

УДК 544.52; 544.63; 544.77.051; 535.217

Фотоэлектрохимические солнечные ячейки на основе наночастиц полупроводников и жидких электролитов (обзор)

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

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

Рассмотрены принципы функционирования солнечных ячеек на основе полупроводников и жидких электролитов и способы получения компонентов для этих ячеек. Обсуждены методы повышения эффективности преобразования света путем создания промежуточных барьерных слоев в фотодиадах, зонного дизайна наноразмерных полупроводниковых сенсбилизаторов и морфологии широкозонных оксидных транспортных слоев, состава и строения противозлектродов. Особое внимание уделено анализу современных тенденций развития ячеек такого типа, включающих применение низкотоксичных и доступных полупроводниковых и углеродных наноматериалов, новых способов формирования наноструктурированных электродов.

Ключевые слова: фотовольтаика, солнечные ячейки, наночастицы полупроводников, фотоэлектрохимия, преобразование солнечной энергии.

Фотоэлектрохимические (ФЭХ) системы являются важной частью существующих сегодня технологий преобразования солнечной энергии наряду с твердотельными фотовольтаическими (ФВ) ячейками и фотокаталитическими системами, в частности для выделения водорода, восстановления CO_2 и др. [1—12]. Основную часть рынка ФВ полупроводниковых (ПП) преобразователей энергии занимают классические устройства на основе моно- и поликристаллического кремния, эффективность преобразования света которыми достигает 14—19 и 8—10 % соответственно [2, 4, 12]. В то же время высокая стоимость кремния и сложность его обработки стимулировали разработки альтернативных устройств на основе более доступных материалов — аморфного кремния, пленочных гетероструктур на основе халкогенидов кадмия [2, 12], органических сопряженных полимеров [2, 13—15], солнечных ФЭХ-ячеек с жидким электролитом [2, 4—11] и др.

Фотопреобразователи условно разделяют на системы первого, второго и третьего поколения в зависимости от принципа работы и используемых материалов [4, 8]. К первому поколению относят ячейки на основе моно- и поликристаллического кремния с p/n -переходом. В силу ряда причин массовое производство дешевых солнечных батарей на основе кремния оказалось трудно реализуемым.

Более доступны преобразователи второго поколения, состоящие из тонких пленок фотоактивных ПП, например гетероструктур $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ [2, 12], на поверхности оптически прозрачных электродов (ОПЭ) и противозлектрода (ПЭ). Системы данного типа занимают сегодня около 15 % рынка фотопреобразователей. Повышение их эффективности может быть достигнуто комбинированием нескольких p/n -переходов, однако из-за необходимости использования высокоточных технологий и соответствующего оборудования, в частности газофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии, магнетронного напыления и др. [2, 7, 12], созданные на этой основе преобразователи находят применение лишь в достаточно экзотических областях техники, в частности в аэрокосмических технологиях [2].

К третьему поколению солнечных преобразователей относят системы на основе нанокристаллических широкозонных ПП, таких как TiO_2 , ZnO , SnO_2 и др., нанесенных на поверхность ОПЭ [4, 6]. Такие оксидные материалы с относительно широкой запрещенной зоной ($E_g > 3$ эВ) поглощают лишь незначительную часть солнечного излучения. Для придания им чувствительности к видимому свету используют вещества-сенсбилизаторы, способные эффективно поглощать видимое (и ближнее ИК) излучение и переносить фотогенерированные носи-

тели заряда в широкозонный ПП-оксид [7, 8]. В солнечных ячейках, сенсibilизированных красителями (dye-sensitized solar cells (DSSC)), как правило, в качестве сенсibilизаторов используются органические соединения или комплексы металлов, а в солнечных ячейках, сенсibilизированных полупроводниками (semiconductor-sensitized solar cells (SSSC)), — наночастицы (НЧ) узкозонных ПП, способных поглощать видимый свет. Оба типа систем имеют fotocувствительный анод, ПЭ и жидкий электролит, содержащий редокс-пару, компоненты которой способны окисляться на фотоаноде и регенерироваться на ПЭ, обеспечивая цикличность работы таких систем. Некоторые системы данного типа могут состоять из fotocувствительного катода с *p*-типом проводимости, на котором происходит восстановление компонентов редокс-пары электролита, а их дальнейшая регенерация — на ПЭ (аноде). Ячейки данного типа часто называют ячейками с жидким переходом (liquid junction solar cells). Первичные фотопроцессы в таких системах включают фотоиндуцированное разделение носителей заряда между компонентами гетероструктуры фотоэлектрода и окисление/восстановление растворенных субстратов, что фактически является фотокаталитическим (ФК) процессом. Поэтому состав компонентов, используемых в SSSC с жидким электролитом (широкозонные ПП-оксиды, красители и комплексы металлов), как правило, аналогичен ФК-системам на основе тех же материалов. В силу этого энергетические критерии, применяемые при дизайне ФЭХ- и ФК-систем, также одинаковы и предусматривают наличие «зазоров» между потенциалами зоны проводимости (ЗП) широкозонного оксидного ПП и узкозонного ПП-сенсibilизатора (или ЛУМО-уровнем красителя), а также потенциалом редокс-пары, присутствующей в электролите.

В отдельных случаях нанокристаллические ПП могут быть объединены с другими материалами, в частности сопряженными полимерами, производными фуллеренов, органическими олиго-красителями, органо-неорганическими перовскитами и др., формируя таким образом *p/n*-переход, разделение фотогенерированных зарядов в котором происходит аналогично тонкопленочным солнечным ячейкам второго поколения. Такие системы часто называют солнечными ячейками с объемным гетеропереходом (bulk heterojunction solar cells) [8]. Наибольший показатель эффективности таких систем на сегодня составляет 11 % [13]. В настоящей работе главным образом будут рассмотрены системы, в которых происходят химически/фотохимические превращения компонентов, т. е. ФЭХ-преобразователи с жидким переходом.

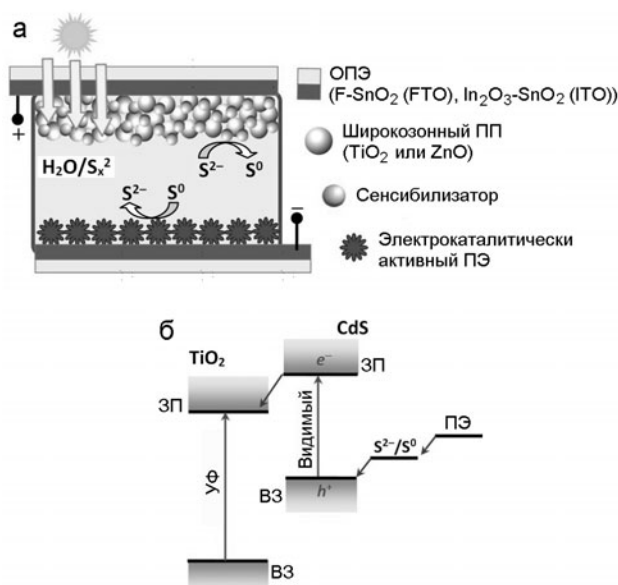


Рис. 1. Схемы, иллюстрирующие принцип действия жидкого перехода солнечного элемента с чувствительными к видимому свету полупроводниковыми НЧ (а) и энергетическую диаграмму ячейки, содержащей TiO_2 , CdS, редокс-пару S^{2-}/S^0 и противозлектрод (б).

Принцип работы систем типа DSSC основан на фотоиндуцированном переносе электрона от фотовозбужденного красителя в ЗП (или иные близлежащие дефектные энергетические состояния) широкозонного ПП (TiO_2 , ZnO , SnO_2 и др.) и затем в электрическую цепь [11, 16]. Одноэлектронно-окисленный краситель при этом регенерируется восстановительным компонентом редокс-пары, например ионами Γ^- , входящими в состав часто используемой в DSSC комбинации иод/иодид калия Γ/Γ_3^- [5, 11, 16]. Наивысший показатель эффективности преобразования света такими системами составляет на сегодня около 12 % для солнечных ячеек на основе мезопористых пленок TiO_2 , сенсibilизированных бипиридилными комплексами рутения [16].

В системах типа SSSC (рис. 1, а) свет поглощается наночастицами узкозонного ПП, например CdS, CdSe, CuInS_2 , InP и др. [4—9, 17, 18]. При поглощении кванта света с энергией, большей E_g ПП-сенсibilизатора, происходит переход электрона из валентной зоны (ВЗ) в его ЗП, затем в ЗП широкозонного оксида, электрическую цепь и, наконец, ПЭ. Такой процесс реализуется только в том случае, когда потенциал ЗП ПП-сенсibilизатора является более отрицательным, чем у широкозонного ПП-оксида (рис. 1, б). Фотогенерированные при этом дырки ВЗ взаимодействуют с донорным компонентом редокс-пары электролита, в данном случае с ионами S^{2-} , генерируя его окисленную форму —

элементарную серу S^0 , которая регенерируется на ПЭ, замыкая ФЭХ-цепь. Таким образом, фотогенерированные электрон и дырка оказываются разделенными между компонентами фотоанода [8, 18].

SSSC имеют ряд преимуществ по сравнению с системами типа DSSC: возможность варьирования энергетических параметров сенсibilизатора (E_g , потенциалов ЗП (E_{CB}) и ВЗ (E_{VB})) посредством изменения его состава и размера частиц [4—9, 17, 18]; возможность мультиэкситонной генерации в некоторых узкозонных ПП НЧ, в частности PbS, PbSe, PbTe, CdSe, InAs, InP, CdTe и Si [10]; формирование более тесного электронного контакта между широкозонным оксидом и узкозонными ПП по сравнению с молекулярными сенсibilизаторами, адсорбция которых осуществляется посредством различных функциональных групп, способных затруднять фотоперенос электрона.

Эффективное пространственное разделение фотогенерируемых электронов и дырок в бинарной ПП-гетероструктуре является наиболее важным условием для получения высокоактивных SSSC. В реальных же системах даже при удовлетворении основных энергетических критериев всегда протекают нежелательные рекомбинационные процессы, приводящие к снижению эффективности преобразования света. Эти потери обычно связаны с электронно-дырочной рекомбинацией в ПП-сенсibilизаторе, захватом зарядов его поверхностными состояниями, рекомбинацией инжектированных электронов с компонентами электролита, протеканием побочных ФК-реакций и др. SSSC имеют также ряд преимуществ перед системами с объемными гетеропереходами, в которых контакт между частицами (молекулами, кристаллами, поликристаллическими доменами) донора и акцептора осуществляется путем их механического перемешивания. В SSSC жидкий электролит равномерно заполняет всю поверхность электродов и обеспечивает надежный электрический контакт между фотоанодом и ПЭ, что приводит к формированию более эффективного гетероперехода. SSSC с жидким электролитом просты в изготовлении, однако во многих случаях характеризуются сравнительно небольшой химической стабильностью [4].

Часто используемым широкозонным ПП в таких системах является мезопористый/нанокристаллический диоксид титана, характеризующийся высокой химической стабильностью, электронной подвижностью и малыми рекомбинационными потерями [3—9, 18, 19]. Другой популярный ПП — оксид цинка — обладает рядом уникальных свойств, в частности квантово-размерными эффектами, возможностью фотоиндуцированного накопления избыточного заряда, высокой ФК-активностью, а также

относительной простотой получения частиц ZnO с разнообразной морфологией — от наностержней до организованных 3D-наноструктур [19, 20]. Несмотря на то что оксид цинка характеризуется низкой химической стабильностью, в частности в сульфид/полисульфидных растворах, его нестабильность может быть использована для превращения ZnO в бинарные ПП-гетероструктуры, о чем будет сказано ниже.

Наиболее популярными узкозонными сенсibilизаторами для SSSC являются сульфиды (CdS, PbS, CuInS₂, AgInS₂), селениды (CdSe, CdS_xSe_{1-x}, CdSe_xTe_{1-x}, PbSe) и бинарные халькогенидные наноконпозиты (CdS/PbS, CdS/CdSe, CdS/CuInS₂ и т. д.). В 2009 г. показана возможность использования свинецсодержащих органо-неорганических перовскитов CH₃NH₃PbHal₃ (Hal — Br, I) в качестве сенсibilизаторов для жидкостных солнечных элементов [21]. Сегодня перовскитные солнечные элементы сформировали отдельную стремительно развивающуюся ветвь фотовольтаики, а эффективность преобразования энергии света в таких системах достигла 22 % [16, 22—26]. В то же время солнечные ячейки на основе перовскитов характеризуются низкой химической (влияние влаги) и фотохимической стабильностью и содержат токсичный свинец, что ограничивает их массовое производство, но в то же время стимулирует поиск новых нетоксичных аналогов [27, 28].

SSSC на основе узкозонных халькогенидных ПП продемонстрировали высокую эффективность преобразования света в ячейках с водными сульфидными/полисульфидными электролитами [4—9, 18]. Редокс-пара S^{2-}/S_x^{2-} обеспечивает высокие значения фототоков и фотопотенциалов в таких SSSC и одновременно подавляет нежелательную фотокоррозию НЧ сенсibilизаторов. Следует, однако, отметить, что компонентами SSSC могут быть и другие редокс-пары — I^-/I_3^- , $Fe(CN)_6^{2-}/Fe(CN)_6^{3-}$, $Co(o-phen)_3^{2+}/Co(o-phen)_3^{3+}$, V^{3+}/V^{2+} и т. п. [4], применяемые в тех случаях, когда невозможно использовать сульфид/полисульфидный электролит, например в ячейках с перовскитом CH₃NH₃PbHal₃ или Sb₂S₃, которые нестабильны в присутствии ионов S^{2-} [21, 29].

Противоэлектроды для SSSC с жидким электролитом обычно подбираются с учетом используемой редокс-пары, так как ПЭ должен быть каталитически активным в процессах восстановления/окисления ее компонентов [30]. ПЭ на основе Pt используются для электролитов с редокс-парой I^-/I_3^- , однако в полисульфидных средах платина демонстрирует низкую активность [4, 18, 30]. Наиболее электрокаталитически активными катодными материалами для

SSSC с жидким полисульфидным электролитом являются сульфиды — CoS, Cu_xS, PbS, NiS и др., осажденные на поверхность электропроводящих подложек [30, 31]. Поиск новых и более эффективных материалов для ПЭ продолжается непрерывно [32, 33] с вовлечением более сложных структур [34, 35], например композитов сульфидов металлов с производными графена [36, 37].

Рассмотрим наиболее часто применяемые методы получения наноструктурированных электродов для SSSC с жидким электролитом. Условно такие методы можно разделить на три большие группы: *ex situ*, *in situ*, а также комбинированные *ex/in situ* подходы к получению НЧ ПП на поверхности наноструктурированных ПП или проводящих подложек.

Фотоаноды, полученные осаждением *ex situ* синтезированных НЧ узкозонных ПП

Данный метод наиболее часто применяется для получения фотоанодов SSSC с жидким электролитом [38]. При таком подходе НЧ сенсibilизатора синтезируют отдельно, затем осаждают на поверхность оксидных ПП с использованием бифункциональных мостиковых молекул. Типичным примером такой молекулы служит меркаптопропионовая кислота HS—CH₂CH₂—COOH (МПК), способная к сильному связыванию с поверхностью оксидных ПП благодаря карбоксильным группам, а также с НЧ халькогенидов посредством образования ковалентных и донорно-акцепторных связей между поверхностными катионами металлов и тиольной группой [38]. Молекула МПК достаточно мала для обеспечения эффективного электронного транспорта от фотовозбужденных НЧ сенсibilизатора к ПП-оксиду. В последнее время в качестве альтернативы меркаптосоединениям для эффективной адсорбции *ex situ* синтезированных НЧ применяют линейные амино- [39] и фосфонокарбоновые кислоты [40]. Привлекательность осаждения НЧ сенсibilизаторов, полученных *ex situ*, заключается в широких возможностях изменения их состава и размеров, а также в выборе типа молекулы-линкера для присоединения НЧ к поверхности оксидного материала-основы. Как правило, НЧ синтезируют классическими методами разогрева (*heat-up*) и горячей инъекции (*hot-injection*) [38].

Метод разогрева заключается в термическом разложении прекурсора ионов металла и халькогена (или одного из компонентов) в высококипящих растворителях при температуре 180—280 °С [38]. Весьма часто в качестве реакционной среды применяют олеиламин (ОА), который одновременно выполняет роль пассивирующего агента, способного координироваться к поверхности НЧ, и универсального растворителя, в том числе элементарных

серы и селена или других предшественников халькогена. Аналогичные функции выполняют комбинации олеиновой кислоты (ОК) и триоктилфосфина (ТОФ). Другая популярная комбинация для синтеза НЧ ПП методом разогрева — парафин в качестве инертной среды, а олеат металла и растворы халькогенов (S, Se, Te) в ТОФ в качестве предшественников НЧ.

Размер растущих НЧ определяется длительностью нагрева, причем их рост может быть прекращен в любой момент путем резкого снижения температуры. Данным методом получены монодисперсные НЧ CdSe [41, 42], CdSe_xTe_{1-x} [43], CuInS₂ [44—47] и легированные НЧ ZnSe-AgInSe₂ [48]. В случае синтеза НЧ сульфидов металлов часто используется додекантиол (ДДТ), который одновременно играет роль растворителя, координирующегося лиганда и источника серы [44—47].

В методе горячей инъекции прекурсоры металлов растворяют в ОА (или смесях ОА с октадеценом или ТОФ, иногда в присутствии координирующих веществ, в частности триоктилфосфиноксида (ТОФО) или гексадециламина (ГДА)) и выдерживают при повышенной температуре [38]. Затем температуру раствора предшественника халькогена в ТОФ повышают до 320 °С и инъецируют в раствор прекурсора металла, создавая условия для образования зародышей НЧ. Смесь затем охлаждают до 250—270 °С и выдерживают при этой температуре в течение некоторого времени для увеличения размера НЧ и быстро охлаждают, чтобы остановить их рост на требуемой стадии.

Метод горячей инъекции позволяет более тонко варьировать размер НЧ и их распределение по размеру по сравнению с методом разогрева, однако для успешного размерно-селективного синтеза НЧ необходим точный контроль продолжительности реакции и температуры. Метод успешно применялся для получения монодисперсных НЧ CdSe [49—58], CdS_xSe_{1-x} [59], CdTe [60], PbS [61, 62], CuInS₂ [63, 64], AgInS₂ [65] и Cu₂ZnSnS₄ [66].

После прекращения роста НЧ на их поверхность часто осаждают оболочку другого, более широкозонного ПП посредством нескольких циклов инъекции прекурсоров материала оболочки [38]. Повторение такой процедуры позволяет точно варьировать ее толщину и состав. Данный метод, в частности, использован для формирования оболочки ZnS на поверхности НЧ CdSe [53], а также оболочки CdSe на НЧ CdTe [60].

Металл-халькогенидные НЧ, полученные этими методами, плотно покрыты гидрофобными органическими лигандами (ОА или ТОФ) и слабо взаимодействуют с полярной поверхностью оксидных

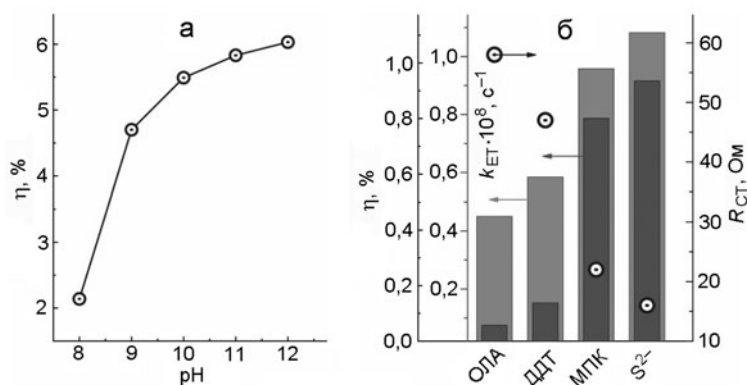


Рис. 2. *a* — Зависимость эффективности преобразования света η в SSSC на основе НЧ CdSe, стабилизированных МПК, от pH коллоидного раствора, используемого для приготовления фотоанода (построена с использованием данных [64]); *б* — эффективность преобразования света η , константа скорости переноса электрона k_{ET} и сопротивление переносу заряда R_{CT} , рассчитанное по спектрам электрохимического импеданса, для фотоанодов $TiO_2/CuInS_2$ на основе НЧ $CuInS_2$, стабилизированных ОЛА, ДДТ и МПК (построена по данным [44]).

широкозонных материалов. В связи с этим для достижения эффективной адсорбции таких НЧ на поверхности оксида обычно используют бифункциональный мостиковый лиганд, в частности МПК [38]. Такие лиганды вводятся, как правило, двумя способами. Более простой способ заключается в адсорбции МПК (или иного линкера, например, меркаптоуксусной (тиогликолевой) кислоты (МУК) [50]) на поверхности пленок TiO_2 с последующим длительным (60—70 ч) выдерживанием в коллоидном растворе НЧ сенсибилизатора в неполярных растворителях (толуол, $CHCl_3$ и т. п.). Таким образом, поверхность TiO_2 может быть модифицирована НЧ CdSe [50, 54, 55, 58], CdTe [60] и $AgInS_2$ [64], предварительно синтезированными методом горячей инъекции.

Количество адсорбированных НЧ CdSe и, следовательно, светопоглощающая способность фотоанода $TiO_2/CdSe$ могут быть значительно увеличены путем многократного осаждения/редиспергирования НЧ CdSe, стабилизированных ГДА/ТОФО, в толуоле. Эта процедура приводит к устранению избытка лигандов, а также их частичной десорбции с поверхности НЧ, что обеспечивает более эффективное взаимодействие НЧ с подложкой TiO_2 , обработанной МПК [58]. Вместе с тем удаление лиганда приводит к частичной агрегации НЧ на поверхности диоксида титана, поэтому часть адсорбированных НЧ напрямую не связана с TiO_2 и, следовательно, не принимает участия в процессах переноса заряда и генерации фототока.

