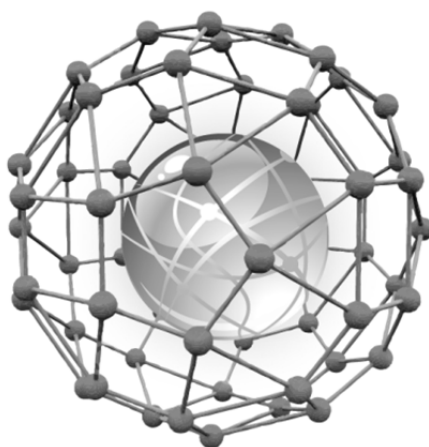


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

**Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.**

Том 1



**Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015**

Проведённые исследования показали, что в результате ионного обмена изменяется структура ПСК, так на дифрактограммах фиксируется уменьшение относительной интенсивности рефлексов с нечётными индексами структуры типа пирохлора. Ионный обмен протекает в определённом временном интервале, что свидетельствует о диффузионных процессах замещения протонов на ионы калия. Экспериментальные значения степени и времени ионного обмена хорошо описываются формулой Бойда [3] и укладываются на прямую в координатах Bt от t (рис. 1). Это указывает на внутризерновой механизм процесса замещения протонов на ионы калия. Рассчитанный по этим данным (рис. 1) коэффициент взаимной диффузии составил $D = 1,14 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, процесс замещения протонов обусловлен особенностью структуры типа пирохлора: согласно [1] элементарная ячейка ПСК образована из сочленения SbO_3^- -октаэдров, в которых имеются сквозные каналы в направлении $\langle 111 \rangle$. По-видимому, взаимная диффузия происходит путём замещения протонов на ионы калия, которые после ионного обмена располагаются в гексагональных полостях.

Основные выводы по работе:

- 1) Исследована структура и кинетика ионного обмена ПСК; показано, что ионный обмен протекает путём взаимной диффузии протонов и ионов калия;
- 2) Кинетика ионного обмена в ПСК описывается моделью Бойда для внутризерновой диффузии, при этом коэффициент диффузии имеет значение: $D_{\text{H}^+/\text{K}^+} = 1,14 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Список литературы:

1. Меженина О.А. Структура и ионообменные свойства полисурьмяной кристаллической кислоты / О.А. Меженина, В.А. Бурмистров, В.П. Балыкин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2012. №13(272). С. 43–49.
2. Ярославцев, А.Б. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах [Текст] / А.Б. Ярославцев, Б.Б. Никоненко, В.И. Заболоцкий // Успехи химии. 2003. №72(5). С. 438–470.
3. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. М.: Мир, 1966. 188с.

References

1. Mezhenina O.A. Struktura i ionoobmennye svoystva polisur'myanoj kristallicheskoj kisloty / O.A. Mezhenina, V.A. Burmistrov, V.P. Balykin // Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya. 2012. №13(272). S. 43–49.
2. Yaroslavcev, A.B. Ionnyj perenos v membrannyh i ionoobmennyyh materialah [Tekst] / A.B. Yaroslavcev, B.B. Nikonenko, V.I. Zabolockij // Uspehi himii. 2003. №72(5). S. 438–470.
3. Amflett, Ch. Neorganicheskie ionity / Ch. Amflett. M.: Mir, 1966. 188s.

УДК 54.057+546.96+661.896

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO_2 , СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Козюхин Сергей Александрович, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. Института общей и неорганической химии РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Иванов Владимир Константинович, д-р хим. наук, заместитель директора Института общей и неорганической химии РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: van@igic.ras.ru

Козик Владимир Васильевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

Борило Людмила Павловна, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: scisec@mail.tsu.ru

Актуальность работы. В настоящее время солнечные элементы на базе цветосенсибилизированных широкозонных полупроводников являются альтернативным решением для традиционных солнечных элементов на основе кремниевой технологии. Данный тип преобразователей солнечного света имеет ряд преимуществ, в первую очередь, низкую стоимость производства и относительно простую технологию изготовления при достаточно высоком коэффициенте полезного действия. В данной работе представлены результаты исследований солнечных элементов на основе нанокристаллического диоксида титана, сенсибилизированного комплексными соединениями рутения(II).

Методы исследования: элементный анализ, ЯМР, электронная и колебательная спектроскопия, ЦВА, для фотоэлектрохимических исследований использовалась трехэлектродная ячейка РЕСС-2, рекомбинационные характеристики изучались методами модуляционной спектроскопии фототока и фотопотенциала.

Результаты: экспериментально установлено, что солнечные элементы данного типа имеют ток короткого замыкания 18 mA/cm^2 , напряжение холостого хода $0,65 \text{ В}$, коэффициент полезного действия $7,2\%$ при факторе заполнения 60% .

