

## СТАТЬЯ

УДК 54.051:544.55

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЫ ИМПУЛЬСНОГО ПОДВОДНОГО  
РАЗРЯДА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ФОТОВОЛЬТАИКЕ****Сироткин Н.А.***ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, e-mail: alexsad8@yandex.ru*

В данной работе получены композиционные полимерные наноматериалы путем инициирования подводного импульсного разряда постоянного тока между металлическими (титановыми или молибденовыми) стержнями в водном растворе поливинилового спирта. Описанный метод позволяет в одну стадию и без использования химических прекурсоров получать полимерный композит с импрегнированными в него наночастицами оксидов металлов. Нанокompозиты были охарактеризованы методами атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа. Наблюдения с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что наночастицы оксидов металлов равномерно диспергированы в матрице поливинилового спирта. Рентгенофазовый анализ доказывает присутствие в композите частиц диоксида титана и оксида молибдена (VI). Результаты инфракрасной спектроскопии указывают на ван-дер-ваальсовое взаимодействие между полимером и наночастицами оксида металла. Установлено, что небольшая добавка (до 1,8 мас. %) наночастиц оксидов металлов в поливиниловый спирт значительно улучшает его электропроводность. Значения ширины запрещенной зоны как для непрямых, так и для прямых переходов значительно уменьшаются из-за наличия в нанокompозите областей с объемными гетеропереходами. Полученные нанокompозиты являются перспективными материалами для изготовления солнечных элементов.

**Ключевые слова:** плазма, электрический разряд, полимер, наночастицы, оксиды металлов, солнечные элементы, фотовольтаика

**CREATION OF POLYVINYL ALCOHOL-BASED POLYMERIC  
COMPOSITE NANOMATERIALS USING PULSED UNDERWATER  
DISCHARGE PLASMA AND THEIR APPLICATION IN PHOTOVOLTAIC****Sirotkin N.A.***G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Ivanovo, e-mail: alexsad8@yandex.ru*

In this work, composite polymeric nanomaterials were obtained by initiating an underwater DC pulsed discharge between metal (titanium or molybdenum) rods in an aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA). The described method makes it possible to obtain, in one stage and without the use of chemical precursors, a polymer composite with metal oxide nanoparticles impregnated into it. The nanocomposites were characterized by atomic force microscopy, transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. Transmission electron microscopy observations showed that metal oxide nanoparticles are uniformly dispersed in the PVA matrix. X-ray phase analysis proves the presence of particles of titanium dioxide and molybdenum (VI) oxide in the composite. The results of infrared spectroscopy indicate the van der Waals interaction between the polymer and metal oxide nanoparticles. It has been established that a small addition (up to 1.8 wt%) of metal oxide nanoparticles to PVA significantly improves its electrical conductivity. The band gap values for both indirect and direct transitions are significantly reduced due to the presence of regions with bulk heterojunctions in the nanocomposite. The resulting nanocomposites are promising materials for the manufacture of solar cells.

**Keywords:** plasma, electric discharge, polymer, nanoparticles, metal oxides, solar cells, photovoltaics

Создание надежных источников энергии – одна из важнейших задач, стоящих перед миром в XXI в. Поиск эффективных подходов к преобразованию одних видов энергии в другие во многом связан с использованием полупроводниковых материалов, в том числе композиционных полимерных материалов. Особое внимание уделяется материалам на основе наноструктурированных оксидов титана, молибдена, вольфрама, цинка для использования в различных секторах энергетики в связи с блестящими перспективами их применения в солнечных элементах и технологиях гибкой электроники. Свойства этих наноструктурированных

материалов, определяющие их эффективность преобразования солнечной энергии, возможность использования их в качестве электронных элементов, связаны с особенностями электронной структуры, морфологии, размерными эффектами, структурной и диэлектрической неоднородностью, фазовым составом.