Второй способ заключается в *ex situ* адсорбции МПК на поверхности НЧ посредством лигандного обмена [38]. В данном подходе раствор НЧ в органическом растворителе приводят в контакт с

полярным раствором, содержащим молекулу-линкер (в метаноле, диметилформамиде, воде), и подвергают интенсивному механическому или ультразвуковому перемешиванию. Постепенное замещение ОА молекулами МПК приводит к росту полярности поверхности НЧ и обеспечивает их переход в более полярную фазу. Затем оксидная пленка (TiO_2 , ZnO) погружается в полученный раствор и выдерживается в нем для эффективной адсорбции НЧ. Этот подход использован для сенсибилизации нанокристаллических пленок TiO_2 частицами CdSe [57, 52], CdSe/ZnS [53], $CdSe_xTe_{1-x}$ [43], PbS [61], $CuInS_2$ [63, 65] и ZnSe-AgInSe₂ [48].

Адсорбция НЧ, покрытых меркаптокарбоксилат-анионами, на поверхности TiO_2 сильно зависит от pH раствора. При нейтральном pH карбоксильные группы стабилизаторов в основном протонированы, что обеспечивает тесное связывание НЧ с мезопористым оксидом, блокируя таким образом поверхностный слой и препятствуя проникновению дополнительных порций НЧ в объем оксидной пленки [67]. Кроме того, по мере понижения pH гидродинамический размер НЧ CdSe, стабилизированных МПК, значительно возрастает, указывая на их частичную агрегацию, которая еще больше снижает эффективность адсорбции [52]. При повышенном pH (выше 10) МПК теряет протон и заряжается отрицательно, что приводит к электростатическому отталкиванию НЧ от поверхности TiO_2 , которая, в свою очередь, несет отрицательный заряд. Однако это взаимодействие способствует диффузии НЧ в более глубокие слои мезопористого оксидного каркаса и в итоге приводит к их более эффективной адсорбции и, следовательно, более высокому содержанию НЧ в объеме оксида, которое можно

дополнительно повысить за счет увеличения температуры раствора НЧ [67]. Кроме того, депротонированная тиольная группа может образовывать на поверхности НЧ CdSe более прочные координационные связи с ионами Cd(II) [52], что приводит к подавлению агломерации НЧ в таких условиях. В результате эффективность преобразования энергии света SSSC на основе НЧ CdSe-МПК обычно значительно возрастает при повышении pH раствора, используемого для осаждения НЧ сенсibilизатора на поверхность TiO₂ (рис. 2, а).

Методика лигандного обмена может применяться и к тройным НЧ, в частности CuInS₂ и AgInS₂. Так, НЧ CuInS₂, стабилизированные ОА, могут быть переведены в водную фазу путем солубилизации (растворения) в присутствии МПК или сульфид-анионов [44]. Обнаружено, что эффективность преобразования света гетероструктурами TiO₂/CuInS₂ сильно зависит от размера молекулы лиганда-стабилизатора и возрастает при переходе от объемных ОА и ДДТ к меньшим по размеру молекулам МПК или ионам S²⁻ (рис. 2, б, серые столбики) [44]. При этом, значительно более резкие изменения наблюдаются в величине константы скорости переноса электрона из НЧ CuInS₂ на TiO₂ (k_{et}), которая возрастает примерно на порядок после замещения ОА (или ДДТ) молекулами МПК или S²⁻ (рис. 2, б, темно-серые столбики). Изменение динамики переноса электрона приводит к резкому снижению сопротивления переноса заряда между НЧ CdSe и TiO₂ при переходе от объемных ОА или ДДТ к меньшим МПК и сульфид-ионам (рис. 2, б, окружности).

Таким же способом могут быть получены фотоаноды на основе нанокристаллического ZnO. Например, лиганды ТОФО/ГДА на поверхности НЧ CdSe замещали молекулами МПК в метанольных растворах, содержащих МПК и гидроксид тетраметиламмония, что способствовало хорошей адсорбции НЧ селенида кадмия на поверхности нанонитей ZnO [49].

Аналогичные подходы применены для осаждения НЧ PbS на мезопористые пленки ZnO [62] и НЧ CdSe на нанотрубки ZnO [56]. В качестве линкеров (лигандов), способствующих осаждению НЧ PbS на поверхность ZnO, испытаны щавелевая и малоновая кислоты, МУК, МПК, а также гександитиол [62]. Наибольшие показатели ФЭХ-активности получены для систем ZnO/PbS на основе лигандов, имеющих свободную SH-группу, — МУК, МПК и гександитиол [62].

Стабилизированные иодид-анионами НЧ PbSe размером 6—7 нм, осажденные на поверхность ZnO с помощью цистеина в качестве бифункционального линкера [68], расширяют диапазон светочувстви-

тельности фотоанодов FTO/ZnO/PbSe до 1800—1900 нм. НЧ PbSe размером 6—7 нм пребывают в режиме сильного пространственного ограничения экситона, что приводит к значительному увеличению их потенциала ЗП и делает возможным фотоперенос электрона в оксид цинка, не характерный для массивного PbSe [68].

НЧ Cu₂ZnSnS₄, полученные методом горячей инъекции, могут быть переведены в водную фазу путем лигандного обмена с производными, полученными восстановлением оксида графена ароматическими тиолами [66]. Планарные частицы восстановленного оксида графена, несущие группы C-SH и C=S, могут координироваться с поверхностью НЧ аналогично МПК и МУК.

Наряду с органическими бифункциональными линкерами многие другие типы малых молекул и комплексов металлов также испытаны в качестве линкеров для закрепления металл-халькогенидных НЧ на поверхности оксидных ПП. Особый интерес представляют металл-халькогенидные неорганические комплексные лиганды (НКЛ), такие как SnS₄³⁻, SbS₄³⁻ и AsS₃³⁻ [51], которые могут быть сравнительно легко получены в растворах соответствующих сульфидов металлов, содержащих избыток Na₂S. НКЛ имеют высокое сродство как к халькогенидным НЧ, так и к поверхности оксида, и в то же время эффективно стабилизируют НЧ за счет относительно высокого отрицательного заряда. Кроме того, НЧ, покрытые НКЛ, могут самоорганизовываться в плотно упакованные однослойные структуры, что очень важно для получения однородных фотоэлектродов для SSSC. Подобно МПК/МУК НКЛ могут быть адсорбированы на поверхности НЧ CdSe простым лигандным обменом, что способствует гидрофиллизации НЧ и их переходу в водную фазу [51].

Наночастицы сенсibilизатора также могут быть прикреплены к поверхности TiO₂ и в отсутствие молекул-линкеров. Для этого лиганды-стабилизаторы (ОА, ТОФО и др.) частично или полностью удаляют с поверхности многократной промывкой осадка НЧ метанолом [55] или CH₂Cl₂ [42]. Адсорбция таких НЧ приводит к еще более тесному их взаимодействию с диоксидом титана. Например, константа скорости переноса электрона с НЧ CdSe, обработанных метанолом, на TiO₂ более чем в 3 раза выше ($7,2 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$), чем для аналогичной гетероструктуры TiO₂/CdSe, полученной с использованием МПК ($2,3 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$) [55], что, в свою очередь, позволяет достичь более высокой эффективности преобразования света. Недостатком данного способа является склонность НЧ CdSe, лишенных оболочки лиганда-стабилизатора, к агрегации, избежать которой

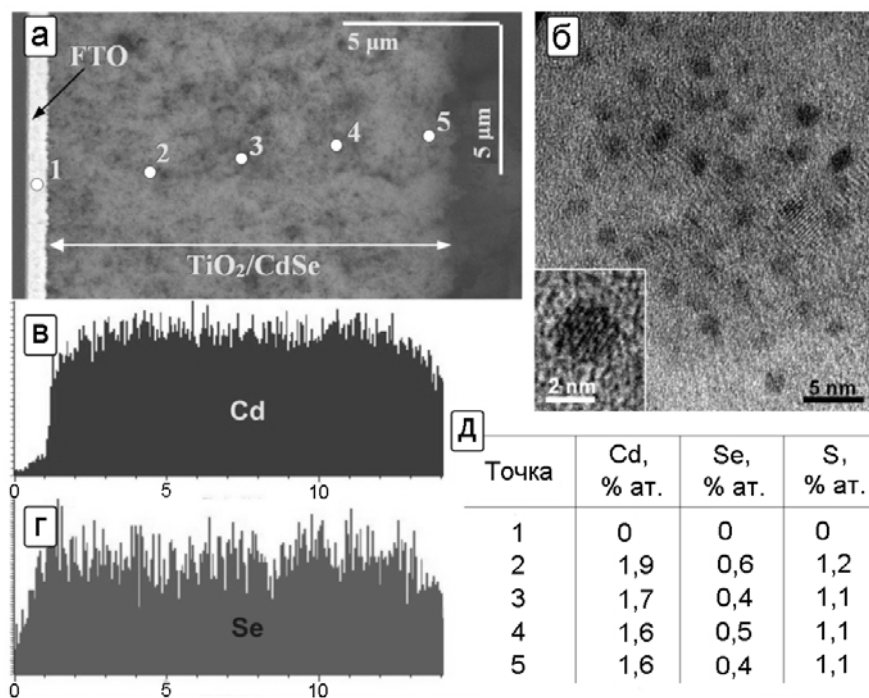


Рис. 3. СЭМ-изображение поперечного сечения мезопористой пленки TiO₂, пропитанной коллоидным раствором НЧ CdSe/CdS (а), элементный анализ проводился в пунктах с номерами 1—5, результаты для Cd, Se и S представлены на рис. д; б — изображения TEM/HRTEM коллоидных НЧ CdSe/CdS; в, г — распределение атомов Cd и Se соответственно по сечению пленки TiO₂/CdSe/CdS от FTO до поверхности пленки.

удается путем тщательного подбора условий получения НЧ.

Прямой синтез НЧ в водных растворах. Как показано выше, НЧ CdX (X = S, Se, Te), стабилизированные меркаптокарбоксилатными ионами, могут легко адсорбироваться на поверхности широкозонного оксидного ПП, являясь прямым аналогом рутениевых комплексов-сенсibilizаторов в DSSC, связывание которых с поверхностью TiO₂ происходит за счет COOH-групп [67]. Принимая во внимание сложность процедуры синтеза НЧ *ex situ* и их постсинтезного лигандного обмена, более предпочтительным оказывается прямой синтез НЧ халькогенидов, стабилизированных меркаптокарбоксилатами в воде и других полярных растворителях. Поскольку температура синтеза ограничена температурой кипения растворителя (100 °С для воды), прямой синтез не позволяет достичь точного варьирования размера НЧ и их высокого структурного совершенства, характерного для обсуждавшихся выше методов разогрева и горячей инъекции. Вместе с тем прямые *ex situ* подходы к синтезу НЧ в воде обладают другими возможностями изменения размеров НЧ и могут быть более привлекательными в силу их экспериментальной простоты и низкой нагрузки на окружающую среду.

Так, НЧ CdSe, стабилизированные МУК, размером 2,3 нм могут быть синтезированы непосредственно в водных растворах и адсорбированы на поверхности мезопористого TiO₂ [67]. Таким же способом получены ультрамалые коллоидные НЧ CdSe@CdS со структурой ядро@оболочка [69], которые применяли в качестве сенсibilizатора мезопористого TiO₂ (рис. 3) в SSSC с полисульфидным электролитом и ПЭ на основе сульфида меди [70]. Фотоаноды готовили нанесением на TiO₂ коллоидных растворов, содержащих 1,8—2,0 нм НЧ CdSe@CdS (рис. 3, а) с последующим нагревом пленок до 100 °С. Наночастицы CdSe@CdS равномерно проникают в объем мезопористой пленки диоксида титана, о чем свидетельствует примерно одинаковое содержание атомов кадмия, селена и серы как вблизи прозрачного электрода FTO, так и в объеме и на поверхности (рис. 3, а, в—д). Такие НЧ CdSe@CdS поглощают свет $\lambda \leq 450\text{—}460$ нм и демонстрируют высокую химическую и фотохимическую стабильность в условиях работы SSSC. Эффективность преобразования энергии света в SSSC на основе фотоанода FTO/TiO₂/CdSe@CdS и ПЭ FTO/TiO₂/Cu₂S, полученного сульфидированием фотоосажденных НЧ меди, составила 6,3 % [70].

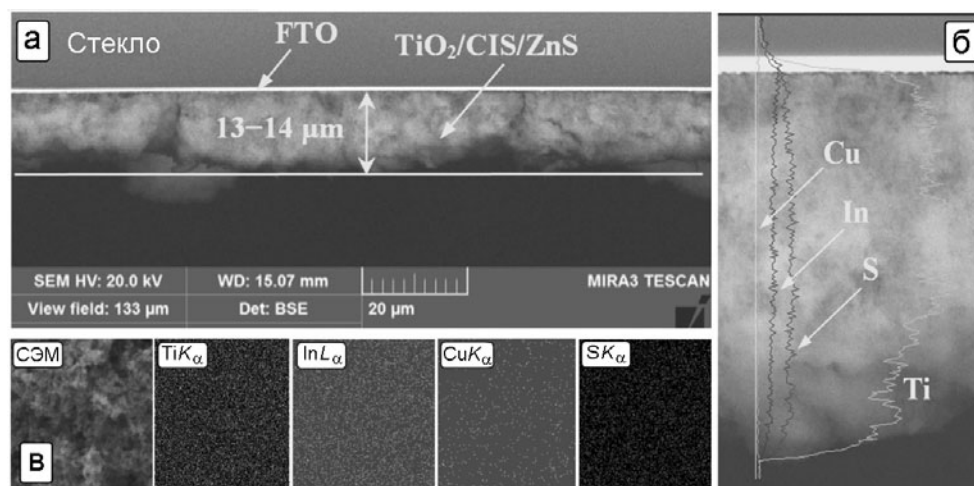


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного сечения фотоанода FTO/TiO₂/CuInS₂/ZnS (а, б); результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального определения элементного состава по сечению фотоанода (б) и внешней поверхности (в). Адаптировано с разрешения [78].

Ультрамалые частицы CdSe с хорошо разрешенным максимумом поглощения в спектре при 422 нм могут быть также получены в водных растворах при комнатной температуре с использованием анионов цистеина в качестве стабилизатора [71]. В результате аналогичного синтеза при 80 °С получены НЧ CdSe с шириной запрещенной зоны около 2,32—2,34 эВ, что соответствует их среднему размеру 2,5 нм. Оба типа НЧ легко адсорбируются на поверхности диоксида титана при погружении его пленок в коллоидные растворы CdSe [71]. Цистеин использовали также для синтеза в водных растворах НЧ CdS размером от 2,3 до 2,8 нм [72], которые хорошо адсорбируются на поверхности наностержней ZnO с образованием однородных наногетероструктур ZnO/CdSe.

Наночастицы CdTe, стабилизированные МПК, могут быть получены в водных растворах путем восстановления Na₂TeO₃ боргидридом натрия в присутствии солей Cd(II) при микроволновом нагреве и затем адсорбированы при 60 °С на поверхности наностержней ZnO [73]. Изменение длительности нагрева (7—30 мин) позволяет варьировать средний размер НЧ CdTe в диапазоне 4—9 нм. Наночастицы CdTe также образуются при восстановлении элементарного Те боргидридом натрия в кипящих водных растворах, содержащих Cd(ClO₄)₂ и МПК [74, 75]. Такие НЧ могут быть осаждены на поверхность TiO₂ путем длительной адсорбции из растворов [74] либо нанесением коллоидного раствора CdTe на пленку диоксида титана с последующим испарением растворителя [75]. Отрицательно заряженные НЧ CdTe, стабилизированные МПК, могут быть нанесены на TiO₂ в виде нескольких слоев, чередующихся с положительно заряженными ионами полиэлек-

тролитов, в частности хлорида полидиметилдиалламмония [74].

Подобно CdTe, НЧ CuInS₂ синтезируют в водных растворах различных серосодержащих лигандов (МУК, МПК, глутатион, цистеин и др.) при традиционном или микроволновом нагреве [76, 77]. Применение ко-линкера (например, МУК с НЧ CuInS₂, стабилизированными цистеином) позволяет резко увеличить количество НЧ, адсорбированных на диоксиде титана, что приводит к значительному (более чем в 20 раз) повышению эффективности преобразования энергии света [77]. Предполагается, что дополнительный лиганд участвует в восстановлении фрагментов S—S, которые могут образовываться на поверхности НЧ в результате частичного окисления первичного лиганда и, как следствие, уменьшать адсорбцию НЧ на поверхности TiO₂. Исследование тушения ФЛ показало, что константа скорости переноса электрона из НЧ CuInS₂ в TiO₂ является наиболее высокой для цистеина в качестве линкера — $9,5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ — и уменьшается до $7,1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ для более объемного глутатиона. Аналогичные эффекты наблюдали и для НЧ AgInS₂ и CdS_xSe_{1-x}S [77].

Стабилизированные МУК НЧ CuInS₂@ZnS равномерно проникают в объем мезопористых пленок TiO₂, о чем свидетельствует одинаковый состав пленок TiO₂/CuInS₂@ZnS как по поперечному сечению (рис. 4, а, б), так и на их внешней поверхности (рис. 4, в). Такие композитные наногетероструктуры TiO₂/CuInS₂@ZnS служат фоточувствительными анодами SSSC с полисульфидными электролитами и противоэлектродами на основе Cu_xS с эффективностью преобразования света около 8 % [78].

Смешанный *ex situ/in situ* метод. При таком подходе пленки TiO_2 сперва погружаются в полярные растворы во время образования первичных ядер НЧ сенсibilизатора. При последующей термообработке в сольвотермических условиях рост и присоединение НЧ металл-халькогенидов происходит в основном на поверхности оксида (как центра кристаллизации), что приводит к равномерному их распределению в объеме и на поверхности пленки. Размер НЧ можно варьировать, изменяя продолжительность и/или температуру термообработки. Например, гидротермическая обработка (ГТО) нанокристаллической пленки TiO_2 в растворе первичных зародышей НЧ CdTe , полученных путем инъекции NaHTe в водный раствор меркаптоацетата кадмия, приводит к образованию НЧ CdTe , закрепленных на поверхности диоксида титана посредством меркаптокислотных мостиков [79]. Повышение температуры ГТО от 80 до 160 °С позволяет получать НЧ CdTe размером от 3 до 6 нм. К тому же в результате частичного гидролиза МУК на поверхности частиц образуется оболочка сульфида кадмия, обеспечивающая их устойчивость к окислению и фотокоррозии [79]. Подобным образом могут быть получены пленки TiO_2/CdSe [59] и $\text{TiO}_2/\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [80].

Электрофоретическое осаждение. Металл-халькогенидные НЧ также могут быть осаждены на поверхность оксидных субстратов путем электрофоретического осаждения. В данном подходе между двумя электродами — чистым FTO и FTO/ TiO_2 , погруженными в раствор НЧ, — создается электрическое поле с напряженностью 60—200 В/см, причем пленка FTO/ TiO_2 служит катодом или анодом в зависимости от знака заряда поверхности НЧ в растворе [45, 59]. Наночастицы дрейфуют в электростатическом поле и осаждаются в виде однородного слоя на поверхности поляризованной пленки FTO/ TiO_2 .

Электрофоретическое осаждение успешно применяли для сенсibilизации пористых пленок TiO_2 наночастицами CdSe [41], $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [59] и CuInS_2 [45, 46]. Этот метод можно также использовать для формирования многослойных структур путем последовательного осаждения НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ разного размера, меняя соответствующие коллоидные растворы [59].

Электрофоретическое осаждение особенно удобно для получения однородных слоев сенсibilизатора в тех случаях, когда обычная адсорбция НЧ, стабилизированных МПК, неэффективна, например в случае удлиненных наностержней CdSe , проникновение которых в мезопоры пленок диоксида титана стерически затруднено [81].

Фотоаноды, полученные *in situ* осаждением НЧ сенсibilизатора

In situ образование НЧ сенсibilизатора происходит непосредственно на широкозонном оксиде в результате химических реакций в его поверхностном слое с участием функциональных групп или носителей заряда, генерируемых (или инжектируемых извне) в широкозонном материале. В первом случае ионы металлов сначала адсорбируются на поверхности оксида, затем происходит взаимодействие между адсорбированными ионами металлов и анионами халькогена, что приводит к образованию слоя халькогенида металла. Наиболее часто применяют метод последовательной адсорбции и взаимодействия ионов (*successive ionic layer adsorption and reaction* (SILAR)), осаждение из химической ванны (*chemical bath deposition* (CBD)), а также электро- и ФК-осаждение.

Осаждение НЧ сенсibilизаторов по методу SILAR. Несмотря на простоту исполнения, данный метод позволяет получать самые разнообразные металл-халькогенидные гетероструктуры, характеризующиеся довольно высокими показателями ФЭХ-активности при их использовании в SSSC. Как правило, процедура SILAR заключается в погружении пленки широкозонного оксида (TiO_2 , ZnO) в раствор соли металла-предшественника на время, необходимое для установления адсорбционного равновесия, отмывке пленки водой и повторном погружении в раствор, содержащий ионы халькогена X^{2-} (HX^-) ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) или соединения, легко выделяющего X^{2-} в результате химических превращений. В результате этой процедуры (цикл SILAR) на поверхности оксидной пленки образуется тонкий слой халькогенида металла. Эту процедуру повторяют несколько раз до достижения достаточно высокого содержания НЧ сенсibilизатора. Толщина слоя халькогенида металла и размер его НЧ определяются числом N повторов цикла SILAR. Метод SILAR позволяет получать однородные слои НЧ сенсibilизаторов, равномерно покрывающие всю поверхность широкозонного оксида.

