

УДК: 502.504.45+621:543

Л.І. Одосій, С.В. Королько, М.П. Козлинський

Національна академія сухопутних військ ім. гетьмана Петра Сагайдачного, Львів

СТВОРЕННЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ НА ОСНОВІ TiO_2 ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ У ВІЙСЬКОВІЙ СПРАВІ

Установлено вплив структури ряду аніонних поліметинових барвників (ПБ) на нові тетраїтрофлуорена на їх спектральні та електрохімічні характеристики. Методом циклічної вольтамперометрії визначено їх потенціали окиснення та відновлення. Розраховано значення енергетичних рівнів НОМО та LUMO досліджуваних барвників і зроблено прогноз щодо можливості використання їх як сенсibilізаторів діоксиду титану.

Ключові слова: поліметиновий барвник; сенсibilізація; гетероструктури; титан(IV)оксид, фотокаталітична активність.

Постановка проблеми

Природні ресурси – це головні компоненти природного середовища, які використовуються у повсякденному житті людини. Більшість природних ресурсів є вичерпані, тому актуальним є дослідження відновних джерел енергії. Процеси відновлення протікають з різною швидкістю, тому із виснаженням традиційних джерел все більше приділяється уваги пошуку альтернативного енергозабезпечення. Одним із найбільш швидко-відновлювальних ресурсів вважається сонячна енергія.

Енергія сонця в сучасному світі використовується для різних цілей, одна з них – це вироблення електричної енергії. Використання сонячної енергії має багато переваг: це екологічно чисте і надійне, практично невичерпне джерело енергії, що відкриває величезний потенціал у сонячній енергетиці.

Дедалі частіше у військовій сфері виникає питання щодо використання різних первинних джерел енергії, особливо у польових умовах. Підрозділи ЗСУ потребують новітніх розробок щодо створення мобільних автономних станцій енергозабезпечення, які підвищуватимуть їх енергонезалежність. Створення мобільних станцій на основі сонячних батарей забезпечить безпеку та підвищить боєздатність війська.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

З 2012 року приблизно 20% світового використання електрики виробляється завдяки сонячним електростанціям, що працюють на явищі фотоефекту [1]. Безпосереднє трансформування сонячної енергії в електричну, а також її акумулювання стало можливим завдяки використанню сонячних батарей.

Альтернативою кристалічним кремнієвим фотоелектричним елементам першого покоління стали тонкоплівкові сонячні елементи із застосуванням

титан (IV) оксиду, на основі яких можна робити істотно більш енергоємні і дешеві сонячні батареї для широкого використання. Принцип конструювання таких батарей вперше був запропонований в 1991 році професором Михайлом Гретцелем (Michael Graetzel), на ім'я якого вони і отримали назву осередків Гретцеля. [1].

Роботи над покращенням характеристик комірок Гретцеля проводяться постійно. Одним із перспективних методів вирішення даної проблеми – використання в якості світлочутливого компонента нанодисперсних оксидів на основі TiO_2 , які володіють високою фотокаталітичною активністю, та нових ефективних барвників-сенсibilізаторів.

Титан (IV)оксид (TiO_2) – один з найважливіших неорганічних сполук, який використовується у промисловості і здатен проявляти унікальні властивості, що визначає рівень технічного прогресу в різних секторах світової економіки. Порівняно з іншими напівпровідниками TiO_2 проявляє відповідні оптичні і електричні властивості, що дають змогу використовувати його для виготовлення сонячних батарей, а також вирізняється хімічною стійкістю, нетоксичністю і невисокою вартістю.

Поряд з розробкою напівпровідникових фотокаталізаторів з незворотним розділенням фотогенованих зарядів, синтези та властивості яких описані [3-5], привертає до себе увагу інший важливий напрям дизайну фотокаталітичних систем, а саме: сенсibilізація напівпровідників до дії світла більш широкого спектрального діапазону. Так, у випадку систем, призначених для перетворення сонячної енергії, необхідна сенсibilізація широкозонних напівпровідників до сонячного світла, видимого та ІЧ-діапазону, яке проникає через атмосферу [1, 2].

