

Т.М. СЕРИКОВ*, Н.Х. ИБРАЕВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА

Институт молекулярной нанофотоники
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда,
Республика Казахстан
E-mail: serikov-timur@mail.ru

Thin films of titanium dioxide composed of nanorods were obtained by hydrothermal synthesis at various reaction temperatures. The morphology of the surface of the films was studied by scanning electron microscopy. It is found that the diameter of the TiO₂ nanorods decrease and rate of their formation on the substrate surface increase when reaction temperature is increased. On the basis of the synthesized films dye-sensitized solar cells were assembled. The current-voltage characteristics were measured and cell efficiencies were evaluated. It was established that efficiency of solar cells enhances when synthesis temperature is increased up to 180 °C. Data of impedance spectroscopy revealed that the film synthesized at a temperature of 180 °C has a low rate of charge recombination and high effective electron lifetime.

Введение

Солнечная энергетика в настоящее время является одной из наиболее активно развивающихся отраслей электроэнергетики. Энергия солнца доступна всем, бесплатна, практически неисчерпаема, а процесс её преобразования в электрическую энергию не оказывает негативного влияния на окружающую среду. Однако, на сегодняшний день солнечная энергетика, преимущественно на основе кремния, занимает менее 1% в общемировом балансе производимой электроэнергии. Это связано со сложной технологией изготовления и высокой стоимостью кремниевых солнечных элементов, что препятствует их широкому использованию [1].

Новое поколение солнечных элементов на основе оксидных полупроводников (TiO₂, ZnO, SnO) и органических материалов (DSSC) обладает перспективой удешевления вырабатываемой электроэнергии и упрощения производства. Использование в сенсibilизированных красителями солнечных ячейках наноструктур на основе диоксида титана вызвал огромный интерес исследователей после известной работы О'Ригана и Гретцеля, опубликованного в 1991 году [2]. Структура нанопористой пленки TiO₂ оказывает существенное влияние на характеристики солнечного элемента, поскольку она является источником большой площади поверхности для адсорбции на ней поглощающих солнечное излучение молекул красителя, а также транспортной средой для генерированных электронов. Таким образом, вопрос оптимизации нанопористой структуры пленки TiO₂ для улучшения характеристик и увеличения КПД DSSC ячеек является актуальным.

Структура синтезируемых пленок диоксида титана в зависимости от метода получения разнообразна, к ним можно отнести наночастицы, нанотрубки, нанонити и наностержни. Среди них перспективными материалами для DSSC ячеек являются структуры с одномерным транспортом электронов, к которым можно отнести наностержней и нанотрубки. Одним из главных их преимуществ наностержней перед нанотрубками является возможность синтеза наностержней непосредственно на стекле с проводящим слоем FTO, что позволит снизить потери на границе полупроводник/FTO.

Из опубликованных работ известно, что морфология, структура и дизайн электродов играют важную роль в поглощении фотонов, электронного транспорта и КПД солнечных ячеек [3,4].

Несмотря на ряд преимуществ данного материала, фотовольтаические и электротранспортные свойства пленок зависят от множества факторов синтеза, к которым можно отнести температуру и время синтеза, состав электролита. В настоящей работе исследовано влияние температуры синтеза на фотовольтаические и электротранспортные свойства пленок на основе наностержней диоксида титана.

Методика эксперимента

Наноструктурированные пленки диоксида титана получали следующим образом: в сосуд из нержавеющей стали с внутренним фторопластовым покрытием объемом 50 мл заливали раствор содержащий 15 мл деионизованной воды H_2O , 15 мл соляной кислоты HCl (36.5-38.0%, Sigma-Aldrich) и 0,25 мл бутилата титана $C_{16}H_{36}O_4Ti$ (titanium butoxide, 97%, Sigma-Aldrich). Затем, заранее очищенные стеклянные подложки с проводящим слоем FTO (8 Ом/см², Sigma-Aldrich) помещали в этот же сосуд проводящей стороной вниз. Плотный закрытый сосуд помещали в конвективную печь на 24 часа и изменяли температуру от 140⁰С до 200⁰ С. Полученные образцы промывали деионизованной водой и сушили при комнатной температуре в течении одного часа. Далее, пленки отжигались при температуре 450⁰С в течении 2 часов.

Изображения поверхности образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 3LMU (Tescan, Чехия).

