

Н.Х.Ибраев, А.К.Аймуханов, Т.М.Сериков

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: Serikov-timur@mail.ru)

Фотовольтаические свойства ячеек Гретцеля, сенсibilизированных родаминовыми красителями

В статье приведены результаты исследования фотовольтаических свойств ячеек Гретцеля на основе пористых пленок широкозонного полупроводника диоксида титана, допированного молекулами родаминовых красителей. Установлено, что электролитические ячейки Гретцеля на основе пористых пленок полупроводника и молекул красителей обладают явными фотовольтаическими свойствами. На наличие фотовольтаических свойств проверялось семейство родаминовых красителей. Отмечено, что плотность тока в ячейке зависит от спектра поглощения активного слоя, поэтому поглощение должно быть в оптимальной спектральной области, чтобы обеспечить максимальное использование солнечного спектра. Обнаружено, что наилучшими фотовольтаическими показателями обладает мирисинат родамина 6Ж.

Ключевые слова: родаминовые красители, диоксид титана, электролитические ячейки Гретцеля, пористые пленки.

Введение

Существует большое количество разнообразных типов солнечных элементов. В настоящее время наиболее распространёнными из них являются элементы на основе монокристаллического кремния, изготовление которых является довольно дорогим, а срок службы их ограничен. Эти недостатки стимулируют поиск новых типов преобразователей солнечной энергии в электрическую [1].

Органические материалы занимают особое место среди солнечных элементов. В частности, КПД солнечных элементов на основе нанокристаллов диоксида титана, покрытых органическим красителем, достигает порядка ~11 %. В основе таких солнечных элементов лежит широкозонный полупроводник, обычно TiO_2 , который покрыт монослоем органического красителя. Как правило, донорами в такой ячейке выступают органические красители, поглощающие излучение в видимой и ближней ИК-области спектра. Акцепторами электрона, в зависимости от типа ячейки, могут выступать оксиды металлов, фуллерены, полимерные полупроводники.

Одним из важнейших элементов солнечной ячейки является редокс-электролит, обеспечивающий восстановление окисленного красителя и тем самым замыкающий цикл генерации заряда (окисления-восстановления красителя) [2]. Фотоэлектрод такого устройства представляет собой нанопористую пленку TiO_2 , осажденную на поверхность проводящей пленки на стекле. В качестве отражающего электрода используют тонкий слой Pt, осажденной на поверхность стекла. Пространство между двумя электродами заполняют электролитом. Принцип работы такого фотопреобразователя основан на фотовозбуждении красителя и быстрой инжекции электрона в зону проводимости TiO_2 . При этом молекула красителя окисляется, через элемент идет электрический ток, и на платиновом электроде происходит восстановление электролита. После чего электролит восстанавливает окисленный краситель [2]. В качестве красителей в этом преобразователе используют различные органические вещества, которые хорошо взаимодействуют с поверхностью наночастиц TiO_2 , легко отдают электроны при облучении солнечным светом, поглощают свет в широком спектральном диапазоне и обладают высокой устойчивостью в окисленном состоянии. Фотосенсибилизация широкозонных полупроводников, таких как TiO_2 , абсорбирующимися красителями приобрела практическую значимость после открытия пористых плёнок с очень высокой удельной поверхностью. Только первый монослой абсорбированного красителя приводит к эффективному электронному переносу от красителя в полупроводник, но светопоглощающая эффективность одного монослоя красителя очень мала [2].

В пористой плёнке, состоящей из наноразмерных частиц TiO_2 , эффективная поверхность увеличивается в 1000 раз, что делает возможным поглощение света даже одним монослоем красителя.

Доказано, что Ru-бипиридиневые комплексы являются наиболее эффективными фотосенсибилизаторами TiO_2 в солнечных элементах, благодаря наличию у них способности поглощать излучение в широком спектральном диапазоне, сочетающейся с подходящими фотоэлектрохимическими свой-

ствами и высокой устойчивостью в окисленном состоянии. Тем не менее, другие красители, такие как Zn-тетракарбокисфенилпорфирин или кумарин, также используются [3].

