# Д9. Фуллерендердің нанотехнологиядағы рөлі: күн батареялары, нанокомпозиттер

Электрон акцепторлары · Органикалық фотоэлектрика · Функционалдық композиттер



# Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

## Мақсаты

Фуллерендердің электрон қабылдау қабілеті мен молекулалық құрылымына сүйеніп, олардың фотоэлектрлік құрылғылардағы және нанокомпозиттердегі қызметін түсіндіру.

1

**$C_{60}$ / $C_{70}$ және PCBM**

2

**Күн элементтерінің құрылымы**

3

**Электрон тасымалдау механизмі**

4

**Нанокомпозиттер және сипаттау**

5

**Шектеулер мен болашақ**

**Нәтиже: материал–құрылым–қасиет–қолданылу байланысын ғылыми негізде талдау.**

# Фуллерендер: электроникаға маңызды құрылымдық ерекшеліктер

## $C_{60}$ және $C_{70}$

$sp^2$-сипатты иілген конъюгацияланған көміртек қаңқасы; электрон қабылдауға қабілетті көпорбитальді жүйе. $C_{60}$ — жабық сфералық тор, $C_{70}$ — созылыңқы қаңқа.

## Нанотехнология үшін маңызы

- Бірнеше сатылы қайтымды тотықсыздану
- Электрон тасымалдаушы қабаттарды құру
- Химиялық функционалдану мүмкіндігі
- Полимер және бейорганикалық матрицалармен қоспалар

## Маңызды шектеу

Таза $C_{60}$ жиі агрегатталады және технологиялық ерігіштігі шектеулі; ерітіндіден өңделетін қабаттар үшін PCBM сияқты туындылар жасалады.

**Фуллерен функциясы тек химиялық формуласымен емес, өңдеу, морфология және интерфейспен анықталады.**

Kroto et al. (1985); Hummelen et al. (1995)

# Фуллерен туындылары: $C_{60}$, $PC_{61}BM$ және $PC_{71}BM$

## $C_{60}$ — Бастапқы молекула

Төмен ерігіштік; электрон акцепторы; функционалдандыруға платформа

## $PC_{61}BM$ — $C_{60}$ негізді метанофуллерен

Ерітіндіден өңдеуге ыңғайлы; органикалық фотоэлементтің кең таралған акцепторы

## $PC_{71}BM$ — $C_{70}$ негізді метанофуллерен

Кейбір спектрлік аймақтарда $PC_{61}BM$-ге қарағанда жарықты көбірек жұтады

**Қасиеттер мен тиімділік донорға, еріткішке, құрылғы архитектурасына және қабат морфологиясына тәуелді.**

Hummelen et al. (1995), DOI: 10.1021/jo00108a012

# Органикалық күн элементінің көпқабатты құрылымы




## Құрылғыдағы міндеттер

Активті қабатта донор жарықты жұтады, ал акцептор электронды қабылдап, зарядтардың ажырауына жәрдемдеседі. Тасымалдау қабаттары зарядтарды тиісті электродтарға жеткізеді.

## Архитектура түрлері

Қалыпты және инверттелген құрылымдарда қабаттардың орналасуы мен материалдары өзгереді. Сызба — оқытуға арналған жалпыланған нұсқа.

**Фототок үшін жарық жұту ғана емес, зарядтарды бөлу және электродқа шығару маңызды.**

# Донор–акцептор гетероауысуы: жұмыс істеу кезеңдері

**1**

## Фотон жұтылуы

Донорда қозған күй (экситон) пайда болады

**2**

## Экситон миграциясы

Экситон донор–акцептор шекарасына жетеді

**3**

## Заряд ажырауы

Электрон акцепторлық фазаға өтеді

**4**

## Тасымал

Электрон мен кемтік әртүрлі перколяциялық жолмен қозғалады

**5**

## Жинақтау

Зарядтар электродтарға жеткізіледі

**Негізгі мәселе: зарядтардың рекомбинациясын азайтып, үздіксіз өткізгіш жол қалыптастыру.**

Yu et al. (1995), DOI: 10.1126/science.270.5243.1789

# Көлемдік гетероауысу (BHJ): наномасштабты морфология

## Біртекті емес қоспа

Конъюгацияланған донор мен фуллерен акцепторын ортақ активті қабатта араластырады; фазалардың өлшемі мен байланысуы шешуші рөл атқарады.

