

Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научный журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 51, № 4, 2015

УДК 544.174.2, 544.77.051

Фотоэлектрохимические свойства солнечной ячейки на основе гетероструктур FTO/ZnO/CdS (фотоанод) и FTO/ZnO/Cu_xS (противоэлектрод), сформированных с применением фотокаталитических методов

А. В. Козицкий, А. Л. Строюк, С. Я. Кучмий

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

Установлено, что солнечная ячейка на основе гетероструктур FTO/ZnO/CdS (чувствительный к видимому свету фотоанод) и FTO/ZnO/Cu_xS (противоэлектрод), сформированных с привлечением фотокаталитических методов, характеризуется существенно более высоким показателем эффективности преобразования световой энергии ($\eta = 3,5\%$), чем аналогичная ячейка на основе электродов, полученных традиционными способами в темновых условиях ($\eta = 1,5\%$). Причинами повышенной активности ячейки первого типа служат как более эффективный перенос электрона через границу раздела ZnO/CdS, так и высокая электрокаталитическая активность противоэлектрода по отношению к редокс-паре S^{2-}/S^0 .

Ключевые слова: фотокатализ, преобразование солнечной энергии, фотоосаждение, сульфид кадмия, оксид цинка, сульфид меди.

Совершенствование солнечных ячеек на основе широкозонных оксидных полупроводников (TiO₂, ZnO и др.), сенсibilизированных к действию видимого света красителями и комплексами металлов [1, 2], сопровождается поиском новых альтернативных сенсibilизаторов, например органо-неорганических перовскитов [3] или наночастиц (НЧ) узкозонных металл-халькогенидных полупроводников [4–8]. В системах последнего типа видимый свет поглощается НЧ CdS, PbS, CdSe, PbSe и др., а в качестве электролита наиболее часто применяют водные растворы, содержащие редокс-пару S^{2-}/S^0 , которая обеспечи-

вает циклический характер электродных процессов и стабильность сенсibilизатора к фотокоррозии [5–8]. В таких системах наиболее активными материалами противоэлектродов служат сульфиды металлов — CoS, Cu_xS, PbS и др. [9, 10].

Для нанесения НЧ сенсibilизатора на поверхность оксидов применяют ставшие уже традиционными методы ковалентного связывания отдельно синтезированных НЧ халькогенида, осаждения из химических ванн, электроосаждения, а также метод поочередной адсорбции и взаимодействия ионов (successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR))

[5—7]. В последние годы получили развитие методы фотоосаждения сенсibilизаторов, в которых формирование НЧ металл-халькогенидов происходит в результате фотокаталитических превращений прекурсоров металла и халькогена с участием фотогенерированных электронов зоны проводимости широкозонного оксида [11—16]. Показана также возможность фотокаталитического формирования на поверхности проводящего стекла FTO пленок ZnO/Cu_xS [17], которые как противоэлектроды солнечных ячеек оказались значительно активнее аналогов, полученных в темновых условиях путем сульфидирования пленок оксида цинка с последующим замещением Zn(II) ионами меди [18].

Следует отметить, что имеющиеся сведения относительно использования фотохимических методов для создания электродов солнечных ячеек немногочисленны и имеют достаточно разрозненный характер. В частности, не предпринимались попытки создания солнечной ячейки, в которой и фотоанод, и противоэлектрод были бы получены с привлечением фотокаталитических подходов, хотя есть все основания предполагать, что ячейка с электродами, сформированными таким образом, будет обладать повышенной эффективностью [18]. Малоизученным и дискуссионным остается вопрос о причинах более высокой активности фотоанодов на основе CdS, полученных фотокаталитическим осаждением сульфида кадмия [11, 12, 15] и др.

В связи с этим целью настоящей работы было создание солнечной ячейки на основе гетероструктуры FTO/ZnO/CdS, выполняющей функцию чувствительного к видимому свету фотоанода, и FTO/ZnO/Cu_xS как противоэлектрода, которые были сформированы с использованием фотокаталитических методов, а также сравнение фотоэлектрохимических характеристик такой системы с параметрами ячейки на основе электродов аналогичного состава, но полученных химическими методами в темновых условиях.

