



Рисунок 1. Схема экстрагирования угля

Спирто-бензольные экстракты углей других разрезов дают схожие ИК-спектры. Анализируя спектральную картину в целом, следует заключить, что ИК-спектры битумоидов представляет собой спектр смеси алифатических и ароматических веществ, причем вторые преобладают в подавляющей степени. ИК-спектры нерастворимых твердых остатков дают меньшую информацию.

Хромато-масс-спектрометрический (ХМС) анализ индивидуального состава экстрагентов осуществляли на приборе Agilent Technologies 7890A с масс-спектрометрическим детектором 5975С. Хроматограммы и масс-спектры обрабатывались с помощью программы MSD Chem StationE 02.00.493.

Литература:

1. Малолетнев А.С. Разработка в России процесса гидрогенизации углей под невысоким давлением водорода // Химия твердого топлива. –2011. – № 1. – С. 27–35.
2. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. – М.: Недра, 1978. – 215 с.
3. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 590 с.
4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 259 с.
5. Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н. Анализ жидких продуктов, полученных путем экстракционной переработки бурого угля //VIII материалы Межд. Беремжановского съезда по химии и технологии. – Усть–Каменогорск, 2014. – С. 245-249.

Аманжолова Г.С., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, физико-технический факультет, магистрант гр. МФЕ-21
(Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор **Ибраев Н.Х.**)

ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ TiO₂ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

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 солнечных элементов на основе кремния, что препятствует их широкому использованию [1, с 4-5].

Новое поколение солнечных элементов на основе нанокристаллических оксидных полупроводников (TiO_2 , ZnO , SnO) и органических материалов (DSSC) обладает перспективой удешевления вырабатываемой электроэнергии и упрощения производства. Использование в сенсibilизированных красителям солнечных ячейках наноструктур на основе диоксида титана вызвал огромный интерес исследователей после известной работы О'Ригана и Гретцеля опубликованного в 1991 году [2, с 737-740]. Из публикаций известно, что морфология, структура и дизайн электродов играют важную роль в поглощении фотонов, электронного транспорта и КПД [3, с 597-602, 4, с 639-646].

Для получения наноструктур на основе оксида титана используют такие методы, как гидротермальный [5, с 183-185], золь-гель [6, с 758-762], методы электрохимического анодирования [7, с 3331-3334], в результате которых получают структуры различной морфологии, такие как наночастицы, нанотрубки, нанопровода и наностержни. Использование наночастиц диоксида титана ограничено из-за 3-х мерного электронного транспорта, так как связь между наночастицами влияет на возможность перехода электрона с наночастицы на наночастицу приведет к понижению эффективности транспорта электрона. Перспективными материалами для солнечных ячеек являются структуры с одномерным транспортом электронов, к которым можно отнести нанотрубки, наностержни и нанонити диоксида титана. При использовании таких структур будет наблюдаться одномерный транспорт электронов вдоль стенок. Это уменьшит время переноса электронов от центров генерации заряда к электродам, а так же, при правильном конструировании электродов, будет меньшее количество дефектов, препятствующих транспорту электронов [8, с 205-215, 9, с 208-292, 10, с 37-41]. Наностержни диоксида титана являются одним из перспективных материалов с одномерным транспортом электронов являются. Одним из главных преимуществ является возможность синтеза наностержней на стекле с проводящим слоем FTO, что позволит снизить потери на границе полупроводник/FTO, кроме того наностержни обладают развитой поверхностью.

Известно, что количество поглощенного света фотовольтаической ячейкой напрямую зависит от числа молекул красителя, адсорбированного поверхностью полупроводника. Увеличение удельной поверхности полупроводникового оксидного слоя позволит адсорбировать большее количество молекул красителя и приведет к росту поглощения солнечного света и увеличению концентрации носителей заряда в полупроводниковом слое.

Задачей данной работы является увеличение удельной поверхности пленок образованных наностержнями диоксида титана за счет модификации их поверхности наночастицами диоксида титана.