## Морфологияға әсер ететін факторлар

- Еріткіш және қоспалар
- Донор–акцептор қатынасы
- Кептіру / термиялық өңдеу
- Қабат қалыңдығы мен кристалдылық

## Өте ұсақ фаза

Заряд бөлінуі мүмкін, бірақ фазалық жолдар үзілуі мүмкін

## Теңгерілген морфология

Интерфейс ауданы мен тасымалдау жолдарының үйлесуі

## Ірі агрегаттар

Экситон интерфейске жетпей жоғалуы және рекомбинация артуы мүмкін

**Морфология → заряд бөлінуі → тасымалдау → фотоэлектрлік тиімділік.**

# Энергетикалық деңгейлер: HOMO және LUMO сәйкестігі

## HOMO/LUMO

HOMO — толтырылған жоғары молекулалық орбиталь; LUMO — бос төмен молекулалық орбиталь. Донор мен акцептордың деңгейлері электрон тасымалы мен кернеуге ықпал етеді.

## Нақты түсіндірме

Акцептордың LUMO деңгейі донордан электрон қабылдауға қолайлы болуы керек. Алайда үлкен деңгей айырмасы әрдайым жоғары тиімділік бермейді: энергия шығындары артуы мүмкін.

**Донор LUMO**

**Акцептор LUMO**

**Донор HOMO**

**Акцептор HOMO**

**Диаграмма — сапалық схема; нақты деңгейлер әр материал мен өлшеу әдісіне байланысты.**

# Күн элементінің негізгі электрлік көрсеткіштері

**Jsc**

Қысқа тұйықталу тогының тығыздығы (мА/см²)

**Voc**

Ашық тізбектегі кернеу (В)

**FF**

Толтыру коэффициенті (өлшемсіз)

**PCE**

Жарықтан электрге түрлену тиімділігі (%)

$$PCE = (Voc \times Jsc \times FF / Pin) \times 100\%$$

Pin = түскен жарық қуатының тығыздығы; бірліктер өзара үйлесімді болуы тиіс.

# Есептеу мысалы: органикалық күн элементінің PCE

## Берілгені

Voc = 0,65 В; Jsc = 10 мА/см²; FF = 0,60; Pin = 100 мВт/см². Бұл сандар — тек оқу мақсатындағы шартты деректер.

$$PCE = 0{,}65 \times 10 \times 0{,}60 / 100 \times 100\% = 3{,}90\%$$

## Түсіндірме

FF = 0,60 мәні 60% деп есептеледі, бірақ формулаға 0,60 ретінде енгізіледі. Бұл есеп нақты бір материалдың жарияланған тиімділігі емес.

# Тарихи эксперимент: полимер–фуллерен күн элементтері

## Yu және әріптестері, Science (1995)

Конъюгацияланған полимер мен $C_{60}$ туындысының көлемдік гетероауысуын қолдану фотоиндукцияланған заряд ажырауы мен ток жинауды жақсартты. Бұл органикалық фотоэлектрикадағы іргелі нәтиже.

## Shaheen және әріптестері, APL (2001)

Полимер/метанофуллерен активті қабатының морфологиясын оңтайландырып, AM1.5 шартында шамамен 2,5% фотоэлектрлік тиімділікті көрсетті.

**Тарихи мәндер қазіргі фотоэлектрлік тиімділіктің рекордтары ретінде көрсетілмейді.**

Yu et al. (1995); Shaheen et al. (2001)

# Фуллерен акцепторларының артықшылықтары мен шектеулері

## Артықшылықтары

- Электрон қабылдау және тасымалдау қабілеті
- Бірнеше қайтымды тотықсыздану сатысы
- PCBM туындыларының ерітіндіден өңделуі
- Фундаменталдық зерттеулерде салыстырмалы стандарт

## Шектеулері

- Көрінетін/жақын ИҚ жарықтың салыстырмалы әлсіз жұтылуы
- Энергетикалық деңгейлерді дәл баптау мүмкіндігінің шектеулілігі
- Диффузия, агрегаттану, морфологиялық тұрақсыздық
- Кейбір туындылар үшін өндірістік құнның жоғарылығы