Экспериментальная часть

В работе использовали Zn(NO₃)₂·6H₂O, металлический цинк, Cu(NO₃)₂·3H₂O, KCl, элементарную серу, изопропанол и этанол, Na₂S·9H₂O, Cd(ClO₄)₂, поливинилпирролидон ($M_w = 360000$ г/моль), а также стеклянные пластины с проводящим слоем допированного фтором оксида олова (FTO) с удельным сопротивлением 7 Ом/см^2 производства «Sigma Aldrich». Водные растворы полисульфида натрия Na₂S_x получали растворением серы в 1,0 моль/л растворе Na₂S при 50 °С и молярном соотношении [Na₂S] : [S⁰] = 1 : 1.

Нанокристаллические пленки оксида цинка на поверхности FTO получали электроосаждением слоя гидроксихлорида цинка в трехэлектродной ячейке (рабочий электрод пластина FTO, противоэлектрод цинковая фольга, хлорсеребряный электрод сравнения, Ag/AgCl) аналогично [19] с последующим превращением Zn₅(OH)₈Cl₂·2H₂O в ZnO путем отжига на воздухе при 450 °С.

Гетероструктуры FTO/ZnO/CdS формировали в темновых условиях методом SILAR по методике [15, 20], а также путем фотокаталитического осаждения CdS аналогично [15]. В последнем случае пластины FTO/ZnO помещали в продуваемый аргоном раствор S₈ и Cd(ClO₄)₂ в обезвоженном этаноле и облучали УФ-светом в диапазоне $\lambda = 310\text{—}390$ нм. Пленки, полученные методами SILAR и фотоосаждения, в дальнейшем обозначены как FTO/ZnO/CdS-T и FTO/ZnO/CdS-Ф соответственно.

Гетероструктуры, содержащие сульфид меди, также получали двумя способами — в темновых условиях в результате ионного обмена (пленки FTO/Cu_xS-T) аналогично [18] и путем сульфидирования фотокаталитически осажденных на поверхности ZnO наночастиц меди (пленки FTO/ZnO/Cu_xS-Ф) по методике [17].

Полученные пленочные гетероструктуры были испытаны в двухэлектродных фотовольтаических ячейках двух типов. Ячейка первого типа (темновая ячейка) содержала фотоанод FTO/ZnO/CdS-T и противоэлектрод FTO/Cu_xS-T, ячейка второго типа (фото-ячейка) была собрана на основе фотоанода FTO/ZnO/CdS-Ф и противоэлектрода FTO/ZnO/Cu_xS-Ф. Фотоанод и противоэлектрод с открытой для электролита (водного 0,5 моль/л раствора Na₂S_x) поверхностью площадью 0,20 см² помещали на расстоянии 2,0 мм друг от друга в кварцевую плоскопараллельную кювету толщиной 10,0 мм и облучали светом ксеноновой лампы, излучающей в диапазоне $\lambda = 350\text{—}800$ нм с интегральной интенсивностью 20 мВт/см². Эффективность преобразования света η и фактор заполнения вольт-амперной кривой FF (fill factor) рассчитывали по известным уравнениям [9]. Ряд фотоэлектрохимических и электрохимических экспериментов осуществляли в трехэлектродной ячейке с платиновым противоэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Вольт-амперные кривые получали при помощи мультиметра «Keithley 2400». Спектры экстинкции пленок регистрировали на спектрофотометре «Specord 210» относительно FTO. Растровые электронные микрофотографии (РЭМ) пленок получали на микроскопе «Mira3» («Tescan»), оснащенном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) Oxford X-max 80 mm², при ускоряющем напряжении 10 кВ.