Рутил-анатазные наноструктуры TiO_2 были подготовлены на стеклах FTO (TEC-8 , $8 \Omega/\text{m}^2$) с помощью двух последовательных стадий гидротермального синтеза. FTO стекла промывали путем обработки ультразвуком в растворе деионизованной воды, ацетона и 2-пропанола (объемное соотношение 1: 1: 1) в течение 30 минут, затем помещали в сосуд из нержавеющей стали с фторопластовым покрытием объемом 50 мл. FTO стекло устанавливали внутри сосуда проводящей стороной вниз, в раствор, содержащий 15 мл деионизованной воды, 15 мл соляной кислоты (36.5-38.0%, Sigma-Aldrich), и 0,5 мл бутилата титана (titanium butoxide, 97%, Sigma-Aldrich). Сосуд из нержавеющей стали затем закрывают и помещают в конвективную печь при 140°C на 20 часов. В соответствии с процедурой, описанной выше, вертикальные наностержни TiO_2 присутствовали на стекле FTO. Вторая стадия состоит в следующем: наностержни на стеклах FTO помещали в раствор, содержащий 35 мл H_2O , 2,5 мл серной кислоты (36.5-38.0%, Sigma-Aldrich), и 1 мл бутилат титана (titanium butoxide, 97%, Sigma-Aldrich) в тот же сосуд из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Стальной сосуд помещали в конвективную печь при 180°C и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Полученный образец промывали и сушили. Образец затем прокаливали при 400°C в течение 2 ч.

Наностержни TiO_2 рутила, полученные на первой стадии гидротермального синтеза, подвергали водной обработке TiCl_4 (0,4 М TiCl_4 в течение 1 ч при температуре окружающей среды) [11, с 128-134, 12, с 47-61].

Морфология поверхности и поперечный срез образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3LMU (Tescan, Чехия).

Измерение удельной поверхности проводили методом БЭТ, распределение размера пор, зависимость объема пор от их диаметра были получены из изотермы адсорбции и десорбции азота в

измерительном комплексе Sorbi-MS (Россия). Термотренировку образцов проводили при температуре 100⁰С в течении 180 минут в блоке подготовки «SorbiPrep».

В солнечных элементах, сенсibilизированных красителем, краситель является одним из ключевых компонентов. Для получения эффективных солнечных ячеек использовался краситель N719 (Sigma–Aldrich). Сорбцию красителя проводили из этанольного раствора с концентрацией 10⁻⁴ моль/л в течении 18 часов. В качестве электролита в ячейке использовали Iodolyte H30 (Solaronix, Швейцария). Прокладкой между рабочим электродом и электродом сьема в солнечной ячейке служила пленка, толщиной 25 мкм марки Meltonix (Solaronix, Швейцария).

Вольт–амперные характеристики измеряли в стандартизованных условиях при облучении светом источника со спектром, имитирующим солнечный (Air Mass (AM) 1,5). Стандартная мощность источника составляла 100 мВт/см² (PET PHOTO Emission TECH., INC.).

EIS измерения проводились под стандартным симулированным солнечным излучением AM 1.5, 100 мВ/см² (PET PHOTO Emission TECH., INC.) на импедансометре Z–500PRO (Elins), амплитуда и диапазон частоты прикладываемого синусоидального сигнала – 15 мВ и 500кГц–100мГц соответственно.

Морфология поверхности наностержней диоксида титана, полученная на сканирующем электронном микроскопе представлена на рисунке 1.