Сенсибилизированные красителем солнечные элементы (СКЭС) всегда были в центре внимания исследователей благодаря своей дешевизне, простоте изготовления и высокой производительности [1]. В данном случае солнечная ячейка представляет собой многослойную структуру, и в каче-

стве фотоанода чаще всего используется мезопористый диоксид титана, а в качестве противоиэлектрода – платина или углерод. СКЭС содержит электролит, который действует как восстановитель для молекул окислительного красителя. Наиболее часто в качестве окислительно-восстановительного агента используются иодид-ионы ( $I_3^-$ ) из-за их медленной рекомбинации с инжектированными электронами [2]. Однако при использовании СКЭС с жидкими электролитами возникают такие проблемы, как утечка и испарение электролита, что, в свою очередь, влияет на надежность самой ячейки. Эти проблемы могут быть решены путем использования полимеров с квазитвердым электролитом. В последние годы исследуется возможность использования различных полимерных матриц на основе полиакрилонитрила, полиакриламида, поливинилпиридина и поливинилового спирта (ПВС) [3, 4]. ПВС представляет собой гидрофильный синтетический полимер и имеет в своей структуре карбонильные и гидроксильные группы, поэтому может взаимодействовать с ионами солей, оксидами металлов и молекулами сенсбилизирующих красителей [5]. В чистом виде ПВС и пленки на основе ПВС обладают крайне низкой электрической проводимостью, но введение в ПВС оксидов металлов позволяет повысить проводимость до  $1,17 \text{ См/см}$  [6]. Такие полимерные композиты с высокой электропроводностью могут использоваться в качестве проводящих слоев для солнечных элементов. В литературе показано, что электронно-транспортные слои в СКЭС могут быть выполнены не только из частиц оксида титана, но и из оксидов молибдена и смешанных оксидов состава  $TiO_x/MoO_x$ . КПД таких ячеек может достигать 12% [7].

Как было показано ранее, низкотемпературная подводная плазма является эффективным методом синтеза наночастиц оксидов переходных металлов [8] и легирования поливинилового спирта оксидами металлов [9]. Целью данной работы является создание в одну стадию полимерных композитов на основе ПВС и оксидов Ti и Mo, пригодных для изготовления сенсбилизованных красителем солнечных элементов.

#### Материалы и методы исследования

Для приготовления композита использовали гранулы ПВС ( $M_w = 2 \times 10^5$ , марка 16/1) (ООО «Химреактив», Россия), молибденовую и титановую проволоку диаметром 1 мм. Гранулы ПВС массой 1,5 г растворяли в 50 мл дистиллированной воды при перемешивании. Металлические проволоки были вставлены в керамическую

трубку и погружены в раствор полимера и использовались как электроды: анод и катод. В первом случае оба электрода были выполнены из титана, во втором случае из молибдена. Расстояние между электродами составляло 1,5 мм. Длина выступающих из трубки кончиков электродов составляла 2 мм. На электроды подавалось напряжение от источника постоянного тока, снабженного схемой стабилизации. Детали эксперимента приведены в [10]. В конечном итоге нанокompозитные пленки были получены методом литья из раствора и высушены при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Для количественного определения массовой доли наноструктур электроды взвешивали до и после горения разряда на электронных весах (AND-150HR, Япония) с погрешностью 5%. Пленки были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, АСМ, УФ-видимой спектроскопии. Рентгенограммы полимерных композитов регистрировали на рентгеновском дифрактометре (D2 PHASER, Bruker, источник Cu-K $\alpha$ ) в диапазоне  $2\theta$ :  $5^\circ$ – $60^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ . ИК-спектры полученных пленок получали на спектрометре (VERTEX 80v, Bruker Optics) в диапазоне  $4000$ – $400 \text{ см}^{-1}$ . Морфологию полимерных композитов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Solver P47-PRO). АСМ-анализ проводился в контактно-режиме с разрешением 3 мкм и площадью сканирования  $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ . Для ПЭМ-анализа использовали просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения Titan<sup>TM</sup> (Titan cubed) 300 (Thermo Fisher Scientific). Электрические характеристики исследовались мультиметром (Rigol DM3058E, Rigol Technologies). Полимерные композиты помещались между двумя медными пластинчатыми электродами. Все измерения проводились при комнатной температуре. Спектры УФ-видимого поглощения жидких суспензий регистрировали на спектрофотометре (СФ-56, ОКБ Спектр, Россия) в диапазоне 190–600 нм. Вольт-амперные характеристики СКЭС измеряли на воздухе под галогенной лампой мощностью 50 Вт (OSRAM). Вольт-амперные характеристики регистрировали с помощью потенциостата (Р-20Х, Россия). Для исследования фотоэлектрических свойств полученных полимерных композитов были изготовлены сенсбилизованные красителем солнечные элементы. Две капли суспензии из водного раствора ПВС с наночастицами оксидов металлов помещали на подложку из легированного фтором оксида олова (FTO) площадью  $5 \text{ см}^2$ . После сушки при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 ч был изготовлен фотокатод, покрытый полимерным композиционным материалом, со-

