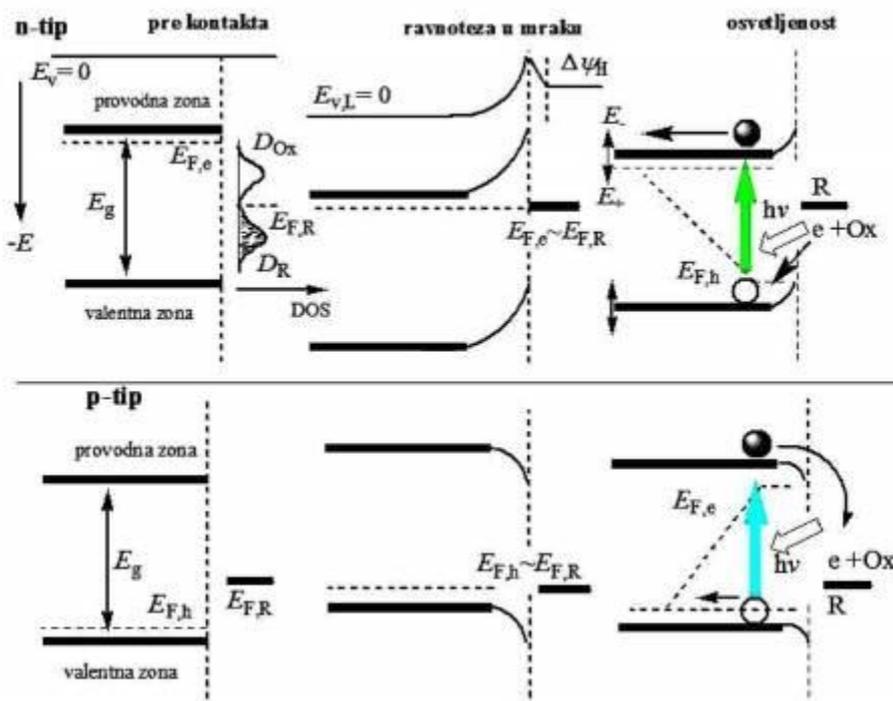
Slika 1 - Shematski prikaz fotoeksitacije poluprovodnika u elektrolitu

Tabela 1 - Tipične vrednosti širina energetske barijere odabranih poluprovodnika [11].

Materijal	Simbol	E_g / eV	Materijal	Simbol	E_g / eV
Silicijum	Si	1.12	Cink-selenid	ZnSe	2.7
Germanium	Ge	0.67	Cink -sulfid	ZnS	3.54
Selen	Se	1.74	Cink-telurid	ZnTe	2.25
Telur	Te	0.33	Bakar-sulfid	Cu ₂ S	1.2
Bor-fosfid	BP	2	Olovo-selenid	PbSe	0.27
Bor-arsenid	BAs	1.5	Olovo-sulfid	PbS	0.37
Aluminium-fosfide	AIP	2.45	Olovo-telurid	PbTe	0.32
Aluminium-arsenid	AlAs	2.16	Kalaj-sulfid	SnS ₂	2.2
Aluminium-antimonid	AlSb	1.6	Titanium-dioksid, anataz	TiO ₂	3.2
Galium-fosfide	GaP	2.26	Titanium-dioksid, rutil	TiO ₂	3.02
Galium-arsenid	GaAs	1.43	Titanium-dioksid, brukit	TiO ₂	2.96
Indium-fosfid	InP	1.35	Bakar(I)-oksid	Cu ₂ O	2.17
Indium-arsenid	InAs	0.36	Bakar(II)-oksid	CuO	1.2
Kadmijum-selenid	CdSe	1.74	Kalaj-dioksid	SnO ₂	3.7
Kadmijum-sulfid	CdS	2.42	Galium-selenid	GaSe	2.1
Kadmijum -telurid	CdTe	1.49	Bakar-indium-selenid	CuInSe ₂	1
Cink-oksid	ZnO	3.37	Srebro-sulfid	Ag ₂ S	0.91