**Қазіргі жоғары тиімді органикалық фотоэлементтерде фуллеренсіз акцепторлар кеңінен дамуда.**

ACS Accounts (2015); RSC Advances (2025)

# 2025–2026: фуллеренді және фуллеренсіз акцепторларды салыстыру

| Критерий | Фуллерен/PCBM | Фуллеренсіз NFA |
|---|---|---|
| Жарықты жұту | Әдетте әлсіздеу | Кең әрі реттелетін |
| Деңгейлерді реттеу | Шектеулі | Молекула дизайнымен |
| Морфология | Агрегация тәуекелі | Химияға байланысты басқарылатын |
| Қолдану орны | Классикалық OPV, интерфейс | Заманауи жоғары тиімді OPV |

**NFA — біртекті класс емес: өнімділік нақты құрылымға, морфологияға және сынау жағдайына тәуелді.**

Yuan et al. (2025), DOI: 10.1039/D4RA08370A; Wu et al. (2025)

# Перосквит күн элементтері: фуллереннің интерфейстік қызметі

## Электрон тасымалдаушы қабат (ETL)

Инверттелген перовскит құрылғыларында $C_{60}$ және оның туындылары электрондарды жинап, катодқа жеткізу үшін қолданылады.

## Интерфейс мәселелері

Қабаттың агрегаттануы, ақаулар мен энергетикалық тәртіпсіздік ашық тізбектегі кернеуге және тұрақтылыққа әсер етуі мүмкін.

## Инженерлік шешімдер

Беттік пассивация, аралық қабат енгізу, адсорбцияны басқару, молекулааралық әрекеттесуді күшейту және қабатты өңдеу жағдайын оңтайландыру.

**Бұл қызмет фуллереннің активті донор–акцептор қоспасындағы рөлінен өзгеше.**

Nature Communications (2025), DOI: 10.1038/s41467-025-56060-0

# Нанокомпозит: фуллереннің матрицадағы функциялары

## Матрица

Полимер, өткізгіш полимер, бейорганикалық қоспа немесе көміртекті гибрид. Матрица негізгі көлем мен механикалық пішінді қамтамасыз етеді.

## Функционалдық толтырғыш

$C_{60}$/$C_{70}$ немесе олардың туындылары электрон тасымалына, оптикалық жауапқа, құрылымдық және термиялық мінез-құлыққа әсер етуі мүмкін.

## Нәтижені анықтайтын айнымалылар

Толтырғыш мөлшері; дисперсия біркелкілігі; интерфейстегі байланыс; функционалдық топтар; полимердің молекулалық құрылысы; өңдеу тәсілі.

**Фуллеренді қосу әрдайым барлық қасиетті бір уақытта жақсартпайды.**

Kausar (2024), DOI: 10.1016/j.nxmate.2024.100131

# Фуллерен–полимер нанокомпозиттерін алу тәсілдері

### Ерітіндіде араластыру

Полимер мен фуллеренді ортақ/үйлесімді еріткіште тарату; құю және кептіру

### Балқымада араластыру

Термопластик матрицада механикалық араластыру; термиялық тұрақтылық маңызды

### In situ полимерлену

Фуллерен қатысында мономерлерді полимерлеу; интерфейстік байланыс бақыланады

### Ковалентті функционалдандыру

Матрицамен химиялық байланыс түзу; дисперсияны арттыруы мүмкін, бірақ электрондық қасиет өзгеруі ықтимал

**Әдісті таңдау: ерігіштік, температура, дисперсия тұрақтылығы және мақсатты функция.**

# Матрица–фуллерен интерфейсін басқару

## Ковалентті емес әрекеттесу

π–π әрекеттесуі, ван-дер-Ваальс күштері және полярлы топтарға байланысты байланыстар. Кейбір жағдайларда электрондық жүйені аз бұзады.

## Ковалентті байланыстыру

Тұрақты химиялық байланыстар арқылы үйлесімділікті және дисперсияны жақсартуға мүмкіндік береді. Фуллереннің электрондық құрылымы өзгеруі ықтимал.

## Тәжірибелік тексеру

FTIR, Raman, XPS — функционалдық топтар мен химиялық күй; SEM/TEM/AFM — морфология; DSC/TGA — жылулық мінез-құлық; электрлік/оптикалық өлшемдер — мақсатты функция.