державшим наночастицы оксидов металлов. Электрод погружали на 1 час в раствор красителя с концентрацией 1,2 мг/л родамина Б. Фотоанод представлял покрытую углеродом стеклянную подложку FTO. После сушки потоком воздуха электроды были склеены термоклеевой прокладкой толщиной 25 мкм и герметизированы путем нагревания. Внутреннее пространство заполнялось жидким электролитом. В качестве электролита использовали 5% раствор йода в этаноле.

### Результаты исследования и их обсуждение

В подводном разряде высокая плотность тока (из-за небольшого размера наконечников электродов, вытянутых из керамической трубки) приводит к перегреву раствора и образованию пузырьков пара, что приводит к разрыву электрической цепи. Также к появлению пузырьков газа приводит электролиз воды. Развитие разряда происходит в пузырьках, которые затем схлопываются. Плазма разряда вызывает повышение температуры кончика электрода. В результате металлические электроды испаряются и термически окисляются в водяном паре или при взаимодействии с атомарным кислородом, с образованием оксидных наночастиц, затем наночастицы диспергируются в водном растворе полимера.

Измерение изменения массы электродов при воздействии плазмы позволяет рассчитать скорость распыления электродов. Скорость распыления катода не зависит от материала электрода. В среднем скорость распыления анода в 10 раз больше, чем у катода. Полученные данные о скоростях распыления электродов позволили оценить концентрацию наночастиц оксидов металлов в полимерной матрице (таблица).

Рентгенограммы синтезированных композитов представлены на рис. 1, а. Широкие пики с центрами около  $19,8^\circ$  и  $43^\circ$  соответствуют кристаллической фазе ПВС. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая – Шеррера, составил от 2,5 нм до 4 нм. На дифрактограмме видны рефлексы, связанные с  $\alpha\text{-MoO}_3$ . В опытах с плазменным

воздействием на раствор ПВС разряда с титановыми электродами зарегистрированы пики, связанные с диоксидом титана в фазе анатаз и рутил. Смещение пика в районе  $19^\circ$  относительно исходного ПВС связано с сильным взаимодействием полимера с образующимися оксидными структурами титана и молибдена: более плотная структура композита образуется за счет взаимодействия металла с карбонильными и гидроксильными группами полимера. Пики при  $2\theta = 52,5^\circ$  и  $2\theta = 57,5^\circ$  появляются на рентгенограмме композита оксид металла – полимер. Эти пики не соответствуют ни кристаллической фазе ПВС, ни кристаллической структуре  $\text{TiO}_2$  или  $\text{MoO}_3$ . Возможно, это связано со структурными изменениями, возникающими из-за сильного взаимодействия активных центров оксидов молибдена и титана с ПВС. Инфракрасные спектры ПВС и композита ПВС-наночастицы оксидов металлов представлены на рис. 1, б. Широкая полоса  $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  соответствует симметричному валентному колебанию гидроксильной группы. Два неразрешенных пика при  $2940\text{ см}^{-1}$  и  $2910\text{ см}^{-1}$  относятся к асимметричному и симметричному валентным колебаниям группы  $\text{--CH}_2$  соответственно. В инфракрасном спектре нанокompозита наблюдаются закономерные сдвиги характеристических полос и пиков. Сдвиги пиков деформационных колебаний группы  $\text{--CH}_2$  ( $1423\text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний группы  $\text{--CH}$  ( $839\text{ см}^{-1}$ ) доказывают возможность химических взаимодействий оксидов металлов с матрицей ПВС. Предполагается, что оксиды металлов взаимодействуют с полимерами через гидроксильные и карбоксильные группы [11]. Появляются пики при  $580$  и  $470\text{ см}^{-1}$ , приписываемые деформационным и валентным колебаниям группы  $\text{Me-O}$ .