Наиболее часто SILAR используют для осаждения НЧ CdS из водных или спиртовых растворов нитрата Cd(II) и Na_2S на поверхность мезопористого оксида титана [82—84, 85], нанотрубок [86] и нанолитов TiO_2 [87], нанонитей [88, 89], нанопластин [85, 90] и наностержней [91] ZnO с получением чувствительных к видимому свету гетероструктур TiO_2/CdS и ZnO/CdS . Как правило, сульфид кадмия образуется в виде плотного слоя на поверхности TiO_2 (ZnO), блокируя его прямой контакт с электролитом. Слой CdS состоит из отдельных НЧ, размер которых,

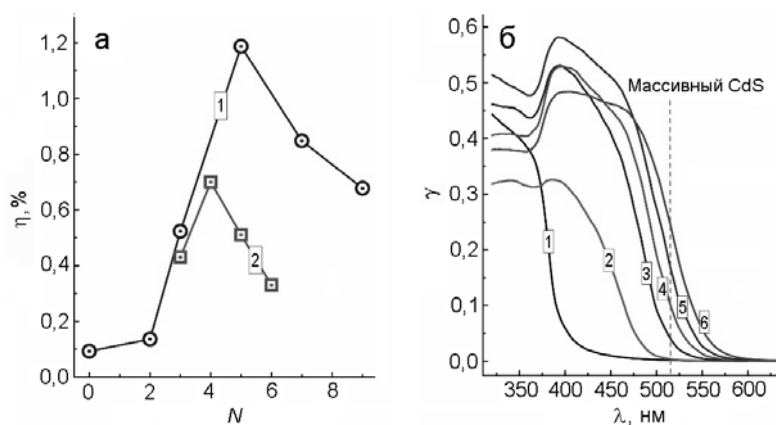


Рис. 5. *a* — Эффективность SSSC на основе гетероструктур НТ TiO_2/CdS (1) и мезо- $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ (2) в зависимости от числа циклов SILAR, построенная соответственно по данным [86] и [92]; *б* — спектры генерации фототока нанопластинок ZnO (1) и гетероструктур ZnO/CdS, полученных при $N=5$ (2), 10 (3), 20 (4), 60 (5) и 200 (6). γ — квантовый выход фототока [93].

как и общая толщина слоя сульфида кадмия, зависит от количества циклов SILAR N .

На начальных этапах процедуры SILAR толщина слоя CdS и, соответственно, его светопоглощение почти линейно зависят от N . Так, толщина слоя CdS, нанесенного методом SILAR на нанонити ZnO, непрерывно возрастает от 3 до ~ 12 нм при изменении N от 10 до 120 [88]. По данным электронной микроскопии толщина слоя CdS в наногетероструктуре ZnO/CdS сопоставима с размером НЧ CdS [88], что указывает на монослойное покрытие ими нанонитей ZnO.

ФЭХ-активность гетероструктур TiO_2/CdS и ZnO/CdS, полученных методом SILAR, также зависит от количества циклов N , как правило, достигая насыщения при определенных значениях N , или же имеет экстремальный характер. Например, величина фототока короткого замыкания J_{sc} , полученная в системах на основе наногетероструктур ZnO/CdS, растет при повышении N до 30, затем достигает насыщения и не изменяется вплоть до $N=120$ [88]. В то же время для композитов TiO_2/CdS на основе анодированных нанотрубок (НТ) диоксида титана эффективность преобразования света возрастает до $N=5$ и значительно снижается при более высоком числе циклов SILAR (рис. 5, *a*, кривая 1) [86]. Снижение эффективности связано с блокировкой полостей НТ TiO_2 , что препятствует проникновению электролита и регенерации НЧ сенсibilизатора. Аналогичную тенденцию наблюдали авторы работы [92] для гетероструктур мезопористого TiO_2 с НЧ Ag_2S (рис. 5, *a*, кривая 2). По-видимому, данная экстремальная зависимость обусловлена увеличением размера НЧ сульфида серебра при возрастании N , сужением запрещенной зоны и, как следствие, снижением абсолютного значения потенциала ЗП

Ag_2S и перенапряжения переноса электрона на диоксид титана.

Вместе с тем для мезопористых TiO_2 и ZnO, как правило, подобные экстремальные зависимости не наблюдаются, а эффективность преобразования энергии света обычно достигает насыщения при определенном N , практически не изменяясь при большем числе циклов SILAR [85, 86, 88]. Представленные примеры показывают, что зависимость эффективности фотоанодов от количества НЧ, осажженных методом SILAR, может быть весьма разной вследствие различий в структуре, морфологии и химических свойствах поверхности широкозонных оксидов.

Как отмечалось выше при рассмотрении гетероструктур TiO_2/CdS и ZnO/CdS, толщина слоя сульфида кадмия и размер НЧ CdS возрастают с увеличением количества циклов N , что сопровождается снижением E_g НЧ CdS и батохромным сдвигом края полосы поглощения в электронных спектрах, а также в спектрах квантового выхода фототока. Сужение запрещенной зоны указывает на постепенное ослабление квантово-размерных эффектов в растущих НЧ CdS. Можно было бы ожидать, что для НЧ, более крупных, чем удвоенный радиус Бора экситона для сульфида кадмия (т. е. для размера НЧ $d > 10$ нм), данные эффекты наблюдаться не будут и E_g сульфида кадмия достигнет величины 2,4 эВ, характерной для объемного CdS. Однако оказалось, что гетероструктуры TiO_2/CdS (ZnO/CdS), полученные при относительно высоком количестве циклов SILAR ($N > 20-30$), характеризуются гораздо меньшим значением E_g , достигающим 2,0–2,2 эВ, что соответствует краю полосы в спектре фототока порядка 600 нм (рис. 5, *б*) [93].

Данный эффект детально исследован в работе [91], авторами которой предложен ряд альтернативных

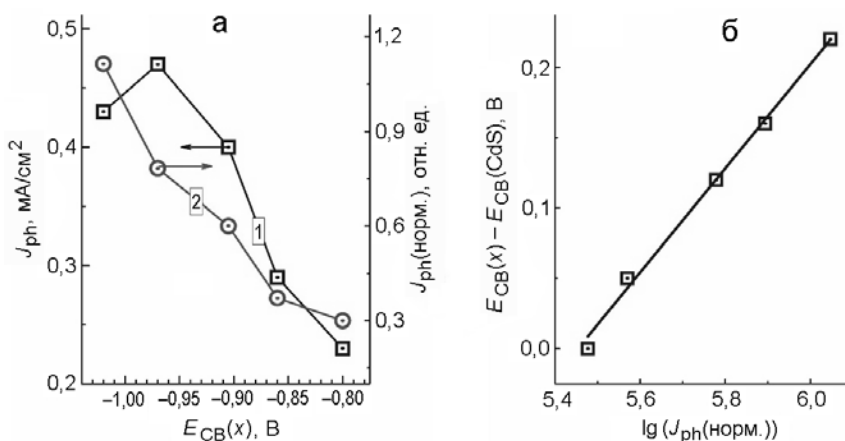


Рис. 6. *a* — Плотность фототока J_{ph} (1) и J_{ph} , нормированная на суммарную оптическую плотность пленки ITO/ZnO/Cd_xZn_{1-x}S при $\lambda > 400$ нм (2), как функция зависящего от состава НЧ Cd_xZn_{1-x}S потенциала их зоны проводимости $E_{CB}(x)$; *b* — зависимость $E_{CB}(x) - E_{CB}(\text{CdS})$ от логарифма нормированной плотности фототока.

объяснений, включающий образование гетероперехода типа II между широкозонным оксидом (в данном случае ZnO) и НЧ CdS, влияние адсорбатов и поверхностных состояний на зонную структуру CdS, вклад обогащенной ионами Cd²⁺ поверхности НЧ CdS в положение полосы поглощения и, наконец, участие подзонных (расположенных в запрещенной зоне) состояний в процессах поглощения света и генерации фототока. Проведенный в работе [91] анализ позволил остановиться на последнем из предположений и заключить, что красное смещение полосы поглощения и генерации фототока в спектрах гетероструктур ZnO/CdS (TiO₂/CdS) является следствием ощутимого вклада в генерацию фототока подзонных состояний, что обусловлено высококоррелированной структурой НЧ CdS, полученных методом SILAR, и не наблюдается для фотоанодов, сформированных другими методами. В работах [85, 93] этот вывод аргументирован также путем изучения фотоанодов на основе НЧ CdS на различных носителях (ZnO, TiO₂, In₂O₃) с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Помимо сульфида кадмия, методом SILAR получены НЧ ZnS [82, 83], Bi₂S₃ [83, 94, 95], Sb₂S₃ [96, 97], PbS [98, 99], Ag₂S [89, 92, 95, 96, 100] и др. В последнее время этот метод применяют для формирования НЧ тройных халькогенидных ПП, таких как CuInS₂ [94, 101]. В этом случае цикл SILAR включает последовательную адсорбцию меди(I) и индия(III) с последующим их взаимодействием с S²⁻.

Морфология наногетероструктур оксид/халькогенид, получаемых методом SILAR, существенным образом зависит от характера взаимодействия между поверхностью оксида и ионами металлов-предшественников формирующихся НЧ, а также от рас-

творимости халькогенида металла. Как правило, НЧ CdS образуют однородный и плотный слой на поверхности широкозонных оксидов. В то же время НЧ Ag₂S [89, 92, 100] и PbS [98] крупнее и распределяются случайным образом по поверхности оксида, оставляя часть поверхности доступной для электролита, что создает дополнительные центры рекомбинации между его восстановительными/окислительными компонентами и фотогенерированными дырками/электронами соответственно. Такая рекомбинация является одной из возможных причин низкой эффективности преобразования света гетероструктурами на основе Ag₂S (рис. 5, *a*, кривая 2) и PbS по сравнению с их аналогами с НЧ CdS.

Большой по сравнению с НЧ CdS размер осаждаемых методом SILAR частиц Ag₂S и PbS, по-видимому, обусловлен быстрой агрегацией менее растворимых частиц сульфидов серебра и свинца уже на стадии образования зародышей. Вместе с тем фотоанодам на основе Ag₂S также присуща экстремальная зависимость эффективности преобразования света от N (рис. 5, *a*, кривая 2), что указывает на общий характер и причины этого эффекта.

Помимо индивидуальных НЧ металл-халькогенидов, метод SILAR позволяет формировать смешанные халькогенидные ПП в виде твердых растворов или же халькогенидные ПП, допированные другими металлами [102]. Например, с использованием солей Pb(II) и Cd(II) отдельно и в виде смеси сформированы фотоаноды TiO₂/PbS/Pb_xCd_{1-x}S/CdS, характеризующиеся коэффициентом преобразования света около 1,4 % [99]. Путем изменения состава смеси солей Cd(II) и Zn(II) получена серия фотоанодов ZnO/Cd_xZn_{1-x}S с варьируемыми спектральным откликом и положениями уровней ЗП и ВЗ [103].

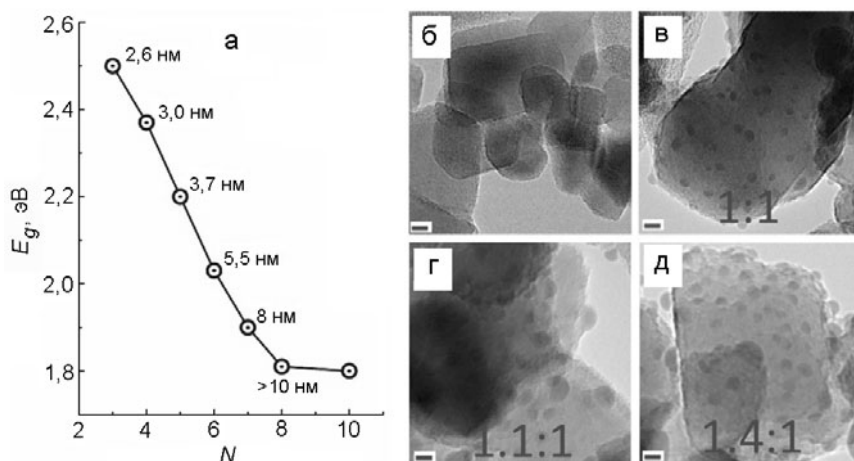


Рис. 7. *a* — Ширина запрещенной зоны и средний размер НЧ селенида кадмия в гетероструктуре TiO₂/CdSe в зависимости от числа циклов SILAR *N* (построена по данным [84]); *б–д* — ТЕМ-изображения кристаллов TiO₂ перед осаждением PbSe (*б*) и после 1 (*в*), 2 (*с*) и 3 (*д*) циклов SILAR-осаждения PbSe; масштаб 5 нм. Числа представляют соотношение Pb : Se, определенное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Адаптировано с разрешения [106]. Copyright (2012) American Chemical Society.

Поскольку растворимость сульфидов металлов, входящих в состав смешанных соединений, как правило, существенно различна, состав таких НЧ на поверхности фотоанодов может значительно отличаться от заданного в ходе процедуры SILAR. В частности, слой сульфида кадмия-свинца в композите TiO₂/Pb_xPb_{1-x}S/CdS содержит 20 % мол. свинца, при том что в исходном растворе присутствовало лишь 5 % мол. Pb(II) [99]. Как следствие, состав смешанных сульфидов, осаждаемых методом SILAR, следует однозначно определять в каждом случае, как, например, в работе [103], где состав гетероструктуры ZnO/Cd_xZn_{1-x}S установлен независимо методами электронной, рамановской и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Для гетероструктур ZnO/Cd_xZn_{1-x}S плотность фототока J_{ph} возрастает с уменьшением x от 1,00 до 0,75—0,80, однако уменьшается при более высоком содержании Zn(II) (рис. 6, *a*, кривая 1) [103]. Аналогичная тенденция, наблюдающаяся для гетероструктур TiO₂/Cd_xZn_{1-x}S при $x < 0,75$, интерпретирована как следствие гипсохромного сдвига края полосы поглощения сульфида кадмия-цинка и уменьшения светопоглощения в видимом диапазоне [104]. Аналогичный эффект ответственен и за уменьшение J_{ph} в случае рассматриваемых гетероструктур ZnO/Cd_xZn_{1-x}S, так как величина J_{ph} , нормированная на интегральное поглощение фотоанодов, монотонно возрастает практически в 4 раза при уменьшении x от 1,0 до 0,62 (рис. 6, *a*, кривая 2).

Зависимость между потенциалом зоны проводимости E_{CB} НЧ Cd_xZn_{1-x}S и нормированной на поглощение плотностью фототока может быть описана

уравнением Тафеля $\Delta E = a + b \log i$, где a и b — коэффициенты, а ΔE — энергия межфазного переноса электрона из НЧ сульфида кадмия-цинка на оксид цинка. Оказалось, что зависимость $\log(i/A_{int})$ от энергетического зазора между донорным уровнем (E_{CB} НЧ CdS или связанная с ней разность $E_{CB}(x) - E_{CB}(CdS)$) и акцепторным уровнем (E_{CB} ZnO) является линейной (рис. 6, *б*).

Наночастицы CdSe также могут быть получены методом SILAR на поверхности пленок широкозонных оксидов (обычно в инертной атмосфере во избежание образования элементарного селена). Ионы Se²⁻, как правило, получают путем *in situ* восстановления SeO₂ боргидридом натрия [84, 105] или же непосредственно из Na₂Se [90]. Как и в случае CdS, увеличение количества циклов SILAR приводит к повышению количества адсорбированных НЧ, возрастанию их размера и уменьшению E_g . Например, запрещенная зона НЧ CdSe, осаждаемых на мезопористом TiO₂, сужается от ~2,5 до ~1,8 эВ при увеличении N от 3 до 8—10 (рис. 7, *a*), при этом средний размер НЧ CdSe составляет около 2,6 нм при $N = 3$, увеличиваясь до ~8 нм для $N = 7$ и до более высоких значений при дальнейшем повторении процедуры SILAR [90].

Менее растворимые НЧ PbSe могут быть осажжены с использованием селеносульфата натрия в качестве источника Se²⁻, который достаточно стабилен на воздухе в отсутствие ионов металлов, что позволяет проводить процедуру SILAR в обычных условиях [106]. За счет очень низкого значения произведения растворимости селенида свинца частицы PbSe размером 2—3 нм образуются уже после

первого цикла SILAR (рис. 7, б, в). При увеличении числа циклов до 3 размер НЧ растет до 4—5 нм, причем происходит их обогащение Pb^{2+} (рис. 7, в — д).

Электроосаждение НЧ сенсбилизаторов. Методы электроосаждения основаны на генерации анионов X^{2-} ($X = S, Se, Te$) электрохимическим восстановлением предшественников с последующим взаимодействием X^{2-} с ионами металлов, адсорбированными на поверхности широкозонного оксида, который служит рабочим электродом. Например, НЧ CdS осаждали на поверхность наностержней ZnO [107, 108], НТ ZnO [109], а также иерархических микросфер TiO_2 [110] с использованием горячих водных электролитов или смесей воды/диметилсульфоксида, содержащих нитрат Cd(II) и тиомочевину или элементарную серу.

Селенид и теллурид кадмия могут быть электроосаждены аналогичным образом из растворов Na_2SeSO_3 [110, 111] и K_2TeO_3 [112] в качестве источников Se^{2-} и Te^{2-} соответственно. Как правило, в результате электроосаждения образуются относительно крупные НЧ в виде плотных слоев толщиной в десятки нанометров, не проявляющие квантово-размерных эффектов [107—109, 113].

В случае нанонитей или массивов НТ оксидных широкозонных ПП однородное распределение электроосажденных металл-халькогенидных НЧ может быть достигнуто в режиме импульсного электроосаждения. Например, электроосаждение НЧ $CuInS_2$ на наностержни ZnO с использованием прямоугольных импульсов тока с частотой 1 кГц приводит к образованию относительно гладкого слоя НЧ, равномерно распределенных от вершин наностержней ZnO до мест их контакта с подложкой FTO [113]. В то же время при использовании импульсов с частотой 1 Гц или при статическом электролизе НЧ $CuInS_2$ осаждаются преимущественно на вершинах наностержней ZnO, образуя плотный слой, который препятствует проникновению электролита в межзеренное пространство. Причиной различий в морфологии слоя $CuInS_2$ является истощение электролита в пространстве между наностержнями при непрерывном/низкочастотном электроосаждении. В случае же импульсного электроосаждения с частотой импульсов 1 кГц скорости роста НЧ $CuInS_2$ и диффузии свежих порций реагентов к поверхности наностержней ZnO уравновешены, что приводит к формированию однородного гладкого слоя НЧ.

Электроосаждение является одним из наиболее часто используемых методов получения НЧ Cu_2O как непосредственно на проводящих подложках, так и на поверхности широкозонных оксидов. Обычно такое электроосаждение проводят из щелочных растворов,

содержащих комплексы Cu(II) с анионами молочной кислоты [114, 115].

Осаждение из химических ванн (CBD). Этот метод также является относительно простым и заключается в погружении пленок широкозонных оксидов в ванну, содержащую предшественники металла и халькогена. При этом анионы X^{2-} ($X = S, Se, Te$) постепенно высвобождаются в результате гидротермального (сольтотермального) разложения предшественника халькогена. Для предотвращения быстрого образования осадка и выравнивания скоростей генерации X^{2-} и образования халькогенида ионы металлов связывают различными комплексообразующими агентами.

Осаждение сульфидов металлов обычно проводят с использованием $Na_2S_2O_3$, тиомочевины или тиацетамида в качестве источников серы, которые подвергают медленному гидролизу в щелочных средах. Аналогично методу SILAR данный подход также может быть применен для получения сложных тройных гетероструктур на основе сульфидов металлов. В частности, из водных кислых растворов нитратов меди(II) и висмута(III) в присутствии $Na_2S_2O_3$ получены гетероструктуры $TiO_2/CuBiS_2$ [116]. Сольтотермальная обработка трехслойной гетероструктуры $TiO_2/Ag_2S/In_2S_3$, в которой слой сульфида индия осажден с помощью CBD с использованием тиомочевины как источника серы, приводит к формированию композитов $TiO_2/AgInS_2$ [117].

Селениды металлов могут быть получены данным методом с использованием селеносульфата натрия в качестве источника Se^{2-} . Как правило, с целью формирования однородного слоя НЧ CdSe на широкозонном оксиде методом SILAR предварительно формируют тонкий слой НЧ CdS (seed layer) [118—121], который выступает в роли зародышей для дальнейшего равномерного осаждения селенида кадмия. Затем пленки TiO_2/CdS (ZnO/CdS) выдерживают при комнатной или пониженной температуре в щелочном (pH 11—12) водном растворе, содержащем Cd(II), нитрилотриуксусную кислоту в качестве комплексообразующего агента Cd(II) и Na_2SeSO_3 для образования однородного слоя НЧ CdSe.

Толщину осажденного слоя НЧ CdSe можно легко контролировать, изменяя длительность процедуры CBD. В частности, изменение длительности осаждения селенида кадмия на поверхность гетероструктур TiO_2/CdS от 5 до 55 ч приводит к росту толщины слоя селенида кадмия от 20 до 180 нм [121]. Оптимальная толщина слоя CdSe в составе фотоанодов $TiO_2/CdS/CdSe$ составляет около 100 нм (рис. 8, а, серые столбики), однако в случае более толстых слоев CdSe эффективность генерации

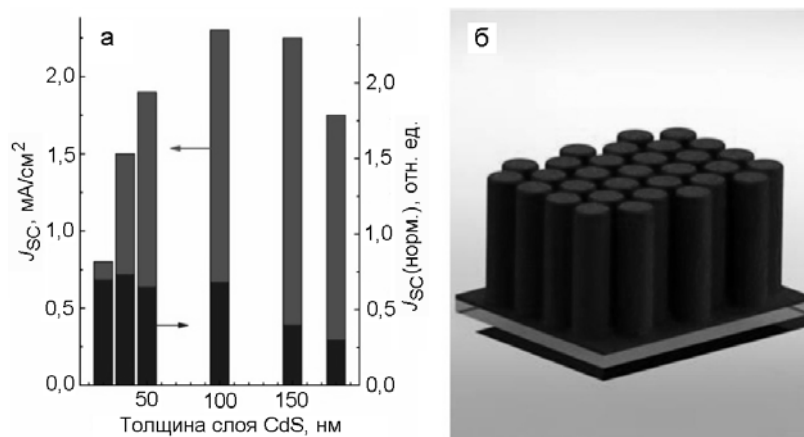


Рис. 8. *a* — Плотность фототока J_{SC} и нормированное значение J_{SC} как функция толщины слоя НЧ CdSe на поверхности компактной пленки TiO_2 ; *б* — иллюстрация оптимальной структуры основы TiO_2 для SSSC. Адаптировано (*a*) и перепечатано (*б*) с разрешения [121]. Copyright (2012) American Chemical Society.