Спосіб сенсibilізації, який широко застосовується і полягає в додаванні барвників до реакційної суміші, має недоліки. Один з них особливо сильно проявляється

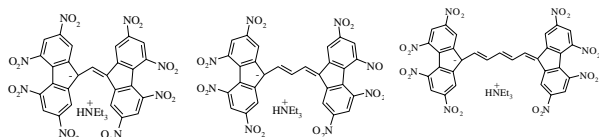
тоді, коли барвник погано сорбується на напівпровіднику і добре розчиняється в реакційній суміші. В цьому випадку для зміщення адсорбційно-десорбційної рівноваги в бік адсорбції необхідні великі концентрації барвника в розчині, а це призводить до значного ефекта внутрішньої світлофільтрації [6]. Щоб усунути цей недолік, у праці [7] було запропоновано створення гетероструктур (ГС), в яких барвники, нанесені на напівпровідник в потрібній кількості, покриваються полімерною плівкою, яка запобігає розчиненню барвника і при цьому не заважає перебігу електронних процесів на межі поділу. Гетероструктури такого типу виявилися досить активними в фотокаталітичному процесі розкладу води [8], відновлення метиленового блакитного [9], окиснення калій йодиду [10]. Безумовно, важливо з'ясувати, наскільки такий підхід до створення ефективних світлочувливих систем має загальний характер і встановити можливість застосування його для створення сенсibilізованих фотокаталітичних блоків з використанням інших класів барвників як компонентів блоків.

Мета статті (постановка завдання)

Створення сонячних елементів на основі напівпровідника TiO_2 , сенсibilізованого поліметиновим барвником. Такий підхід є економічно вигідним способом перетворення енергії сонця і є потенційною заміною класичних сонячних батарей, що являються перспективним і альтернативним джерелом електроенергії. Подальші дослідження над отриманням і застосуванням нових фотоактивних матеріалів на основі TiO_2 , спрямовані на підвищення ефективності сонячних батарей, зниження витрат на їх виробництво, підвищення надійності. Така альтернатива також перспективна для розвитку військової діяльності та забезпечить можливість використання джерел живлення без доступу до електромережі.

Виклад основного матеріалу

У даній роботі як сенсibilізатори, мабуть, вперше використані поліметинові барвники (ПБ) з трьома смугами поглинання. Сенсibilізуюча здатність таких ПБ на відміну від односмугових барвників [11, 12] практично не вивчалася. Аргументом на користь зробленого вибору слугувало також те, що спектри поглинання даного класу барвників мають три інтенсивні смуги поглинання, які охоплюють майже всю видиму, а також частково ближню ІЧ область спектра, і цим створюється потенційна можливість використання в фотопроцесі квантів світла широкого енергетичного діапазону.



Для одержання світлочувливих ГС ПБ/ TiO_2 використані: діоксид титану P25 (Degussa), полімер поліепоксипропілкарбазол (ПЕПК) та нещодавно отриманий новий тип ПБ 1–3 на основі сильного електроноакцептора – тетранітрофлуорена [13].

Дані барвники ПБ 1–3 належать до аніонного типу барвників і на відміну від класичних поліметинів мають декілька смуг поглинання [13].

Наявність декількох смуг у них зумовлена різними електронними переходами, які виникають за рахунок участі електронних рівнів нітрогруп у загальній системі π -спряження.

Дані ПБ різняться між собою різною довжиною поліметинового ланцюга. Його подовження є основним шляхом створення практично важливих, глибоко забарвлених барвників.

Для одержання ГС застосовувалася методика [6], яка полягала в осадженні на часточки дисперсії TiO_2 певної кількості барвника-сенсibilізатора з наступним захистом його від розчинення. Захисним шаром обрано бензольний розчин полімеру ПЕПК. Показано, що концентрація ПЕПК 0,02–0,2 мг/г оптимальна, яка не заважає перебігу електронних процесів на межі розділу фаз.