ПЭМ анализ показывает, что частицы оксидов металлов имеют круглую форму. Средние размеры оксидных наночастиц составляют от 20 до 30 нм. Однако встречаются также агломераты размером 120–200 нм. Морфологию поверхности композитных пленок исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 2).

Характеристики полимерных нанокompозитов

Образец	$w_{\text{(наночастицы)}}$ , мас. %	Ширина запрещенной зоны, эВ		Проводимость, См/см	Фототок, мА/см <sup>2</sup>
		Прямой переход	Непрямой переход		
ПВС	–	4,88	5,31	$2,10 \times 10^{-6}$	–
ПВС+TiO <sub>2</sub>	1,03	2,83	3,79	$8,68 \times 10^{-5}$	0,496
ПВС+MoO <sub>3</sub>	1,79	3,31	4,08	$9,89 \times 10^{-5}$	0,515

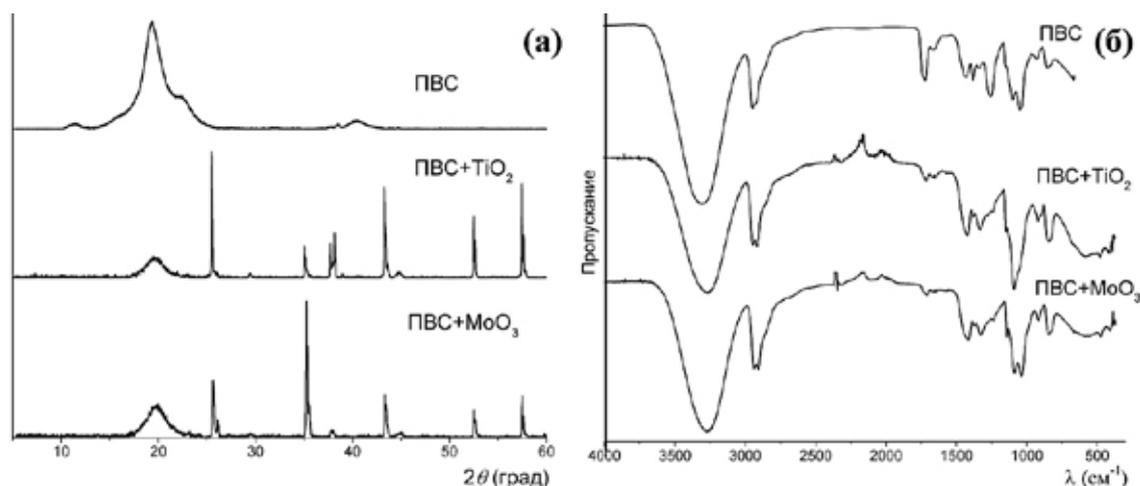


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) исходного ПВХ и полученных полимерных нанокомпозитов

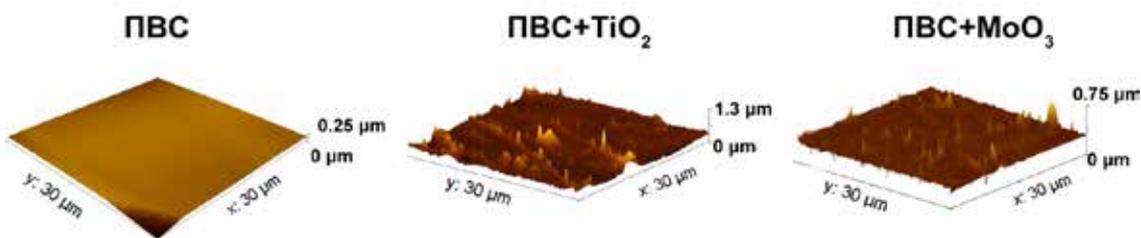


Рис. 2. АСМ-изображения исходной плёнки ПВХ и полученных композитных полимерных плёнок

Изображения АСМ показывают однородную структуру необработанного полимера, тогда как введение оксидов металлов привело к изменению морфологии пленки. Можно наблюдать крупные скопления частиц. Средние значения шероховатости при этом составляют от 15 до 35 нм.