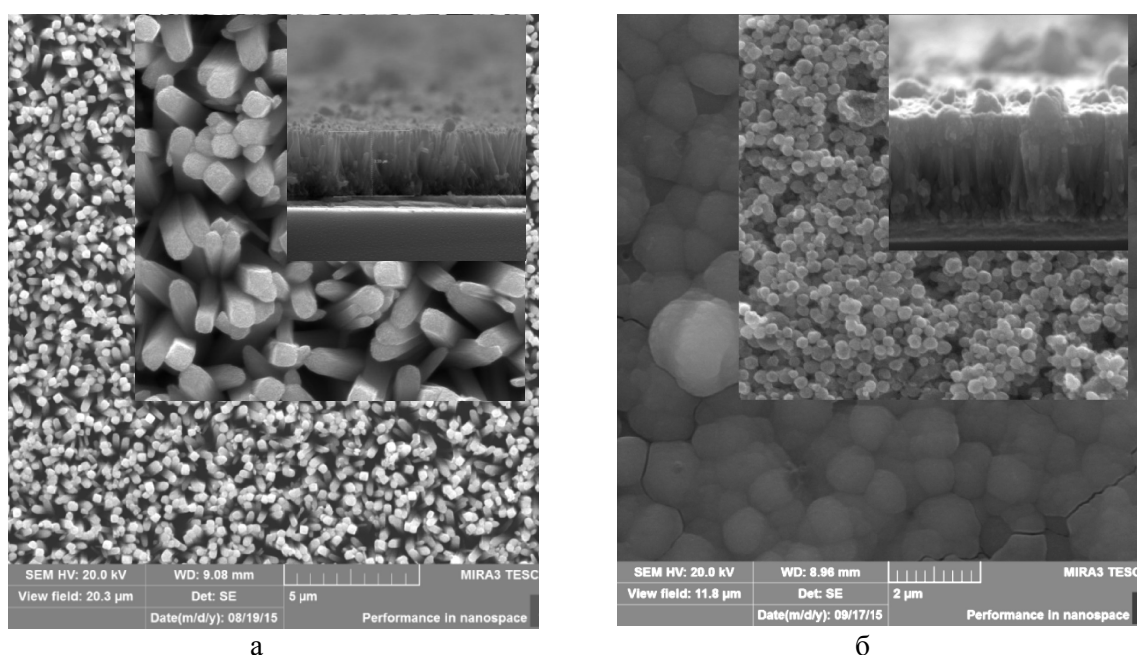


Рисунок 1. а) наностержни диоксида титана после первой стадии; б) наностержни диоксида титана, на поверхность которых осаждены наночастицы диоксида титана при второй стадии

На снимке видно (рисунок 1, а), что на поверхности FTO стекла образуются наностержни диоксида титана расположенные перпендикулярно к основе. Средней диаметр наностержней после первой стадии составляет 100-120 нм, а длина 3,5 мкм. После второй стадии (см. рисунок 1, б), на поверхность наностержней диоксида титана полученных при первой стадии осаждены наночастицы, средний диаметр которых составляет 200-250 нм. Суммарная толщина пленки составило 4 мкм.

Для измерения удельной поверхности, пленки были отделены от стекла и помещены в адсорбер. Измерение проводили при температуре жидкого азота. Для освобождения поверхности от влаги образцы в течении 180 минут прокаливались и продувались при температуре 100⁰С. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Удельная поверхность образцов после первой и второй стадии

№	Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Полный объем пор $V_{\text{п}}, \text{ см}^3/\text{г}$
TiO ₂ NRs	29	0,042
TiO ₂ NRs+NPs	38	0,061

Как видно из таблицы 1, нанесение диоксида титана на поверхность наностержней диоксида титана приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор. Небольшое повышение $S_{уд}$ можно объяснить тем, что наночастицы обладают более развитой поверхностью, чем наностержни.

На рисунке 2 приведены результаты измерения изотерм адсорбции и десорбции азота.

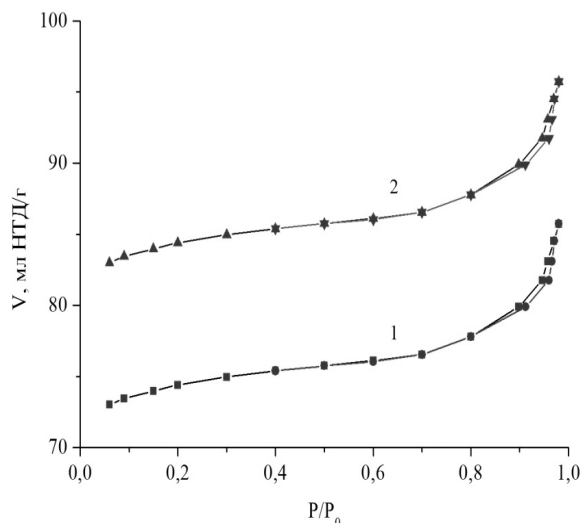


Рисунок 2. Изотерма адсорбции и десорбции азота на поверхности пленок: 1 – после первой стадии, 2- после второй стадии

Из рисунка видно, что в начальной части изотермы имеют выпуклую форму, что свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с адсорбентом. При увеличении давления до $P/P_0=1$, изотерма асимптотически приближается к прямой. Затем в области 0,8 до 1 возрастает объем адсорбированного газа. Полученные изотермы относятся ко II типу адсорбции, которое соответствует полимолекулярной адсорбции, аналогичные результаты для диоксида титана были получены в работе [13, с 723-732]. Основываясь на результатах измеренных изотерм было рассчитано распределение пор по поверхности образца, который показан на рисунке 3.