Za razliku od klasičnih fotonaponskih ćelija, gde se formira p-n spoj, fotoelektrohemijske reakcije se odigravaju na granici faza poluprovodnik-elektrolit [12]. Fotoelektrohemijsko ponašanje se bazira uglavnom na primeni n ili p poluprovodnika bez formiranja p-n spoja. U zavisnosti od tipa poluprovodnika, koji je određen većinskim nosiocima naelektrisanja (elektroni za n, šupljine za p-tip), zavisice i položaj Fermijevog nivoa (eng: *Fermi*

level) poluprovodnika. Kod n-tipa poluprovodnika Fermijev nivo je pozicioniran bliže provodnoj zoni, dok je kod p-tipa poluprovodnika Fermijev nivo pozicioniran bliže valentnoj zoni. Na slici 2 dat je pojednostavljeni shematski prikaz položaja Fermijevih nivoa, provodne i valentne zone n i p tipove poluprovodnika, pre kontakta, po kontaktu sa elektrolitom, u mraku i nakon osvetljavanja [12,13].



Slika 2 - Pojednostavljeni shematski prikaz položaja Fermijevih nivoa, provodne i valentne zone n i p tipove poluprovodnika, pre kontakta, po kontaktu sa elektrolitom, u mraku i nakon osvetljavanja

Pri kontaktu sa elektrolitom, dolazi do uravnotežavanja Fermijevih nivo poluprovodnika i elektrolita čiji je položaj određen statističkom distribucijom stanja naelektrisanja oksidovane i redukovane vrste, DOS (*od eng: density of state*). Pošto je redoks reakcija u većini slučajeva veoma brza, uravnotežavanje Fermijevih nivoa se vrši pomeranjem Fermijevog nivoa poluprovodnika, u relativno tankom površinskom sloju. To dovodi do pomeranja u energijama valentnih i provodnih zona (*eng: band alignment*), kao i lokalnog položaja relativne pozicije nulte energije vakuuma. Na strani elektrolita, dolazi do malog pada potencijala, $\Delta\psi_H \sim 60$ mV, u Helmholtzovoj dvojnosplojnoj oblasti. Po osvetljavanju, dolazi do formiranja parova elektron-šupljina (e-h), kao i do lokalne separacija kvazi-Fermijevog nivo manjinskih nosioca naelektrisanja, usled čije repulzije sa većinskim nosiocima naelektrisanja dolazi do ponovnog pomeranja valentnog i provodnog nivoa. Do fotoelektrohemijske reakcije dolazi kada elektron iz redoks para reaguje sa šupljinom formiranom na valentnoj zoni n-tipa poluprovodnika (oksidacija), odnosno kada elektron sa provodne zone p-tipa poluprovodnika vrši preskok na redoks par (redukcija).

Za efikasan rad poluprovodnika najbitnija veličina je širina energetske barijere, a energija fotona (E_{ph}) mora biti veća ili jednaka od energije barijere, E_g . Veza između ove dve veličine se može uspostaviti preko Plank-Ajnšajnovne jednačine:

$$E_{ph} > E_g = h\nu_{min} = \frac{h}{c\lambda_{min}} \quad (1)$$

gde su ν – frekvencija, λ – talasna dužina i c – brzina svetlosti.

Preuređenjem jednačine 1 može se dobiti:

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_{min}(\text{nm})} \quad (2)$$

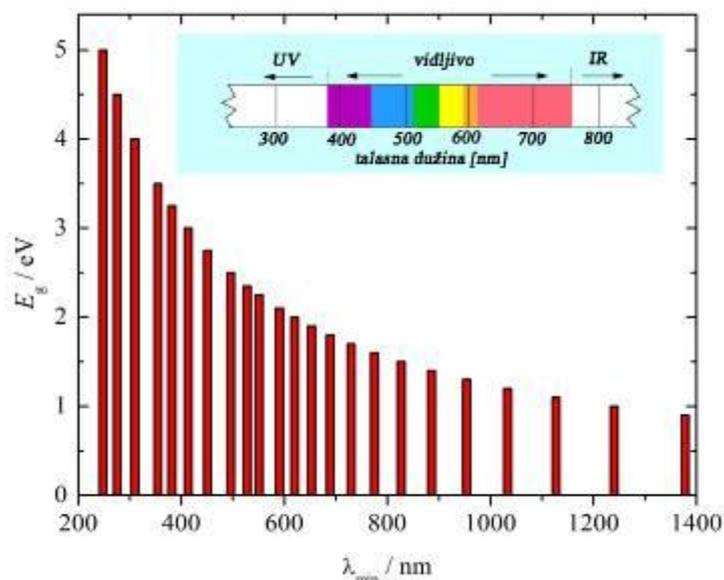
Iz ovih jednačina slede dva zaključka:

- Ukoliko je $E_{ph} \leq E_g$, foton nema dovoljnu energiju da izazove preskok elektrona sa valentnog na provodni nivo.