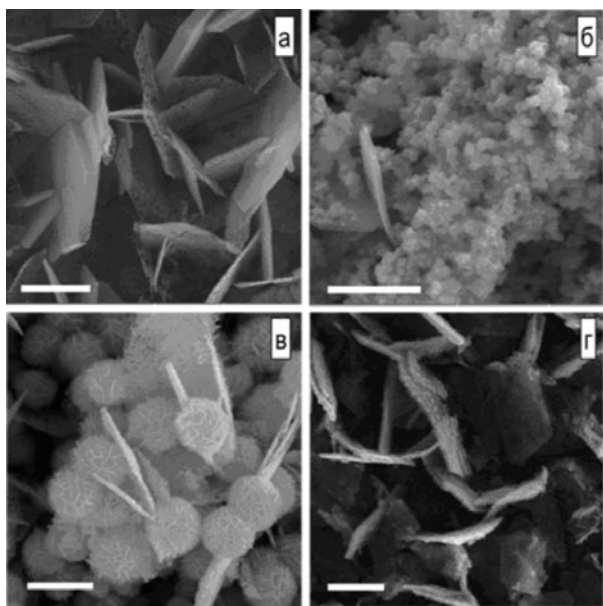


Рис. 1. РЭМ пленок FTO/ZnO (а), FTO/Cu_xS-T (б), FTO/ZnO/Cu_xS-Ф (в) и FTO/ZnO/CdS-Ф (г). Масштаб: 1 мкм.

Результаты и обсуждение

Ранее [18] нами была показана возможность превращения в темновых условиях пленок FTO/ZnO в FTO/Cu_xS ($x = 1,5—1,6$) посредством двухстадийного ионного обмена, в результате которого происходило изменение морфологии пленок: образующие их пористые микропластины ZnO (рис. 1, а) частично разрушались и наблюдалось формирование агрегатов наноразмерных частиц Cu_xS произвольной формы (рис. 1, б). Пленки FTO/Cu_xS-T проявили активность в качестве противоэлектродов солнечных ячеек с жидким электролитом на основе редокс-пары S²⁻/S⁰ [18].

По данным РЭМ морфология гетероструктур FTO/ZnO/Cu_xS-Ф, полученных фотохимическим осаждением наночастиц Cu на поверхности оксида цинка с последующим их сульфидированием в водном растворе Na₂S_x, значительно отличается от морфологии пленок FTO/Cu_xS-T [17, 18]. Как видно из рис. 1, в, сульфид меди в составе таких пленок находится в виде сферических микроагрегатов, образованных пластинчатыми частицами Cu_xS.

В отличие от пленок на основе сульфида меди гетероструктуры FTO/ZnO/CdS, полученные как методом SILAR, так и фотохимическим осаждением сульфида кадмия, сохраняют пористый характер и развитую поверхность и характеризуются близкой морфологией, мало отличающейся от морфологии исходных пленок оксида цинка (рис. 1, г) [15].

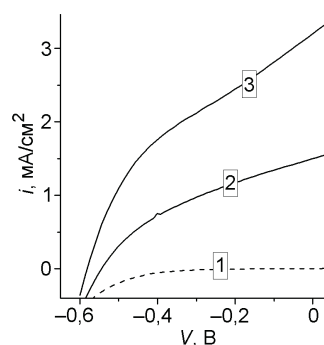


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики темновой ячейки и фотоячейки в отсутствие облучения (1), а также темновой ячейки (2) и фотоячейки (3) при освещении светом с $\lambda > 350$ нм.