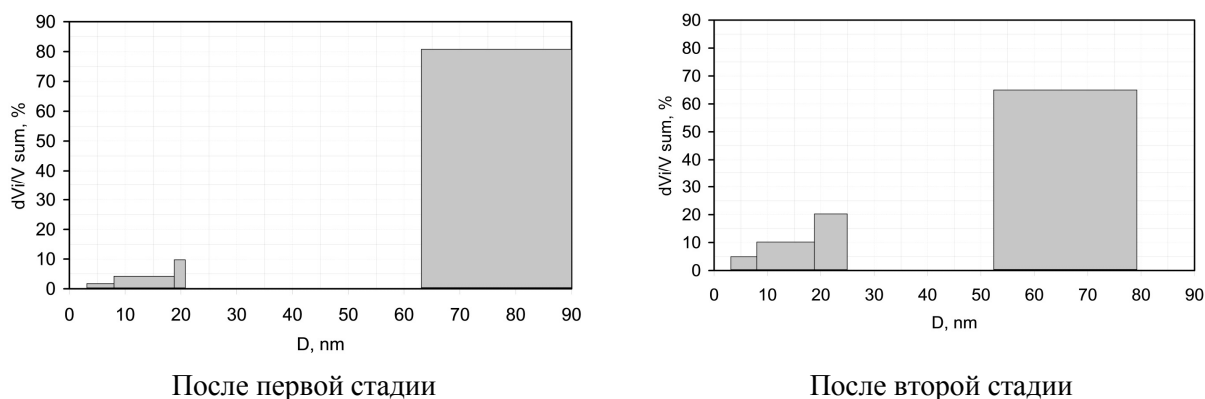


Рисунок 3. Распределение пор относительно их общего объема

Из рисунка видно, что после первой стадии гидротермального синтеза на поверхности пленки присутствуют поры различного диаметра. Поры до 20 нм занимают около 15% от всего объема пор, а поры от 65 нм до 90 нм 85%. При модификации поверхности наностержней диоксида титана наночастицами, меняется и распределение пор относительно общего объема. Поры от 5 до 25 нм занимают 35%, а поры от 50 до 80 нм 65%.

Кривые вольт-амперных характеристик приведены на рисунке 4.

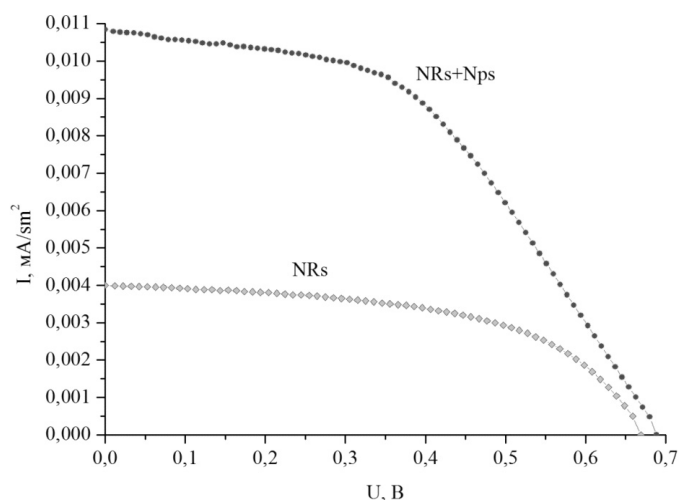


Рисунок 4. Вольт-амперные характеристики солнечных ячеек

Как видно из рисунка, при добавлении наночастиц в структуру наностержней диоксида титана плотность тока короткого замыкания возросла в 2,5 раза. DSSC на основе массива наностержней и наночастиц показал наибольшую эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Чем больше удельная площадь поверхности, тем большее количество красителя может находиться на единичной площади подложки. Следовательно, большее количество электронов инжектируются под действием солнечного излучения, что увеличивает ток ячейки. На таблице 2 приведены основные показатели солнечных ячеек, полученные в результате измерения ВАХ.

Таблица 2 - Фотоэлектрические характеристики солнечных ячеек

№	Удельная поверхность, $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{Г}$	Напряжение холостого хода, V_{oc} , В	Ток короткого замыкания J_{sc} (mA/cm^2)	Фактор заполнения, FF	R_s , Ом	$R_{\text{шунт}}$, Ом	КПД η , %
NRs	29	0,66	0,004	0,54	265	3875	1,43
NRs+NPs	38	0,68	0,01	0,47	122	2839	3,56

Из табличных данных видно, что в результате модификации поверхности наностержней наночастицами диоксида титана уменьшается сопротивление R_s , отвечающий за качество межслойных контактов, а $R_{\text{шунт}}$ возможные каналы утечки тока. В идеальном солнечном элементе $R_s=0$, $R_{\text{шунт}}=\infty$.