- Ukoliko je $E_{ph} \geq E_g$, foton ima dovoljnu energiju da izazove preskok elektrona sa valentnog na provodni nivo.

Iz table 1 se primenom jednačine 2 lako može odrediti minimalna talasna dužina potrebna za eksitaciju fotoelektrona nekog poluprovodnika.

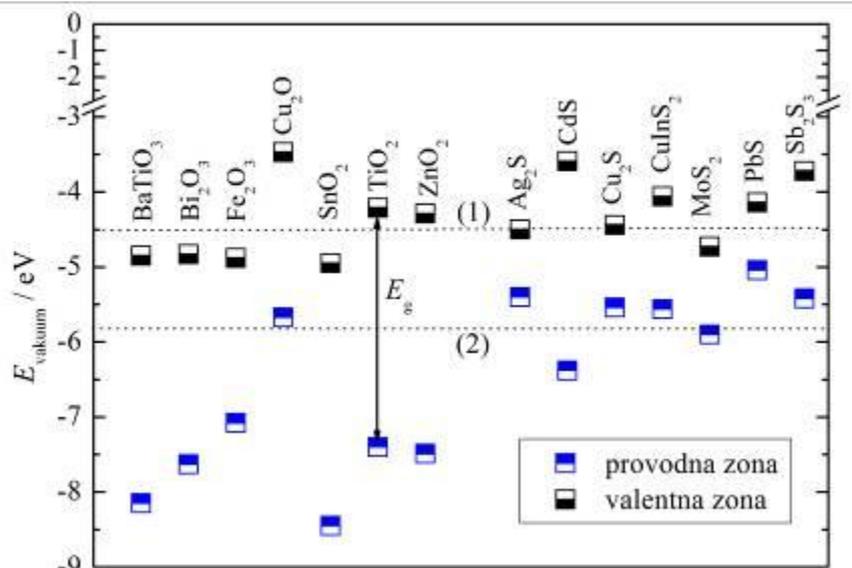
Pošto širina energetske barijere određuje minimalnu talasnu dužinu zračenja koja može da izazove fotoeksitaciju, na slici 3 je prikazana zavisnost E_g od talasne dužine i upoređena sa spektrom sunčevog zračenja. Sa slike se može zaključiti da će poluprovodnici sa energijom procepa od 1.65-3.25 eV biti aktivni u vidljivom delu spektra (~380-750 nm), pri $E_g > 3.25$ u ultraljubičastom, UV, a pri $E_g < 1.65$ u infracrvenom, IR, delu spektra.



Slika 3 - Zavisnost širine energetske zone poluprovodnika od minimalne talasne dužine koja može da izazove fotoeksitaciju

Da bi se odigrala fotoelektrohemijska reakcija, važe sledeća pravila: Elektron može da izvrši preskok na Fermi nivo redoksa, koji ima višu vrednost potencijala od provodne zone, pri čemu se odigrava redukcija. Šupljina može da primi elektron (re-

kombinacija) sa redoks para (uobičajeno sa Fermijevog nivo), koji ima nižu vrednost potencijala od valentne zone, pri čemu se odigrava oksidacija, kao što je prikazano na slici 4.



Slika 6 - Položaji valentnih i provodnih zona u odnosu na vakuumsku skalu najčešće korišćenih poluprovodničkih materijala pri pH = 0 [16]

3. PRIMENA FOTOELEKTROHEMIJSKIH REAKCIJA

3.1 Regenerativne fotonaponske ćelije

Zahvaljujući gore opisanom ponašanju do sada su ispitane i znatno usavršene različite fotoelektrohemijske ćelije koje se mogu primeniti u konverziji svetlosne u električnu energiju [1,3,17].

