

УДК 620.9

UDC 620.9

05.00.00 Технические науки

Technical sciences

ЦВЕТО-СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**COLOR- SENSITIZED SOLAR ELEMENTS**

Гиш Руслан Айдамирович
д.с.-х.н., профессор
*Кубанский государственный аграрный университет,
Краснодар, Россия*

Gish Ruslan Aidamirovich
Doctor of agriculture, Professor
*Kuban State Agrarian University, Krasnodar,
Russia*

Киран Ранабхат
аспирант
*Российский университет дружбы народов,
Москва, Россия*

Kiran Ranabkhat
Graduate student
*Russian Peoples Friendship University,
Moscow, Russia*

Яценко Анастасия Николаевна
магистрант
*Российский университет дружбы народов,
Москва, Россия*

Yatsenko Anastasiya Nikolayevna
Master student
*Russian Peoples Friendship University,
Moscow, Russia*

Фотоэлектрические приборы являются перспективным решением энергетического кризиса, т.к. они генерируют электричество непосредственно из солнечного света, не вырабатывая CO₂. При этом цвето-сенсibilizированные батареи являются самым изучаемым элементом, в основном из-за его низкой стоимости и высокой эффективности преобразования солнечной энергии в электроэнергию. До недавнего времени цвето-сенсibilizированные солнечные элементы имели производительность менее чем 1%, однако использование двуокиси титана в качестве анодного материала существенно образом повысило их эффективность. Преимущества двуокиси титана заключается, прежде всего, в низкой себестоимости, но при этом его использование обеспечивает высокую эффективность захвата света, с внешней квантовой эффективностью (эффективность падающий фотон - заряд), как правило, в диапазоне 60-90% при использовании нанокристаллических форм по сравнению с <0,13%, при использовании монокристаллических форм. Описан механизм поглощения красителями электронов и их транспортирования для повышения эффективности цвето-сенсibilizированных солнечных элементов. Обнаружено, что динамика инжекции электронов сильно зависит от различных факторов, таких как виды красителей, молекулярного размера, связывающей группы и поверхностных дефектов. Показано, что долговременность инжекций может быть настроена путем изменения этих параметров

Photovoltaic devices are a promising solution to the energy crisis, because they generate electricity directly from sunlight, without producing CO₂. While color-sensitized batteries are the most studied element, mainly due to its low cost and high efficiency solar energy conversion into electricity. Until recently, the color-sensitized solar cells performance was less than 1%, however, the use of titanium dioxide as the anode material have greatly raised their efficiency. The advantages of titanium dioxide is primarily in the low cost, but its use provides high light capture efficiency, with external quantum efficiency (efficiency incident photon - charge), usually in the range of 60-90% using nanocrystal forms in comparison with <0.13% when using single-crystal forms. The mechanism of absorption of electrons by dyes and their transportation to improve the efficiency of color-sensitized solar cells is described. It is discovered, that the dynamics of ejection of electrons depends strongly on various factors such as types of dyes, molecular size, binding group or surface defects. It is shown that the duration of injection can be tuned by changing these parameters

Ключевые слова: СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГИЯ, ЦВЕТО-СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, ФОТОВОЛЬТАИКА

Keywords: SOLAR ENERGY, COLOR-SENSITIZED SOLAR ELEMENTS, NANOTECHNOLOGY, PHOTOVOLTAICS

Введение

На сегодняшний день самой важной потребностью человечества является энергия. Ее необходимость растет с каждым днем, что в дальнейшем может привести к энергетическому кризису, который окажет непосредственное влияние на общество. Использование невозобновляемых источников энергии, приводит к загрязнению окружающей среды, а так же к повышению температуры в атмосфере.

Из-за быстрого развития мировой индустриализации и агрессивного использования ископаемого топлива увеличивается объем выделения двуокиси углерода (CO₂), ускоряются процессы изменения климата, и ставится под угрозу естественный экологический баланс. [1-2] Семьи и