фототока снижается, что, по всей видимости, связано с увеличением диффузионного пути, необходимого фотогенерированному электрону для достижения диоксида титана. Нормирование величины J_{SC} на интегральное поглощение CdSe показало, что эффективность генерации фототока практически одинакова в диапазоне толщин пленки сенсibilизатора 20—100 нм, однако заметно уменьшается при более толстых слоях CdSe (рис. 8, *a*, черные столбики). Этот результат может служить хорошей иллюстрацией существенного отличия ПП-сенсibilизаторов от красителей — максимальная эффективность DSSC обычно наблюдается при монослойном покрытии поверхности TiO_2 красителем, в то время как в SSSC могут быть использованы гораздо более плотные светочувствительные покрытия и таким образом резко увеличена эффективность светопоглощения.

Другой важный вывод, сделанный в работе [121], заключается в том, что эффективные SSSC не обязательно требуют мезопористый широкозонный каркас с сильно развитой поверхностью. Используя относительно компактные нанокристаллические пленки TiO_2 , авторы [121] получили гораздо более высокую эффективность преобразования света, чем в случае мезопористого диоксида титана. Расчеты, проведенные в работе [121] с учетом оптимальной толщины пленки CdSe (100 нм) и максимальной толщины слоя TiO_2 (4 мкм), обеспечивающей 100 %-ный «сбор» всех инжектированных носителей заряда, показали, что гипотетически наиболее эффективной конфигурацией подложки диоксида титана для SSSC является массив ровных наностержней TiO_2 с диаметром ~80 нм и расстоянием между ними около ~250 нм (рис. 8, *б*).

Фотокаталитическое осаждение ПП НЧ сенсibilизаторов. В этом случае образование халькоге-

нида металла происходит в результате фотоиндуцированных превращений предшественников металла и халькогена с участием носителей заряда, фотогенерируемых в широкозонном оксидном ПП. Большинство работ по фотоосаждению узкозонных ПП, преимущественно НЧ сульфидов металлов, на поверхность широкозонных оксидов связано с исследованием чувствительных к видимому свету фотокатализаторов различных процессов. Фотоосаждение сульфида металла обычно осуществляется путем ФК-разложения серосодержащих комплексов металлов или ФК-восстановления элементарной серы [122—135]. Размер сульфидных НЧ можно контролировать изменяя условия ФК-реакции, в частности интенсивность и продолжительность облучения, концентрацию основных реагентов и дополнительных стабилизаторов, состав и морфологию подложки фотокатализатора и т. д. [122, 131, 134—136].

Возможность применения метода ФК-осаждения для получения фотоанодов для SSSC впервые продемонстрирована для систем на основе TiO_2 [125, 127, 132, 134]. В последнее время этот подход используется также для формирования нанокристаллических гетероструктур ZnO/CdS, которые являются достаточно эффективными фотоанодами для SSSC с жидким электролитом [137, 138]. В обоих случаях фотоаноды, сформированные методом фотоосаждения, продемонстрировали повышенную ФЭХ-активность по сравнению с аналогичными гетероструктурами, полученными с использованием метода адсорбции *ex situ* синтезированных НЧ CdS [132] или SILAR [132, 137, 138]. На рис. 9 представлены некоторые ФЭХ-характеристики гетероструктур TiO_2 /CdS и ZnO/CdS, синтезированных методами SILAR и ФК-осаждения и имеющих практически идентичные состав и оптические свойства [137, 138].

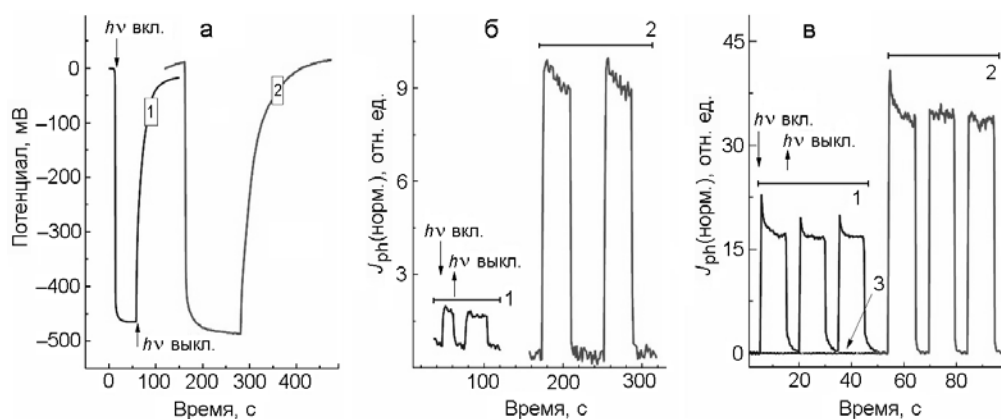


Рис. 9. Временные изменения напряжения (*а*) и тока (*б, в*) при включении (моменты «*hν* вкл.») и выключении света (моменты «*hν* выкл.»), зарегистрированные для фотоанодов ITO/TiO₂/CdS (*а, б*) и ITO/ZnO/CdS (*в*), полученных методом SILAR (1) и фотокаталитическим осаждением (2); 3 соответствует пленке ITO/ZnO. Электролит: водный 0,01 M Na₂S.

Облучение фотоанодов ITO/TiO₂/CdS или ITO/ZnO/CdS, погруженных в водный 0,01 моль/л раствор Na₂S, белым светом с $\lambda > 400$ нм приводит к увеличению фотопотенциала и фототока. Величина фотоиндуцированного прироста потенциала примерно одинакова для пленок ITO/TiO₂/CdS, полученных обоими методами (рис. 9, *а*), что характерно для систем с одинаковым химическим составом.

В то же время сенсбилизация как TiO₂, так и ZnO посредством ФК-осаждения НЧ CdS приводит к значительно более высоким плотностям фототока по сравнению с аналогами, полученными по методу SILAR (рис. 9, *б, в*). В случае ITO/TiO₂/CdS нормированная на поглощение плотность фототока, генерируемого фотохимически полученным анодом, в 5 раз выше, чем для гетероструктуры, полученной методом SILAR (рис. 9, *б*). В случае же ITO/ZnO/CdS сформированный фотоосаждением композит характеризуется вдвое большей эффективностью генерации фототока (рис. 9, *в*). Данные факты свидетельствуют о том, что в гетероструктурах широкозонный оксид/сульфид кадмия, синтезированных ФК-осаждением НЧ CdS, создаются более благоприятные условия для эффективного пространственного разделения фотогенерированных электронов и дырок между компонентами по сравнению с аналогичными системами, сформированными по методу SILAR.

Для получения чувствительных к видимому свету фотоанодов на основе диоксида титана с различной морфологией на его поверхность фотокаталитически осаждались НЧ Ag₂S [127, 134]. Наногетероструктуры TiO₂/Ag₂S, сформированные таким способом на НТ диоксида титана, продемонстрировали эффективность преобразования света 1,23 % при их ис-

пользовании в качестве фотоанодов в SSSC с жидким полисульфидным электролитом [134].

Облучение пленок диоксида титана, погруженных в деаэрированные этанольные растворы S₈ и SbCl₃, УФ-светом сопровождается осаждением аморфного сульфида сурьмы в форме сферических частиц размером 150—300 нм, хорошо различимых на фоне нанокристаллов TiO₂ существенно меньшего размера (рис. 10, *а, б*) [139]. Последующий отжиг таких пленок в атмосфере Ar приводит к кристаллизации Sb₂S₃ с получением гетероструктур TiO₂/Sb₂S₃, которые могут быть использованы в качестве чувствительных к видимому свету компонентов SSSC. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) атомное отношение Sb к S близко к стехиометрическому и составляет 1 : 1,3, а сами пленки TiO₂/Sb₂S₃ сохраняют свою морфологию после отжига. Облучение полученных гетероструктур TiO₂/Sb₂S₃ в водных растворах аскорбиновой кислоты белым светом [139] приводит к генерации фототока, причем величина фотоотклика возрастает при увеличении продолжительности фотоосаждения (рис. 10, *в*), т. е. при повышении содержания сенсбилизатора. В то же время плотность фототока для гетероструктур на основе аморфного сульфида сурьмы оказалась значительно меньше даже по сравнению с непокрытым диоксидом титана, что указывает на отсутствие ФЭХ-активности аморфного Sb₂S₃.

Получение фотоанодов SSSC путем ионного обмена (ИО). Метод ИО представляет собой довольно простой подход к формированию оксид/халькогенидных наногетероструктур и применяется в основном для систем на основе оксида цинка. Ионы Zn²⁺ и O²⁻ в решетке ZnO могут быть легко замещены другими катионами металлов или анионами халькогенидов соответственно с образованием менее рас-

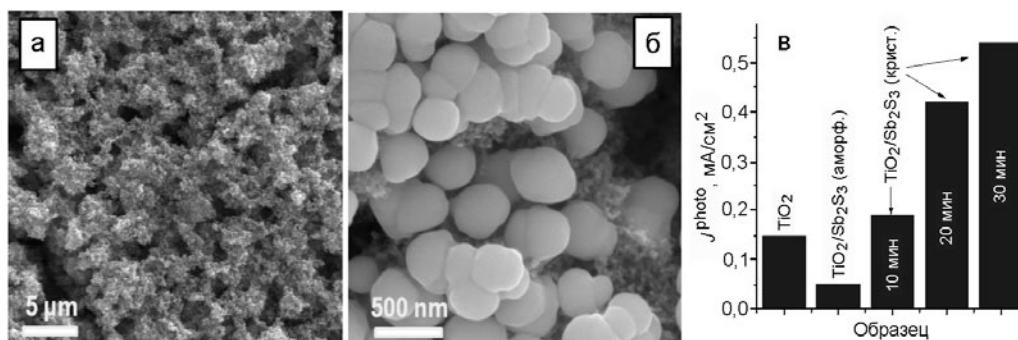


Рис. 10. СЭМ-изображения исходных нанокристаллических пленок TiO_2 (а) и $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$, полученных ФК-осаждением сульфида сурьмы (б), а также плотность фототока j^{photo} при 0,1 В (отн. Ag/AgCl) для электродов FTO/TiO_2 и $\text{FTO}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (в). Время фотоосаждения Sb_2S_3 указано на рисунке. Перепечатано с разрешения [152]. Copyright (2015) Elsevier.

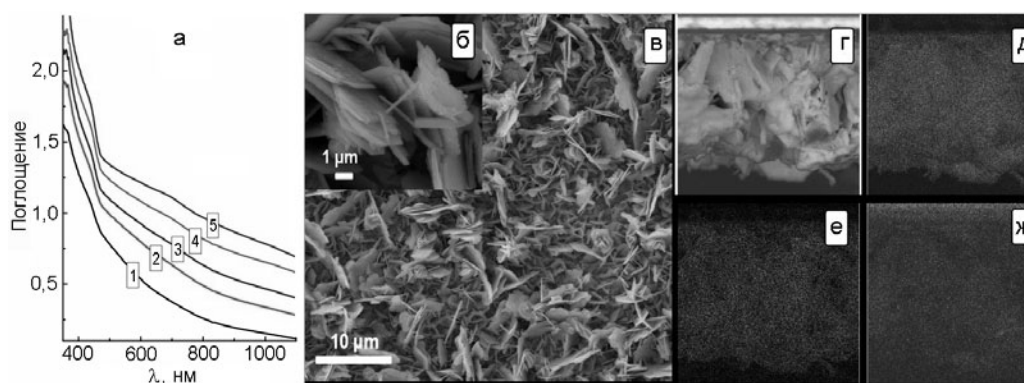


Рис. 11. а — Спектры поглощения пленок ZnO (1) и ZnO/ZnSe (2—5), полученные ИО из пленок оксида цинка, электроосажденных в течение 2 (2), 4 (3), 6 (4) и 10 мин (5) (см. условия осаждения в работе [140]); б—г — СЭМ-изображения пленок ZnO/ZnSe ; д—ж — карты распределения атомов Se (д), Zn (е) и O (ж), полученные методом ЭДРС [153]. Размер изображений в рис. г—ж составляет около 10×10 мкм.

творимых халькогенидов металлов. Например, электроосажденные нанокристаллические пленки ZnO при погружении в водные растворы Se^{2-} приобретают желтую окраску, что указывает на образование селенида цинка [140]. Светопоглощение пленок ZnO/ZnSe в видимом спектральном диапазоне возрастает с увеличением толщины слоя ZnO , пропорциональной длительности электроосаждения исходных пленок оксида цинка [140] (рис. 11, а).

Частичное превращение ZnO в ZnSe не вызывает заметных изменений в морфологии пленок оксида цинка (рис. 11, б, в). Анализ скола пленки (рис. 11, г) методом ЭДРС показал равномерное распределение селена по всему объему пленок (рис. 11, д), которое повторяет распределение цинка и кислорода (рис. 11, е, ж).

Процедура ИО может быть повторена несколько раз для создания тройных и более сложных наноконструкций оксид/халькогенид. Например, нанонити ZnO преобразовывали в гетероструктуры ZnO/ZnSe частичным ИО кислорода, после чего ионы Zn^{2+} в

слое ZnSe частично замещались ионами Cd^{2+} с получением тройных наноконструкций $\text{ZnO}/\text{ZnSe}/\text{CdSe}$, сохраняющих первоначальную нитевидную морфологию [141, 142]. В общем случае морфология таких гетероструктур и количество образующегося селенида кадмия зависят от температуры трансформации ZnSe в CdSe [141].

Частичным замещением O^{2-} сульфид-ионами в наностержнях ZnO получены композиты ZnO/ZnS , превращенные затем в ZnO/CdS путем обмена цинка(II) с Cd^{2+} . Дальнейшее частичное замещение серы в CdS селеном сопровождается батохромным сдвигом края полосы поглощения за счет образования гетероструктуры $\text{ZnO}/\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [143].

Превращение оксида цинка путем ИО часто применяется для формирования тонкого блокирующего слоя халькогенида цинка, предотвращающего утечку и рекомбинацию фотогенерированных зарядов в формируемых далее системах $\text{ZnO}/\text{ZnS}(\text{ZnSe})$ /сенситизатор. Таким способом на поверхности ZnO были сформированы блокирующие слои ZnS и ZnSe

до осаждения чувствительных к видимому свету НЧ кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [144].

Методы ионного обмена также используются для получения не содержащих Cd и Pb сенсibilизаторов для SSSC с жидким электролитом. В частности, путем обмена Zn^{2+} на Ag^+ в гетероструктурах ZnO/ZnS синтезированы композиты ZnO/Ag₂S, которые затем подвергались частичному ИО с ионами Sb^{3+} для получения гетероструктур ZnO/AgSbS₂ [145]. Аналогичным образом при введении ионов In^{3+} в гетероструктуру ZnO/Ag₂S, образованную методом ИО, сформированы светочувствительные фотоаноды ZnO/AgInS₂ [146].

Прогресс в SSSC — путь к более эффективным и менее токсичным фотозлектродам

Исследования и разработки с целью создания эффективных SSSC, которые могли бы конкурировать с существующими преобразователями, в настоящее время проводятся в нескольких основных направлениях. Важнейшей задачей является подавление электронно-дырочной рекомбинации и минимизация потерь фотогенерируемых зарядов. Эта задача, как правило, решается путем осаждения дополнительных защитных блокирующих слоев на поверхности НЧ сенсibilизатора или же между сенсibilизатором и оксидом металла.

Активно обсуждаются возможности повышения эффективности SSSC при использовании квантово-размерных эффектов в ПП-сенсibilизаторах, свойства которых могут сильно изменяться при размере НЧ меньше радиуса Бора экситона [4, 6, 7, 18]. Так, эффективность SSSC может быть повышена путем уменьшения размера НЧ ПП-сенсibilизаторов и роста скоростей переноса фотогенерированных зарядов на другие компоненты SSSC за счет увеличения абсолютных значений потенциалов ЗП и ВЗ сенсibilизатора. Эффективность преобразования света в таких ячейках также может быть повышена путем создания каскадных гетероструктур с градиентом потенциалов ЗП и ВЗ, формируемых последовательным осаждением на широкозонный оксид НЧ одного состава, однако разного размера [147—149].

Привлекательность широкого внедрения технологичных SSSC может также быть повышена путем применения в них нетоксичных и доступных новых сенсibilизаторов вместо Cd- и Pb-содержащих НЧ, которые сегодня преобладают в ФЭХ-системах данного типа [147, 148, 150]. Данная тенденция развития солнечных ячеек может быть ярко проиллюстрирована системами на основе органо-неорганических Pb-содержащих перовскитов, таких как

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbHal}_3$ (Hal = Cl, Br, I). Несмотря на то что в них беспрецедентно быстро достигнута эффективность преобразования энергии света более 20 % [22, 26, 151—154], такие материалы характеризуются относительно низкой химической и фотохимической устойчивостью, компрометирующей их потенциальные широкие приложения в фотовольтаике. В связи с этим усилия исследователей направлены на скрининг и тестирование новых узкозонных ПП-материалов среди все более сложных неорганических материалов, в частности тернарных и кватернарных халькогенидов металлов [147, 150, 155, 156].

Предпринимаются попытки усовершенствования структуры и морфологии широкозонных оксидов, которые, хотя и не участвуют непосредственно в поглощении света, могут сильно влиять на скорость вторичных процессов транспорта зарядов в SSSC. В частности, конструируются новые металлооксидные каркасы с уникальной морфологией, способствующей эффективной адсорбции НЧ сенсibilизаторов, повышению светопоглощения, а также ускорению процессов разделения фотогенерированных зарядов в конечных гетероструктурах.

Подавление рекомбинации зарядов путем осаждения буферных слоев. Потери заряда в фотоанодах, состоящих из мезопористых широкозонных оксидов и НЧ сенсibilизатора, могут иметь различные причины и возникать в результате: электронно-дырочной рекомбинации в объеме НЧ ПП-сенсibilизатора; рекомбинации электрона, инжектированного в оксид металла, с дыркой, оставшейся в НЧ сенсibilизатора; утечки электронов, мигрирующих по мезопористому каркасу TiO_2 (ZnO) к ОПЭ, в результате взаимодействий с компонентами электролита, заполняющего поры фотоанода. Каждый из этих нежелательных процессов может быть минимизирован путем введения специального барьерного слоя, препятствующего рекомбинации носителей заряда, но в то же время не снижающего эффективность переноса электронов от НЧ сенсibilизатора к широкозонному оксиду и ОПЭ.

Подавление электронно-дырочной рекомбинации в НЧ сенсibilизатора. Данный вид рекомбинации происходит преимущественно с участием структурных дефектов, которые создают дополнительные состояния в запрещенной зоне НЧ и способствуют излучательной и безызлучательной рекомбинации носителей заряда. В отличие от массивных ПП, НЧ характеризуются гораздо более высоким соотношением поверхность/объем и, следовательно, большим разнообразием и плотностью структурных дефектов. Эти дефекты (ненасыщенные связи, катионные/анионные вакансии и т. п.) могут быть пассивированы (т. е. исключено их взаимодействие с

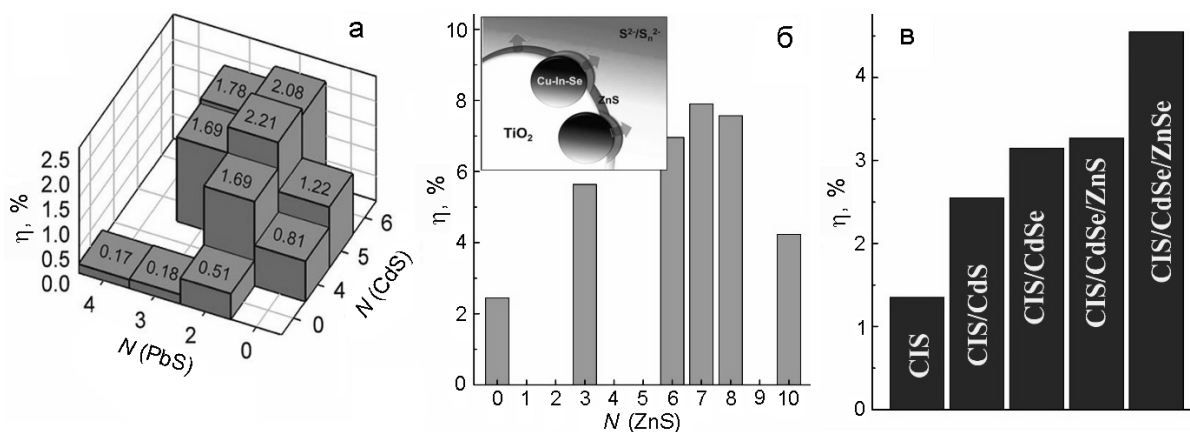


Рис. 12. Общая эффективность преобразования света в SSSC на основе $\text{TiO}_2/\text{PbS}/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2/\text{CuInSe}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ в зависимости от количества циклов SILAR-осаждения НЧ PbS, CdS (а) и ZnS (б), а также от природы защитной оболочки (в). Адаптировано с разрешения [98] (а), [158] (б) и [101] (в). Copyright (2011—2015) American Chemical Society.