При осаждении наночастиц сульфида кадмия на ZnO как методом SILAR, так и фотохимическим в спектрах композитных пленок FTO/ZnO/CdS появляется характерная для CdS полоса поглощения в видимой области [15]. Для сравнительного изучения фотоэлектрохимической активности гетероструктур FTO/ZnO/CdS условия процедуры SILAR и процесса фотохимического осаждения сульфида кадмия подбирали таким образом, чтобы обеспечить осаждение в обоих случаях одинакового количества CdS. В таких условиях (10-кратное повторение процедуры SILAR, фотоосаждение в течение 2 ч) край полосы поглощения НЧ сульфида кадмия в составе пленок располагается при ~ 500 нм в случае FTO/ZnO/CdS-T и ~ 515 нм для FTO/ZnO/CdS-Ф, что соответствует ширине запрещенной зоны НЧ CdS $E_g = 2,48$ и $2,41$ эВ и среднему размеру наночастиц 6 и 8—10 нм соответственно [15]. Вместе с тем при сравнении фотоактивности таких гетероструктур различия в размерах НЧ CdS в первом приближении можно не учитывать, поскольку, как показано в работе [15], в аналогичных ячейках и условиях облучения величина фотоотклика гетероструктур, нормированная на светопоглощение сульфида кадмия, практически не зависит от размера НЧ CdS.

Вольтамперограммы темновой ячейки и фотоячейки, зарегистрированные в темноте, практически совпадают и описываются кривой 1 (рис. 2). Как следует из представленных данных, в отсутствие освещения в диапазоне $0 \div -0,5$ В прохождение тока практически не наблюдается. Облучение ячеек светом с $\lambda > 350$ нм приводит к генерации фототока, причем по величине плотности фототока во всем исследованном диапазоне потенциалов фотоячейка значительно превосходит темновую ячейку.

Исходя из представленных вольтамперных зависимостей, определены основные показатели фотоэлектрохимической активности ячеек, в частности по-

Фотоэлектрохимические характеристики исследованных ячеек

Характеристика	Темновая ячейка	Фотоячейка
V_{oc} , В	0,54	0,58
i_{sc} , mA/cm^2	1,50	3,21
FF	0,37	0,38
η , %	1,5	3,5

Примечание. Точность определения V_{oc} , i_{sc} , FF и η составляет 0,01 В, 0,01 mA/cm^2 , 0,02 и 0,1 % соответственно.

тенциал разомкнутой цепи V_{oc} (при $i = 0$) и плотность фототока короткого замыкания i_{sc} (при $V = 0$), а также рассчитаны фактор заполнения FF ячеек и присущая им эффективность преобразования световой энергии η (таблица). Как видно, показатель эффективности превращения световой энергии в случае фотоячейки в $\sim 2,3$ раза превосходит аналогичный параметр темновой ячейки.

Превосходство бинарных оксид/сульфидных гетероструктур, сформированных с привлечением фотокаталитических подходов, над их аналогами, полученными более традиционными методами, в ряде фотовольтаических и фотокаталитических систем наблюдалось также в работах [11, 12, 21, 22]. Природа этого явления остается предметом оживленных дискуссий, причем, по-видимому, наиболее аргументированной является трактовка, согласно которой фотохимически сформированные гетероструктуры обязаны своей повышенной фотоактивностью более тесному электронному контакту их компонентов на границе раздела оксид/сульфид [11, 12, 22, 23]. Действительно, фотохимические реакции, в результате которых НЧ сульфидов металлов осаждаются на поверхности оксидных полупроводников, протекают именно в тех местах, где наиболее вероятен и эффективен межфазный перенос фотоэлектронов от оксидного фотокатализатора к реагентам. Можно ожидать, что осаждение продукта фотопревращения (НЧ сульфида металла) на таких активных центрах послужит предпосылкой эффективного электронного обмена в образующейся гетероструктуре при ее фотовозбуждении. Кроме такой трактовки, высказываются предположения о том, что причина повышенной активности фотохимически сформированных гетероструктур кроется в особенностях строения их поверхности [22].

Для выяснения степени влияния межфазной границы раздела компонентов в рассматриваемых

гетероструктурах на их фотовольтаические свойства были изучены композиты ZnO/CdS, отличающиеся по способу формирования слоя сульфида кадмия: обсуждавшиеся выше пленки FTO/ZnO/CdS-Т и FTO/ZnO/CdS-Ф, а также гетероструктуры, полученные осаждением сульфида кадмия методом SILAR на поверхность первичного тонкого слоя CdS, предварительно осажденного фотокаталитическим методом (FTO/ZnO/CdS-ФТ), и, наоборот, фотокаталитическим осаждением CdS на поверхности первичного тонкого слоя сульфида кадмия, нанесенного методом SILAR (FTO/ZnO/CdS-ТФ). Возможность получения пленок последнего типа обеспечивается в том числе и тем, что сульфид кадмия, как и ZnO, обладает фотокаталитической активностью в процессе формирования CdS [23].