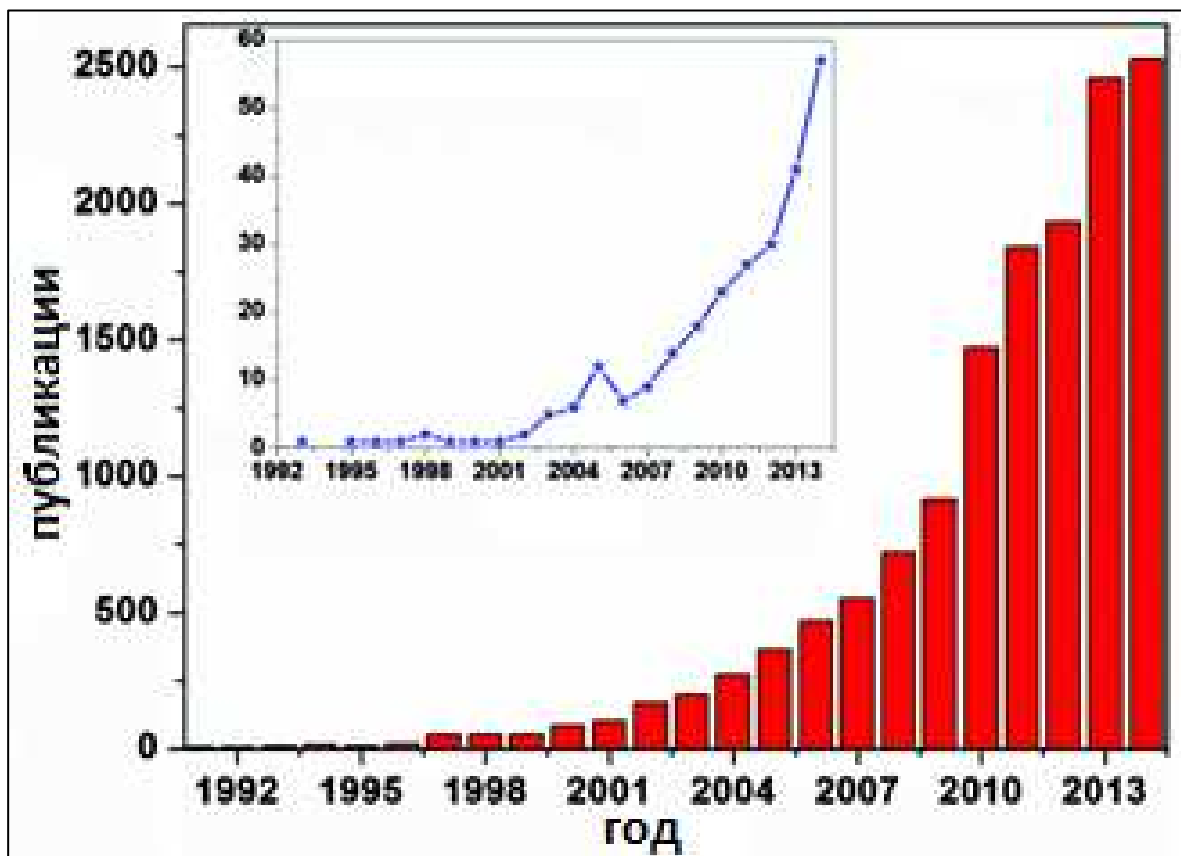


Рисунок 1. Количество научных статей, опубликованных в год в области ЦССЭ.
 Вставка: данные для водных ЦССЭ. Источник: База данных SCOPUS.

предприятия во всем мире получают все более высокие счета за электроэнергию. Для нашего общества и окружающей среды необходимы

решения, которые улучшат энергетику и уменьшат ее отрицательное воздействие. Солнечная энергия является экологически чистой и безопасной инвестицией для всего мира. Мы в состоянии немедленно сократить расходы на электроэнергию, наслаждаться энергетической независимостью от роста цен на энергоносители. Такой возможностью можно воспользоваться уже сегодня.

Фотоэлектрические (ФЭ) приборы являются перспективным решением энергетического кризиса, т.к. они генерируют электричество непосредственно из солнечного света, не вырабатывая CO₂. Сейчас основные исследования проводятся для поиска возможности производить высокоэффективные солнечные элементы с низкими издержками Цвето-сенсibilизированный солнечный элемент (ЦССЭ), изобретенный профессором М. Гретцелем в 1991 году (О'Реган&Гретцель, 1991) является наиболее перспективным и недорогим способом сбора солнечного света. Все это благодаря своей простой структуре, прозрачности, гибкости, низкой себестоимости производства, а также широкому диапазону применения. Несмотря на эти преимущества, низкая эффективность ЦССЭ по сравнению с кремниевыми батареями ограничивает их коммерческую реализацию. [3-4] Цвето-сенсibilизированные батареи (ЦССЭ) являются самым изучаемым элементом, в основном из-за его низкой стоимости и высокой эффективности преобразования солнечной энергии в электроэнергию. Недавно был продемонстрирован наиболее высокий КПД работающей ЦССЭ – до 13%. [5]