Спектри поглинання розчинів барвників записані на спектрофотометрі Oceanoptics USB 2000+XR. Електрохімічні вимірювання проведені за допомогою BAS 100B/W Electrochemical Workstation (Bioanalytical Systems) зі стандартною три-електродною коміркою в 0,1 М розчині NBu_4BF_4 [14]. Робочим електродом слугував скловуглець 1,6 мм діаметром (Mineral) та платинова дротина як допоміжний електрод. Всі потенціали виміряно в інертному середовищі та розраховано відносно хлор-срібного електрода порівняння. Вольтамограми реєстрували зі швидкістю розгортки потенціалу 100 мВ/с. Як внутрішній стандарт використовували фероцен, потенціал якого в ацетонітрилі дорівнює $E_{1/2(\text{Fc}^+/\text{Fc})} = 0,44\text{В}$ відносно електрода порівняння. Для переведення отриманих потенціалів відносно стандартного водневого електрода (с.в.е.) та в абсолютні значення використовували методику [14].

Спектри поглинання розчинів барвників-сенсibilізаторів подані на рис. 1.

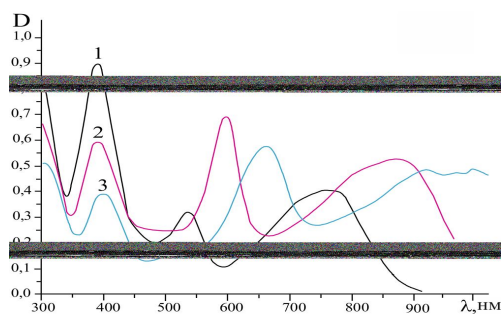


Рис. 1. Спектри поглинання розчинів ПБ 1–3 у ДМФА ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Найважливіший фізико-хімічний принцип, на якому базується успішний дизайн фотокаталітичних систем, таких, наприклад, як ГС напівпровідника з барвником-сенсibilізатором, – забезпечення повної відповідності електрохімічних й електрофізичних параметрів компонентів, при якому електронні процеси термодинамічно дозволені та характеризуються значною рушійною силою [15]. Дотримання цього принципу необхідне, але є недостатньою умовою, в результаті якої можна створювати системи з підвищеною ефективністю фотокаталітичної дії.

Для того щоб відбувся процес переносу електрона від сенсibilізатора у збудженому стані в зону провідності TiO_2 , нижчий вільний рівень сенсibilізатора повинен бути розташований вище зони провідності напівпровідника. На рис. 2 подана схема процесів переносу електрона під час процесу сенсibilізації.

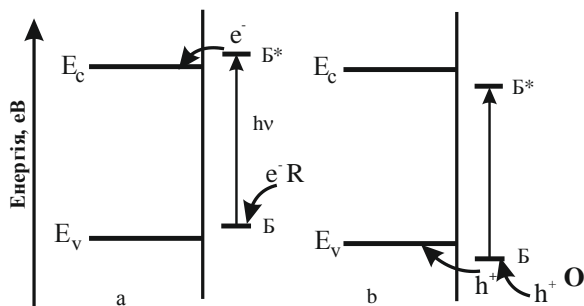


Рис. 2. Механізм сенсibilізації барвниками у напівпровідниках. Збуджена молекула барвника може виступати в якості: а – донора електронів ($\text{B}^* \rightarrow \text{B}^+ + \text{e}^-$) або б – акцептора електронів ($\text{B}^* \rightarrow \text{B}^- + \text{h}^+$)

Очевидно, що для покращення роботи таких систем необхідно підбирати редокс-потенціали компонентів, а не лише спектральні й адсорбційні властивості. На рис. 2 показано загальну схему механізму сенсibilізації, у процесі фотозбудження барвника, з подальшим переносом збудженого електрона в зону провідності напівпровідника та регенерації барвника в основному стані шляхом акцептування в розчині електрона катіон-радикалом, який утворився на початковій стадії процесу. Можливий, однак, хоча і зустрічається рідше, механізм сенсibilізації, ключовою стадією якого є перенос дірки від фотозбудженого барвника в валентну зону напівпровідника. Такий процес лежить в основі роботи сонячної комірки з плівковим фотокатодом із наноструктурного оксиду нікелю р-типу, в якого валентна зона знаходиться в електрохімічній шкалі потенціалів досить високо ($E_{\text{CB}} = -3,0 \text{ eV}$, $E_{\text{VB}} = +0,5 \text{ eV}$).