На рис. 3, а представлены вольт-амперные зависимости, полученные при облучении светом с $\lambda > 350$ нм трехэлектродных ячеек с фотоанодами FTO/ZnO/CdS-Т, FTO/ZnO/CdS-Ф, FTO/ZnO/CdS-ТФ, FTO/ZnO/CdS-ФТ и платиновым противоэлектродом. Отметим, что для нивелирования небольшого различия в содержании CdS представленные кривые были нормированы к соответствующим значениям интегрального светопоглощения сульфида кадмия в спектральном диапазоне $\lambda = 370\text{—}530$ нм. Как видно из представленных данных, фотоанод, полученный с использованием только фотокаталитического метода (кривая 2), характеризуется существенно более высокой плотностью фототока, чем композит, полученный методом SILAR (кривая 1) и его комбинацией с фотоосаждением (кривая 3). Как видно, гетероструктура FTO/ZnO/CdS-ТФ, в которой лишь первичный слой сульфида кадмия сформирован методом SILAR, а основная масса CdS осаждена в ходе фотокаталитической реакции, теряет преимущества и по активности приближается к гетероструктуре FTO/ZnO/CdS-Т, сформированной целиком в темновых условиях методом SILAR. В то же время из сравнения кривых 2 и 4 (рис. 3, а) следует, что фотоанод FTO/ZnO/CdS-ФТ, в котором первичный слой сульфида кадмия сформирован фотоосаждением, по активности не уступает гетероструктуре FTO/ZnO/CdS-Ф.

Полученный результат наглядно свидетельствует о том, что строение границы раздела фаз в системе ZnO — CdS является важнейшим фактором, определяющим эффективность генерации фототока композитами FTO/ZnO/CdS. Другие же возможные различия в свойствах НЧ сульфида кадмия, сформированных методами SILAR и фотоосаждения, в частности их фазовый состав, особенности строения поверхности, контакта между отдельными НЧ CdS и др., по-види-

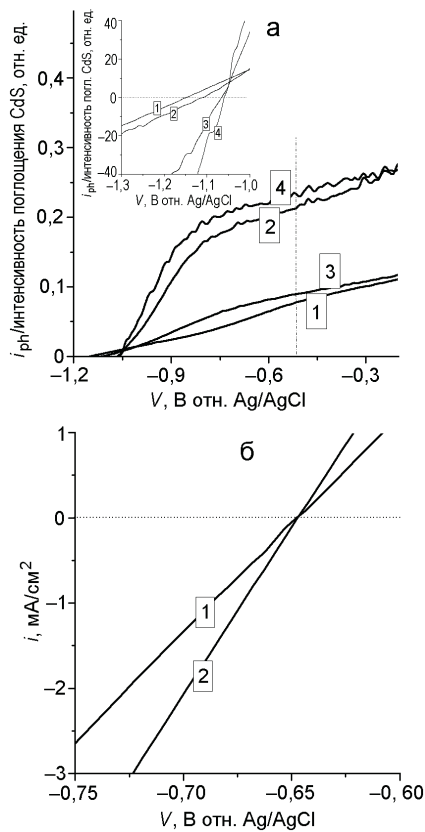


Рис. 3. *a* — Вольт-амперные кривые для фотоанодов FTO/ZnO/CdS-T (1), FTO/ZnO/CdS-Ф (2), FTO/ZnO/CdS-ТФ (3) и FTO/ZnO/CdS-ФТ (4) при освещении светом с $\lambda > 350$ нм (кривые нормированы к значениям соответствующих интегралов поглощения CdS; вертикальной пунктирной линией указан равновесный темновой потенциал погружения пленок; вставка — увеличенный фрагмент $i = 0$; $I = 20$ мВт/см²; электролит — водный раствор, содержащий 0,1 моль/л Na₂S и 0,1 моль/л Na₂SO₃); *б* — темновые вольт-амперные зависимости для электродов FTO/Cu_xS-T (1) и FTO/ZnO/Cu_xS-Ф (2) (электролит — 0,1 моль/л водный раствор Na₂S_x). Эксперимент проводили в трехэлектродной ячейке со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с.