Однако на сегодняшний момент очень мало исследований, целью которых является подбор наиболее оптимального по своим параметрам красителя из каждого класса для перспективного использования в органической фотоэнергетике. В целях получения высокого КПД подбирались красители, хорошо поглощающие свет в видимой области спектра. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследований фотовольтаических характеристик классов родаминовых красителей.

Методика эксперимента

Плотность тока в солнечной батарее в первую очередь зависит от спектра поглощения активного слоя. Поглощение должно быть в оптимальной спектральной области, чтобы обеспечить максимальное использование солнечного спектра. Измерение спектров поглощения красителей проводилось на спектрофотометре Spekol 1500 (Analytik jena) в растворе этанола. Концентрация красителей в растворе составляла $C = 10^{-5}$ моль/л.

Следует отметить, что ранее авторами исследован перенос электрона для ксантеновых красителей (эозин, Р6Ж, РБ), адсорбированных на поверхности TiO_2 . Среди них наиболее эффективным оказался эозин, который якорной карбоксильной группой, на которой сосредоточен отрицательный заряд, также закрепляется на поверхности TiO_2 . В связи этим было интересно, как проявят себя в фотовольтаике различные соли родаминовых красителей.

В качестве объектов исследования были различные соли родаминовых красителей, имеющие разные значения отрицательного заряда в противоионах. Среди них наибольшей поглощательной способностью обладает молекула пеларгоната родамина 6Ж с максимальным значением коэффициента экстинкции $\epsilon_{\max} = 119536$ моль⁻¹·л·см⁻¹. Кроме пеларгоната родамина 6Ж, в группу красителей этого ряда, имеющих максимальное значение коэффициента экстинкции, входят стеарат родамина и адаманат родамина 6Ж.

Спектроскопические характеристики спектров поглощения родаминовых красителей показаны в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Параметры спектров поглощения родаминовых красителей

Тип красителя ($C = 10^{-5}$ моль/л)	$\lambda_{\text{abs max}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2\text{abs}}$, нм	ϵ_{\max} , моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹	Интегральный коэффициент поглощения, $A(\epsilon)$
Бегенат родамина 6Ж	532	33	51078	$2,02 \cdot 10^6$
Стеарат 6Ж	531	39	110668	$4,8 \cdot 10^6$
Бутират 6Ж	529	38	56601	$2,5 \cdot 10^6$
Адаманат 6Ж	531	33	91907	$3,8 \cdot 10^6$
Пеларгонат 6Ж	531	34	72361	$2,9 \cdot 10^6$
Миристинат 6Ж	532	34	119536	$4,9 \cdot 10^6$

Для изготовления рабочего электрода использовалось стекло ИТО в качестве токосъемника ($75 \times 25 \times 1,1$ мм, $r = 12$ Ом/см², Aldrich), которое было очищено в моющем растворе с использованием ультразвуковой ванны в течение 15 мин, после промыто водой и этанолом. Затем стеклянные пластины ИТО погружали в водный раствор 40 ммоль $TiCl_4$ при 70 °С на 30 мин и промывали водой и этанолом.

Для получения пленки нанокристаллического TiO_2 был приготовлен раствор, содержащий порошок коллоидного TiO_2 . Раствор готовился следующими образом: 6 г коллоидного TiO_2 растирали в фарфоровой ступке с небольшим количеством деионизированной воды (2 мл) и ацетилацетона (0,2 мл). После образования вязкой пасты постепенно добавляли дополнительно 8 мл воды, продолжая растирание. Полученную смесь наносили на поверхность проводящей стеклянной пластинки трафаретной печатью. Такую процедуру трафаретной печати (нанесение, высушивание) повторяли до получения подходящей толщины — 12–14 мкм рабочего электрода. После высушивания пленок трафаретной печатью при 150 °С наносились два слоя пасты, дающей светорассеивающую пленку TiO_2 , содержащую 400 нм анатазные частицы толщиной 4–5 мкм. Электроды, покрытые пастой TiO_2 , по-