Для сборки солнечных ячеек пленки, образованные наностержнями диоксида титана, погружались в спиртовой раствор рутениевого красителя N719 (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis (2,2' - bipyridyl - 4,4' - dicarboxylato) ruthenium (II), Sigma Aldrich) на 24 часа. После этого, образцы споласкивались в этиловом спирте и высушивались. Платиновые покрытия, используемые в качестве противоположного электрода, осаждались из этанольного раствора H_2PtCl_6 электрохимическим методом на стеклянные подложки с проводящим слоем FTO. Электроды склеивались между собой. Прокладкой между рабочим электродом и электродом съема в солнечной ячейке служила полимерная пленка Meltonix (Solaronix, Швейцария)

толщиной 30 мкм. В качестве электролита в солнечной ячейке использовали Iodolyte H30 (Solaronix, Швейцария), который заливался между двумя склеенными электродами через специальное отверстие.

ВАХ солнечных ячеек измеряли при освещении ячеек светом ксеноновой лампы, со световой мощностью 100 мВт/см^2 (Air Mass (AM) 1.5) на измерительном комплексе СТ50ААА (PET PHOTO Emission TECH. INC., США). Электротранспортные свойства солнечных ячеек на основе пористых пленок диоксида титана исследовались, при измерении фототока и импеданса электрохимической ячейки. Измерения методом электрохимической импедансной спектроскопии проводились под стандартным симулированным солнечным излучением (Air Mass (AM) 1.5) на импедансметре Z-500PRO (Elins, Россия). Амплитуда прикладываемого синусоидального сигнала составляла 20 мВ, а частота изменялась от 1 МГц до 100 мГц.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Морфологии поверхности пленок, образованных наностержнями диоксида титана синтезированных при различных температурах, приведены на рисунке 1.

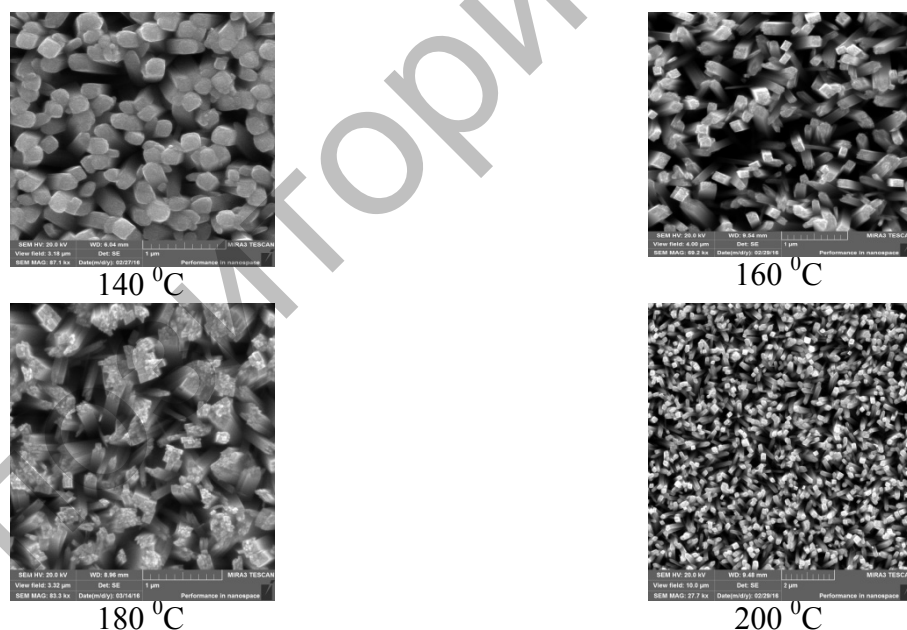


Рисунок 1 - СЭМ изображения пленок диоксида титана

Из представленных данных видно, что при повышении температуры и увеличении давления водного раствора в закрытом автоклаве можно получать наностержни диоксида титана расположенные перпендикулярно подложке. Диаметр наностержней, полученных при температуре $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$, варьируется от 175 до 235 нм. При увеличении температуры синтеза до $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ внешний диаметр наностержней уменьшается и меняется в пределах 65 - 137 нм. Дальнейшее увеличение температуры до $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ не приводит к значительному изменению диаметра, но влияет на длину наностержней. Так,

для пленки, синтезированной при температуре 180 °С, толщина составляет 3,5 мкм, а для пленки полученной при температуре 200 °С – 2,7 мкм. На основе полученных пленок были собраны сенсibilизированные красителем солнечные ячейки, кривые вольт-амперных характеристик которых приведены на рисунке 2.