тому, оказывают существенно меньшее влияние на фотоактивность рассматриваемой гетероструктуры.

Обращает на себя внимание и некоторая разница в величине фотопотенциала, характерного для исследованных фотоанодов (рис. 3, *a*, вставка). Значения V_{oc} для электродов FTO/ZnO/CdS-T(Ф, ТФ, ФТ) составили $-1,16$; $-1,06$; $-1,11$ и $-1,07$ В отн. Ag/AgCl соответственно. Известно, что значение фотопотенциала V_{oc} определяется разницей между уровнем Ферми фотоанода и потенциалом превращения присутствующей в электролите редокс-пары [6, 9]. Уровень Ферми гетероструктуры ZnO/CdS, в свою очередь, располагается между потенциалами зон

проводимости ZnO и CdS. Как показано нами в работе [24], переход от CdS к смешанному сульфиду Cd_{0,62}Zn_{0,38}S как сенсibilизатору оксида цинка приводит к росту V_{oc} от $-1,18$ до $-1,46$ В отн. Ag/AgCl. С учетом этих данных смещение V_{oc} на величину порядка 100 мВ в область более отрицательных значений при переходе от FTO/ZnO/ CdS-Ф(ФТ) к FTO/ZnO/CdS-T(ТФ) может быть обусловлено образованием переходного слоя Cd_xZn_{1-x}S при осаждении сульфида кадмия методом SILAR. Этот слой, характеризующийся более отрицательным, чем CdS, значением потенциала зоны проводимости [24], может создавать потенциальный барьер для переноса фотоэлектрона от CdS к ZnO.

Учитывая выраженные различия в морфологии гетероструктур FTO/Cu_xS-T и FTO/ZnO/Cu_xS-Ф, в принципе можно ожидать, что они будут обладать существенно различной электрокаталитической активностью по отношению к превращению редокс-пары S²⁻/S⁰, тем самым также внося вклад в столь большую разницу в фотоэлектрохимической активности темновой ячейки и фотоячейки. Для оценки этого вклада получены темновые поляризационные кривые обоих типов электродов в водном растворе Na₂S_x. Анализ таких кривых служит одним из основных методов оценки электрокаталитической активности катодов солнечных ячеек с жидкими электролитами по отношению к превращениям присутствующей в растворе редокс-пары [10, 25].

Как видно на рис. 3, *б*, вольт-амперная кривая электрода FTO/ZnO/Cu_xS-Ф (кривая 2) имеет несколько больший угол наклона к оси абсцисс, чем аналогичная зависимость, полученная для электрода FTO/Cu_xS-T (кривая 1). Из этого следует, что первый из электродов подвержен меньшей, чем FTO/Cu_xS-T, поляризации в растворе Na₂S_x, что обусловлено, скорее всего, его несколько более высокой электрокаталитической активностью. Данный вывод согласуется с обнаруженной нами повышенной по сравнению с FTO/Cu_xS-T активностью композита FTO/ZnO/Cu_xS-Ф при испытании этих противозлектродов в паре с одинаковым фотоанодом (FTO/ZnO/CdS-T) [17]. В свете этих данных повышенная активность FTO/ZnO/Cu_xS-Ф по сравнению с FTO/Cu_xS-T, по-видимому, обусловлена различиями в морфологии этих пленок.