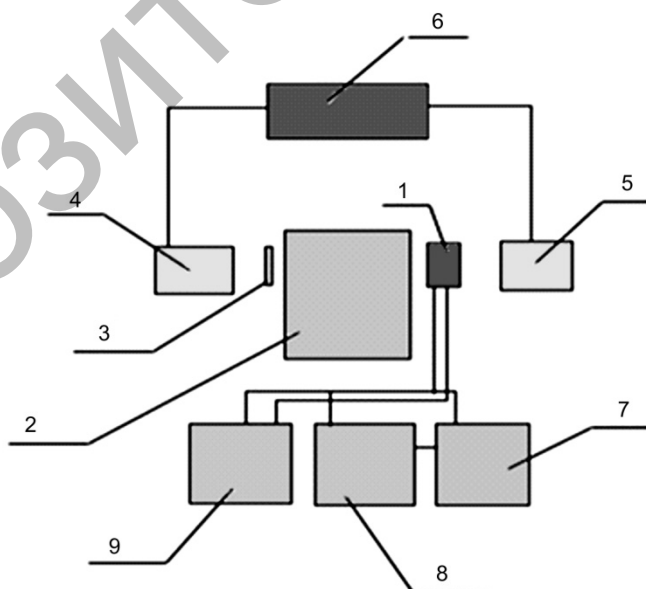
степенно нагревались в муфельной печи при 300 °С в течение 5 мин, при 450 °С в течение 15 мин и в конце 15 мин при 500 °С.

Двойную пленку TiO_2 , сделанную таким образом, повторно обрабатывали 40 мМ раствором TiCl_4 , затем вновь промывали водой и этанолом и спекали при 500 °С в течение 30 мин. После охлаждения до 80 °С электроды TiO_2 погружали в раствор красителя на 20 часов при комнатной температуре для уверенности прохождения полной сенсibilизации.

Пропитанный красителем электрод вынимался из сосуда и высушивался в сушильном шкафу. Высушенный электрод помещался на стол плёнкой вверх, а противоположный, покрытый катализатором (Pt), — сверху, проводящей стороной к плёнке TiO_2 . Две противоположные стеклянные пластинки совмещались таким образом, чтобы вся плёнка была закрыта противоположным электродом, а часть электрода, не покрытая TiO_2 , была открыта для контакта. Совмещённые электроды скрепляли зажимами. Несколько капель раствора йодида/трийодида наносили на поверхность пластинок таким образом, чтобы электролит равномерно покрывал всю поверхность пленки полупроводника. Чтобы защитить элемент от вредного воздействия УФ-излучения, на солнечный элемент помещали пластиковый светофильтр.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) и спектральную зависимость фоточувствительности измеряли при освещении ячейки Гретцеля со стороны проводящего слоя излучением ксеноновой лампы в диапазоне длин волн 350–750 нм мощностью 70 мВт/см² на установке, представленной на рисунке 1. Измерения проводились в фотовольтаическом режиме при комнатной температуре. Процедура измерения спектральной чувствительности заключается в следующем: свет от лампы (4) через собирающую линзу (3) заполняет входную щель монохроматора (2); выделенное монохроматором излучение определенной длины волны освещает поверхность исследуемого образца (1). В процессе сканирования записываются показания вольтметра (9) при разрыве цепи измерительной схемы и амперметра (8) при нулевом значении сопротивления нагрузочного резистора (7) для каждого значения длины волны. Для расчета спектральной чувствительности ячейки полученные значения тока короткого замыкания и напряжения холостого хода следует разделить на число фотонов, при котором получено измеренное значение тока короткого замыкания и напряжения холостого хода.

При проведении измерений темновых и световых вольтамперных характеристик свет от лампы (5) заполняет непосредственно поверхность образца, изменяя значение сопротивления на магазине сопротивлений (7), записываются показания амперметра и вольтметра.