Таким образом, в результате гидротермального синтеза синтезированы массивы наностержней диоксида титана, направленные перпендикулярно подложке. На полученные наностержни были осаждены наночастицы диоксида титана. Были сравнены величины удельной поверхности и объема пор пленок. Установлено, что при осаждении наночастиц диоксида титана на поверхность наностержней TiO_2 увеличивается удельная поверхность и объем пор. В результате измерения ВАХ характеристики было установлено, что плотность тока растет, увеличивается фактор заполнения и КПД солнечных ячеек.

Литература:

1. Саенко А.В. Разработка и исследование сенсibilизированных красителем солнечных элементов на основе диоксида титана. Таганрог, 2013
2. O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO_2 films. Nature 1991
3. Yu JG, Fan JJ, Zhao L. Dye-sensitized solar cells based on hollow anatase TiO_2 spheres prepared by self-transformation method. Electrochim Acta 2010;

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
5. Yang J., Mei S., Ferreira J.M.F. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols // *Materials Science and Engineering: C*. - 2001
6. Sahil Sahni, S. Bhaskar Reddy, B.S. Murty Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol–gel route // *Materials Science and Engineering: A*. - 2007
7. Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K., Hu W., Singh R.S., Chen Z., Dickey E.C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *Journal of Materials Research*. - 2001
8. Zhao L, Yu JG, Fan JJ, Zhai PC, Wang SM. Dye-sensitized solar cells based on ordered titanate nanotube films fabricated by electrophoretic deposition method. *Electrochem Commun* 2009
9. Jiu JT, Isoda S, Wang FM, Adachi M. Dye-sensitized solar cells based on a single-crystalline TiO₂ nanorod film. *J Phys Chem B* 2006
10. Fujihara K, Kumar A, Jose R, Ramakrishna S, Uchida S. Spray deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell. *Nanotechnology* 2007
11. X. Feng, K. Shankar, O.K. Varghese, M. Paulose, T.J. Latempa, C.A. Grimes, Vertically aligned single crystal TiO₂ nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis details and applications, *Nano Lett.* 2008
12. J.B. Baxter, A.M. Walker, K.V. Ommering, E.S. Aydil, Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology* 2006
13. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases // *Journal of the American Chemical Society*. – 1940

Аманжолова К.А., Баймуханова Б.Н., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, физико-технический факультет, студентка гр. ФПК-406
(*Научный руководитель – ф.-м.г.к., доцент Аймуханов А.К.*)

ПОГЛОЩЕНИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ОКСАЗИНА 1 В БЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

В настоящее время активно ведутся исследования, связанные с возбуждением локализованного плазмонного резонанса наночастиц металлов [1, с.206; 2, с.73]. Среди оптических проявлений локализованного плазмонного резонанса наночастиц (НЧ) металлов наиболее известным является гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) света [3]. Молекулы люминофоров, помещенные вблизи поверхности НЧ металлов, также испытывают действие локальных электромагнитных полей. При этом в зависимости от расстояния между НЧ и молекулой флуоресценция последних либо усиливается, либо гасится [4, с. 757;]. При близких расстояниях и непосредственном контакте НЧ и флуорофоров свечение гасится из-за преобладания безызлучательного переноса энергии от флуоресцирующих молекул к НЧ.

С практической точки зрения интерес к плазмонному эффекту связан с возможностью созданию высокочувствительных люминесцентных сенсоров [5], оптоэлектронных устройств [6, с. 346], нанолазеров [7], эффективных фотовольтаических ячеек [8, с. 1] и др. Одним из современных перспективных направлений лазерной физики является создание и исследование композитных сред из лазерно–активных молекул и металлических нанокластеров [9]. Есть данные о том, что добавление НЧ металлов в активную среду лазеров на красителях приводит к понижению порога генерации [10, 11].

Наночастицы Ag были получены абляцией серебряной мишени второй гармоникой твердотельного Nd лазера: YAG лазера (1) (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс). Схема установки для получения наночастиц методом лазерной абляции в жидкости представлена на рисунке 1. Излучение лазера направлялось с помощью зеркала (1) и фокусировалось линзой (2) на горизонтально расположенную мишень – пластину серебра (5), находящуюся в кювете с жидкостью (4).