Цвето-сенсibilизированных солнечных элементов

Низкая стоимость и простота изготовления цвето-сенсibilизированных солнечных элементов вызвали большой интерес [7], что показывает быстрый рост публикаций и патентов начиная с 2000 г. ЦССЭ состоят из пяти компонентов (рис.4.): субстрат на основе прозрачного проводящего оксида (ППО), наноструктурный полупроводник

n-типа, краситель-индикатор поглощения видимого света, электролит и противоположный электрод. [6]

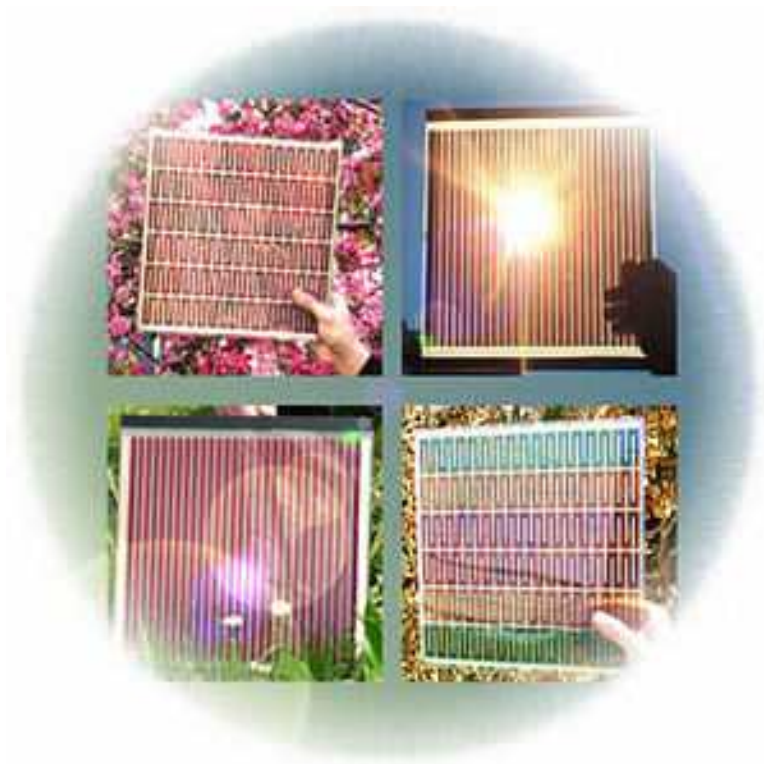


Рисунок 2. Секция сенсibilизированных красителем солнечных батарей.

Субстрат на основе прозрачного проводящего оксида (ППО)

В передней части ЦССЭ есть слой стеклянной подложки, которую покрывает тонкий слой прозрачного проводящего слоя. Этот слой имеет решающее значение, так как он позволяет солнечному свету проникать в батарею, в то время как электронные носители проходят к внешнему контуру. Используются подложки на основе прозрачного проводящего оксида (ППО), в том числе фтор-легированный или индий-легированный оксид олова (ФЛОО или ИЛОО) и легированный алюминием оксид цинка (АЛОЦ), удовлетворяющие обоим требованиям. ИЛОО является лучшим среди всех субстратов ППО. Однако, поскольку ИЛОО содержит редкие, токсичные и дорогие металлические компоненты, некоторые исследовательские группы заменяют ИЛОО на ФЛОО. Тонкие пленки АЛОЦ также основательно изучаются, поскольку здесь материалы дешевы, не токсичны и доступны. Свойства основных типов ИЛОО и

ФЛОО от некоторых известных производителей, приведены в таблице 1. [8]

Таблица 1. Свойства некоторых видов коммерческих материалов ИЛОО и ФЛОО

Проводящий слой	ИЛОО	ИЛОО	ФЛОО
Производитель	Nanocs	PG&O	NSG
Светопроницаемость	>85%	85%	>84%
Проводимость (Ом/кв)	5	4,5	<7
Толщина (мм)	1,1	1,1	3
Размер (смЧсм)	1x3	2x3	100x100

Наноструктурный полупроводник n-типа

ЦССЭ имела производительность менее чем 1%, пока профессор Гретцель не добавил пористую двуокись титана (TiO_2) в качестве анодного материала. Обычно используется слой наночастиц отрицательно-легированного TiO_2 (n- TiO_2). Преимущества TiO_2 включают в себя высокую светочувствительность, высокую стабильность структуры при облучении солнцем и в растворах, а так же низкую стоимость.

Типичный размер частиц составляет 8-30 нм в диаметре, а толщина пленок из TiO_2 составляет 2-20 мкм, с максимальной эффективностью, расположенной при толщине 12-14 мкм в зависимости от выбранных красителей и электролитов (ВТО и др., 2008). Тем не менее, как полупроводник широкой запрещенной зоны (~ 3,2 эВ), TiO_2 поглощает только ультрафиолетовый свет, который содержит лишь малую часть (~ 5%) солнечного спектра. В результате молекулы красителя используются для захвата видимого света.



Рисунок 3. TiO_2

Только нанокристаллический TiO_2 обеспечивает высокую эффективность захвата света, с внешней квантовой эффективностью (эффективность падающий фотон - заряд), как правило, в диапазоне 60-90% при использовании нанокристаллических форм по сравнению с <0,13%, при использовании монокристаллических форм (Грацель, 2005). Причина этого заключается в высокой скорости передачи данных с поверхности к объему пористых нанокристаллических материалов. Кроме того, синтез наноструктурированных частиц анатаза TiO_2 может быть проведен с помощью различных простых «мокрых» химических методов, таких как коллоидный, золь-гель, пептизация, гидролиз, осаждение, а также других методов, таких как мицеллярный и обратномицеллярный, гидротермальный, сонохимический, метод электроосаждения, физическое осаждение паров, метод микроволнового осаждения и прямого окисления [7]. Используются для этой цели и другие методы: струйный пиролиз, напыление и покрытие при помощи центрифугирования в лаборатории.

В настоящее время в реальных ЦССЭ используются три различных вида электролитов с плюсами и минусами каждого из них: наиболее распространенный электролит в органических растворителях, таких как ацетонитрил, – Г/ИЗ. Иногда ионы лития добавляют для облегчения

движения электронов. Этот вид электролита хорош для диффузии ионов и хорошо впитывает свет с пленки TiO_2 , сохраняя высокую эффективность всех ЦССЭ.

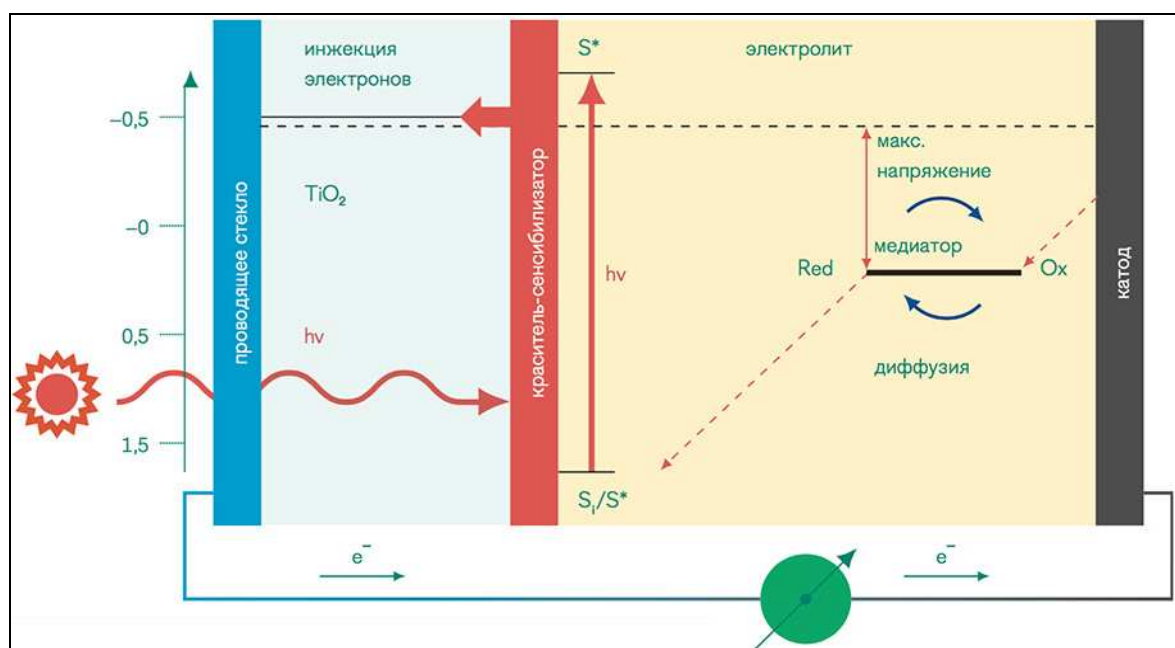


Рисунок 4. Схематическое представление компонентов и основного принципа работы ЦССЭ.

Но ограниченная стабильность в сроках службы вследствие испарения жидкости препятствует его широкому использованию. Неорганические ионные жидкости из солей или смеси солей. Они выглядят как твердые тела и в то же время обладают свойствами жидкости и имеют высокую проводимость. Но их эффективность снижается после длительного периода использования. Твердый электролит, такие, как спиро-бифлуорен или CuI (Конно и др., 2007). Нестабильность и его кристаллизация иодида меди создает трудности при заполнении пористых пленок TiO_2 . Проблема может быть решена путем добавления ионной жидкости в электролит. Спиро-бифлуорен представляет собой типичный вид органического пористого проводника, который разрабатывался в течение многих лет и ЦССЭ на основе этого вида электролита достигли эффективности в 5% (Ю. и др., 2009). Стандартный электролит, используемый для цвето-сенсibilизированных солнечных элементов, - (I-/I3-) в органическом

растворителе окислительно-восстановительной пары. В окислительно-восстановительной паре I-/I³⁺-, I- является донором электронов (восстановитель), тогда как I³⁺- является акцептором электронов (окислитель).

Противоположно-заряженные электроды

Катализатор из тонкого слоя металла, нанесенного на подложку ППО используется в качестве противоположно-заряженного электрода для ЦССЭ при использовании I-/I³⁺- в качестве окислительно-восстановительного посредника. Небольшое количество металлического катализатора на противоположно-заряженном электроде усиливает быструю реакцию кинетику для окислительно-восстановительного посредника. Непосредственно ФЛОО является бедным противоположно-заряженным электродом из-за его высокого сопротивления переносимому заряду ($> 10^6 \Omega \text{ см}^2$) [7] в I- / I³⁺- посреднике. Это покрытие металлическим катализатором может быть получено с помощью различных химических, физических и электрохимических методов.

Несколько других противоположно-заряженных электродов на основе графита углерода, углеродного волокна, а также одиночных углеродных нанотрубок и графена были исследованы на предмет использования их в ЦССЭ. Проводящие полимеры на основе противоположно-заряженных электродов, такие как поли (3, 4-этилендиокситиофен), полианилина и полипиррола и поли (3, 4-пропилен диокситиофена) (ProDOT) оказались подходящими для данного вида батарей. Они достаточно дешевы и крепки. Среди всех противоположно-заряженных электродов было установлено, что наиболее перспективным электродом для цвето-сенсibilизированных солнечных элементов является Pt на ИЛОО. Вопрос устойчивости противоположно-заряженного электрода Pt в сторону растворителя и окислительно-восстановительной пары (I-/I³⁺-) до сих пор находится на стадии активного обсуждения.

Принципы работы

Процессы работы ЦССЭ довольно просты, как показано на схеме на рис. 4. Основная идея заключается в разделении процесса поглощения света от процесса сбора заряда, имитируя процедуру поглощения естественного света в фотосинтезе путем сочетания цветковых сенсбилизаторов с полупроводниками. Для большинства ЦССЭ устройств I-/IЗ- пара часто используется в качестве окислительно-восстановительного челнока.

Поглощение солнечного света и электронное возбуждение

Фотоны энергии солнечного света бьют в батарею, проникают в слой красителя, так как слои ИЛОО, стеклянная подложка и нанокристаллы TiO_2 прозрачны для видимого света. Когда энергия фотона приближается к энергетической щели молекулы красителя, а именно, разность энергий высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), она будет поглощена красителем, продвигая электрон от ВЗМО к НВМО. Для эффективности, как правило, требуется, чтобы ВЗМО красителя находилась в энергетической щели полупроводника и НВМО лежала в пределах зоны проводимости полупроводника.

Электронно-дырочное разделение, инжекция и сбор электронов

Возбужденный электрон вводится в зону проводимости полупроводника через межфазные связи между красителем и TiO_2 , затем транспортируется и, наконец, собирается электродом ИЛОО (анодом). С другой стороны, отверстие, созданное фотонным возбуждением остается на молекуле во течение всего этого процесса, так как ВЗМО красителя отделен от всех других энергетических уровней устройства.

Окислительно-восстановительная реакция на границе красителя и электролита и на противоположно-заряженном электроде

Не существует энергетического канала для дыры диффузии в фото-

анод TiO_2 . В результате электроны из ионов электролита, которые проводят ток между катодом и молекулой красителя, в итоге заполняют дыру. В то же время, сокращение окисленного красителя иодидом выделяет трийодид. Трийодид диффундирует к противоположно-заряженному электроду и принимает электроны от внешней нагрузки, регенерируя йодиды.

Рекомбинация

Во всех солнечных батареях, светогенерирующие конструкции имеют вероятность соприкосновения с сопряженными конструкциями и рекомбинироваться. Рекомбинация уменьшает выход электроэнергии в ЦССЭ. Фото-инжектируемые электроны в TiO_2 имеют два возможных способа рекомбинации: прямой рекомбинации с окисленными красителями или с I_3^- в электролите (Хак и др., 2005). Последний процесс является доминирующим и хорошо изучен. Добавление тонкой подложки TiO_2 между ФЛОО и нанокристаллическим пористым слоем TiO_2 может уменьшить рекомбинацию, так как соединение между ФЛОО и электролитом является главным ее путем (Лиу и др., 2006).

Заключение

ЦССЭ представляет собой наиболее широко изученное устройство для преобразования солнечной энергии в электрическую, в особенности, когда предусмотрены низкие затраты и высокие показатели. В этой обзорной статье, после краткого введения принципов ЦССЭ, включая основные компоненты, описывается механизм поглощения красителями электронов и их транспортирования для повышения эффективности ЦССЭ. Обнаружено, что динамика инжекции электронов сильно зависит от различных факторов, таких как виды красителей, молекулярного размера, связывающей группы и поверхностных дефектов; что еще более важно, долговременность инжекций может быть настроена путем изменения этих параметров. За последнее десятилетие в сфере изучения ЦССЭ произошел

огромный прогресс. Эффективность устройств была улучшена с менее чем 5% до нынешних 13% сертифицированных данных. В последнее время металлические и биметаллические наноструктуры способствуют трансформационному подходу для увеличения КПД в солнечных элементах, что в свою очередь усиливает оптическое поглощение, усовершенствует генерацию носителей, а также повышает стабильность.

Описанная технология обладает большими перспективами, а также дает возможность решения многих глобальных проблем. Эти удивительные прогрессы должны вдохновлять большее количество исследователей и промышленных компаний, чтобы масштабно воплотить все преимущества жизнеспособной технологии солнечных батарей в ближайшем будущем.

Литература

- [1] Keeling C D and Tans P. In: Houghton J, editor *Global Warming: the complete briefing*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1997
- [2] World's Commission on Environment and Development, *Our common future (The Brundtland Report)*. New York: Oxford University Press, 1987.
- [3] O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991, 353, 737–740.
- [4] Lee, B.; Kim, J. Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells by UV–O₃ treatment of TiO₂ layer. *Curr. Appl. Phys.* 2009, 9, 404–408.
- [5] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat. Chem.*, 2014, 6, 242–247.
- [6] Federico Bella, Claudio Gerbaldi, Claudia Barolo and Michael Grätzel, Aqueous dye-sensitized solar cells. *ChemicalSocietyReviews*, volume 44, ISSN 0306-0012, 2015
- [7] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*. 2010; 110:6595–6663.
- [8] Yang Jiao, Fan Zhang and Sheng Meng (2011). *Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2

References

- [1] Keeling C D and Tans P. In: Houghton J, editor *Global Warming: the complete briefing*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1997
- [2] World's Commission on Environment and Development, *Our common future (The*

Bruntland Report). New York: Oxford University Press, 1987.

[3] O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991, 353, 737–740.

[4] Lee, B.; Kim, J. Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells by UV–O₃ treatment of TiO₂ layer. *Curr. Appl. Phys.* 2009, 9, 404–408.

[5] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat. Chem.*, 2014, 6, 242–247.

[6] Federico Bella, Claudio Gerbaldi, Claudia Barolo and Michael Grätzel, Aqueous dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, volume 44, ISSN 0306-0012, 2015

[7] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*. 2010; 110:6595–6663.

[8] Yang Jiao, Fan Zhang and Sheng Meng (2011). *Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design*, *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2