носителями заряда) с помощью соответствующих лигандов или оболочки другого халькогенидного ПП, как правило, с большей шириной запрещенной зоны, в частности ZnS или CdS. Так, эффективность преобразования света в гетероструктурах TiO_2/PbS может быть значительно повышена осаждением слоя CdS при помощи метода SILAR (рис. 12, а) [98, 157]. Дополнительное (порядка 60 %) увеличение эффективности преобразования света на фотоанодах TiO_2/PbS может быть достигнуто путем осаждения слоя смешанного ПП $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ между ядром PbS и пассивирующей оболочкой CdS [99]. Эффект пассивации был достигнут при осаждении слоя ZnS на НЧ CuInSe_2 в составе гетероструктур с диоксидом титана [158]. В этом случае существует оптимальное для эффективного преобразования света количество циклов SILAR (рис. 12, б), поскольку более толстая оболочка ZnS препятствует регенерации НЧ CuInSe_2 при их взаимодействии с компонентами электролита. Аналогичный эффект пассивации оболочкой ZnS наблюдался также для НЧ CdS/CdSe [159].

Наночастицы CdTe пассивируют оболочкой CdSe, которая способствует поглощению света и служит акцептором электронов, что приводит к разделению фотогенерированного электрона и дырки в оболочке CdSe и ядре CdTe соответственно [60].

Подбором материалов оболочки и последовательности осаждения эффективность преобразования света SSSC на основе гетероструктур $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ увеличена с ~1 % для индивидуальных НЧ до ~4,5 % для слоистых гетероструктур $\text{CuInS}_2/\text{CdSe}/\text{ZnSe}$ (рис. 12, в) [101]. Повышенная эффективность фотоанодов на основе ZnSe, по сравнению с аналогом на основе ZnS, обусловлена вкладом селенида цинка в поглощение видимого света. Благодаря более интенсивному светопоглощению и подавлению реком-

бинационных процессов эффективность преобразования света фотоанодами $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ с защитным слоем ZnSe ($\eta = 6,4 \%$) выше по сравнению с аналогичной гетероструктурой, пассивированной слоем ZnS ($\eta = 4,9 \%$) [160].

В качестве пассивирующих агентов НЧ сенсибилизатора могут использоваться электронейтральные молекулы или ионы, в результате чего поверхность НЧ остается доступной для взаимодействия с компонентами электролита. Например, благодаря адсорбции алифатических аминов на НЧ CdS эффективность преобразования света возрастает с 1,45 до 2,35 % [161]. После адсорбции слоя 4-*tert*-бутилпиридина на фотоаноде $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ с оболочкой ZnS эффективность ячеек повышается на ~1 % [159].

Адсорбция меркаптофенола на композите TiO_2/PbSe способствует туннелированию фотогенерированных дырок из селенида свинца в электролит и повышению общей эффективности ячеек [106]. Рекомбинацию фотогенерированных зарядов в гетероструктурах $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ подавляли адсорбцией поли-3-гексилтиофена, которая приводила к росту η с 3,2 до 4,2 % [29]. НЧ сульфида свинца могут быть пассивированы ионами галогенов [162, 163], что, вероятно, связано с образованием на поверхности тонкой оболочки галогенидов свинца.

Подавление электронно-дырочной рекомбинации на границе раздела сенсибилизатор — широкозонный оксид. При благоприятном для переноса электрона расположении уровней ЗП НЧ сенсибилизатора и TiO_2 (ZnO) облучение фотоанода приводит к чрезвычайно быстрому переносу электрона от НЧ сенсибилизатора к слою TiO_2 (ZnO) и появлению нескомпенсированной дырки в валентной зоне сенсибилизатора. При этом вероятен и обратный

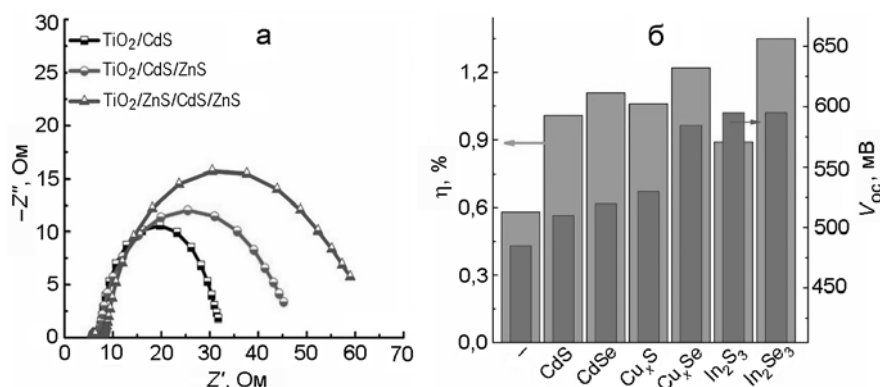


Рис. 13. *a* — Спектры электрического импеданса SSSC с различными фотоэлектродами в виде диаграмм Найквиста; *б* — эффективность преобразования света (η) и напряжение разомкнутой цепи (V_{oc}) для фотоанодов $TiO_2/CuInS_2$ с различными буферными слоями, расположенными между TiO_2 и НЧ $CuInS_2$. Адаптировано с разрешения [82] (*a*) и [104] (*б*). Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry (*a*) и (2013) American Chemical Society (*б*).

процесс рекомбинации инжектированного в TiO_2 электрона с дыркой ВЗ сенсibilизатора. Для предотвращения потерь заряда в процессах такого рода между НЧ сенсibilизатора и TiO_2 (ZnO) часто вводят блокирующий слой, создающий потенциальный барьер для переноса электрона в обратном направлении.

Аналогично рассмотренному выше приему пассивации фотоанодов TiO_2/CdS внешней оболочкой ZnS осаждение промежуточного слоя сульфида цинка между диоксидом титана и CdS (или $Cd_xZn_{1-x}S$) приводит к увеличению η с 3,06 до 3,69 % за счет одновременного подавления как рекомбинации электронов с компонентами электролита, так и обратного переноса заряда к НЧ сенсibilизатора [82]. Рост эффективности генерации фототока гетероструктурами $TiO_2/ZnS/CdS/ZnS$ с внутренней и внешней защитными оболочками ZnS наглядно иллюстрируется данными электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) (рис. 13, *a*). Радиус кривизны зависимостей Найквиста пропорционален электрической емкости C_{μ} на границе фотоанод/электролит и служит количественной мерой эффективности сбора заряда. Значения C_{μ} , полученные для TiO_2/CdS , $TiO_2/CdS/ZnS$ и $TiO_2/ZnS/CdS/ZnS$, составили соответственно 1516, 2217 и 2586 мкФ, указывая на преимущества фотоанода с двумя пассивирующими оболочками в процессе накопления фотогенерированных электронов [82].

Поиск потенциально эффективных материалов для барьерного слоя между TiO_2 и НЧ $CuInS_2$ [101] показал, что халькогениды ряда металлов, в том числе кадмия, меди и индия, могут подавлять обратный перенос электронов из TiO_2 в НЧ $CuInS_2$. Среди них наиболее эффективными оказались Cu_xSe и In_2Se_3 , позволяющие повысить эффективность преобразования света в 2 раза и более (рис. 13, *б*).

Подавление электронно-дырочной рекомбинации путем использования буферных слоев подтверждается ростом напряжения разомкнутой цепи в таких ячейках. Наивысшая эффективность барьерного слоя селенида индия интерпретирована в работе [101] как результат сочетания ряда благоприятных факторов, таких как удачное расположение энергетических зон (уровень ЗП In_2Se_3 расположен между уровнями ЗП TiO_2 и НЧ $CuInS_2$), образование промежуточного слоя $CuInS_xSe_{1-x}$, обеспечивающего преимущественную ориентацию кристаллических плоскостей НЧ $CuInS_2$ по отношению к соответствующим плоскостям диоксида титана, и, наконец, слоистый характер селенида индия, который позволяет ему равномерно распределяться по поверхности TiO_2 в результате эксфолиации (расслоения). Подобно сульфиду цинка, слой CdS также может быть осажден между диоксидом титана и НЧ $CuInS_2$ [76] или на поверхность бинарной гетероструктуры $TiO_2/CuInS_2$ [46], в обоих случаях существенно повышая производительность ячеек.

Эффективность преобразования света η массивами НТ TiO_2 , связанными с НЧ Ag_2S , может быть повышена с 0,22 до 0,28 % за счет осаждения барьерного слоя ZnO между диоксидом титана и НЧ сенсibilизатора [100]. С другой стороны, осаждение слоя НЧ TiO_2 между наностержнями ZnO и НЧ $CdS/CdSe$ предотвращает утечку электронов из оксида цинка в электролит, что приводит к росту η с 1,54 до 3,14 % [119].

Допированный магнием слой ZnO , осажденный между основным слоем недопированного ZnO и НЧ PbS , эффективно подавляет обратный перенос фотогенерированных электронов от оксида цинка к НЧ халькогенида благодаря благоприятному положению уровня ЗП $ZnO : Mg$ относительно уровней всех трех компонентов ячейки [164].

Предотвращение утечки зарядов от НЧ сенсibilизатора и широкозонного оксида в электролит. После инжекции из фотовозбужденной НЧ сенсibilизатора в мезопористый слой TiO_2 (ZnO) электрон мигрирует по сети контактирующих НЧ оксида металла, пока не достигнет ОПЭ и не будет отведен в электрическую цепь. Большинство SSSC характеризуется достаточно высокой площадью контакта с электролитом и неполным покрытием поверхности TiO_2 частицами сенсibilизатора. В результате существует вероятность захвата фотогенерированного электрона компонентами электролита, что значительно снижает эффективность фотоанода. Для минимизации подобных потерь гетероструктуры TiO_2 /НЧ обычно покрывают защитным слоем широкозонного ПП, чаще всего сульфидом цинка, который создает барьер для переноса электрона к компонентам электролита. В случае фотоанодов на основе ZnO такая пассивация может происходить непосредственно в полисульфидном электролите в результате частичного анионного обмена и превращения ZnO в ZnS . Более общий подход заключается в формировании тонкого слоя ZnS несколькими последовательными циклами SILAR. Слой ZnS также служит для защиты фотоэлектродов от коррозии во время ФЭХ-процессов в SSSC.

Фотоаноды на основе мезопористого диоксида титана могут быть защищены от утечки зарядов путем пропитывания раствором TiCl_4 с последующим гидролизом и отжигом. В результате формируется тонкий слой НЧ TiO_2 , равномерно распределенный по поверхности фотоанода, что предотвращает фотоперенос зарядов в электролит как от НЧ сенсibilизатора, так и от диоксида титана. Так, эта процедура привела к более чем 150 %-ному увеличению эффективности преобразования света с участием композитов TiO_2 /CdS [165].

Каскадный дизайн SSSC. Каскадная конструкция фотоанодов/фотокатодов SSSC может быть реализована несколькими путями: с использованием двух и более ПП-материалов, которые характеризуются разными значениями уровней ВЗ и ЗП; с использованием твердых растворов НЧ ПП разного состава; путем объединения квантово-размерных НЧ ПП, отличающихся положением ЗП и ВЗ. Во всех трех подходах светочувствительные материалы наносятся на поверхность подложек с созданием градиента потенциала ЗП или ВЗ от поверхности фотоэлектрода к ОПЭ.

Формирование каскада из двух и более различных ПП НЧ для создания нисходящего градиента уровня ЗП (или восходящего градиента уровня ВЗ) — наиболее простой способ достижения эффективного пространственного разделения фотогенерированных

носителей заряда и подавления их рекомбинации в НЧ сенсibilизатора (рис. 14, а). Каскадные эффекты наблюдаются для TiO_2 /ZnO/CdS [166], TiO_2 /CdS/CdSe [105, 110], SnO_2 /TiO₂/CdS/CdSe [167], ZnO/CdS/CdSe [168], TiO_2 /PbS/CdS [98, 99], TiO_2 /CuInS₂/CdS [63, 169] и TiO_2 /ZnIn₂S₄/CdS [170].

Так, применение в качестве сенсibilизатора для TiO_2 тройной каскадной системы, включающей НЧ PbSe, CdS и углерода [171], позволило достичь ~5 % эффективности преобразования света и расширить спектральный диапазон чувствительности таких ячеек до 1000 нм.

Некоторые халькогенидные ПП, в частности CdS и ZnS, CdS и CdSe, могут образовывать твердые растворы с непрерывно меняющимся составом ($\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ и др.) и, как следствие, с переменным положением уровней ЗП и ВЗ. Комбинируя несколько типов таких НЧ, можно организовать каскадную структуру, способствующую направленной миграции электрона из слоя металл-халькогенида в широкозонный оксид, а затем в электрическую цепь.

В частности, путем варьирования соотношения Se/S в смешанных НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ получен ряд абсорберов с различным значением E_g (рис. 14, в, з) [59], осаждение которых на поверхность TiO_2 дает каскадные фотоаноды с $\eta = 3$ % [172]. SSSC на основе каскадных гетероструктур $\text{ZnO}/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ продемонстрировали эффективность преобразования света до 4,74 % [141].

Некоторые синтетические подходы, например химическое осаждение из паровой фазы при различной температуре [173] или фотохимическое осаждение [174], позволяют получать композиты с градиентной структурой $\text{ZnO}/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ [173], $\text{ZnO}/\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ [174], где также может быть реализован направленный транспорт зарядов.

Аналогичным образом НЧ разного размера того же ПП могут быть осаждены слоями на поверхности оксида в порядке возрастания их E_g , обеспечивая миграцию фотогенерированных электронов из внешних слоев сенсibilизатора к широкозонному оксиду и далее в электрическую цепь. Такая «радужная ячейка» успешно реализована для фотоанодов TiO_2 /CdSe с *ex situ* синтезированными НЧ CdSe размером 2,3—3,7 нм [54, 57], а также с допированными НЧ CdSe [67].

Малотоксичные альтернативные сенсibilизаторы для SSSC. Наиболее простой путь к дизайну низкотоксичных SSSC заключается в использовании бинарных халькогенидных сенсibilизаторов, аналогичных селенидам кадмия и свинца, в частности Sb_2S_3 [29, 139], Bi_2S_3 [83, 94], FeS_2 [175], ZnSe [140, 142, 176], Sb_2Se_3 [177] и др.

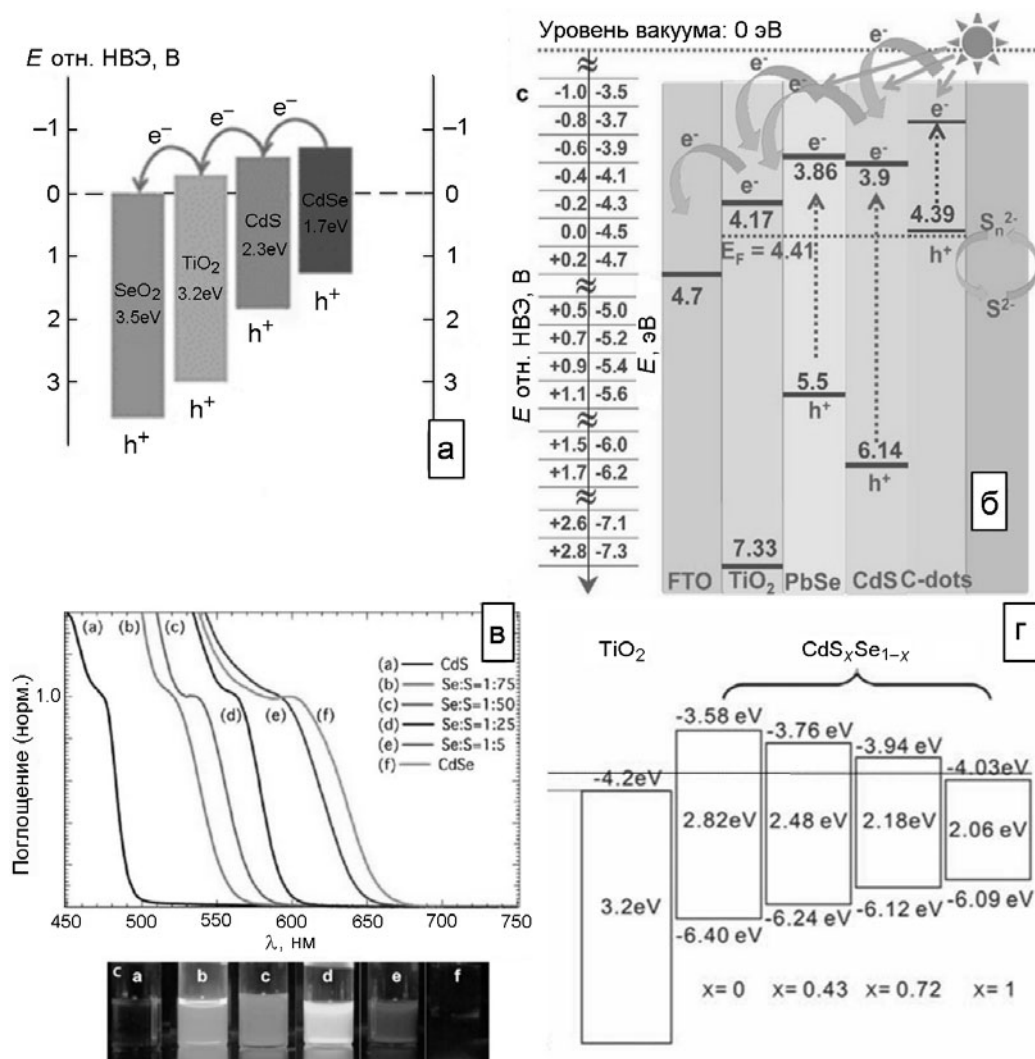


Рис. 14. Энергетические диаграммы ФЭХ-активных каскадных гетероструктур SnO₂/TiO₂/CdS/CdSe (а) и TiO₂/PbSe/CdS/C-dots (б); спектры поглощения и фотографии коллоидов НЧ CdS_xSe_{1-x} при УФ-облучении (в); энергетическая диаграмма гетероструктур TiO₂/CdS_xSe_{1-x} различного состава (г). Перепечатано с разрешения [167] (а), [170] (б), [59] (в) и [172] (г). Copyright (2011, 2015) Springer Science (а), (2012, 2013) American Chemical Society (в) и The Royal Society of Chemistry (б, г).

При конструировании SSSC с новыми сенсбилизаторами необходимо учитывать не только степень соответствия между их спектром поглощения и спектром солнечного излучения, но также и взаимное расположение уровней зон исследуемых НЧ, широкозонного оксида и пассивирующего слоя. Например, осаждение сульфида кадмия в качестве промежуточного слоя в гетероструктуре диоксида титана с сульфидом висмута приводит к получению фотоанода TiO₂/CdS/Bi₂S₃ с каскадным изменением положений энергетических уровней и η = 2,52 %, в то время как для фотоанода TiO₂/Bi₂S₃/CdS это значение составляет 0,56 % из-за запирающих (при данной конфигурации) свойств слоя Bi₂S₃ [83].

Как отмечалось выше, наиболее перспективными сенсбилизаторами для SSSC являются тройные и более сложные халькогениды, сочетающие высокие коэффициенты поглощения в видимом и ближнем ИК-диапазонах с уникальной возможностью изменения свойств путем варьирования состава, размера и формы их НЧ, характера легирования и др. [156, 178]. Например, все более широкое применение находят тернарные сульфиды CuInS₂ и AgInS₂ и соответствующие им нестехиометрические соединения Cu-In-S и Ag-In-S [46, 47, 63—65, 76, 77, 94, 113, 179, 180], демонстрируя тенденцию к постепенному вытеснению классических сенсбилизаторов SSSC — НЧ CdS и CdSe.

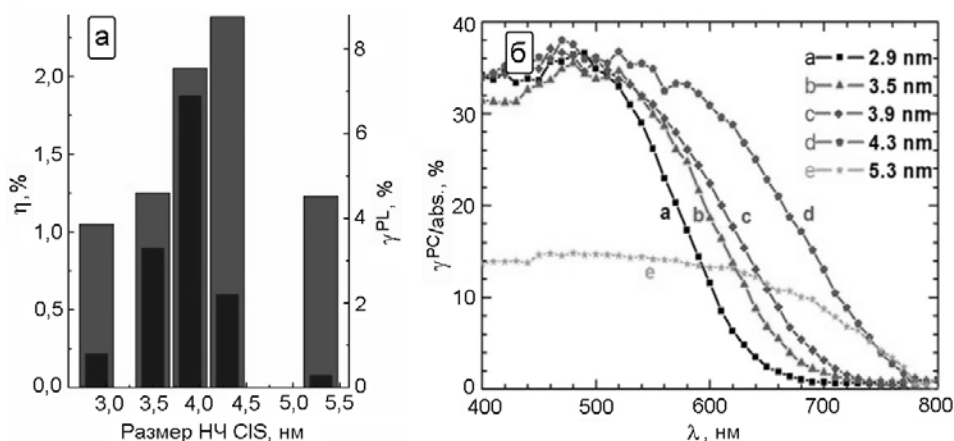


Рис. 15. *a* — Квантовый выход фотолюминесценции γ^{PL} НЧ CuInS_2 (черные столбики) различного размера и эффективность преобразования света гетероструктур $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ на основе соответствующих НЧ (серые столбики); *б* — спектры нормированного на поглощение квантового выхода фототока γ^{PC}/abs . фотоанодов на основе наночастиц CuInS_2 разного размера. Адаптировано (*a*) и перепечатано (*б*) с разрешения [45]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Возможность варьирования размера НЧ CuInS_2 (AgInS_2) при их *ex situ* синтезе открывает возможность исследования размерных зависимостей эффективности преобразования света. Так, в работе [45] установлена взаимозависимость процессов генерации фототока (рис. 15, *a*, серые столбики) и квантового выхода фотолюминесценции (черные столбики) для НЧ CuInS_2 . Куполообразная зависимость этих параметров от размера НЧ интерпретирована в работе [45] как результат одновременного проявления при увеличении размера НЧ двух тенденций — роста светопоглощения НЧ (рис. 15, *б*) и снижения потенциала их ЗП вследствие ослабления квантово-размерных эффектов.