Абсорбционная спектроскопия является одним из основных инструментов для определения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ), которая определяет часть солнечного спектра, поглощаемую фотогальваническим элементом. Ширина запрещенной зоны оценивается с помощью соотношения Таука (рис. 3).

$$(ah\nu) = B_0(h\nu - E_g)^n,$$

где  $n$  – индекс, относящийся к типу оптического перехода в полупроводнике:  $n = 2$  для непрямого перехода и  $n = 1/2$  для прямого перехода.  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  – полупроводники  $n$ -типа с прямым переходом. Эксперименты показывают, что введение в полимерную матрицу наночастицы оксида

металла снижает значения  $E_g$  по сравнению с исходным ПВХ на 40%<sup>g</sup> для прямого перехода и на 30% для непрямых переходов (таблица). При этом значения ширины запрещенной зоны прямых переходов уменьшаются более существенно, что может быть связано с наличием в нанокомпозите областей с объемными гетеропереходами [12].

Введение оксидов металлов повышало электропроводность полимерных композитов в 40–45 раз по сравнению с исходным ПВХ при концентрации наполнителей от 1 до 1,8%. Для изучения фотовольтаики было собрано устройство, аналогичное представленному ранее [13]. Световые вольт-амперные кривые солнечных ячеек, содержащих нанокомпозитный материал, показаны на рис. 4. Значения плотности тока короткого замыкания фотоэлементов с полимерными композитами выше, чем без ПВХ [13], что подтверждает светорассеивающий эффект композита ПВХ + наночастицы оксидов металлов [14].

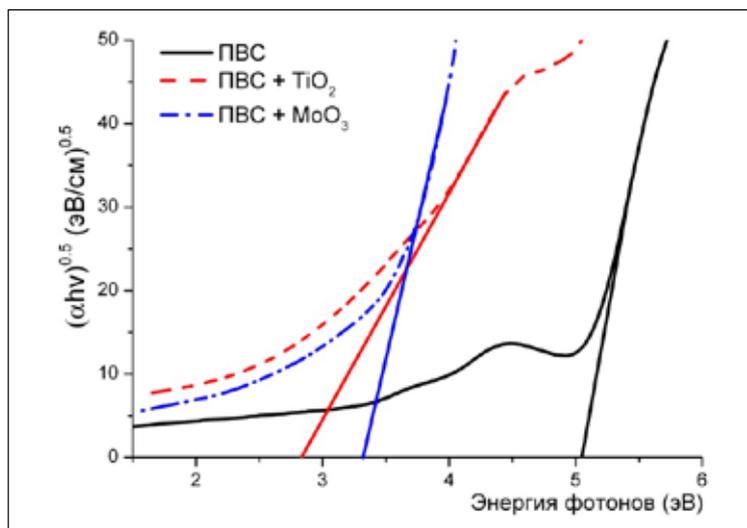


Рис. 3. Оценка ширины запрещенной зоны прямого электронного перехода для ПВХ и композитов

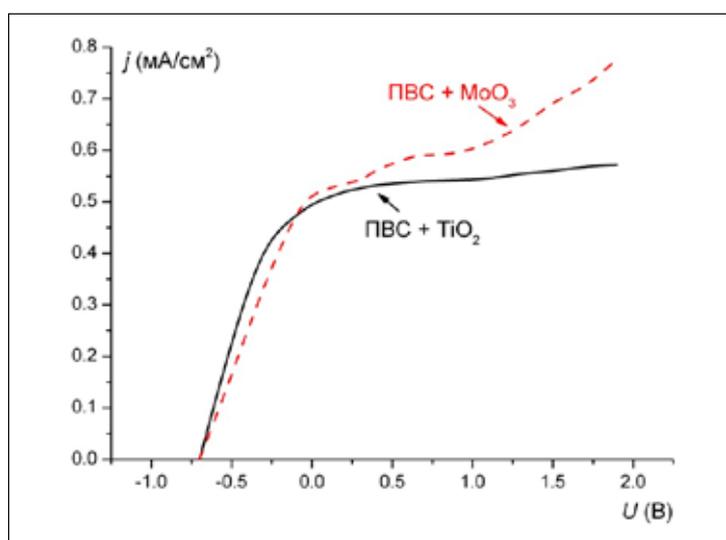


Рис. 4. Вольт-амперные кривые солнечных элементов

### Заключение

В работе исследован одностадийный метод получения нанокompозитов ПВХ с импрегнированными наночастицами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  с использованием низкотемпературной плазмы подводного разряда постоянного тока. Преимуществами этого метода являются низкая стоимость, простота синтеза наночастиц оксидов металлов, отсутствие необходимости в токсичных химических восстановителях и дополнительных прекурсорах, а также возможность совмещать процессы модификации полимеров