Потенціали окиснення та відновлення барвників-сенсibilізаторів, що виміряні в даній роботі, використано для прогнозування ФА ГС на їх основі. Величини редокс-потенціалів ПБ знаходили з циклічних вольт-амперних кривих (рис. 3).

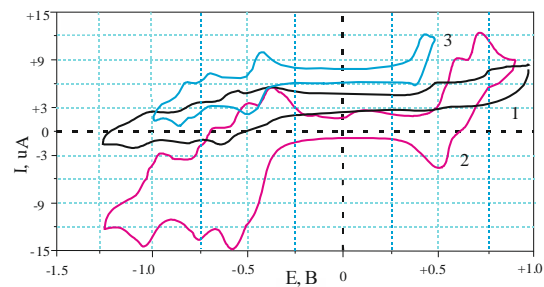


Рис. 3. Циклічні вольтамперні криві електродних процесів за участю барвників ПБ 1–3

На рис. 3 представлені циклічні вольт-амперні криві (ЦВАК), які відображають чіткі процеси окиснення та відновлення для досліджуваних барвників. Аналіз їх показує, що процеси окиснення та відновлення не можна розглядати як повністю зворотні, оскільки скани прямого та зворотного процесів мають різну інтенсивність. Отримані з циклічних вольт-амперних кривих результати можна використовувати для розрахунку потенціалів окиснення та відновлення ПБ.

На основі знятих циклічних вольт-амперограм у роботі розраховано окисно-відновні характеристики (величини енергетичних рівнів НОМО та LUMO) барвників (табл.1), які використано для розгляду процесів, що можуть виникати у розчинах і гетероструктурах при дії світла. Показано, що всі досліджувані барвники з огляду на їх значення потенціалів окиснення та відновлення можуть бути успішно використані для конструювання високоефективних фотокаталітичних систем.

Аналіз діаграми розташування енергетичних рівнів НОМО і LUMO відносно електрофізичних характеристик TiO_2 (рис. 4), показує, що потенціали окиснення молекул досліджуваних барвників у електронно збудженому стані (енергетичний рівень LUMO) розташовані вище, ніж потенціал зони провідності діоксиду титану. Отже, процеси інжекції електронів у зону провідності TiO_2 – термодинамічно дозволені, що забезпечує можливість сенсibilізації напівпровідника досліджуваними барвниками та створення світлочутливих ГС.

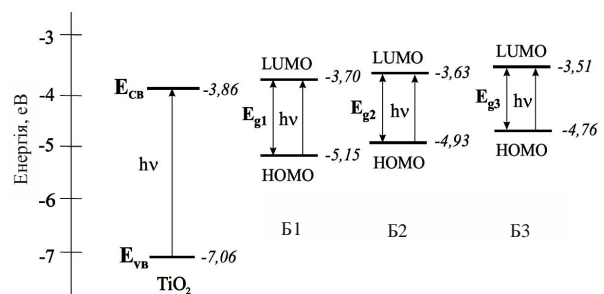


Рис. 4. Діаграма розташування енергетичних рівнів НОМО і LUMO ПБ барвників 1–3 та TiO_2

Таблиця 1

Спектральні та електрохімічні результати (редокс-потенціали півхвилі) барвників 1-3. ΔE – різниця між енергією поглинання світла ($1240/h\lambda$) та потенціалами окиснення і відновлення

Коди барвників	Спектральні дані		Електрохімічні дані				Різниця енергій ΔE , eВ	E_g , eВ,
	λ_{onset} , nm	hν, eВ	$E_{1/2 \text{ ox}}$	$E_{1/2 \text{ red}}$	$E_{\text{НОМО}}$, eВ	E_{LUMO} , eВ		
Б1	388	3.20	0.768	-0.212	-5,14	-3,56	0.66	1.45
	536	2.31						
	756	1.64						
Б2	391	3.17	0.519	-0.556	-5,00	-3,60	0.33	1.30
	602	2.06						
	880	1.41						
Б3	395	3.14	0.375	-0.543	-4,81	-3,42	0.41	1.27
	665	1.86						
	929	1.33						