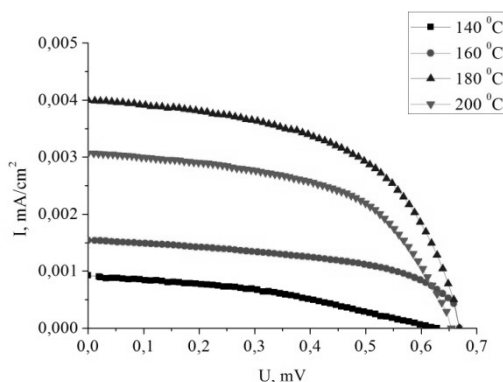


Рисунок 2 - Вольт-амперные характеристики солнечных ячеек на основе наностержней диоксида титана

DSSC на основе массива наностержней, синтезированных при температуре 180 °С, показал наибольшую эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Возможно это связано с тем, что при уменьшении диаметра и увеличении длины наностержней увеличивается общая площадь удельной поверхности, так как на единицу площади поверхности будет приходиться большее количество наностержней. Это позволит сорбировать значительное количество молекул красителя, следовательно, большее количество электронов будут инжектироваться в полупроводник под действием солнечного излучения. В таблице 1 приведены основные показатели солнечных ячеек полученные в результате измерения ВАХ.

Таблица 1 - Фотоэлектрические характеристики солнечных ячеек на основе наностержней диоксида титана синтезированных при разных температурах

№	Напряжение холостого хода, V_{oc} , В	Ток короткого замыкания J_{sc} (mA/cm^2)	Фактор заполнения, FF	R_s , Ом	$R_{шун}$, Ом	КПД η , %
140	0,64	0,0009	0,36	210	2317	0,21
160	0,66	0,0016	0,52	87	3887	0,56
180	0,66	0,004	0,54	265	3875	1,43
200	0,65	0,0031	0,53	230	3563	0,95

Из представленных табличных данных видно, что увеличение температуры синтеза не приводит к значительному изменению напряжения холостого хода, так как оно определяется природой полупроводника и электролита. Наибольшее изменение наблюдается для тока короткого замыкания, которая зависит, прежде всего, от количества сорбированных молекул и электротранспортных свойств пленки. Величина сопротивления R_s и $R_{шун}$ также изменяется незначительно. Для реального солнечного элемента сопротивление R_s складывается из последовательно включенных сопротивлений, величина которых зависит от качества межслойных контактов, а сопротивление $R_{шун}$ отражает возможные каналы утечки тока. В идеальном солнечном элементе $R_s \rightarrow 0$, а $R_{шун} \rightarrow \infty$.

Как один из ключевых компонентов DSSC ячеек является полупроводниковый оксидный фотоэлектрод, который не только сорбирует молекулы красителя, но также служит транспортным материалом для переноса электронов. От транспортных свойств полупроводника так же будет зависеть эффективность солнечных ячеек.

На рисунке 3 приведены эквивалентная схема и годографы для солнечных ячеек на основе наностержней диоксида титана, обработанные на программе для анализа спектров импеданса EIS analyzer.

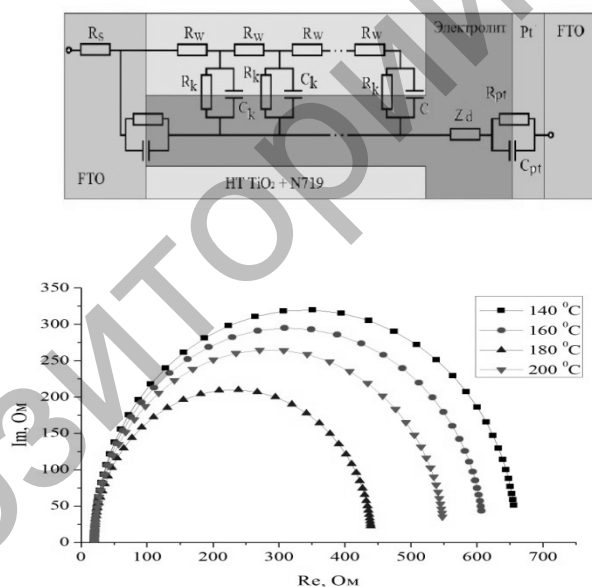


Рисунок 3 - Эквивалентная схема и спектры импеданса для солнечных ячеек.

Из полученных спектров видно, что ячейка на основе наностержней синтезированных при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ обладает меньшими сопротивлениями действительной и мнимой части импеданса по сравнению с ячейками синтезированными при других температурах. По методике, описанной в [5], из центральной дуги спектров импеданса были рассчитаны эффективный коэффициент диффузии электронов D_{eff} , эффективная скорость рекомбинации k_{eff} , эффективное время жизни электрона τ_{eff} , сопротивление электронному транспорту в пленке диоксида титана R_w , сопротивление переноса заряда R_k , связанное с рекомбинацией электрона. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Электротранспортные свойства пленок полученных при разных температурах синтеза