U regenerativnoj fotoelektrohemijskoj ćeliji sa n-tipom poluprovodnika, Sl.7a, odigrava se oksidacija redukovane vrste (R) generisanom šupljinom:

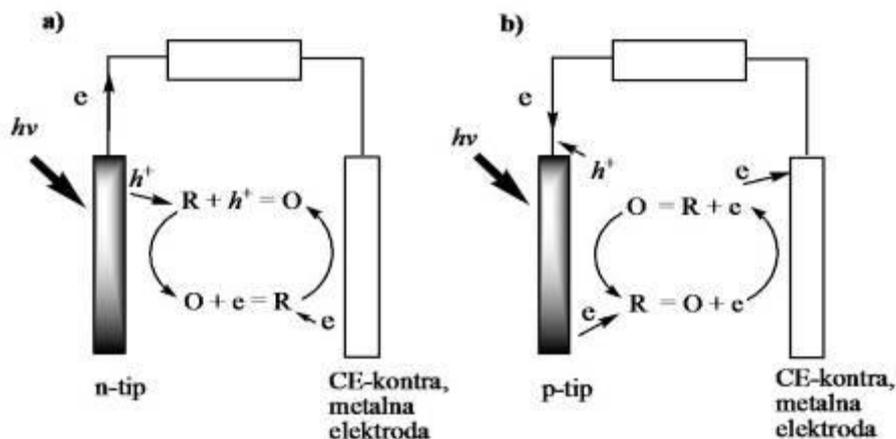


a elektroni se kroz spoljašnje strujno kolo (električni provodnik prve vrste) dovode do kontra elektrode, obično od inertnog metala, na čijoj se granici faza odigrava regeneracija oksidovane (O) u redukovanu vrstu.

Kod p-tipa poluprovodnika, slici 7b odigrava se redukcija oksidovane vrste generisanim elektronima:



a šupljine se rekombinuju u poluprovodniku elektronima sa kontra elektrode nastalim u procesu regeneracije redukovane vrste do oksidovane, čime se ukupan sastav rasvora ne menja.

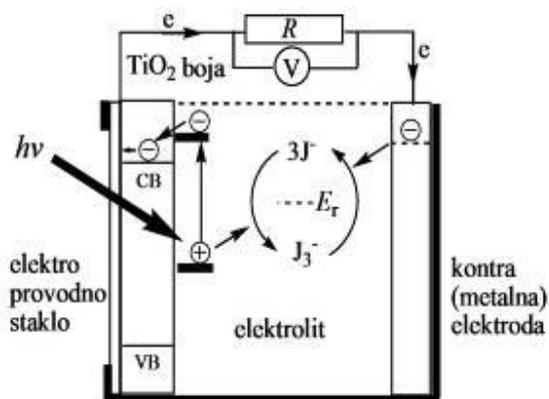


Slika 7 - Shematski prikaz rada regenerativne fotoelektrohemijske ćelije sa a) p-tip i b) sa n-tip poluprovodnikom.

Do sada su uglavnom ispitane dve vrste regenerativnih fotoelektrohemijskih ćelija. Prva od njih je fotonaponska ćelija aktivirana bojom (od eng: dye senzited solar cell, DSSC) čiji je shematski

prikaz dat na slici 8. Princip rada ovih fotonaponskih izvora energije je u modifikaciji TiO₂ fotoanode (koja apsorbuje svetlost samo u UV oblasti zračenja) određenom bojom koje omogućavaju

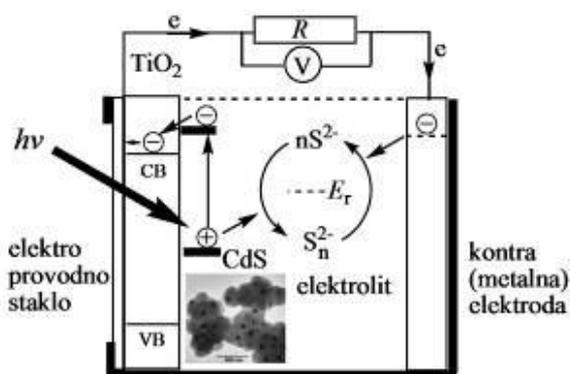
povoljnije energetske preskoke i bolju apsorpciju svetlosti u širem opsegu talasnih dužina. Boje mogu biti različite, ali zbog podleganja oksidaciji šupljinama sa titan-dioksida, danas se koriste uglavnom skupe boje na bazi rutenijuma. Kao elektrolit u ovom tipu ćelija se koristi sistem jod-jodid, obično u nevedenim rastvorima. Princip rada se zasniva na eksitaciji boje svetlošću koje prolazi kroz elektroprovodno staklo i tanak sloj TiO_2 . Formirana šupljina oskidiše jodid-jon do trijodida. Generisani elektroni vrše preskok na provodnu zonu TiO_2 i preko spoljašnjeg kola odlaze do katode i redukuju trijodid-jon nazad do jodidnog-jona. Time se elektrolit regeneriše i ne dolazi do promene njegovog sastava. Zahvaljujući usmerenom kretanju naelektrisanja kroz spoljašnje kolo, na potrošaču R dolazi do pojave napona.