Висновки

Отже, досліджено спектральні й електрохімічні властивості ряду аніонних барвників. Аналіз ЦВАК показав, що перші хвилі окиснення та відновлення досліджуваних барвників контролюються дифузійною і виміряні редокс-потенціали можуть бути використані для обчислення енергій НОМО і LUMO. Установлено, що розраховані енергії LUMO вищі, ніж край зони провідності TiO_2 . Це вказує на те, що всі досліджувані ПБ можуть виступати в якості сенсориалізаторів діоксиду титану. Наявність декількох смуг поглинання у ПБ 1–3 повинно розширити діапазон поглинання сонячного світла, а відповідно й збільшити ефективність сонячних комірок на їх основі. Установлено, що найбільшою ФА володіє ГС ПБ3/ TiO_2 /ПЕПК.

Список літератури

1. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. – М.: Мир, 1986. – 632 с.
2. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Под ред. Замираева К.И., Пармона В.Н. Новосибирск: Наука, 1991. – 360 с.
3. Mazurkevich Y.S., Kobasa I.M. $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Materials // Inorg. mater. – 2002. – Vol.38, № 5. – P.522–526.
4. Kobasa I.M. Semi-conductive materials based on the titanium dioxide doped with zinc: Catalytic activity for copper deposition and effect of UV- irradiation // Pol. Journ. of chem. – 2004. – Vol. 78, № 4. – P.553–560.
5. Кобаса И.М., Мазуркевич Я.С., Зозуля Н.И. Влияние фотохимической и восстановительной активации диоксида титана на его каталитические свойства в процессе осаждения металлической меди // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – Т. 40, № 2. – С.110–115.
6. Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фотокаталитических окислительно-восстановительных систем // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 175–191.
7. Давиденко Н.А. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей / Н.А. Давиденко, А.А. Иценко, Н.Г. Кувшинский. – Киев.: Наук. думка, 2005. – 296 с.

8. Пелицетти Э. Бифункциональные редокс-катализаторы. Синтез и действие в реакциях разложения воды / Э. Пелицетти, М. Виска. – М.: Мир, 1986. – С.288–322. – (В кн. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа: [сб. науч. трудов / под ред. М. Гретцеля; пер. с англ.]).

9. Kobasa I.M., Gusiak N.B., Kurek S.S. Photocatalytic Reduction of Methylene Blue by Formaldehyde in the aqueous medium in Presence of Titanium Dioxide Sensitized with 4-[3-(2,6-diphenylpyran-4-ilyden)-prop-1-en-1-yl]-2,6-diphenylpyranium borofluoride // Theoret. and experim. chem. – 2013. – Vol. 49. – № 5. – P. 304–309.

10. Гусяк Н.Б. Гетероструктури TiO_2 з поліметиновими барвниками різної будови: спектральні й електрохімічні характеристики та фотокаталітична активність в реакції окиснення калій йодиду // Наук. вісник Чернівецького ун-ту: Збірник наукових праць. – 2014. – Вип. 683: Хімія. – С. 53–59.

11. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

12. Мейсон С.Ф. Цвет и электронное состояние органических молекул // Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. – Л.: Химия, 1974. – Т. 3. – С.1817–1869.

13. Ishchenko A.A. Electronic structure and fluorescent properties of malononitrile-based merocyanines with positive and negative solvatochromism / A.A. Ishchenko, A.V. Kulnich, S.L. Bondarev, V.N. Knyuksho // Opt. Spectrosc. – 2008. – Issue 1, – № 104. – P. 57–68.

14. Nataliia B. Husiak, Igor M. Kobasa, Stefan S. Kurek. New dyes for dye-sensitized solar cells and photocatalysis. Verifying thermodynamic requirements for electron transfer // Funct. Mater. Letters. – 2014. – Vol. 7, № 3. – P. 1450030-1–1350030-4.

15. Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes / M. Yoshimura, K. Honda, T. Kondo [and others] // Diamond Relat. Mat. – 2002. – Issue 1. – № 11. – P. 67–74

16. Kriukov A.I. Enerhetyka elektronnykh protsessov v poluprovodnykovykh fotokatalytycheskykh systemakh / A.I. Kriukov, S.Ia. Kuchmij, V.D. Pokhodenko // Teoret. i eksperim. khimiia. – 2000. – Т. 36. – № 2. – С. 69–89.