**Бір ғана FTIR немесе Raman спектрі барлық интерфейстік механизмдерді дәлелдемейді.**

# Нанокомпозиттердің қолданылу салалары

### Фотоэлектрика

Электрон қабылдаушы фаза және заряд тасымалдау

### Сенсорлар

Жарыққа, газға немесе химиялық ортаға сезімталдықты реттеу

### Оптоэлектроника

Фотодетектор, фотолюминесценция, органикалық құрылғылар

### Энергия сақтау

Электрод және өткізгіш полимер композиттерін зерттеу

### Қорғаныш жабындар

Жылулық/механикалық және тосқауылдық қасиеттерді басқару

### Катализдік интерфейстер

Электрон алмасуын және беттік құбылыстарды реттеу

**Қолданылу деңгейі материал мен технологияға қарай: зертханалық → прототип → өндіріс.**

# Фуллеренді композиттердің қасиеттерін бағалау

### Құрылым және дисперсия

TEM / SEM / AFM / SAXS

### Химиялық байланыс

FTIR / Raman / XPS / NMR

### Термиялық тұрақтылық

TGA / DSC

### Оптикалық қасиет

UV–Vis / PL / EQE

### Электрлік қасиет

I–V / импеданс / өткізгіштік

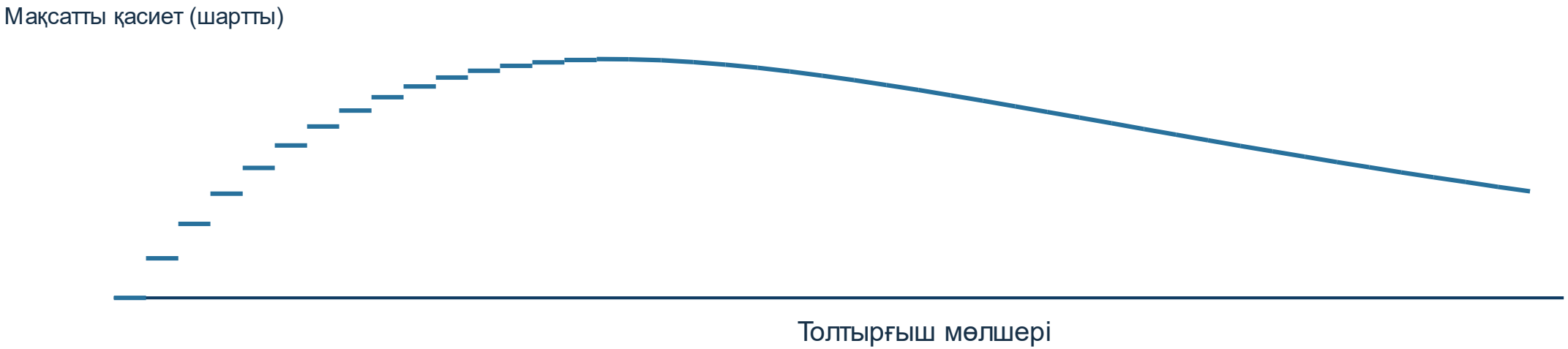
### Тиімділік және ұзақмерзімділік

PCE / циклдік сынақ / жарық пен жылу әсері

# Толтырғыш мөлшері және қасиет: нелинейлік өзгеріс

## Неге оптимум пайда болуы мүмкін?

Аз мөлшерде фуллерен интерфейсті жақсартуы мүмкін; жоғары мөлшерде агрегаттану, дефект және фазалық бөліну пайда болуы ықтимал. Сондықтан қасиет–мөлшер тәуелділігі монотонды болуы міндетті емес.




Оқу мақсатындағы теориялық схема; өлшенген деректер емес.