Эффективность SSSC на основе НЧ AgInS_2 может быть повышена за счет пассивации сенсibilизатора защитными слоями сульфида индия. При этом наивысшая эффективность наблюдалась для фотоанодов с двумя слоями In_2S_3 . Первый слой был осажден между НЧ AgInS_2 и каркасом TiO_2 для ускорения переноса электрона из AgInS_2 в диоксид титана и предотвращения обратного процесса. Второй слой In_2S_3 осаждали перед нанесением буферного слоя ZnS для облегчения переноса дырок с НЧ AgInS_2 к компонентам электролита [117].

Диапазон светочувствительности SSSC можно расширить при использовании НЧ Cu-In-Se@ZnS с $E_g \sim 1,3$ эВ [158]. SSSC, сенсibilизированные Ag-In-Se , также могут поглощать свет с длиной волны вплоть до ~ 860 нм (1,44 эВ, рис. 16, *a*) [48]. Допированием НЧ Ag-In-Se ионами Zn^{2+} получены твердые растворы $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{Se}_2$ с изменяющимся при увеличении x положением уровней ЗП и ВЗ (рис. 16, *б*). Расстояние между уровнями ЗП НЧ сенсibilизатора

и TiO_2 увеличивается с уменьшением x , при этом возрастает и значение E_g , что приводит к менее эффективному светопоглощению НЧ $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{Se}_2$ (рис. 16, *в*, кривые 1, 2). В результате зависимость эффективности преобразования света от содержания цинка в SSSC на основе НЧ $\text{AgInSe}_2 : \text{Zn}$ имеет куполообразный характер с максимумом 1,9 % для $x = 0,5$ [48] (рис. 16, *в*, столбики). В силу аналогичных причин SSSC на основе НЧ $\text{CuInS}_x\text{Se}_{1-x}$ характеризуются наивысшей эффективностью преобразования света при $x \approx 0,4$ [181].

Обнадешивающие результаты, полученные при использовании НЧ CuInS_2 или AgInS_2 в качестве сенсibilизаторов SSSC, стимулировали поиск аналогов, таких, например, как Cu_2SnS_3 [182], который эффективно поглощает свет с $h\nu > 2$ эВ и может быть получен электроосаждением на ОПЭ из водных электролитов, содержащих цитратные комплексы Cu^+ и Sn^{4+} и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [182]. Синтезированы также тройные сенсibilизаторы на основе Bi с варьируемым значением E_g : ~ 1 эВ для Cu_3SbS_4 [183], $\sim 1,3$ эВ для AgBiS_2 [95], $\sim 1,7$ эВ для AgSbS_2 [96, 145] и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [183], 2,1 эВ для CuBiS_2 [116]. Кватернарные кестериты $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$, находящие широкое применение в тонкопленочной фотовольтаике [184—187], также могут быть получены в виде НЧ и применяться в качестве сенсibilизаторов для SSSC [66, 144].

Дизайн новых морфологий широкозонных оксидов для SSSC. Основные подходы к разработке эффективных светорассеивающих и электропроводящих широкозонных оксидов для SSSC в основном подобны тем, которые широко применяются для DSSC на основе красителей [16, 19, 20, 26, 188, 189]. Поскольку НЧ сенсibilизатора, как правило, имеют

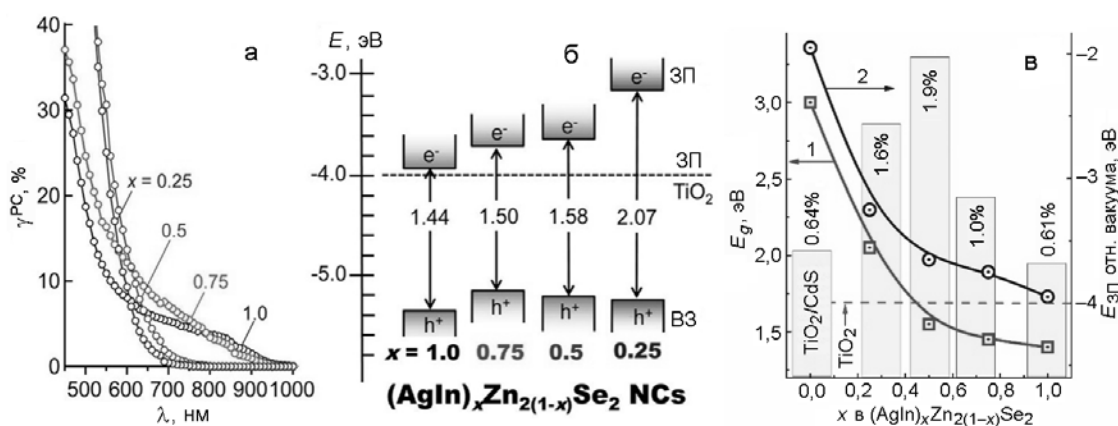


Рис. 16. *a, б* — Спектры квантового выхода фототока γ^{PC} фотоанодов на основе НЧ $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}Se_2$ и энергетическая диаграмма соответствующих НЧ сенсibilизаторов; *в* — ширина запрещенной зоны (1) и E_{CB} (2, относительно уровня вакуума) НЧ $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}Se_2$ (ZAIS) как функция от x . Столбики показывают эффективность преобразования света η соответствующих фотоанодов $TiO_2/ZnSe/CdS$, а также гетероструктуры TiO_2/CdS . Перепечатано (*a, б*), адаптировано (*в*) с разрешения [48]. Copyright (2014) American Chemical Society.

более высокие коэффициенты экстинкции, чем типичные красители, величина удельной площади поверхности каркаса не так критически влияет на производительность SSSC, как в случае DSSC, однако пористость слоя оксида металла все же желательна для обеспечения тесного контакта между сенсibilизатором и электролитом. В то же время высокоразвитая поверхность оксидной подложки способствует более эффективной рекомбинации фотогенерированных зарядов.

Оксидный каркас принимает фотогенерированные заряды от сенсibilизатора и способствует их дальнейшему переносу в цепь, причем эффективность этого процесса прямо зависит от плотности дефектов в оксидном слое, его структуры и морфологии. В типичных SSSC миграция электрона через мезопористый металлооксидный каркас вовлекает порядка $\sim 10^2$ оксидных НЧ и в каждой из них существует вероятность рекомбинации электрона с адсорбированными компонентами электролита [15, 16, 19, 26, 31, 189, 190]. В связи с этим в монокристаллических оксидных наностержнях или нанонитях удастся создать условия для более высокой скорости миграции электронов, чем в поликристаллических мезопористых каркасах с множеством межзеренных дефектных состояний, а подвижность электронов в нанонитях ZnO в сотни раз превышает аналогичные параметры в мезопористых пленках оксида цинка [15, 19, 20, 26, 190]. В результате успешно реализован ряд конструкций эффективных солнечных ячеек с жидкими электролитами на основе нанонитей [19, 20, 49, 88, 89, 113, 142, 143, 174, 190, 191] и наностержней оксида цинка [73, 108, 109, 114, 120, 144, 145, 180, 192, 193]. Массивы наностержней

и НТ ZnO различной длины и толщины, полученные электроосаждением [109] или гидротермическим синтезом с использованием гексаметилентетрамина в качестве структурообразующего агента, могут применяться в качестве широкозонной основы SSSC [49, 114, 120, 143—145, 180, 192]. Аналогично ZnO наностержни диоксида титана, синтезированные гидротермическим методом, испытаны в роли транспортного слоя SSSC [112, 135, 191].

Особое место среди металлооксидных каркасов принадлежит мезопористым массивам НТ TiO_2 , в которых движение носителей заряда осуществляется преимущественно вдоль оси НТ по направлению к ОПЭ. Кроме того, НТ характеризуются сильным светорассеянием, что способствует более полному поглощению света адсорбированными НЧ сенсibilизатора. Поликристаллические НТ ZnO обычно получают электрическим [110, 169, 194] или химическим травлением [56, 147, 195, 196] электроосажденных наностержней ZnO, в то время как массивы НТ диоксида титана чаще всего синтезируют анодированием пленок титана в различных электролитах, содержащих фторид-анионы [56, 147, 196].

Нанокристаллические противозлектроды для SSSC

Противозлектрод — важный функциональный элемент SSSC, выполняющий роль коллектора электронов (в случае ПЭ катодного типа), генерируемых светочувствительным фотоанодом. Он выполняет функцию катализатора восстановления компонента редокс-пары, окисленного фотогенерированными дырками на фотоаноде [32, 33]. Поскольку в SSSC с жидким электролитом наиболее часто применяют

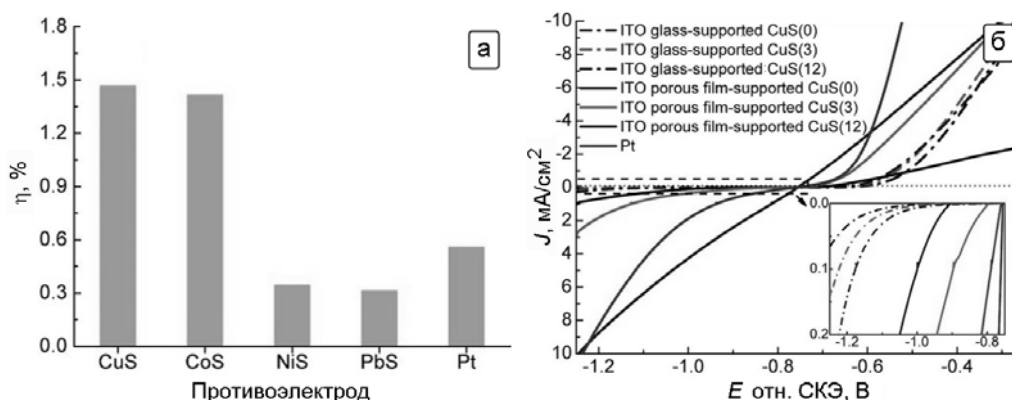


Рис. 17. *a* — Эффективность преобразования света в SSSC с фотоанодами $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ и различными ПЭ; *б* — вольт-амперные кривые для CuS (в скобках указан номер цикла SILAR), нанесенного на ИТО, пористую пленку ИТО и для Pt ПЭ. Перепечатано с разрешения [31]. Copyright (2013) American Chemical Society.

водный (или водно-метанольный) раствор полисульфида натрия, т. е. редокс-пару S^{2-}/S^0 , ПЭ должен отвечать нескольким основным требованиям: быть каталитически активным в реакциях превращения серы и сульфид-ионов; обладать достаточно высокой площадью поверхности для минимизации диффузионных процессов на границе электролит/ПЭ; быть химически стабильным в полисульфидном электролите. Как отмечалось выше, наиболее активными и стабильными материалами для ПЭ солнечных ячеек на основе полисульфидного электролита являются сульфиды металлов, в частности Cu_xS [31, 35, 197—206], CoS_x [31, 35, 199, 207—209], NiS [31, 210], PbS [37, 200, 210, 211], Cu_3Se_2 [212] и др. В последнее время все шире используются различные композитные ПЭ на основе сульфидов металлов и углеродных материалов [33, 213].

Подобно фотоанодам, ПЭ могут быть получены методом SILAR из водных растворов солей металлов и сульфида натрия. В частности, этим методом синтезированы пористые пленки сульфида меди, кобальта, никеля и свинца на ИТО [31]. В ячейках с фотоанодом $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ ПЭ на основе Cu_xS и CoS демонстрируют более высокую активность по сравнению с сульфидом никеля и свинца, а также с обычным платиновым ПЭ (рис. 17, *a*). Установлено, что эффективность наиболее активного сульфида меди существенно зависит от количества циклов SILAR N , что связано с неполным покрытием ИТО катализатором при малых N .

Относительную активность различных материалов ПЭ можно оценить по «темновым» вольт-амперным кривым, зарегистрированным в трехэлектродной схеме с исследуемым материалом в качестве рабочего электрода, платиновым противэлектродом и электродом сравнения. Чем выше каталитическая активность материала ПЭ, например, по отношению

к редокс-паре S^{2-}/S^0 , тем выше угол между зависимостью J — V и осью абсцисс. В качестве примера на рис. 17, *б* показаны такие зависимости для серии ПЭ на основе Cu_xS , полученных методом SILAR на непористых и пористых пленках ИТО с различным количеством циклов осаждения. Видно, что каталитический эффект очень мал для непористых субстратов, но возрастает для пористых подложек и при увеличении количества Cu_xS .

Представленные данные показывают, что площадь поверхности и, соответственно, активность материалов для ПЭ на основе Cu_xS может быть увеличена путем осаждения частиц сульфида меди на проводящих/полупроводящих подложках с развитой поверхностью. Таким образом получены композиты НЧ Cu_xS с восстановленным оксидом графена, которые проявляют весьма высокую активность в качестве ПЭ с фотоанодами $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ [198].

Металл-сульфидные ПЭ с высокой удельной площадью поверхности могут быть сформированы на основе пористых наноструктурированных ПП. Например, гетероструктуры $\text{ZnO}/\text{Cu}_x\text{S}$ получены SILAR-осаждением сульфида меди на наностержни ZnO (рис. 18, *a, б*) [201]. Активность гетероструктуры $\text{ZnO}/\text{Cu}_x\text{S}$ в качестве ПЭ для SSSC с фотоанодом $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CdSe}$ зависит от количества циклов SILAR — эффективность преобразования света возрастает с увеличением N от 2 до 6 и превышает активность аналогичных ячеек на основе индивидуальных НЧ Cu_xS в составе ПЭ (рис. 18, *в*). С ростом N от 6 до 8 η уменьшается, что связано с увеличением сопротивления переноса заряда R_{CT} на границе ПЭ/электролит.

В качестве альтернативы методу SILAR ПЭ на основе CoS, NiS, CuS, PbS и др. могут быть синтезированы на поверхности наностержней ZnO методом CBD [210]. В этом случае оксид цинка выступает

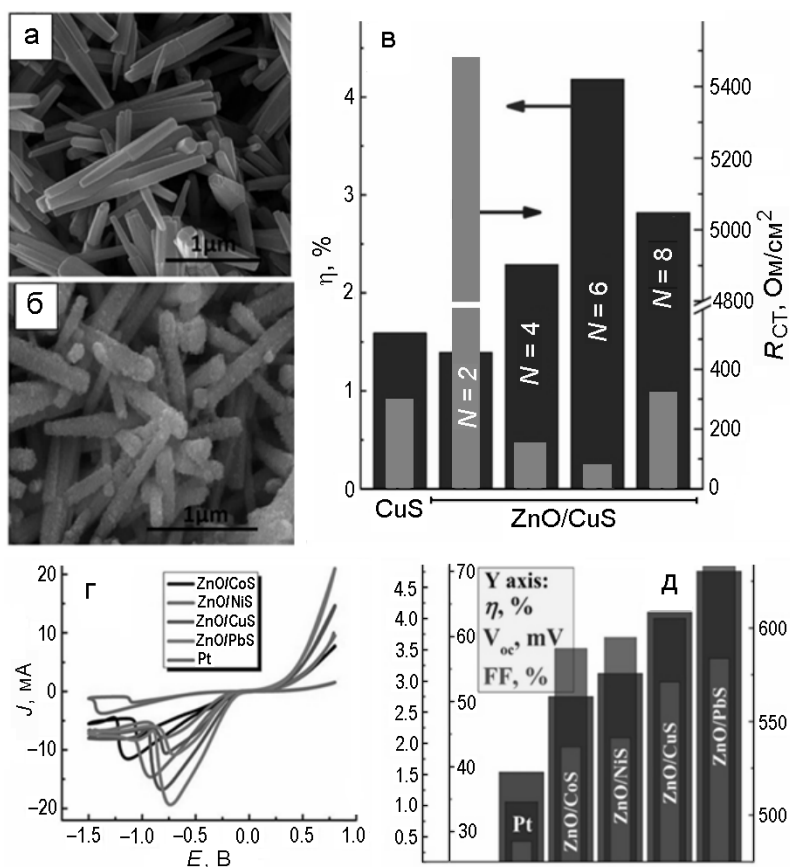


Рис. 18. *a, б* — СЭМ-изображения соответственно наностержней ZnO и ZnO/CuS(6), полученных методом SILAR; *в* — эффективность преобразования света (черные столбики) и значения сопротивления межфазного переноса заряда (серые столбики) для SSSC на основе фотоанода ZnO/CdS/CdSe и противоиэлектрода CuS; *г* — циклические вольтамперограммы, зарегистрированные для платинового электрода и композитов наностержней ZnO с НЧ сульфидов металлов в полисульфидном электролите; *д* — эффективность преобразования света η , потенциалы разомкнутой цепи V_{oc} и фактор заполнения вольтамперной характеристики (FF) для SSSC на основе различных противоиэлектродов. Перепечатано с разрешения [200] (*a, б*), [209] (*в, г*). Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry.

каркасом с высокой площадью поверхности для обеспечения высокой плотности сульфида металла и свободного доступа электролита. Кроме того, высокая подвижность электронов в ZnO и их вертикальная ориентация способствуют эффективному транспорту электронов к слою сульфида металла.

Согласно [210] эффективность преобразования света в SSSC на основе гетероструктур ZnO/PbS составляет 4,76 %, а по относительной активности, которую оценивали на основании темновых вольт-амперных характеристик (рис. 18, *г*), гетероструктуры ZnO/сульфид металла как ПЭ образуют ряд $ZnO/PbS > ZnO/CuS > ZnO/NiS > ZnO/CoS > Pt$. Аналогичная последовательность наблюдается и для основных параметров ФЭХ-активности солнечных ячеек с фотоанодом $TiO_2/CdS/CdSe$ и данным рядом ПЭ (рис. 18, *д*).

Аналогично получению фотоанодов ПЭ могут быть также сформированы в результате фотоката-

литического осаждения активной фазы металл-сульфида. Известно [131], что сульфид меди осаждается на мезопористом TiO_2 , погруженном в этанольный раствор перхлората меди и S_8 , при освещении ультрафиолетовым светом. Однако данная реакция резко замедляется после осаждения первых порций сульфида меди, поскольку Cu_xS оказывает светофильтрующий эффект и не обладает собственной ФК-активностью. В связи с этим предложен альтернативный двухстадийный процесс, предусматривающий ФК-осаждение НЧ меди на поверхности пленок TiO_2 (или ZnO) и их последующее *in situ* сульфидирование в полисульфидном электролите SSSC [214]. Поскольку НЧ Cu^0 могут выполнять роль сокатализатора, способствующего разделению носителей заряда, фотогенерированных в оксиде металла, и ускорять двухэлектронное восстановление ионов Cu^{2+} [215], в данном случае удастся существенно

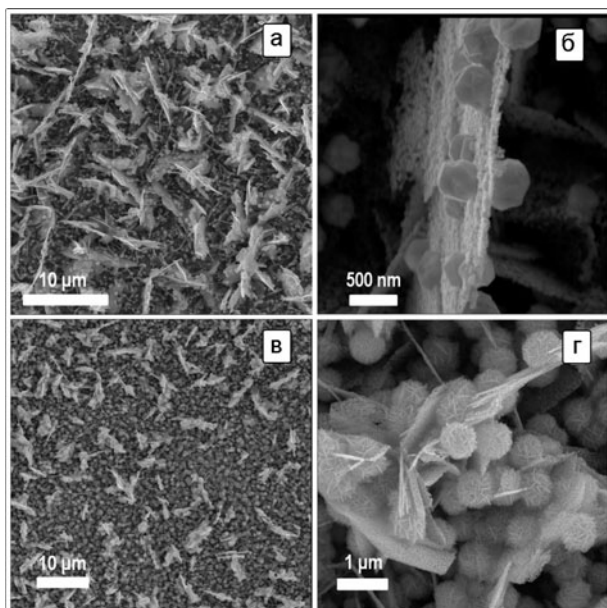


Рис. 19. СЭМ-изображения пленок ZnO/Cu^0 (а, б) и $\text{ZnO/Cu}_x\text{S}$ (в, г), полученных методом фотоосаждения меди.

повысить количество конечного сульфида меди и избежать экранирования света фотопродуктом.

На рис. 19, а, б представлены растровые электронные микрофотографии изображения композита ZnO/Cu^0 , полученного ФК-осаждением меди на поверхности поликристаллических микропластин оксида цинка.

При погружении пленки ZnO/Cu^0 в водный раствор полисульфида натрия происходит окислительное сульфидирование Cu^0 и образование сферических агрегатов пластинчатых $\text{HCl Cu}_x\text{S}$ (рис. 19, в, г), мольное соотношение Cu/S в которых составляет 1,3—1,4. Наноструктурированные пленки $\text{ZnO/Cu}_x\text{S}$, сформированные таким образом, испытаны в качестве ПЭ с фотоанодом ZnO/CdS [214] и продемонстрировали ~25 % прирост эффективности преобразования света по сравнению с аналогичными системами, в которых противозлектрод на основе Cu_xS получен методом ИО [216].

Как правило, ПЭ на основе сульфидов металлов непрозрачны, поэтому ячейка освещается со стороны фотоанода, сформированного на прозрачной проводящей подложке. Для расширения ассортимента возможных фотоанодов и использования, например, электродов на основе массивных металлических подложек, таких как анодированная титановая фольга с массивами НТ TiO_2 , необходим прозрачный или полупрозрачный ПЭ. Для решения этой проблемы применяют металлические сетки с поверхностными микро(нано)слоями каталитически активных материалов. Так, путем частичного сульфидирования

медной сетки в растворе полисульфида натрия была получена сетчатая гетероструктура $\text{Cu/Cu}_x\text{S}$ [196], сохраняющая частичную прозрачность и обеспечивающая тесный контакт между сульфидом меди и электролитом.

Установлено, что сульфид свинца обладает не только темновыми, но и ФК-свойствами в реакции восстановления серы до S^{2-} [199]. Поскольку PbS является ПП p -типа с широкой полосой поглощения, простирающейся до ИК-области, его использовали в качестве фотокатода в SSSC с фотоанодом $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ и полисульфидным электролитом. При освещении такая ячейка превосходит аналогичные ячейки на основе Pt и Cu_xS в качестве ПЭ и демонстрирует эффективность преобразования света 4,7 %, что на ~15 % выше, чем для аналога на основе Cu_xS [199].