Образец	D_{eff}	k_{eff} (s^{-1})	τ_{eff} (s^{-1})	R_k (Ωm)	R_w (Ωm)	Con ($\Omega cm s^{-1}$)	L , mkm
140	$10,5 \cdot 10^{-5}$	12,2	0,081	635	22	0,0013	1,7
160	$3,7 \cdot 10^{-5}$	13,8	0,072	586	19,5	0,0024	3
180	$2,7 \cdot 10^{-5}$	7,6	0,13	413	13,7	0,001	3,5
200	$3,4 \cdot 10^{-5}$	15,8	0,06	527	17,5	0,0019	2,7

Скорость рекомбинации k_{eff} определяется по пиковой частоте ω_{max} центральной дуги (в диапазоне 500кГц–100мГц) $\omega_{max} = k_{eff}$, R_k , определяется по диаметру центральной дуги, R_k/R_w определяется из формы центральной дуги. Когда дуга является правильной окружностью, R_k значительно больше, чем R_w . От полученных результатов невозможно сделать однозначных выводов, однако видно, что при использовании пленок наностержней синтезированных при 180 °С сопротивление электронного транспорта в пленке диоксида титана меньше, чем у других, а эффективное время жизни электрона больше. Также, для данной пленки наблюдается низкая скорость рекомбинации в электролит, что, несомненно, приводит к увеличению КПД.

Выводы

Таким образом, в результате гидротермального синтеза синтезированы массивы наностержней диоксида титана, направленные перпендикулярно плоскости подложки. По данным СЭМ было установлено, что при увеличении температуры синтеза уменьшается диаметр и увеличивается длина наностержней диоксида титана. Рост длины наностержней наблюдается до температуры синтеза 180 °С, а при температуре 200 °С снова уменьшается. Измерениями вольт–амперных характеристик установлено, что плотность тока с увеличением температуры синтеза до 180 °С сначала увеличивается, затем при температуре 200 °С уменьшается, что значительно приводит к изменению КПД солнечной ячейки. Методом импедансной спектроскопии установлено, что в солнечной ячейке, собранной на основе пленки синтезированной при температуре 180 °С, скорость рекомбинационных процессов в электролит меньше, а эффективное время жизни электрона в диоксиде титана больше.

Литература

1. Саенко А.В. Разработка и исследование сенсibilизированных красителем солнечных элементов на основе диоксида титана: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук. - Таганрог. 2013. - 4-5 стр.
2. O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films // Nature. – 1991. - Vol. 353. – P. 737–740.

3. Yu J.G., Fan J.J, Zhao L. Dye-sensitized solar cells based on hollow anatase TiO₂ spheres prepared by self-transformation method // *Electrochim Acta.* – 2010. - Vol. 58. – P. 1501-1507.
4. Cauda V, Pugliese D, Garino N, Sacco A, Bianco S, Bella F, et al. Multi-functional energy conversion and storage electrodes using flower-like zinc oxide nanostructures // *Energy.* – 2014. - Vol. 353. – P. 639-646.
5. M. Adachi M., Sakamoto M., Jiu J., Ogata Y., Isoda S. Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. - *J. Phys. Chem. B.* - 2006. V.110. - P.13872-13880.

UDC 502/504

TARYN U'HALIE*
**ACTION RESEARCH ON CONTENT-BASED STEAM CURRICULUM
FOR ELL'S**

English Language Fellow Program/U.S. Department of State
Karaganda State Technical University
TESL/TEFL Instructor of Academic Writing
E-mail: tukstul617@gmail.com

This article is will demonstrate how a high-school TESL/TEFL teacher in the greater-metro New Orleans area of Louisiana used content-based pedagogies to implement STEAM (Science, Technology, Engineering, Arts, and Math) curriculum to engage ELL's (English Language Learners) through task-based learning. This action research was used to determine how teachers of ELL's can maintain their learners focus with whom are coming from academic backgrounds that are delayed and/or interrupted. The results of the action research indicates successful implementation of how the TESL/TEFL teacher integrated the STEAM-based curriculum, and how the ELL's used the task-based learning objectives to demonstrate results that indicated competent knowledge of the desired STEAM-based curriculum.

This article is will demonstrate how a high-school TESL/TEFL teacher in the greater-metro New Orleans area of Louisiana used content-based pedagogies to implement STEAM (Science, Technology, Engineering, Arts, and Math) curriculum to engage ELL's (English Language Learners) through task-based learning. This action research was used to determine how teachers of ELL's can maintain their learners focus with whom are coming from academic backgrounds that are delayed and/or interrupted. The results of the action research indicates successful implementation of how the TESL/TEFL teacher integrated the STEAM-based curriculum, and how the ELL's used the task-based learning objectives to demonstrate results that indicated competent knowledge of the desired STEAM-based curriculum.

The action research was conducted on high-school students that immigrated to the United States from Latin American and Asian-Pacific countries in a span of one to three years. All students that were participants in the action research had