1 — солнечный элемент; 2 — монохроматор MC 80; 3 — собирающая линза; 4, 5 — ДКСШ — 200; 6 — блок питания лампы; 7 — магазин сопротивлений; 8 — амперметр UNI-T UT 803 (True RMS Multimeter); 9 — вольтметр FLUKE 8846A (Digit Precision Multimeter)

Рисунок 1. Блок-схема измерительной установки

Параметры вольтамперной кривой — напряжение холостого хода (U_{xx}), ток короткого замыкания ($I_{кз}$) и фактор заполнения (FF). Фактор заполнения определяется по формуле

$$FF = \frac{(I_n \cdot U_n)}{I_{кз} \cdot U_{xx}}. \quad (1)$$

Максимальная эффективность солнечной батареи достигается в точке наибольшей энергии, в которой произведение тока на напряжение достигает максимума. В этой точке ток обозначается I_n , а напряжение — U_n , эта точка определяет реальную эффективность солнечной батареи. КПД солнечной батареи определяется по формуле

$$\eta, \% = \left(\frac{P_{эл}}{P_{света}} \right) \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

Одной из важных характеристик органических фотоэлементов, часто используемой для анализа функционирования элемента и оценки свойств красителя, является спектральная эффективность конверсии солнечного излучения, которая представляет спектральную зависимость fotocувствительности. На рисунке 2 представлен график зависимости fotocувствительности ячейки Гретцеля, sensibilizированной молекулами миристината родамина 6Ж. Измерения проводились следующим образом: на каждой длине волны записывали значения тока короткого замыкания, полученные значения делили на показания мощности лампы на каждой длине волны, таким образом строили график зависимости спектральной чувствительности ячейки. Спектр фотовольтаической чувствительности миристината родамина имеет широкую бесструктурную полосу, простирающуюся от 450 нм до 650 нм. Максимум спектра фотовольтаической чувствительности ячейки приходится на 550 нм и смещен в длинноволновую область спектра относительно спектров поглощения раствора миристината родамина (рис. 2). Исследование спектров фотовольтаической чувствительности ячеек, sensibilizированных родаминовыми красителями, показало, что спектры чувствительности родаминовых красителей ячеек расположены в той же области, что и спектры их поглощения.

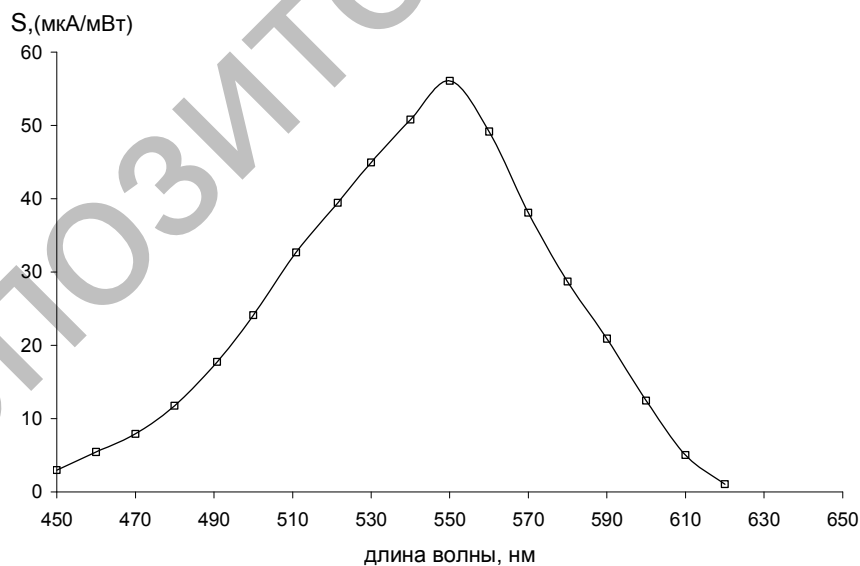


Рисунок 2. Спектральная чувствительность ячейки Гретцеля, допированной молекулами миристината родамина 6Ж