# Үлгіні зерттеу: тәжірибелік жоспар

| | |
|---|---|
| **1. Құрамды таңдау** | Матрица, фуллерен туындысы және массалық үлес |
| **2. Қабат дайындау** | Еріткіш, өңдеу температурасы және қалыңдық |
| **3. Морфологияны сипаттау** | AFM, SEM/TEM; фаза өлшемі мен тұтастығы |
| **4. Электрондық өлшемдер** | UV–Vis, PL, J–V, EQE және импеданс |
| **5. Тұрақтылықты тексеру** | Жарық, ылғал, температура және циклдік өзгерістер |

**Бір уақытта бірнеше факторды өзгерту механизмді сенімді ажыратуды қиындатады.**

# Ғылыми деректерді интерпретациялау: жиі қателіктер

## PCE-нің жоғарылауы

Бір ғана акцептор қасиетінің дәлелі емес — морфология мен құрылғының әсерін ажыратыңыз

## PL сөнуі

Заряд бөлінуін қолдауы мүмкін, бірақ жалғыз өзі құрылғы тиімділігін дәлелдемейді

## Raman өзгерісі

Химиялық байланыс пен заряд ауысуын басқа әдістермен тексеру керек

## TGA қалдық үлесі

Толтырғышты дәл мөлшерлеу үшін құрам мен атмосфераны ескеріңіз

## BET ауданы

Фотоэлементтегі PCE-нің тікелей немесе әмбебап болжаушысы емес

# Тәуекелдер және өндірістік масштабтау

## Материалдық тәуекел

Фуллерен туындыларының құны, еріткішке тәуелді өңдеу, шикізат партиялары арасындағы айырмашылық.

## Технологиялық тәуекел

Үлкен ауданды жабынның біркелкілігі, фазалық тұрақтылық, ылғал және жарық әсерінен деградация.

## Қауіпсіздік және экология

Нанобөлшектермен жұмыс кезінде аэрозоль түзілуін азайту, еріткіш қауіпсіздігі, қалдықтарды басқару және өмірлік цикл бағалауы қажет.

**Жақсы зертханалық PCE өздігінен өндірістік жарамдылықты көрсетпейді.**

# Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

1. Фуллерендердің акцепторлық қабілеті органикалық фотоэлектриканың тарихи дамуына негіз болды.
2. PCBM туындылары ерітіндіден өңделетін донор–акцептор қабаттарын алуға мүмкіндік береді.
3. Күн элементінің тиімділігі энергия деңгейлерімен қатар наноморфологияға және интерфейстерге тәуелді.
4. Нанокомпозиттерде дисперсия, функционалдану мен толтырғыш үлесі құрылым–қасиет байланысын анықтайды.
5. Қазіргі OPV саласында NFA материалдары жетекші, бірақ фуллерендер интерфейстерде және зерттеулерде маңызды.

# Бақылау сұрақтары және талқылау

- $PC_{61}BM$ туындысын таза $C_{60}$ орнына қолданудың технологиялық себебі қандай?
- BHJ құрылымында донор мен акцептор фазаларының өлшемі неге маңызды?
- Jsc, Voc, FF және PCE шамалары қалай анықталады?
- Фуллеренсіз акцепторлардың PCBM-ге қатысты артықшылықтары қандай?
- Ковалентті және ковалентті емес функционалдандырудың композитке әсері несімен ерекшеленеді?
- PL және Raman нәтижелері арқылы қандай қорытынды жасауға болады және неге қосымша әдістер қажет?

# Ғылыми әдебиеттер · классикалық жұмыстар


- Yu G. et al. (1995). Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor–acceptor heterojunctions. Science. DOI: 10.1126/science.270.5243.1789
- Hummelen J.C. et al. (1995). Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives. J. Org. Chem. DOI: 10.1021/jo00108a012
- Shaheen S.E. et al. (2001). 2.5% efficient organic plastic solar cells. Applied Physics Letters. DOI: 10.1063/1.1345834
- Kausar A., Ahmad I. (2024). Emergent fullerene nanocomposites with conjugated matrices—An overview. Next Materials. DOI: 10.1016/j.nxmate.2024.100131

# Ғылыми әдебиеттер · заманауи зерттеулер


- Yuan S. et al. (2025). Progress in research on organic photovoltaic acceptor materials. RSC Advances, 15, 2470–2489. DOI: 10.1039/D4RA08370A
- Wu X. et al. (2025). Material insights and challenges for organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. Joule, 9. DOI: 10.1016/j.joule.2025.102169
- Supramolecular force-driven non-fullerene acceptors as an electron-transporting layer for efficient inverted perovskite solar cells. Nature Communications (2025). DOI: 10.1038/s41467-025-56060-0
- Nanocomposites of thermoplastic matrices with non-covalent fullerene reinforcement—Structural diversity, physical impact and potential (2024). DOI: 10.1177/08927057241233568