Ключевые слова: цветосенсибилизированные солнечные элементы, нанокристаллический диоксид титана, фотоэлектрические характеристики

DYE SENSITIZED SOLAR CELLS ON THE BASE OF NANOCRYSTALLINE TITANIA

Sergey A. Kozyukhin, D.Sc., Leading Researcher of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 31, Leninsky Avenue, Moscow, 119991, Russia, professor of General and Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Vladimir K. Ivanov, D.Sc., deputy director of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 31, Leninsky Avenue, Moscow, 119991, Russia, professor of General and Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: van@igic.ras.ru

Vladimir V. Kozik, D.Sc., Professor, head of Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vkozik@mail.ru

Liudmila P. Borilo, D.Sc., Professor of Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: scisec@mail.tsu.ru.

Relevance of the work. Dye-sensitized solar cells (DSSC) has become a good alternative to traditional monocrystalline Si-based solar cells. DSSC have several advantages over other technologies due to their lower cost, simple fabrication methods and high power conversion efficiencies. In this study, we investigate efficiency of DSSC with novel ruthenium-based d^6 metal-organic sensitizer.

The methods used in the study. We used different diagnostic techniques to characterize synthetic dye (elemental analysis, ESI-MS, NMR, UV-Vis-IR spectroscopy, cyclic voltammetry), a three-electrode PECC-2 cell was used for the photoelectrochemical measurements, recombination characteristics were studied using the methods of modulation spectroscopy of photocurrent and photopotential. The voltammetric measurements were performed under AM 1,5 full sun (100 mW/cm^2).

The results: the measurements of photovoltaic characteristics of DSSC with novel dye revealed that the short-circuit current density (I_{sc}) ran up to 18 mA/cm^2 and the open-circuit voltage (V_{oc}) was $0,65 \text{ V}$. The conversion efficiency of a cell (η) was $7,2\%$ with fill factor (FF) of 60% .

Key words: dye-sensitized solar cells, nanocrystalline titanium dioxide, photovoltaic characteristics.

Одним из быстроразвивающихся направлений фотовольтаики III поколения являются солнечные элементы на базе цветосенсибилизированных широкозонных полупроводников

или сенсibilизированные солнечные элементы (ССЭ); в англоязычной литературе для их обозначения используется аббревиатура DSSC от *dye-sensitized solar cells* [1]. Данные устройства имеют относительно низкую стоимость, простую технологию производства и при этом высокую эффективность преобразования солнечного света. Совокупность этих факторов привлекают к ним пристальное внимание исследователей. С фундаментальной точки зрения, принципиальное отличие ССЭ от кремниевых солнечных элементов состоит в том, что в них разделение фотогенерированных зарядов происходит на границе сенсibilизированного полупроводника, перенос же электрона происходит в толще полупроводника, в то время как при применении кремниевой технологии разделение и перенос зарядов происходит внутри одного и того же материала. То обстоятельство, что разделение зарядов и перенос электрона происходят в разных частях полупроводника, существенно расширяет возможности направленного улучшения материалов с целью повышения эффективности всего солнечного элемента в целом.

Принцип действия ССЭ основан на том, что в результате поглощения кванта света сенсibilизатор (S_i) переходит в возбужденное электронное состояние (S^*), при этом он может инжектировать электрон в зону проводимости полупроводника. После передачи электрона полупроводнику сенсibilизатор переходит в окисленное состояние и может быть восстановлен в результате захвата электрона от донора электронов, в качестве которого выступает редокс-пара (медиатор). Электроны из зоны проводимости полупроводника собираются на электроде (как правило, это стеклянная подложка с проводящим покрытием из In_2O_3 , допированного SnO_2 (ITO)), далее проходят через внешнюю цепь и поступают на противоположный электрод, где принимают участие в обратной реакции восстановления окисленного компонента медиатора. Максимальное достигаемое напряжение холостого тока ($U_{\text{хх}}$) определяется разницей между положением квазиуровня Ферми полупроводника при освещении и окислительно-восстановительным потенциалом редокс-пары. Величина фототока короткого замыкания ($I_{\text{кз}}$) зависит от спектральных, окислительно-восстановительных свойств сенсibilизатора и медиатора, эффективности инжекции заряда и структурных особенностей полупроводникового электрода, определяющих эффективность сбора электронов и их перевода во внешнюю цепь, а также от эффективности катодного электрокатализатора (фотокатада). Теоретическое значение КПД устройства составляет 33,3 %.

В работе анализируются современные тенденции как в получении ССЭ с максимальными значениями КПД, так и в исследованиях отдельных функциональных частей ССЭ, каковыми являются фотоанод на основе нанокристаллического оксида титана ($n\text{-TiO}_2$); сенсibilизаторы на основе либо координационных соединений рутения, либо безметалльных соединений с тиофеновыми фрагментами, а также жидкие или полимерные медиаторные системы. При анализе процессов в $n\text{-TiO}_2$ особое внимание уделено транспорту электронов в слое TiO_2 , поскольку он существенно влияет на рекомбинацию носителей, эффективность сбора электронов и внутреннее сопротивление полупроводника. Рассматриваются различные подходы к методам управления механизмом транспорта электронов в полупроводнике.

Поскольку жидкие медиаторные системы (электролиты) являются наиболее «слабым звеном» во всей конструкции данного типа солнечных преобразователей и в значительной степени ограничивают область практического применения ССЭ, то особый интерес представляют исследования последнего времени, направленные на замену жидких электролитов и внедрению в ССЭ органических твердотельных электролитов - материалов, в которых осуществляется дырочный транспорт носителей (НТМ от англ. *hole transport material*).

Основные тенденции в дизайне сенсibilизаторов (красителей) состоят в настоящее время в использовании не только металлорганических соединений, в частности рутения, но и

органических донорно-π-акцепторных (D-π-A) красителей, содержащих донор (D) и акцептор электронов (A), и соединяющий эти два фрагмента π-мостик.

Также в данной работе представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании ССЭ, изготовленных на основе *nc*-TiO₂, синтезированного методом гидротермальной обработки водорастворимых комплексов титана с различными карбоновыми кислотами. В качестве сенситизатора использовались различные циклометаллированные комплексы рутения, в которых помимо связей Ru-N присутствует связь Ru-C ароматического кольца. При освещении AM1.5 плотность тока короткого замыкания такого ССЭ составляет 18 мАсм⁻², напряжение разомкнутой цепи 0,65 В, а КПД с учетом степени заполнения (филфактора) (60%) достигает 7,2%.

Список литературы

1. Козюхин С.А., Шерченков А.А., Гринберг В.А., Иванов В.К. Солнечные элементы 3 поколения на основе сенситизированных широкозонных полупроводников. // В кн. «Наноматериалы: свойства и перспективные приложения» (отв. ред. Ярославцев А.Б.). М.: Научный мир. 2014. С. 240–270.

References

1. Kozyuhin S.A., Sherchenkov A.A., Grinberg V.A., Ivanov V.K. Solnechnye `elementy 3 pokoleniya na osnove sensibilizirovannyh shirokazonnyh poluprovodnikov. // V kn. «Nanomaterialy: svoystva i perspektivnye prilozheniya» (otv. red. Yaroslavcev A.B.). M.: Nauchnyj mir. 2014. S. 240–270.

УДК 546.681:546.817+546.87

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs

Кострюков Виктор Федорович, д-р хим. наук, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, Воронеж, Университетская пл.1, E-mail: vc@chem.vsu.ru

Миттова Ирина Яковлевна, д-р хим. наук, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, Воронеж, Университетская пл.1, E-mail: imittova@mail.ru

Цель работы – выращивание на поверхности GaAs тонких оксидных пленок под воздействием композиций PbO+Bi₂O₃ и установление наличия у них газочувствительных свойств. Методом хемостимулированного термоокислирования GaAs под воздействием композиций оксидов свинца и висмута сформированы тонкие оксидные пленки. Толщины сформированных пленок составляли около 200 нм. Установлено, что пленка на поверхности GaAs состоит из окисленных компонентов подложки с включением оксидов-хемостимуляторов. Измерением электрофизических свойств выращенных пленок установлено наличие у них газочувствительных свойств в атмосфере аммиака. Максимальная газовая чувствительность достигается при 140 °С и составляет 1.17–1.18 усл. ед. С помощью эффекта Холла исследованы температурные зависимости концентрации и подвижности свободных носителей заряда в оксидных пленках. Установлен *p*-тип проводимости синтезированных материалов. Выявлена корреляция между составом композиции хемостимуляторов, их содержанием в пленке на поверхности GaAs и полученными значениями концентрации и подвижности свободных носителей заряда. Преобладающим механизмом рассеяния носителей заряда в интервале температур 20–310 °С является рассеяние на колебаниях кристаллической решетки. Исследовано влияние термических процессов на газочувствительные свойства тонких пленок, сформированных на GaAs под воздействием композиций PbO+Bi₂O₃. Предложен механизм газовой чувствительности выращенных на поверхности GaAs тонких пленок под воздействием композиций PbO+Bi₂O₃: вакансии кислорода в растущих оксидных пленках служат центрами для хемосорбции атмосферного кислорода, что обеспечивает *p*-тип их проводимости; при помещении пленок в атмосферу аммиака определяемый газ вытесняет химически связанный кислород и при этом окисляется; в ходе этой реакции высвобождаются электроны, что приводит к увеличению электропроводности оксидной пленки или к уменьшению сопротивления, пропорционально количеству газа.

Ключевые слова: полупроводники, арсенид галлия, термоокислирование, тонкие пленки, газочувствительность.