На рисунке 3 представлены темновая и световая ВАХ ячейки Гретцеля, sensibilizированной молекулами миристината родамина 6Ж. Как видно из рисунка, ВАХ нелинейная и имеет прямую и обратную ветви. ВАХ ячейки Гретцеля аналогична ВАХ полупроводникового прибора. Измерение темновой ВАХ проводилось при выключенном источнике света, при этом, изменяя значения сопро-

тивления на магазине сопротивлений, записывались показания амперметра и вольтметра. На рисунке 3 (кривая 1) показана темновая ВАХ. Как видно из графика, темновая ВАХ ячейки проходит через нулевое значение тока и напряжения. Изменения тока и напряжения составляют 2 мкА и 600 мВ соответственно.

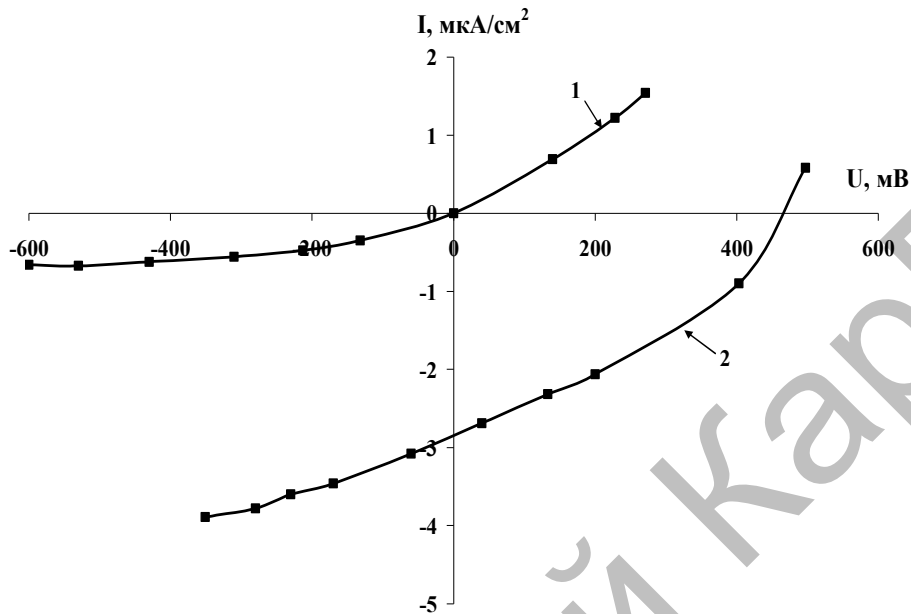


Рисунок 3. Темновая (1) и световая (2) ВАХ ячейки Гретцеля, допированной молекулами миристината родамина 6Ж

При освещении ячейки ксеноновой лампой происходит фотовозбуждение электронов молекулы красителя и наблюдается инжекция носителей заряда от молекулы красителя в зону проводимости полупроводника. Окисленная молекула красителя восстанавливается посредством жидкого электролита трийодида йода, в результате чего по цепи течет ток. Этот процесс идет до тех пор, пока поверхность ячейки освещается светом. ВАХ ячейки, также нелинейная, в этом случае смещается вниз по оси значения токов и не проходит через нулевые значения токов и напряжений. При освещении ячейки смещение по оси токов составляет порядка 3 мкА, а изменение напряжения при освещении — порядка 500 мВ. По ВАХ ячеек для всех родаминовых красителей были определены значения напряжения холостого хода (U_{xx}), ток короткого замыкания ($I_{кз}$), фактор заполнения (FF).