Высокая эффективность преобразования света в SSSC с Cu_xS , CoS и другими сульфидами стимулировала поиски альтернативных халькогенидных материалов. В качестве примера может быть приведен распространенный в земной коре дисульфид кобальта CoS_2 со структурой пирита, который использован как ПЭ с полисульфидным электролитом и фотоанодом $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ и показывает приемлемую эффективность преобразования света 4,16 % [207].

Более сложные тернарные халькопириты и кватернарные кестериты также испытывались в качестве эффективных ПЭ для SSSC одновременно с их исследованием в составе фотоанодов. Оказалось, что индивидуальные и смешанные кватернарные халькогениды с общей формулой $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{(1-x)}\text{Se}_x)_4$ каталитически активны в отношении редокс-пары S^{2-}/S^0 , причем их активность сильно зависит от состава и морфологии ПЭ [216]. Так, эффективность преобразования света ячейками на основе кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{(1-x)}\text{Se}_x)_4$ в качестве ПЭ и фотоанода $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ возрастает с увеличением x от 0 (чистый $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) до пикового значения 3,01 % при $x = 0,5$, затем уменьшается при дальнейшем увеличении содержания селена (рис. 20, а). Все исследованные кестериты оказались более активными ПЭ, чем Pt ($\eta = 1,24\%$). При этом сопротивление переноса заряда R_{CT} показывает обратную зависимость от состава ПЭ и достигает минимального значения для $x = 0,5$ (рис. 20, а). Следует, однако, отметить, что величина R_{CT} является приблизительно одинаковой как для ячеек на основе ПЭ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, так и для $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_4$, тогда как их соответствующие эффективности преобразования света отличаются почти на 100 %. Различие в активности ПЭ при относительно низком R_{CT} обусловлено гораздо более развитой площадью поверхности сульфоселенида по

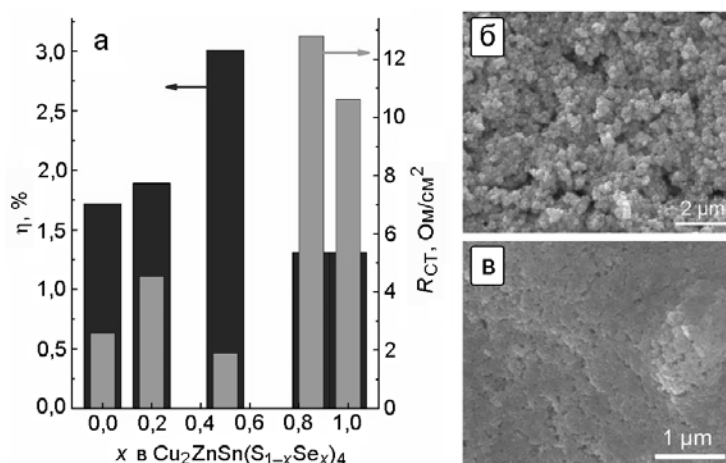


Рис. 20. *a* — Эффективность преобразования света и сопротивление переносу заряда R_{CT} для фотоанода $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{ZnS}$ в сочетании с ПЭ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ с различным соотношением S : Se; *б*, *в* — морфология пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ с $x = 0,8$ и 0 соответственно. Перепечатано с разрешения [216]. Copyright (2013) American Chemical Society.

сравнению с индивидуальным $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, что связано с особенностями нуклеации смешанного соединения. Противоэлектродами SSSC могут также служить композиты НЧ сульфидов с углеродными материалами [217], такими как сажа, мезопористые углеродные пены с развитой поверхностью [202, 218—220], углеродные НТ [208, 213] и восстановленный оксид графена [36, 204, 208]. Помимо этого, в качестве материалов ПЭ могут также применяться индивидуальные мезопористые углеродные наноматериалы [221, 222] и углеродные пены [223].

Частичное сульфидирование гибких пленок Cu/Ni позволяет получать гибкие противоэлектроды для SSSC [224]. Такие ПЭ в паре с гибкими фотоанодами на основе пластмасс, модифицированных TiO_2 и сенсibilизированных НЧ CdSe, демонстрируют эффективность преобразования света 3,55 %, а также химическую и механическую прочность [224].

Завершая обсуждение различных аспектов создания фотоэлектрохимических солнечных элементов, сенсibilизированных НЧ полупроводников, следует отметить, что эта область исследований, по-видимому, находится в стадии динамичного развития, особенно по сравнению с солнечными ячейками DSSC, где наблюдается некоторая насыщенность и замедление роста числа публикаций.

Прогресс в разработке SSSC происходит одновременно во многих направлениях: поиск новых наноматериалов для светочувствительных фотоанодов и каталитически активных противоэлектродов, особенно среди доступных и малотоксичных полупроводников и углеродосодержащих материалов; разработка концепции дизайна путей транспорта фотоиндуцированных электронов в компонентах фотоэлектродов, в частности в каскадных струк-

турах, с учетом ширины запрещенной зоны и положения разрешенных зон сенсibilизаторов, а также дизайна морфологии широкозонных оксидов и др.; глубокие исследования природы факторов, ограничивающих эффективность преобразования света, таких как различные процессы рекомбинации и межфазные барьеры.

Достигнутые в последние годы абсолютная эффективность преобразования света, а также динамика ее роста, по сравнению с предыдущими исследованиями, вызывают несомненный оптимизм и указывают на перспективность этой области исследований фотохимического преобразования солнечного света.

Работа выполнена при поддержке рамочной программы Европейского Союза Horizon-2020 (программа индивидуальных грантов Марии Склодовской-Кюри, проект № 701254).

Литература

1. *Manassen J., Cahen D., Hodes G., Sofer A.* // Nature. — 1976. — **263**. — P. 97—100. doi: 10.1038/263097a0.
2. *Bhubaneswari P., Iniyamb S., Ranko G.* // Renew. Sustain. Energy Rev. — 2011. — **15**. — P. 1625—1636. doi: 10.1016/j.rser.2010.11.032.
3. *Kamat P. V.* // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**. — P. 1727—1729. doi: 10.1021/jz400902s.
4. *Rühle S., Shalom M., Zaban A.* // ChemPhysChem. — 2010. — **11**. — P. 2290—2304. doi: 10.1002/cphc.201000069.
5. *Hodes G.* // J. Phys. Chem. C. — 2008. — **112**. — P. 17778—17787. doi: 10.1021/jp803310s.
6. *Kamat P. V.* // J. Phys. Chem. C. — 2008. — **112**. — P. 18737—18753. doi: 10.1021/jp806791s.

7. *Kamat P. V., Tvrđy K., Baker D. R., Radich J. G.* // Chem. Rev. — 2010. — **110**. — P. 6664—6688. doi: 10.1021/cr100243p.
8. *Kamat P. V.* // J. Phys. Chem. C. — 2007. — **111**. — P. 2834—2860. doi: 10.1021/jp066952u.
9. *Kamat P. V.* // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**. — P. 908—918. doi: 10.1021/jz400052e.
10. *Nozik A. J.* // Nano. Lett. — 2010. — **10**. — P. 2735—2741. doi: 10.1021/nl102122x.
11. *Grätzel M.* // Nature. — 2001. — **414**. — P. 338—344. doi: 10.1038/35104607.
12. *Mlinar V.* // Nanotechnology. — 2013. — **24**. — P. 042011.
13. *Fan X., Zhang M., Wang X. et al.* // J. Mater. Chem. A. — 2013. — **1**. — P. 8694—8709. doi: 10.1039/C3TA11200D.
14. *Hodes G., Cahen D.* // Acc. Chem. Res. — 2012. — **45**. — P. 705—713. doi: 10.1021/ar200219h.
15. *Huang J., Yin B., Zheng Q.* // Energy and Environ. Sci. — 2011. — **4**. — P. 3861—3877. doi: 10.1039/C1EE01873F.
16. *Nazeeruddin M. K.* // Nature. — 2016. — **538**, N 7626. — P. 463—464. doi: 10.1038/538463a.
17. *Selinsky R. S., Ding Q., Faber M. S. et al.* // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**. — P. 2963—2985. doi: 10.1039/C2CS35374A.
18. *Yang Z., Chen C. Y., Roy P., Chang H. T.* // Chem. Commun. — 2011. — **47**. — P. 9561—9571. doi: 10.1039/C1CC11317H.
19. *Zhang Q., Dandeneau C. S., Zhou X., Cao G.* // Adv. Mater. — 2009. — **21**. — P. 4087—4108. doi: 10.1002/adma.200803827.
20. *Weintraub B., Zhou Z., Li Y., Deng Y.* // Nanoscale. — 2010. — **2**. — P. 1573—1587. doi: 10.1039/C0NR00047G.
21. *Kojima A., Teshima K., Shirai Y. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2009. — **131**, N 17. — P. 6050—6051.
22. *Grätzel M.* // Nature Mater. — 2014. — **13**. — P. 838—842. doi: 10.1038/nmat4065.
23. *Petrovic M., Chellappan V., Ramakrishna S.* // Sol. Energy. — 2015. — **122**. — P. 678—699. doi: 10.1016/j.solener.2015.09.041.
24. *Chen J., Zhou S., Jin S. et al.* // J. Mater. Chem. C. — 2016. — **4**. — P. 11—27. doi: 10.1039/c5tc03417e.
25. *Meng L., You J., Guo T. F., Yang Y.* // Acc. Chem. Res. — 2016. — **49**. — P. 155—165. doi: 10.1021/acs.accounts.5b00404.
26. *Zhao Y., Zhu K.* // Chem. Soc. Rev. — 2016. — **45**. — P. 655—689. doi: 10.1039/c4cs00458b.
27. *Liang J., Wang C., Wang Y. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2016. — **138**, N 49. — P. 15829—15832. doi: 10.1021/jacs.6b10227.
28. *Eperon G. E., Paternò G. M., Sutton R. J. et al.* // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 39. — P. 19688—19695. doi: 10.1039/C5TA06398A.
29. *Heo J. H., Im S. H., Kim H. J. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**. — P. 20717—20721. doi: 10.1021/jp305150s.
30. *Hodes G., Manassen J.* // J. Electrochem. Soc. — 1980. — **127**. — P. 544—549. doi: 10.1149/1.2129709.
31. *Chen H., Zhu L., Liu H., Li W.* // J. Phys. Chem. — 2013. — **117**. — P. 3739—3746. doi: 10.1021/jp309967w.
32. *Meng K., Chen G., Ravindranathan Thampi K.* // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**. — P. 23074—23089. doi: 10.1039/c5ta05071e.
33. *Wang S., Tian J.* // RSC Adv. — 2016. — **6**. — P. 90082—90099. doi: 10.1039/c6ra19226b.
34. *Eskandari M., Ahmadi V., Ghahary R.* // Electrochim. acta. — 2015. — **151**. — P. 393—398. doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.037.
35. *Yang Z., Chen C. Y., Liu C. W. et al.* // Adv. Energy Mater. — 2011. — **1**. — P. 259—264. doi: 10.1002/aenm.201000029.
36. *Khalili S. S., Dehghani H.* // RSC Adv. — 2016. — **6**. — P. 10880—10886. doi: 10.1039/c5ra24053k.
37. *Gopi C., Bae J., Venkata-Haritha M. et al.* // RSC Adv. — 2015. — **5**. — P. 107522—107532. doi: 10.1039/c5ra22715a.
38. *Kershaw S. V., Susha A. S., Rogach A. L.* // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**. — P. 3033—3087. doi: 10.1039/c2cs35331h.
39. *Rivera-González N., Chauhan S., Watson D. F.* // Langmuir. — 2016. — **32**. — P. 9206—9215. doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02704.
40. *Calzada R., Thompson C. M., Westmoreland D. E. et al.* // Chem. Mater. — 2016. — **28**. — P. 6716—6723. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03106.
41. *Salant A., Shalom M., Hod I. et al.* // ACS Nano. — 2010. — **4**. — P. 5962—5968. doi: 10.1021/nn1018208.
42. *Martinez-Ferrero E., Mora Sero I., Albero J. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2010. — **12**. — P. 2819—2821. doi: 10.1039/b924970b.
43. *Pan Z., Zhao K., Wang J. et al.* // ACS Nano. — 2013. — **7**. — P. 5215—5222. doi: 10.1021/nn400947e.
44. *Penga Z., Liua Y., Wub L. et al.* // Appl. Surface Sci. — 2016. — **388**. — P. 437—443. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.12.004.
45. *Jara D. H., Yoon S. J., Stamplescokie K. G., Kamat P. V.* // Chem. Mater. — 2014. — **26**. — P. 7221—7228. doi: 10.1021/cm5040886.
46. *Santra P. K., Nair P. V., Thomas K. G., Kamat P. V.* // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**. — P. 722—729. doi: 10.1021/jz400181m.
47. *Chang C. C., Chen J. K., Chen C. P. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2013. — **5**. — P. 11296—11306. doi: 10.1021/am403531q.
48. *Kameyama T., Douke Y., Shibakawa H. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2014. — **118**. — P. 29517—29524. doi: 10.1021/jp508769f.
49. *Leschkies K. S., Divakar R., Basu J. et al.* // Nano. Lett. — 2007. — **7**. — P. 1793—1798. doi: 10.1021/nl070430o.
50. *Zarazua I., De la Rosa E., Lopez-Luke T. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**. — P. 23209—23220. doi: 10.1021/jp207744n.
51. *Jin H., Choi S., Xing G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2015. — **137**. — P. 13827—13835. doi: 10.1021/jacs.5b05787.

52. Meng X., Du J., Zhang H., Zhong X. // RSC Adv. — 2015. — **5**. — P. 86023—86030. doi: 10.1039/c5ra17412k.
53. Jung M. H., Kang M. G. // J. Mater. Chem. — 2011. — **21**. — P. 2694—2700. doi: 10.1039/c0jm03431b.
54. Kongkanand A., Tvrđy K., Takechi K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2008. — **130**. — P. 4007—4015. doi: 10.1021/ja0782706.
55. Pernik D. R., Tvrđy K., Radich J. G., Kamat P. V. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**. — P. 13511—13519. doi: 10.1021/jp203055d.
56. Chouhan N., Yeh C. L., Hu S. F. et al. // Chem. Commun. — 2011. — **47**. — P. 3493—3495. doi: 10.1039/c0cc05548d.
57. Chen J., Lei W., Deng W. Q. // Nanoscale. — 2011. — **3**. — P. 674—677. doi: 10.1039/c0nr00591f.
58. King L. A., Riley D. J. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**. — P. 3349—3355. doi: 10.1021/jp210290j.
59. Santra P. K., Kamat P. V. // J. Amer. Chem. Soc. — 2013. — **135**. — P. 877—885. doi: 10.1021/ja310737m.
60. Itzhakov S., Shen H., Buhbut S. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2013. — **117**. — P. 22203—22210. doi: 10.1021/jp312190x.
61. Hyun B. R., Zhong Y. W., Bartnik A. C. et al. // ACS Nano. — 2008. — **2**. — P. 2206—2212. doi: 10.1021/nn800336b.
62. Krüger S., Hickey S. G., Tschardt S., Eychmüller A. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**. — P. 13047—13055. doi: 10.1021/jp200935x.
63. Li T. L., Lee Y. L., Teng H. // Energy Environ. Sci. — 2012. — **5**. — P. 5315—5324. doi: 10.1039/c1ee02253a.
64. Pan Z., Mora-Seró I., Shen Q. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2014. — **136**. — P. 9203—9210. doi: 10.1021/ja504310w.
65. Cheng K. C., Law W. C., Yong K. T. et al. // Chem. Phys. Lett. — 2011. — **515**. — P. 254—257. doi: 10.1016/j.cplett.2011.09.027.
66. Xu A., Tao H., Chen S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2015. — **40**. — P. 15933—15939. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.09.068.
67. Wang H., Luan C., Xu X. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**. — P. 484—489. doi: 10.1021/jp209987q.
68. King L. A., Parkinson B. A. // J. Phys. Chem. Lett. — 2016. — **7**. — P. 2844—2848. doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b01133.
69. Raevskaya A. E., Stroyuk O. L., Panasiuk Y. V. et al. // Nano-Struct. Nano-Objects, doi: 10.1016/j.nanoso.2015.12.001.
70. Раевская А. Е., Алонцева В. В., Козицкий А. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 3. — С. 152—162. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 3. — P. 152—162 (Engl. Transl.)].
71. Coughlin K. M., Nevins J. S., Watson D. F. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2013. — **5**. — P. 8649—8654. doi: 10.1021/am402219e.
72. Zhou C., Zhou L., Xu J., Gan Y. // J. Solid State Electrochem. — 2016. — **20**. — P. 533—540. doi: 10.1007/s10008-015-3075-5.
73. Sarkar S., Makhla A., Lakshman K. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**. — P. 14248—14256. doi: 10.1021/jp3046593.
74. Lan G. Y., Yang Z., Lin Y. W. et al. // J. Mater. Chem. — **19**. — P. 2349—2355. doi: 10.1039/b817000b.
75. Nehme A. S., Haydous F., Halaoui L. // J. Phys. Chem. C. — 2016. — **120**. — P. 4766—4778. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11478.
76. Hu X., Zhang Q., Huang X. et al. // J. Mater. Chem. — 2011. — **21**. — P. 15903—15905. doi: 10.1039/c1jm12629f.
77. Chang J. Y., Li C. H., Chiang Y. H. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2016. — **8**. — P. 18878—18890. doi: 10.1021/acsami.6b05411.
78. Raevskaya A. E., Rosovik O. P., Kozytskiy A. V. et al. // RSC Adv. — 2016. — **6**. — P. 100145—100157. doi: 10.1039/C6RA18313A.
79. Yu X. Y., Lei B. X., Kuang D. B., Su C. Y. // Chem. Sci. — 2011. — **2**. — P. 1396—1400. doi: 10.1039/c1sc00144b.
80. Song X., Wang M., Deng J. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2013. — **5**. — P. 5139—5148. doi: 10.1021/am4009924.
81. Nakamura R., Makuta S., Tachibana Y. // J. Phys. Chem. C. — 2015. — **119**. — P. 20357—20362. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06900.
82. Lee Y. S., Gopi C. V., Venkata-Haritha M., Kim H. J. // Dalton Trans. — 2016. — **45**. — P. 12914—12923. doi: 10.1039/c6dt02531e.
83. Esparza D., Zarazúa I., López-Luke T. et al. // Electrochim. acta. — 2015. — **180**. — P. 486—492. doi: 10.1016/j.electacta.2015.08.102.
84. Hossain M. A., Jennings J. R., Shen C. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**. — P. 16235—16242. doi: 10.1039/c2jm33211f.
85. Malashchonak M. V., Mazanik A. V., Korolik O. V. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. — 2015. — **6**. — P. 2252—2262. doi: 10.3762/bjnano.6.231.
86. Wang X., Zheng J., Sui X. et al. // Dalton Trans. — 2013. — **42**. — P. 14726—14732. doi: 10.1039/C3DT51266E.
87. You T., Jiang L., Han K. L., Deng W. Q. // Nanotechnology. — 2013. — **24**. — P. 245401.
88. Tak Y., Hong S. J., Lee B. J., Yong K. // J. Mater. Chem. — 2009. — **19**. — P. 5945—5951. doi: 10.1039/b904993b.
89. Hwang I., Yong K. // ChemPhysChem. — 2013. — **14**. — P. 364—368. doi: 10.1002/cphc.201200876.
90. Emin S., Fanetti M., Abdi F. F. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2013. — **5**. — P. 1113—1121. doi: 10.1021/am3027986.
91. Rabinovich E., Hodes G. // J. Phys. Chem. C. — 2013. — **117**. — P. 1611—1620. doi: 10.1021/jp3105453.
92. Tubtintae A., Wu K. L., Tung H. Y. et al. // Electrochem. Commun. — 2010. — **12**. — P. 1158—1160. doi: 10.1016/j.elecom.2010.06.006.
93. Malashchonak M., Streltsov E. A., Mazanik A. et al. // Thin Solid Films. — 2015. — **589**. — P. 145—152. doi: 10.1016/j.tsf.2015.04.057.
94. Wan Y., Han M., Yu L. et al. // RSC Adv. — 2015. — **5**. — P. 78902—78909. doi: 10.1039/c5ra14548a.