Таким образом, выполнено сравнительное исследование двух типов солнечных ячеек. В первой из них чувствительный к видимому свету фотоанод FTO/ZnO/CdS сформирован традиционным методом SILAR, а противозлектрод FTO/Cu_xS получен из пленки оксида цинка путем двухстадийного ионного обмена. В ячейке второго типа фотоанод сформирован в результате фотокаталитического осаждения

НЧ CdS на поверхности пленки FTO/ZnO, а противо-электрод — в результате сульфидирования фотоката-литически осажденных на FTO/ZnO частиц меди. Ячейка второго типа продемонстрировала в 2,3 раза более высокую эффективность преобразования света ($\eta = 3,5\%$), чем ячейка на основе электродов, полученных традиционными методами в темновых условиях ($\eta = 1,5\%$).

Показано, что основной причиной повышенной активности ячейки на основе фотохимически сформированного композита FTO/ZnO/CdS является существование в нем более благоприятных условий для пространственного разделения фотогенериро-ванных носителей заряда между компонентами по сравнению с аналогом, полученным методом SILAR. В последнем случае препятствием на пути простран-ственного разделения зарядов может служить про-межуточный слой $Cd_xZn_{1-x}S$ на границе раздела ZnO — CdS. Установлено также, что гетероструктура FTO/ZnO/ Cu_xS , сформированная путем сульфиди-рования фотокаталитически осажденных на поверх-ности оксида цинка НЧ Cu, обладает более высокой электрокаталитической активностью по отношению к превращениям компонента редокс-пары — анионов S_x^{2-} , чем электрод FTO/ Cu_xS , полученный в темновых условиях. Этот фактор обусловлен, скорее всего, особенностями морфологии сульфида меди в составе гетероструктуры FTO/ZnO/ Cu_xS и также может вно-сить определенный вклад в повышенную активность ячейки на основе фотохимически сформированных электродов.

Литература

1. Grätzel M. // Nature. — 2001. — **414**, N 6861. — P. 338—344.
2. Anta J. A., Guillen E., Tena-Zaera R. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**, N 21. — P. 11413—11425.
3. Shi S., Li Y., Li X., Wang H. // Mater. Horiz. — 2015. — **2**. — P. 378—405.
4. Hodes G. // J. Phys. Chem. C. — 2008. — **112**, N 46. — P. 17778—17787.
5. Kamat P. V. // Ibid, N 48. — P. 18737—18753.
6. Kamat P. V., Tvrdy K., Baker D. R., Radich J. G. // Chem. Rev. — 2010. — **110**, N 11. — P. 6664—6688.
7. Rühle S., Shalom M., Zaban A. // ChemPhysChem. — 2010. — **11**, N 11. — P. 2290—2304.
8. Kamat P. V. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**, N 6. — P. 908—918.
9. Yang Z., Chen C.-Y., Roy P., Chang H.-T. // Chem. Commun. — 2011. — **47**, N 34. — P. 9561—9571.
10. Hodes G., Manassen J. // J. Electrochem. Soc. — 1980. — **127**, N 3. — P. 544—549.
11. Tada H., Fujishima M., Kobayashi H. // Chem. Soc. Rev. — 2011. — **40**, N 7. — P. 4232—4243.
12. Jin-nouchi Y., Naya S.-I., Tada H. // J. Phys. Chem. C. — 2010. — **114**, N 39. — P. 16837—16842.
13. Nagasuna K., Akita T., Fujishima M., Tada H. // Langmuir. — 2011. — **27**, N 11. — P. 7294—7300.
14. Hu H., Ding J., Zhang S. et al. // Nanoscale Res. Lett. — 2013. — **8**. — 10.
15. Козицкий А. В., Строюк А. Л., Кучмий С. Я. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 3. — С. 153—158. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 3. — P. 165—171 (Engl. Transl.)].
16. Kozytiskiy A. V., Stroyuk O. L., Skoryk M. A. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2015. — **303/304**. — P. 8—16.
17. Kozytiskiy A. V., Stroyuk O. L., Skoryk M. A., Kuchmiy S. Ya. // Photochem. and Photobiol. Sci. — 2015. — **14**, N 5. — P. 942—947.
18. Козицкий А. В., Строюк А. Л., Бреславский А. Я. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 4. — С. 199—205. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 4. — P. 213—218 (Engl. Transl.)].
19. Козицкий А. В., Строюк А. Л., Кучмий С. Я. и др. // Там же. — 2012. — **48**, № 5. — P. 308—314. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 5. — P. 331—337 (Engl. Transl.)].
20. Malashchonak M., Streltsov E. A., Mazanik A. et al. // Thin Solid Films. — 2015. — **589**. — P. 145—152.
21. Строюк А. Л., Кучмий С. Я., Жуковский М. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2009. — **45**, № 5. — С. 289—294. — [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 5. — P. 302—307 (Engl. Transl.)].
22. Швалагин В. В., Строюк А. Л., Котенко И. Е., Кучмий С. Я. // Там же. — 2007. — **43**, № 4. — С. 215—219. — [Theor. Exp. Chem. — 2007. — **43**, N 4. — P. 229—234 (Engl. Transl.)].
23. Строюк А. Л., Швалагин В. В., Раевская А. Е. и др. // Там же. — 2008. — **44**, № 4. — P. 199—220. — [Theor. Exp. Chem. — 2008. — **44**, N 4. — P. 205—231 (Engl. Transl.)].
24. Kozytiskiy A. V., Stroyuk O. L., Kuchmiy S. Ya. et al. // J. Mater. Sci. — 2013. — **48**, N 21. — P. 7764—7773.
25. Hodes G. // J. Phys. Chem. Lett. — 2012. — **3**, N 9. — P. 1208—1213.