Slika 8 - Shematski prikaz funkcionisanja fotonaponske ćelije aktivirane bojom (DSSC)

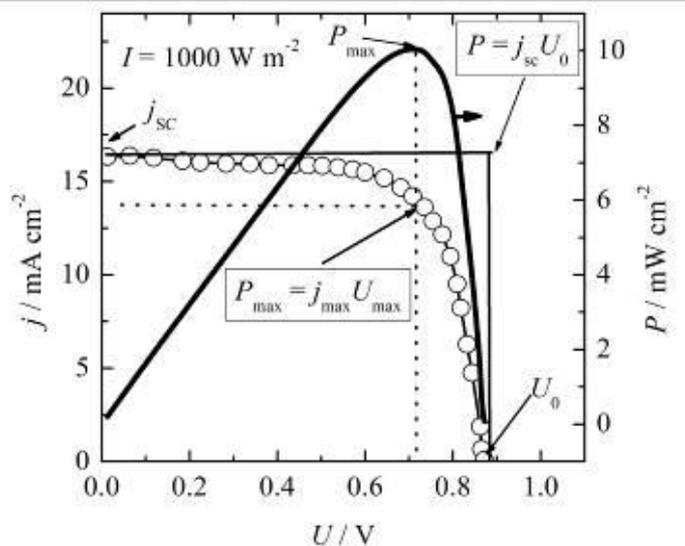
Zbog visoke cene boje na bazi rutenijuma, razvijen je sličan tip ćelija u kojima se umesto boje koristi neki sulfid metala pri čemu su njegove

dimenzije reda nekoliko desetina nanometara-tzv. kvantne čestice (quantum dots). Fotonaponska ćelija, čija je principijelna shema data na Sl. 9, se naziva ćelija aktivirana kvantnim česticama (od eng: *quantum dots sensitized solar cell*, QDSSC). Na istoj slici je data mikrofotografija kvantnih čestica kadmijum-sulfida na titan-dioksidu. Pošto su sulfidi metala koroziono nestabilni u elektrolitima na bazi jodida, sistem na bazi sulfida-sumpora (polisulfidni elektrolit) se uglavnom koristi kao regenerativni elektrolit. Princip rada je identičan radu DSSC, s time što se fotoeksitacija i formiranje parova elektron-šupljina odigrava na kvantnim česticama sulfida metala.



Slika 9 - Shematski prikaz funkcionisanja solarna ćelija aktivirana kvantnim česticama (QDSSC)

Ovakve fotonaponske ćelije imaju tipični napon otvorenog kola, U_0 , oko 0,6-0,9 V i struju kratkog spoja, j_{sc} , reda desetinu miliampera po kvadratnom santimetru aktivne površine, kao što se može videti sa slici 10.



Slika 10 - Tipična zavisnost struje i snage od napona fotoelektrohemijske solarne ćelije

Značajne veličine koje određuju efikasnost ovakvih ćelija (a i klasičnih solarnih ćelija sa p-n spojem) su: napon, U_{max} , i struja, j_{max} , pri kojima se dobija maksimalna snaga, P_{max} , zatim, napon otvorenog kola, U_0 i struju kratkog spoja, j_{sc} . Efikasnost se određuje kao odnos maksimalne snage i snage zračenja, I ($W m^{-2}$), svetlosnog izvora:

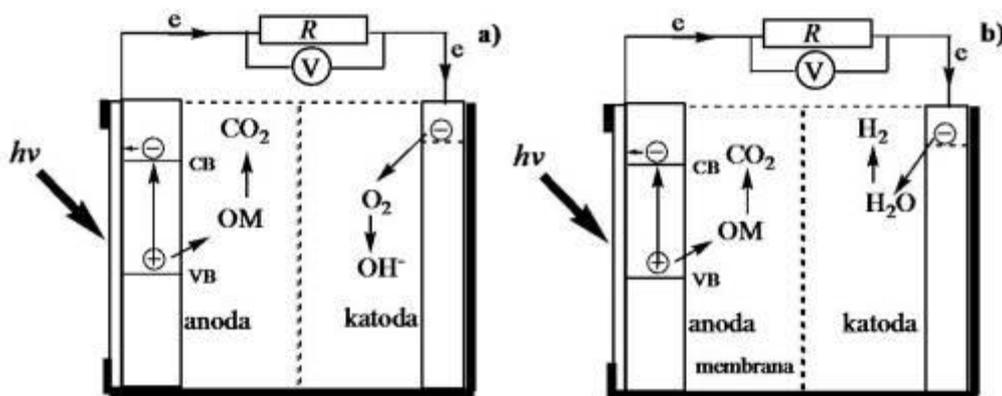
$$\eta = \frac{P_{max}}{I} \quad (9)$$

i koja za slučaj dat na slici 10 iznosi ~10%.

3.2. Fotoelektrohemijski gorivni galvanski spregovi

Značajna primena fotoelektrohemijskih reakcija je i u fotoelektrohemijskim gorivnim galvanskim

spregovima, koji su još u stadijumu laboratorijskog ispitivanja. Princip rada je sličan kao kod fotoelektrohemijskih solarnih ćelija, stim što se ne koristi regenerativni elektrolit, već obično rastvori soli, baza ili kiselina. Ukoliko se u elektrolitu nalazi neki polutant ili organska materija (OM) anodna reakcija (oksidacija) predstavlja degradaciju date materije do ugljen-dioksida. Ukoliko je katodna reakcija, reakcija redukcije kiseonika dobija se princip klasičnog gorivnog sprega. Međutim ukoliko je katodna reakcija, reakcija redukcije vodoničnih jona, simultano sa anodnom oksidacijom zagađujuće materije, može se dobiti i biovodonik. Shematski je princip rada ovakvih fotoelektrohemijskih ćelija dat na slici 11.



Slika 11 - Shematski prikaz funkcionisanja fotoelektrohemijskih ćelija za simultanu degradaciju organskih materija i proizvodnju električne energije.

U tabeli 2 su kao primer, date laboratorijske karakteristike fotoelektrohemijske gorivne galvanske ćelije u 0,1 M Na_2SO_4 sa TiO_2 fotoanodom i

katodom od folije platine, uz primenu različitih organskih jedinjenja kao goriva [18].

Tabela 2 - Laboratorijske karakteristike fotoelektrohemijske gorivne galvanske ćelije u 0,1 M Na_2SO_4 sa TiO_2 fotoanodom i katodom od folije platine [18]

Rastvor (konc, M)	Rastvarač (pH)	U_{oc} (V)	j_{sc} ($mA cm^{-2}$)
Metanol	/	0,54	0,8
Metanol (50 vol.%)	Voda (l)	0,44	0,76
Etanol	/	0,49	0,52
Amino kiselina (0.5)	Voda (5)	0,64	0,50
Urea	Voda (5)	0,60	0,30
Amonijak (10)	Voda (12)	0,84	0,53
Sirćetna kiselina 2%	Voda (l)	0,94	0,47
Glicerol (0,5)	Voda (5)	0,76	0,45
Glutaminska kiselina (0.5)	Voda (1)	0,9	0,64
Tirozin	Voda (13)	0,86	0,43
Fenilalanin (0.5)	Voda (13)	0,90	0,61
Agar (0.2 vol.%)	Voda (5)	0,60	0,12
Želatin (2 vol.%)	Voda (1)	0,64	0,23
Kolagen ($3mg ml^{-1}$)	Voda (1)	0,62	0,16
Celulozni sulfat (2 vol.%)	Voda (l)	0,56	0,29
Lignosulfonska kiselina (0.5 vol.%)	Voda (l)	0,57	0,02
Polietilen glikol (2 vol.%)	Voda (5)	0,60	0,28

4. ZAKLJUČAK

Primena fotoelektrohemijskih reakcija u konverziji energije zračenja Sunca ima značajnu prednost sa stanovišta jednostavnosti i cene u odnosu od klasične poluprovodnike koji zahtevaju ultračiste materijale i uslove procesa proizvodnje. Glavni nedostaci, koji se daljim ispitivanjima mogu umanjiti, su slaba apsorptivnos poluprovodničkih materijala u oblasti vidljivog dela spektra Sunčevog zračenja, relativno slaba koroziona postojanost što uslovljava gubitak aktivnosti. Primena nanostrukturiranih elektrodnih materijala može značajno unaprediti karakteristike poluprovodničkih materijala, i omogućiti njihovu daleko veću primenu nego do sada.