95. Huang P. C., Yang W. C., Lee M. W. // *J. Phys. Chem. C*. — 2013. — **117**. — P. 18308—18314. doi: 10.1021/jp4046337.
96. Ho Y. R., Lee M. W. // *Electrochem. Commun.* — 2013. — **26**. — P. 48—51. doi: 10.1016/j.elecom.2012.10.003.
97. Liu Z., Huang J., Han J. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2016. — **18**. — P. 16615—16620. doi: 10.1039/c6cp01688j.
98. Braga A., Gimenez S., Concina I. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2011. — **2**. — P. 454—460. doi: 10.1021/jz2000112.
99. Kim J., Choi H., Nahm C. et al. // *Appl. Phys. Lett.* — **102**. — P. 183901.
100. Chen C., Xie Y., Ali G. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* — 2011. — **6**. — P. 462. doi: 10.1186/1556-276X-6-462.
101. Chang J. Y., Lin J. M., Su L. F., Chang C. F. // *ACS Appl. Mater. and Interfaces*. — 2013. — **5**. — P. 8740—8752. doi: 10.1021/am402547e.
102. Lee J. W., Son D. Y., Ahn T. K. et al. // *Sci. Rep.* — 2012. — **3**. — P. 1050. doi: 10.1038/srep01050.
103. Kozitskiy A. V., Stroyuk O. L., Kuchmiy S. Y. et al. // *J. Mater. Sci.* — 2013. — **48**. — P. 7764—7773. doi: 10.1007/s10853-013-7598-9.
104. Antoniadou M., Kondarides D. I., Dionysiou D. D., Lianos P. // *J. Phys. Chem. C*. — 2012. — **116**. — P. 16901—16909. doi: 10.1021/jp305098m.
105. Zewdu T., Clifford J. N., Hernandez J. P., Palomares E. // *Energy and Environ. Sci.* — 2011. — **4**. — P. 4633—4638. doi: 10.1039/c1ee02088a.
106. Guijarro N., Lana-Villarreal T., Lutz T. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2012. — **3**. — P. 3367—3372. doi: 10.1021/jz301528a.
107. Bu Y., Chen Z., Li W., Yu J. // *ACS Appl. Mater. and Interfaces*. — 2013. — **5**. — P. 5097—5104. doi: 10.1021/am400964c.
108. Yao C. Z., Wei B. H., Meng L. X. et al. // *J. Power Sources*. — 2012. — **207**. — P. 222—228. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.154.
109. Qi X., She G., Liu Y. et al. // *Chem. Commun.* — 2012. — **48**. — P. 242—244. doi: 10.1039/c1cc15674h.
110. Yu X. Y., Liao J. Y., Qiu K. Q. et al. // *ACS Nano*. — 2011. — **5**. — P. 9494—9500. doi: 10.1021/nn203375g.
111. Ai G., Sun W., Gao X. et al. // *J. Mater. Chem.* — 2011. — **21**. — P. 8749—8755. doi: 10.1039/C0JM03867A.
112. Wang X., Zhu H., Xu Y. et al. // *ACS Nano*. — 2010. — **4**. — P. 3302—3308. doi: 10.1021/nn1001547.
113. Tang Y., Wang P., Yun J. H. et al. // *J. Mater. Chem. A*. — 2015. — **3**. — P. 15876—15881. doi: 10.1039/c5ta03255e.
114. Zainun A. R., Tomoya S., Noor U. M. et al. // *Mater. Lett.* — 2012. — **66**. — P. 254—256. doi: 10.1016/j.matlet.2011.08.032.
115. Wei H., Gong H., Wang Y. et al. // *Cryst. Eng. Commun.* — 2011. — **13**. — P. 6065—6070. doi: 10.1039/c1ce05540b.
116. Suriyawong N., Aragaw B., Shi J. B., Lee M. W. // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2016. — **473**. — P. 60—65. doi: 10.1016/j.jcis.2016.03.062.
117. Wang Y., Zhang Q., Li Y., Wang H. // *Nanoscale*. — 2015. — **7**, N 14. — P. 6185—6192. doi: 10.1039/C4NR06458E.
118. Wang H., Miyauchi M., Ishikawa Y. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2011. — **133**. — P. 19102—19109. doi: 10.1021/ja2049463.
119. Tian J., Zhang Q., Uchaker E. et al. // *J. Mater. Chem. A*. — 2013. — **1**. — P. 6770—6775. doi: 10.1039/c3ta11056g.
120. Lin K. H., Chuang C. Y., Lee Y. Y. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2012. — **116**. — P. 1550—1555. doi: 10.1021/jp209353j.
121. Shalom M., Buhbut S., Tirosh S., Zaban A. // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2012. — **23**. — P. 2436—2441. doi: 10.1021/jz3010078.
122. Tada H., Fujishima M., Kobayashi H. // *Chem. Soc. Rev.* — 2011. — **40**, N 7. — P. 4232—4243. doi: 10.1039/C0CS00211A.
123. Ho W., Yu J. C., Lin J. et al. // *Langmuir*. — 2004. — **20**. — P. 5865—5869. doi: 10.1021/la049838g.
124. Kanda S., Akita T., Fujishima M., Tada H. // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2011. — **354**. — P. 607—610. doi: 10.1016/j.jcis.2010.11.007.
125. Ma B., Wang L., Dong H. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2011. — **13**. — P. 2656—2658. doi: 10.1039/C0CP02415E.
126. Fujii M., Nagasuna K., Fujishima M. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — **113**. — P. 16711—16716. doi: 10.1021/jp9056626.
127. Nagasuna K., Akita T., Fujishima M., Tada H. // *Langmuir*. — 2011. — **27**. — P. 7294—7300. doi: 10.1021/la200587s.
128. Швалагин В. В., Строюк А. Л., Котенко И. Е., Кучмий С. Я. // *Теорет. и эксперим. химия*. — 2007. — **43**, № 4. — С. 215—219. — [Theor. Exp. Chem. — 2007. — **43**, N 4. — P. 229—234 (Engl. Transl.)]. doi: 10.1007/s11237-007-0026-y.
129. Строюк А. Л., Швалагин В. В., Котенко И. Е. и др. // *Теорет. и эксперим. химия*. — 2010. — **46**, № 4. — С. 212—217. — [Theor. Exp. Chem. — 2010. — **46**, N 4. — P. 218—224 (Engl. Transl.)]. doi: 10.1007/s11237-010-9143-0.
130. Zhukowskiy M. A., Stroyuk O. L., Shvalagin V. V. et al. // *J. Photochem. and Photobiol. A*. — 2009. — **203**. — P. 137—144. doi: 10.1016/j.jphotochem.2009.01.007.
131. Jin-nouchi Y., Akita T., Tada H. // *ChemPhysChem*. — 2010. — **11**. — P. 2349—2352. doi: 10.1002/cphc.201000229.
132. Jin-nouchi Y., Naya S. I., Tada H. // *J. Phys. Chem. C*. — 2010. — **114**. — P. 16837—16842. doi: 10.1021/jp1062226.
133. Fujishima M., Nakabayashi Y., Takayama K. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2016. — **120**. — P. 17365—17371. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b04091.
134. Hu H., Ding J., Zhang S. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* — 2013. — **8**. — P. 10. doi: 10.1186/1556-276X-8-10.
135. Tada H., Mitsui T., Kiyonaga T. et al. // *Nature Mater.* — 2006. — **5**. — P. 782—786. doi: 10.1038/nmat1734.

136. *Строюк А. Л., Швалагин В. В., Раевская А. Е. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2008. — **44**, № 4. — С. 199—220. — [Theor. Exp. Chem. — 2008. — **44**, N 4. — P. 205—231 (Engl. Transl.)]. doi: 10.1007/s11237-008-9037-6.
137. *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.)]. doi: 10.1007/s11237-013-9310-1.
138. *Козицкий А. В., Строюк А. Л., Кучмий С. Я.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 4. — С. 199—205. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 203—209 (Engl. Transl.)]. doi: 10.1007/s11237-015-9417-7.
139. *Kozytskiy A. V., Stroyuk O. L., Skoryk M. A. et al.* // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2015. — **303**. — P. 8—16. doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.02.005.
140. *Kozytskiy A. V., Stroyuk O. L., Kuchmiy S. Y.* // Catal. Today. — 2013. — **230**. — P. 227—233. doi: 10.1016/j.cattod.2013.09.043.
141. *Xu J., Yang X., Wang H. et al.* // Nano Lett. — 2011. — **11**. — P. 4138—4143. doi: 10.1021/nl201934k.
142. *Xu J., Yang X., Yang Q. D. et al.* // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**. — P. 13374—13379. doi: 10.1039/c2jm31970e.
143. *Lu Z., Xu J., Xie X. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**. — P. 2656—2661. doi: 10.1021/jp208254z.
144. *Akram M. A., Javed S., Islam M. et al.* // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2016. — **146**. — P. 121—128. doi: 10.1016/j.solmat.2015.11.034.
145. *Han J., Liu Z., Guo K. et al.* // Appl. Catal. B. — 2015. — **179**. — P. 61—68. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.05.008.
146. *Han J., Liu Z., Guo K. et al.* // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2014. — **6**. — P. 17119—17125. doi: 10.1021/am5047813.
147. *Duan J., Zhang H., Tang Q. et al.* // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**. — P. 17497—17510. doi: 10.1039/C5TA03280F.
148. *Pietryga J. M., Park Y. S., Lim J. et al.* // Chem. Rev. — 2016. — **116**. — P. 10513—10622. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00169.
149. *Sharma D., Jha R., Kumar S.* // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2016. — **155**. — P. 294—322. doi: 10.1016/j.solmat.2016.05.062.
150. *Thomas S. R., Chen C. W., Date M. et al.* // RSC Adv. — 2016. — **6**. — P. 60643—60656. doi: 10.1039/C6RA05502H.
151. *Manser J. S., Saidaminov M. I., Christians J. A. et al.* // Acc. Chem. Res. — 2016. — **49**. — P. 330—338. doi: 10.1021/acs.accounts.5b00455.
152. *Wang D., Wright M., Elumalai N. K., Uddin A.* // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2016. — **147**. — P. 255—275. doi: 10.1016/j.solmat.2015.12.025.
153. *Pedesseau L., Sapori D., Traore B. et al.* // ACS Nano. — 2016. — **10**. — P. 9776—9786. doi: 10.1021/acsnano.6b05944.
154. *Colella S., Mazzeo M., Rizzo A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. — 2016. — **7**. — P. 4322—4334. doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b01799.
155. *Reiss P., Carriere M., Lincheneau C. et al.* // Chem. Rev. — 2016. — **116**. — P. 10731—10819. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00116.
156. *Aldakov D., Lefrançois A., Reiss P.* // J. Mater. Chem. C. — 2013. — **1**. — P. 3756—3776. doi: 10.1039/C3TC30273C.
157. *Sato K., Ono K., Izuishi T. et al.* // Chem. Phys. — 2016. — **478**. — P. 159—163. doi: 10.1016/j.chemphys.2016.03.014.
158. *Kim J. Y., Yang J., Yu J. H. et al.* // ACS Nano. — 2015. — **9**. — P. 11286—11295. doi: 10.1021/acsnano.5b04917.
159. *Dong J., Zhu Y., Jia S., Zhu Z.* // RSC Adv. — 2016. — **6**. — P. 14224—14228. doi: 10.1039/c5ra26168f.
160. *Huang F., Zhang Q., Xu B. et al.* // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**. — P. 14773—14780. doi: 10.1039/c6ta01590e.
161. *de la Fuente M. S., Sánchez R. S., González-Pedro V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**. — P. 1519—1525. doi: 10.1021/jz400626r.
162. *Lan X., Voznyy O., Pelayo García de Arquer F. et al.* // Nano Lett. — 2016. — **16**. — P. 4630—4634. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01957.
163. *Lan X., Voznyy O., Kiani A. et al.* // Adv. Mater. — 2016. — **28**. — P. 299—304. doi: 10.1002/adma.201503657.
164. *Zhang X., Johansson E. M. J.* // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**. — P. 303—310. doi: 10.1039/c6ta07775g.
165. *Hwang J. Y., Lee S. A., Lee Y. H., Seok S. I.* // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2010. — **2**. — P. 1343—1348. doi: 10.1021/am900917n.
166. *Zhua G., Pana L., Xua T. et al.* // J. Alloys and Comp. — 2011. — **509**. — P. 7814—7818. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.05.043.
167. *Chen Z., Wei C., Li S. et al.* // Nanoscale Res. Lett. — 2016. — **11**. — P. 295. doi: 10.1186/s11671-016-1493-7.
168. *Kuang P. Y., Su Y. Z., Xiao K. et al.* // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2015. — **7**. — P. 16387—16394. doi: 10.1021/acsmi.5b03527.
169. *Chen C., Ali G., Yoo S. H. et al.* // J. Mater. Chem. — 2011. — **21**. — P. 16430—16435. doi: 10.1039/C1JM13616J.
170. *Mahadik M. A., Shinde P. S., Cho M., Jang J. S.* // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**. — P. 23597—23606. doi: 10.1039/c5ta07454a.
171. *Kokal R. K., Kumar P. N., Deepa M., Srivastava A. K.* // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**. — P. 20715—20726. doi: 10.1039/c5ta04393j.
172. *Chen Z., Peng W., Zhang K. et al.* // Nanoscale. — 2012. — **4**. — P. 7690—7697. doi: 10.1039/C2NR31703F.
173. *Li H., Cheng C., Li X. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**. — P. 3802—3807. doi: 10.1021/jp204747w.
174. *Baran M. P., Korsunskaya N. E., Stara T. R. et al.* // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2016. — **329**. — P. 213—220. doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.07.003.
175. *Wang M., Qin H., Fang Y. et al.* // RSC Adv. — 2015. — **5**. — P. 105324—105328. doi: 10.1039/c5ra23281c.

176. Ning Z., Tian H., Yuan C. et al. // Chem. Commun. — 2010. — **47**. — P. 1536—1538. doi: 10.1039/c0cc03401k.
177. Kim J., Yang W., Oh Y. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**. — P. 2180—2187. doi: 10.1039/c6ta09602f.
178. Torimoto T., Kameyama T., Kuwabata S. // J. Phys. Chem. Lett. — 2014. — **5**. — P. 336—347. doi: 10.1021/jz402378x.
179. Sasamura T., Okazaki K., Kudo A. et al. // RSC Adv. — 2012. — **2**. — P. 552—559. doi: 10.1039/c1ra00423a.
180. Kadlag K. P., Patil P., Rao M. J. et al. // Cryst. Eng. Commun. — 2014. — **16**. — P. 3605—3612. doi: 10.1039/c3ce42475h.
181. McDaniel H., Fuke N., Pietryga J. M., Klimov V. I. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**. — P. 355—361. doi: 10.1021/jz302067r.
182. Guo Y., Yin X., Yang Y., Que W. // RSC Adv. — 2016. — **6**. — P. 104041—104048. doi: 10.1039/c6ra22674d.
183. van Embden J., Latham K., Duffy N. W., Tachibana Y. // J. Amer. Chem. Soc. — 2013. — **135**. — P. 11562—11571. doi: 10.1021/ja402702x.
184. Mitzi D. B., Gunawan O., Todorov T. K. et al. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2011. — **95**. — P. 1421—1436. doi: 10.1016/j.solmat.2010.11.028.
185. Siebentritt S., Schorr S. // Prog. Photovolt. Res. Appl. — 2012. — **20**. — P. 512—519. doi: 10.1002/pip.2156.
186. Siebentritt S. // Thin Solid Films. — 2013. — **535**. — P. 1—4. doi: 10.1016/j.tsf.2012.12.089.
187. Liu X., Feng Y., Cui H. et al. // Prog. Photovolt. Res. Appl. — 2016. — **24**. — P. 879—898. doi: 10.1002/pip.2741.
188. Toyoda T., Shen Q. // J. Phys. Chem. Lett. — 2012. — **3**. — P. 1885—1893. doi: 10.1021/jz3004602.
189. Lin L., Zhain T., Bando Y., Golberg D. // Nano Energy. — 2012. — **1**. — P. 91—106. doi: 10.1016/j.nanoen.2011.10.005.
190. Tiwari J. N., Tiwari R. N., Kim K. S. // Progr. Mater. Sci. — 2012. — **57**. — P. 724—803. doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.08.003.
191. Chen J., Li C., Eda G. et al. // Chem. Commun. — 2011. — **47**. — P. 6084—6086. doi: 10.1039/c1cc10162e.
192. Zhu Z., Qiu J., Yan K., Yang S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2013. — **5**. — P. 4000—4005. doi: 10.1021/am400235g.
193. Sun B., Hao Y., Guo F. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**. — P. 1395—1400. doi: 10.1021/jp206067m.
194. Mukherjee B., Smith Y. R., Subramanian V. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**. — P. 15175—15184. doi: 10.1021/jp208879f.
195. Yang K., Xu C., Huang L. et al. // Nanotechnology. — 2011. — **22**. — P. 405401.
196. Yang Y. Y., Zhang Q. X., Wang T. Z. et al. // Electrochim. acta. — 2013. — **88**. — P. 44—50. doi: 10.1016/j.electacta.2012.09.094.
197. Radich J. G., Dwyer R., Kamat P. V. // J. Phys. Chem. Lett. — 2011. — **2**. — P. 2453—2460. doi: 10.1021/jz201064k.
198. Balis N., Dracopoulos V., Bourikas K., Lianos P. // Electrochim. acta. — 2013. — **91**. — P. 246—252. doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.004.
199. Lin C. Y., Teng C. Y., Li T. L. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2013. — **1**. — P. 1155—1162. doi: 10.1039/c2ta00251e.
200. Eskandari M., Ghahary R., Shokric M., Ahmadi V. // RSC Adv. — 2016. — **6**. — P. 51894—51899. doi: 10.1039/c6ra11034g.
201. Savariraj A. D., Rajendrakumar G., Selvam S. et al. // RSC Adv. — 2015. — **5**. — P. 100560—100567. doi: 10.1039/c5ra20965j.
202. Guo W., Du Z., Zhao Q. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2016. — **120**. — P. 16500—16506. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b05211.
203. Xu J., Yang X., Wong T. L., Lee C. S. // Nanoscale. — 2012. — **4**. — P. 6537—6542. doi: 10.1039/c2nr31724a.
204. Zhang H., Yang C., Du Z. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**. — P. 1614—1622. doi: 10.1039/c6ta08443e.
205. Venkata-Haritha M., Gopi C. V., Lee Y. S., Kim H. J. // RSC Adv. — 2016. — **6**. — P. 101185—101197. doi: 10.1039/c6ra23763k.
206. Yang Z., Chen C. Y., Liu C. W., Chang H. T. // Chem. Commun. — 2010. — **46**. — P. 5485—5487. doi: 10.1039/c0cc00642d.
207. Faber M. S., Park K., Cabán-Acevedo M. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**. — P. 1843—1849. doi: 10.1021/jz400642e.
208. Khalili S. S., Dehghani H., Afrooz M. // J. Colloid and Interface Sci. — 2017. — **493**. — P. 32—41. doi: 10.1016/j.jcis.2017.01.005.
209. Gopi C., Venkata-Haritha M., Lee Y., Kim H. // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**. — P. 8161—8171. doi: 10.1039/c6ta02415g.
210. Tachan Z., Shalom M., Hod I. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**. — P. 6162—6166. doi: 10.1021/jp112010m.
211. Wang S., Shen T., Bai H. et al. // J. Mater. Chem. C. — 2016. — **4**. — P. 8020—8026. doi: 10.1039/c6tc02309f.
212. Wu M., Lin X., Wang Y., Ma T. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**. — P. 19638—19656. doi: 10.1039/c5ta03682h.
213. Kozytskiy A. V., Stroyuk O. L., Skoryk M., Kuchmий S. Y. // Photochem. and Photobiol. Sci. — 2015. — **14**, N 5. — P. 942—947. doi: 10.1039/C4PP00314D.
214. Stroyuk O. L., Kuchmий S. Y., Kryukov A. I., Pokhodenko V. D. Semiconductor catalysis and photocatalysis on the nanoscale. — New York : Nova Sci. publ., Inc., 2010.
215. Козицкий А. В., Строюк А. Л., Бре́славский 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.)]. doi: 10.1007/s11237-013-9317-7.
216. Cao Y., Xiao Y., Jung J. Y. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2013. — **5**. — P. 479—484. doi: 10.1021/am302522c.
217. Kumar P. N., Kolay A., Kumar S. K. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2016. — **8**. — P. 27688—27700. doi: 10.1021/acsami.6b08921.
218. Sudhagar P., Ramasamy E., Cho W. H. et al. // Electrochem. Commun. — 2011. — **13**. — P. 34—37. doi: 10.1016/j.elecom.2010.11.006.

219. Du Z., Pan Z., Fabregat-Santiago F. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2016. — 7. — P. 3103—3111. doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b01356.
220. Zhang X., Huang X., Yang Y. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2013. — 5. — P. 5954—5960. doi: 10.1021/am400268j.
221. Paul G. S., Kim J. H., Kim M. S. et al. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2012. — 4. — P. 375—381. doi: 10.1021/am201452s.
222. Jiao S., Du J., Du Z. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2017. — 8. — P. 559—564. doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02864.
223. Seol M., Ramasamy E., Lee J., Yong K. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — 115. — P. 22018—22024. doi: 10.1021/jp205844r.
224. Du Z., Tong J., Guo W. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2016. — 4. — P. 11754—11761. doi: 10.1039/c6ta04934f.

Поступила в редакцию 25 мая 2017 г.

В окончательном варианте 31 мая 2017 г.

Фотоелектрохімічні сонячні комірки на основі наночастинок напівпровідників і рідких електролітів (огляд)

А. В. Козицький, О. Л. Стрюк, О. Є. Раєвська, С. Я. Кучмій

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

Розглянуто принципи функціонування сонячних комірок на основі напівпровідників і рідких електролітів та способи одержання компонентів для цих комірок. Обговорено методи підвищення ефективності перетворення світла шляхом створення проміжних бар'єрних шарів у фотоанодах, зонного дизайну нанорозмірних напівпровідникових сенсibilізаторів і морфології широкозонних оксидних транспортних шарів, складу і будови протиелектродів. Особливу увагу приділено аналізу сучасних тенденцій розвитку комірок такого типу, що включають застосування низькотоксичних і доступних напівпровідникових і вуглецевих наноматеріалів, нових способів формування наноструктурованих електродів.

Ключові слова: фотовольтаїка, сонячні комірки, наночастинок напівпровідників, фотоелектрохімія, перетворення сонячної енергії.

Photoelectrochemical Solar Cells Based on Semiconductor Nanoparticles and Liquid Electrolytes (Review)

A. V. Kozitskiy, O. L. Stroyuk, A. E. Raevskaya, S. Ya. Kuchmy

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

The principles of functioning of solar cells on the basis of semiconductors and liquid electrolytes and methods of obtaining solar cell components are considered. Methods for increasing the efficiency of light conversion by creating intermediate barrier layers in photoanodes, band design of nanoscale semiconductor sensitizers and morphology of wide-gap oxide transport layers, composition, and structure of counter electrodes are discussed. Particular attention is paid to the analysis of current trends in the development of cells of this type, including the use of low-toxic and accessible semiconductor and carbon nanomaterials, and new methods for the formation of nanostructured electrodes.

Key words: photovoltaics, solar cells, semiconductor nanoparticles, photoelectrochemistry, solar energy conversion.