Названные выше параметры определяли по методике, описанной в работе [4]. Полученные значения напряжения холостого хода (U_{xx}), тока короткого замыкания ($I_{кз}$) и фактора заполнения (FF) для всех родаминовых красителей показаны в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры ячеек Гретцеля, допированных молекулами родаминовых красителей

Краситель	U_{xx} , мВ	$I_{кз}$, мкА/см ²	U_{max} , мВ	I_{max} , мкА/см ²	FF	η , %
Миристинат родамина 6Ж	480	3,3	260	1,7	0,3	0,8
Пеларгонат родамина 6Ж	337	3,0	198	1,0	0,2	0,4
Стеарат родамина 6Ж	230	2,1	140	0,8	0,2	0,2
Адаманат родамина 6Ж	290	2,9	160	1,2	0,2	0,4
Бугират родамина 6Ж	230	1,2	107	0,7	0,2	0,1
Бегенат родамина 6Ж	220	2,0	150	1,1	0,2	0,3

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что сенсibilизация наночастиц диоксида титана родаминовыми красителями приводит к явной фотовольтаической активности ячейки. Свето-

вая и темновая ВАХ ячейки нелинейные и имеют прямую и обратную ветви, аналогичны ВАХ полупроводникового прибора. По ВАХ ячеек для всех родаминовых красителей были определены значения напряжения холостого хода (U_{xx}), ток короткого замыкания ($I_{кз}$) и фактор заполнения (FF). Обнаружено, что наилучшими фотовольтаическими показателями обладает миристинат родамина 6Ж.

Список литературы

- 1 Трошин П.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития // Российские нанотехнологии. — 2008. — Т. 3, № 5–6. — С. 56–78.
- 2 Robertson N. Optimizing Dyes for Dye-sensitized Solar Cells // *Angew. Chem. Int.* — 2006. — № 45. — P. 2338–2345.
- 3 Kalyanasundaram K., Grätzel M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices // *Coordination Chemistry Reviews.* — 1998. — № 77. — P. 347–414.
- 4 Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. — 2004. — Т. 38, № 8. — С. 937–948.

Н.Х.Ибраев, А.К.Аймуханов, Т.М.Сериков

Родамин бояғыштарымен сенсбилизацияланған Гретцель ұяшықтарының фотовольтаикалық қасиеттері

Мақалада родамин бояғыштарының молекулаларымен сенсбилизацияланған кең жолақты жартылайөткізгішті титан диоксидінің кеуекті қабыршақтарының негізіндегі Гретцель ұяшықтарының фотовольтаикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Жартылайөткізгіштің кеуекті қабыршақтары негізіндегі электролиттік Гретцель ұяшығының және бояғыш молекулаларының фотовольтаикалық қасиеттері бар екені дәлелденді. Фотовольтаикалық қасиеттері бар болуы-болмауы родамин бояғыштар қатарына кіретін органикалық бояғыштар арқылы тексерілді. Ұяшықтағы ток тығыздығы белсенді қабаттың жұтылу спектріне тәуелді, сондықтан күн сәулесінің спектрін ұтымды пайдалану мақсатында бояғыштардың жұтылу спектріне жақын болу керек. Зерттелген бояғыштардың қатарында фотовольтаикалық көрсеткіштер жоғары 6Ж родамин миристинатында екеніне көз жеткізілді.

N.Kh.Ibraev, A.K.Aimukhanov, T.M.Serikov

The photovoltaic properties of the Grettzel' cells sensitized with rhodamine dyes

This paper presents the results of a study Grettzel photovoltaic cell properties based on wide-gap semiconductor porous films of titanium dioxide doped with rhodamine dye molecules. Found that the electrolytic cells Grettzel based porous films semiconductor and dye molecules have clear photovoltaic properties. On photovoltaic properties tested family rhodamine dyes. The current density in the cell depends on the absorption spectrum of the active layer, so the absorption should be in optimal spectral range to ensure maximum utilization of the solar spectrum. It was found that the best photovoltaic performance has miristinat rhodamine 6G.

References

- 1 Troshin P.A., Lubovskaya R.N., Razumov V.F. *Russian nanotechnologies*, 2008, 3, 5–6, p. 56–78.
- 2 Robertson N. *Angew. Chem. Int.*, 2006, 45, p. 2338–2345.
- 3 Kalyanasundaram K., Grätzel M. *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, 77, p. 347–414.
- 4 Alferov G.I., Andreev V.M., Rumyantseva V.D. *Physics and technique semiconductors*, 2004, 38, 8, p. 937–948.