Рецензент: д.т.н., проф., М.М. Гивлюд, Національний університет «Львівська політехніка», Львів.

СОЗДАНИЕ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ TiO_2 И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ВОЕННОМ ДЕЛЕ

Л.И. Одосий, С.В. Королько, М.П. Козлынский

Установлено влияние структуры ряда анионных полиметиновых красителей (ПБ) на основе тетранитрофлуорена на их спектральные и электрохимические характеристики. Методом циклической вольтамперометрии определены их потенциалы окисления и восстановления. Рассчитано значение энергетических уровней HOMO и LUMO исследуемых красителей и сделан прогноз о возможности использования их в качестве сенсбилизаторов диоксида титана.

Ключевые слова: полиметиновый краситель; сенсбилизация; гетероструктуры; титан (IV) оксид, фотокаталитическая активность.

CREATING A NEW GENERATION SOLAR CELLS BASED ON TiO_2 AND THEIR USE IN MILITARY ACTIVITIES

L. Odosiy, S. Korolko, M. Kozlinskiy

The influence of the dye structure on the spectral and electrochemical characteristics has been investigated for a series of the anionic and intraionic polymethine dyes (PDs) of the tetranitrofluorene family. The reduction and oxidation potentials were determined by cyclic voltammetry (CVA), and HOMO and LUMO energy levels were calculated in order to predict the applicability of the dyes as TiO_2 sensitizing agents. Some types of the PD/ TiO_2 heterostructures (HSs) were built and their photocatalytic activity (PA) was determined using the model reaction of iodide anion oxidation.

Key words: polymethine dye; sensitizing; heterostructure; titania(IV) oxide; photocatalytic activity.

УДК 621.39

Г.В. Певцов¹, А.Я. Яцуценко¹, Д.В. Карлов¹, М.Ф. Пічугін¹, Ю.В. Трофименко¹,
А.Д. Карлов¹, І.М. Пічугін¹, М.В. Борцова²

¹Харківський університет Повітряних Сил ім. І. Кожедуба, Харків

²Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут», Харків

СПОСІБ ПОСЛІДОВНОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО ВИЯВЛЕННЯ РАДІОСИГНАЛІВ ПРИ АПРІОРНІЙ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ЇХ ТРИВАЛОСТІ

Розглядається спосіб енергетичного виявлення радіосигналів при апріорній невизначеності їх тривалості та її оцінювання. При цьому використовуються послідовно інтервали аналізу різної тривалості і здійснюється перевірка величини енергетичного відношення правдоподібності, де сумарна енергія радіосигналу і внутрішнього шуму до усередненої енергії шуму перевищує порогові виявлення для різних інтервалів аналізу і за кількістю перевищень визначається їх тривалість.

Ключові слова: енергетичне виявлення, оцінювання тривалості немодульованого радіосигналу.

Вступ

Загальна постановка проблеми, аналіз останніх досягнень та публікацій. Своєчасне та надійне інформаційне забезпечення бойових дій угруповання сухопутних військ є актуальним завданням на сучасному рівні розвитку новітніх інформаційних технологій.

Процес отримання інформації від різноманітних джерел пов'язаний з процедурою виявлення радіосигналів і оцінкою їх параметрів.

Сучасні технічні засоби виявлення базуються на класичній теорії виявлення і оцінювання параметрів

радіосигналів [1], основною вимогою якої є значна величина відношення сигнал/шум.

У [2–8] розглядаються теоретичні основи енергетичного виявлення і оцінювання параметрів радіосигналів, що дозволяють гарантовано виявляти слабкі радіосигнали, енергетично співвимірні з внутрішніми шумами приймального пристрою. Розглянуті основи енергетичного виявлення базуються на апріорній невизначеності тривалості радіосигналу.

Недоліком відомого способу послідовного енергетичного виявлення радіосигналів є те, що він не забезпечує оптимальне виявлення при невідомій тривалості радіосигналу.