Поступила в редакцию 24 июля 2015 г.

Фотоелектрохімічні властивості сонячної комірки на основі гетероструктур FTO/ZnO/CdS (фотоанод) та FTO/ZnO/Cu_xS (протиелектрод), сформованих із застосуванням фотокаталітичних методів

А. В. Козицький, О. Л. Стройук, С. Я. Кучмії

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

Встановлено, що сонячна комірка на основі гетероструктур FTO/ZnO/CdS (чутливий до видимого світла фотоанод) та FTO/ZnO/Cu_xS (протиелектрод), сформованих із залученням фотокаталітичних методів, характеризується істотно вищим показником ефективності перетворення світлової енергії ($\eta = 3,5\%$), аніж аналогічна комірка на основі електродів, одержаних традиційними способами в темнових умовах ($\eta = 1,5\%$). Причини підвищеної активності комірки першого типу полягають як у ефективнішому перенесенні електрона крізь межу поділу ZnO/CdS, так і у високій електрокаталітичній активності протиелектрода щодо редокс-пари S^{2-}/S^0 .

Ключові слова: фотокаталіз, перетворення сонячної енергії, фотоосадження, сульфід кадмію, оксид цинку, сульфід міді.

Photoelectrochemical Properties of a Solar Cell Based on FTO/ZnO/CdS (Photoanode) and FTO/ZnO/Cu_xS (Counter Electrode) Heterostructures Formed by Photocatalytic Methods

A. V. Kozyskiy, A. L. Stroyuk, S. Ya. Kuchmy

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

It is established that a solar cell based on a FTO/ZnO/CdS heterostructure (visible-light-sensitive photoanode) and a FTO/ZnO/Cu_xS heterostructure (counter electrode) formed by photocatalytic methods is characterized by much higher light conversion efficiency ($\eta = 3.5\%$) than an analogous cell based on similar electrodes produced in the dark by conventional methods ($\eta = 1.5\%$). Possible reasons for the advanced activity of the former cell are more efficient charge transfer through the ZnO/CdS interface as well as high electrocatalytic activity of the counter electrode with reference to the S^{2-}/S^0 redox-couple.

Key words: photocatalysis, solar energy conversion, photodeposition, cadmium sulfide, zinc oxide, copper sulfide.