с синтезом наночастиц. Результаты рентгенофазового, ПЭМ и ИК-анализа показали, что наночастицы оксида металла внедряются в полимерную матрицу. Добавление оксидов металлов к полимеру улучшает проводимость. Благодаря наличию в нанокompозите областей с объемными гетеропереходами значения ширины запрещенной зоны как для непрямых, так и для прямых переходов значительно уменьшаются. Полученные нанокompозиты являются перспективными материалами для изготовления солнечных элементов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-00034). Автор выражает благодарность к.х.н. Н.А. Фоминой за проведение рентгенофазового анализа, к.х.н. Ю.А. Фадеевой за проведение ИК-анализа (в рамках Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований») и к.х.н. А.В. Хлюстовой за плодотворную дискуссию.*

#### Список литературы

1. Jung H.S., Lee J.K. Dye Sensitized Solar Cells for Economically Viable Photovoltaic Systems. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4. P. 1682–1693.
2. Lan Z., Wu J., Lin J., Huang M., Li P., Li Q. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. P. 2296.
3. Senthil R.A., Theerthagiri J., Madhavan J. Hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles incorporated polyvinyl alcohol based polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Mater. Sci. Forum.* 2015. Vol. 832. P. 72–83.
4. Wang M., Lian Y., Wang X. PPV/PVA/ZnO nanocomposite prepared by complex precursor method and its photovoltaic application. *Curr. Appl. Phys.* 2009. Vol. 9. P. 189–194.
5. Mbhele Z.H., Salemane M.G., Van Sittert C.G.C.E., Nedeljković J.M., Djoković V., Luyt A.S. Fabrication and characterization of silver–polyvinyl alcohol nanocomposites. *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 5019–5024.
6. Singh V.K., Annu A., Singh U., Singh P., Pandey S.P., Bhattacharya B., Singh P.K. Dye sensitized solar cell based on poly (vinyl alcohol) doped with ammonium iodide solid polymer electrolyte. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2013. Vol. 15. P. 927–931.
7. Liu C., Su Z., Li W., Jin F., Chu B., Wang J., Zhao H., Lee C.S., Tang J., Kang B. Improved performance of perovskite solar cells with a  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  core/shell nanoparticles doped PEDOT: PSS hole-transporter. *Org. Electron.* 2016. Vol. 33. P. 221–226.
8. Saito G., Akiyama T. Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid. *J. Nanomater.* 2015. Vol. 2015.
9. Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Agafonov A., Titov V. Effect of metal oxides added onto polyvinyl alcohol via pulsed underwater plasma on their thermal, electrical and dielectric properties. *J. Appl. Polymer Sci.* 2021. Vol. 138. P. 51174.
10. Sirotkin N.A., Khlyustova A.V., Titov V.A., Kraev A.S., Nikitin D.I., Dmitrieva O.A., Agafonov A.V. Synthesis and Photocatalytic Activity of  $\text{WO}_3$  Nanoparticles Prepared by Underwater Impulse Discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2020. Vol. 40. P. 571–587.
11. Bhavani S., Ravi M., Pavani Y. Studies on structural, electrical and dielectric properties of nickel ion conducting polyvinyl alcohol based polymer electrolyte films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28. P. 13344–13349.
12. Mott N.F., Davis E.A. *Electronic processes in non-crystalline materials*, 2nd edn. 1979. Clarendon.
13. Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V., Agafonov A. Effect of low-temperature underwater plasma produced of new properties of Mo–Ti mixed oxide composites for electron transport layer in the dye-sensitized solar cells. *J. Alloys Compounds.* 2021. Vol. 858. P. 157664.
14. Mustafa M.N., Shafie S., Wahid M.H., Sulaiman Y. Light scattering effect of polyvinyl-alcohol/titanium dioxide nanofibers in the dye-sensitized solar cell. *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. P. 14952.