Zahvalnica

Autor se zahvaljuje Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije, na finansijskoj pomoći u realizaciji projekta "Elektrohemijska sinteza i karakterizacija nanostrukturiranih funkcionalnih materijala za primenu u novim tehnologijama" -ON172046.

LITERATURA

- [1] M.D.Archer, A.J.Nozik, eds. (2008) Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion, in Series on Photoconversion of Solar Energy — vol. 3, Imperial College Press, Covent Garden, London.
- [2] X.Chen, C.Li, M.Grätzel, R.Kostecki, S.S.Mao (2012) Nanomaterials for renewable energy production and storage, Chem. Soc. Rev., 41, 7909–7937.
- [3] G.Hodes (2008) Comparison of dye- and semiconductor-sensitized porous nanocrystalline liquid junction solar cells, J. Phys. Chem. C, 112, 17778–17787.
- [4] J.Tian, G.Cao (2013) Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells, Nano Reviews, 4, 22578
- [5] N.Ibrahim, S.K.Kamarudin, L.J.Minggu (2014) Biofuel from biomass via photo-electrochemical reactions: An overview, J. Pow. Sources, 259, 33–42.
- [6] M.Kanekoa, S.Suzuki, H.Uenoa, J.Nemoto, Y.Fujii (2010) Photoelectrochemical decomposition of bio-related compounds at a nanoporous semiconductor film photoanode and their photocurrent–photovoltage characteristics, Electrochim. Acta, 55, 3068–3074.
- [7] L.J.Minggu, W.R.W.Daud, M.B.Kassim (2010) An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 5233–5244.
- [8] X.Chen, S.Shen, L.Guo, S.S.Mao (2010) Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, Chem. Rev., 110, 6503–6570.
- [9] G.Palmisano, V.Augugliaro, M.Pagliaro, L. Palmisano (2007) Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, Chem. Commun., 33, 3425–3437.
- [10] A.Kudo (2007) Photocatalysis and solar hydrogen production, IUPAC, Pure Appl. Chem., 79, 1917–1927.
- [11] https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_semiconductor_materials
- [12] A.J.Nozik, R.Memming (1996) Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces, J. Phys. Chem., 100, 13061–13078.
- [13] A.W.Bott (1998) Electrochemistry of Semiconductors, Current Separations, 17 (3), 87–91.
- [14] S.Trasatti (1986) The Absolute electrode potential: An explanatory note, Pure & Appl. Chem., 58 (7), 955–966.
- [15] J.Bisquert, P.Cendula, L.Bertoluzzi, S.Gimenez (2014) Energy Diagram of Semiconductor/Electrolyte Junctions, J. Phys. Chem. Lett., 5, 205–207.
- [16] Y.Xu, M.A.A.Schoonen (2000) The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, Am. Mineral., 85, 543–552.
- [17] M.Tan, P.E.Laibines, S.T.Nguyen, J.M.Kesselman, C.E.Stannton, N.S. Lewis (1994) Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry, in: Progress in inorganic chemistry, K.D.Karlin (ed), vol 41, John Wiley & Sons. Inc.
- [18] Y.Liu, J.Li, B. Zhou, X.Li, H.Chen, Q.Chen, Z.Wang, L.Li, J.Wangc, W.Cai (2011) Efficient electricity production and simultaneously wastewater treatment via a high-performance photocatalytic fuel cell, Wat. Res., 45, 399–3998.

ABSTRACT

BASIC PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF PHOTOELECTROCHEMICAL REACTIONS

The paper discusses the basic principles of photoelectrochemistry and photo electrochemical reactions. Considered the application photoelectrochemical cells in the conversion of the sun irradiation energy into electricity. In addition, the working principle of new types of fuel photoelectrochemical fuel cells that can simultaneously produce electricity and perform degradation of polluting organic substances is discussed.

Keywords: Semiconductors, Electolyte, Electron, Hole.

Scientific paper

Paper received: 19. 11. 2015.

Paper accepted: 31. 12. 2015.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis