

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ГРЕТЦЕЛЯ

Кислов Д.А., Пономаренко Д.В.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

На сегодняшний день фотовольтаика - одна из наиболее динамично развивающихся областей науки и техники. Извечная проблема энергетического потребления растущего общества, привлекает особое внимание к находкам и открытиям в области фотовольтаических технологий. Абсолютным хозяином рынка солнечных батарей являются фотовольтаические устройства на основе кремния. Но проблемы связанные с их производством и эксплуатацией заставляют ученых обращать внимание на использование других материалов для создания солнечных батарей.

Одним из наиболее современных и перспективных представителей третьего поколения солнечных батарей являются ячейки Гретцеля или электрохимические фотовольтаические элементы на основе диоксида титана. Благодаря разработкам М. Гретцеля (Michael Graetzel) [1], сегодня к солнечным батареям, сенсibilизированным красителем, проявляется повышенное внимание.

Ряд преимуществ делают такие устройства не только востребованными на рынке продаж, но и конкурентными относительно абсолютных хозяев рынка - кремниевых солнечных батарей. Солнечные батареи этого типа во многом перспективны, поскольку изготавливаются из дешёвых экологически чистых материалов и не требуют сложной аппаратуры при производстве. Ячейки имеют простую структуру, в хорошей степени устойчивы к температурным перепадам, эффективно поглощают излучение при разных углах падения, долговечны и просты в эксплуатации.

Работы над улучшением характеристик ячейки Гретцеля постоянно ведутся. Одним из перспективных способов решения данной проблемы является использование в конструкции солнечной батареи специально сформированных кластеров из наночастиц обладающими плазмонными свойствами.

В последние годы плазмонные свойства металлических наночастиц вызывают огромный интерес у исследователей. Одной из замечательных особенностей металлических наночастиц является генерация очень сильных локальных электрических полей (так называемое ближнее поле или поле в ближней зоне) при поглощении квантов света определенной частоты (плазмонный резонанс). У молекулы красителя или полупроводниковой квантовой точки попадающей в зону такого усиленного электрического поля в значительной степени меняются различные оптические характеристики, в частности сечение поглощения и сечение рассеяния. Так, например, в следующих работах, большое внимание уделяется исследованиям влияния наночастиц определенных размеров и формы на скорости радиационных и безызлучательных переходов в молекулах [2,3,4].

В данной работе предпринята попытка исследовать влияние металлических наночастиц с плазмонным резонансом на механизмы работы электрохимических фотовольтаических элементов (солнечных батарей) на основе наноструктурированного диоксида титана (рис. 1).

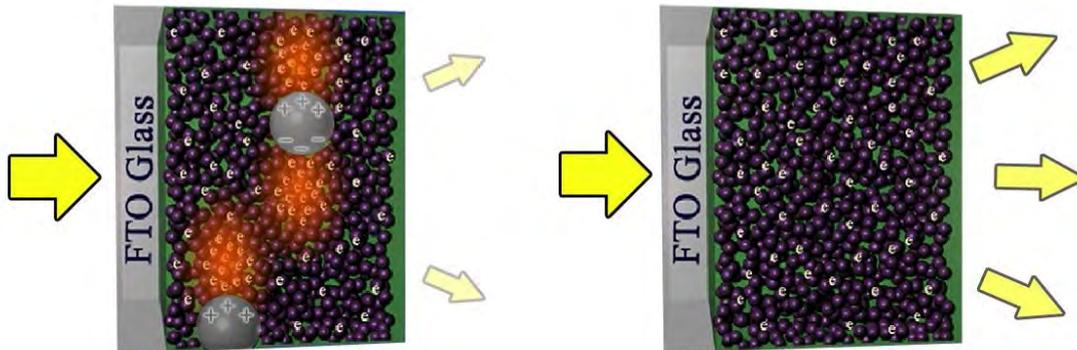


Рис. 1. Демонстрация основной идеи работы. Молекулы красителя в ячейке Гретцеля, попавшие в область локально усиленного ближнего поля металлической наночастицы, генерируют больше свободных носителей заряда.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Основой ячейки Гретцеля являются стекла с проводящим покрытием (покрытие: $\text{SnO}_2:\text{In}$, сопротивление квадрата $\sim 58 \text{ Ом}$) (рис. 2). На стекла слоем толщиной 30-40 мкм наносилась паста из наночастиц диоксида титана. При приготовлении пасты нанопорошок TiO_2 (диаметр наночастиц $\sim 25\text{nm}$) смешивался с уксусной кислотой с добавлением неионогенного ПАВ Triton-X100. Для эффективного диспергирования наночастиц в растворе использовалась ультразвуковая ванна (время ультразвуковой обработки $\sim 30\text{-}40$ минут). После нанесения пасты образцы сушились на воздухе при комнатной температуре, это необходимо для снятия механических напряжений в слое наночастиц TiO_2 .

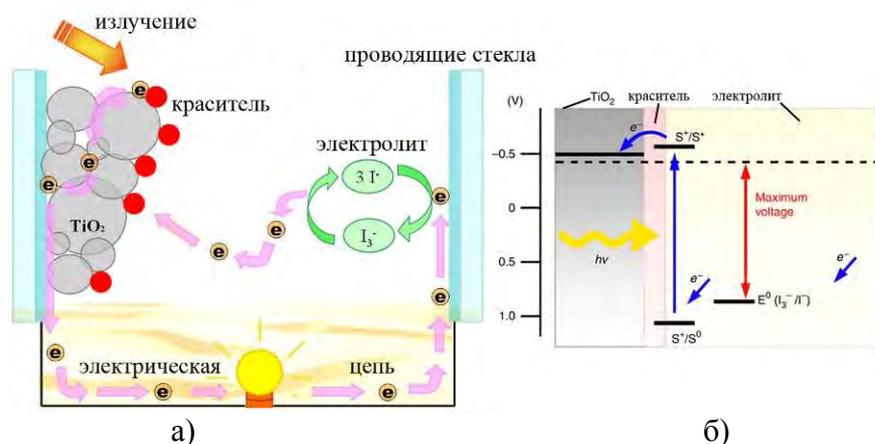


Рис. 2. – а) Устройство и схема работы ячейки Гретцеля, б) энергетическая диаграмма уровней

После полного высыхания образцы помещались в муфельную печь, где отжигались в течение 145 минут при специальном температурном режиме (рис. 3). При этом все органические вещества в образце полностью разлагаются от температуры и сгорают, а наночастицы диоксида титана спекаются между собой и с проводящей поверхностью стекла, образуя единый нанопористый слой полупроводника.

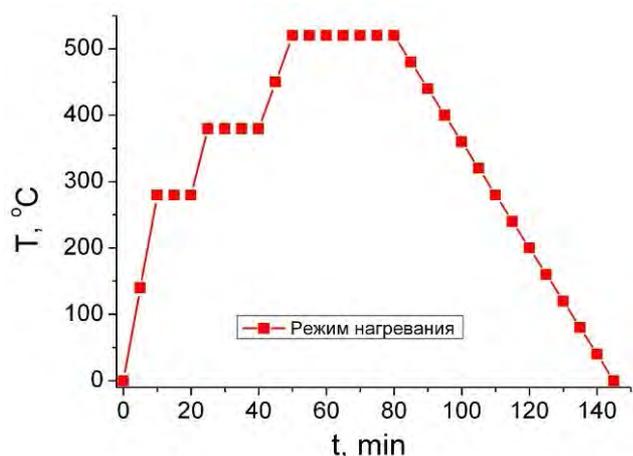


Рис. 3. Температурный режим отжига стекла с нанесенной пастой TiO₂

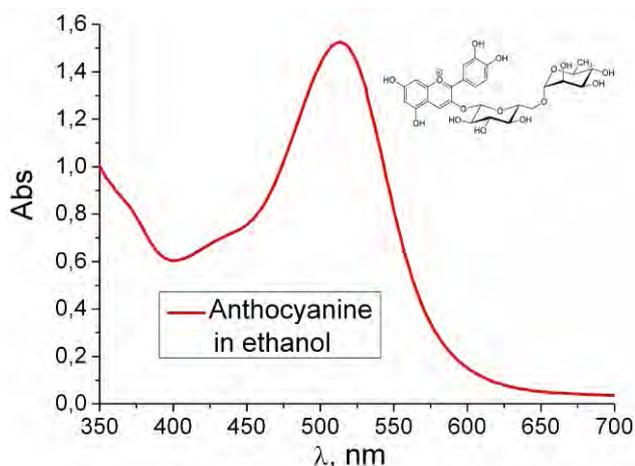


Рис. 4. Спектр поглощения антоцианина в этаноле

После спекания на слой полученного нанопористого полупроводника методом полива наносился экстракт антоцианина в этиловом спирте (рис. 4), молекулы которого высаживаются на поверхности наночастиц и образуют при этом крепкие химические связи. Индикатором связи красителя с диоксидом титана было полное обесцвечивание раствора красителя с одновременным окрашиванием пористого слоя (цвет менялся с белого на фиолетовый). Время окрашивания составляло 30 мин.

Подготовленный таким образом рабочий электрод соединялся с контрэлектродом через диэлектрический разделитель (толщина ~100 мкм). На контрэлектрод предварительно наносился углеродный катализатор. Между электродами заливался электролит (рис. 2). В качестве электролита был использован раствор йода I₂ (0,05 М) с йодовой солью KI (0,5 М), на основе этиленгликоля. Это создает окислительно-восстановительные ионные пары 3I⁻ и I³⁺ [5].

В результате был собран стабильно работающий образец (рис. 5) и измерены его основные параметры такие как: вольт-амперная характеристика (ВАХ), кривая генерируемой мощности, фактор заполнения, напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, КПД и др (рис. 6).

Фактор заполнения вычисляется по формуле:

$$FF = \frac{V_M \cdot I_M}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (1)$$

где V_M – напряжение ячейки, при котором достигается максимальная мощность, I_M – ток ячейки, при котором достигается максимальная мощность, V_{OC} – напряжение холостого хода, I_{SC} – ток короткого замыкания.

Зная основные параметры солнечного элемента, фактор заполнения и параметры источника света, можно рассчитать коэффициент полезного действия солнечной батареи.

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_L} \cdot 100\% \quad (2)$$

При этом мощность светового потока P_L пересчитываем с учетом площади солнечной батареи.

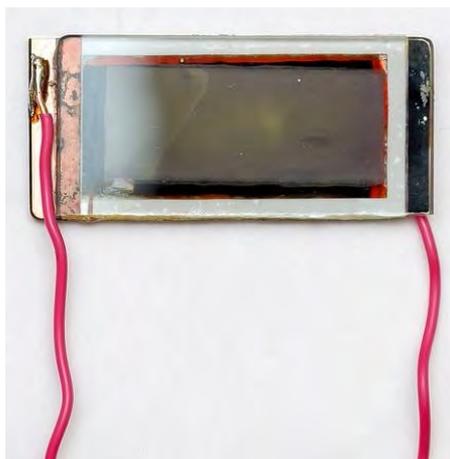


Рис. 5. Ячейка Гретцеля в сборе

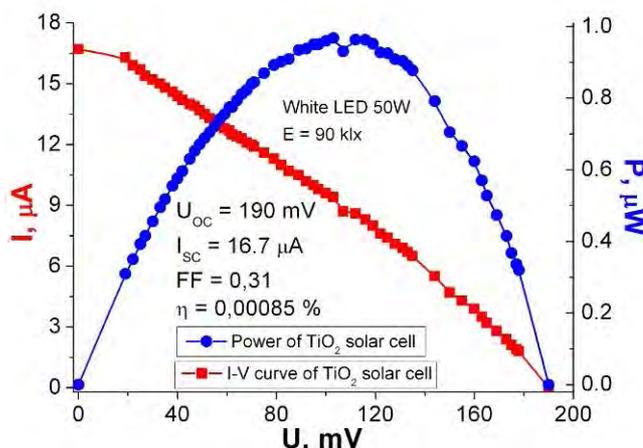
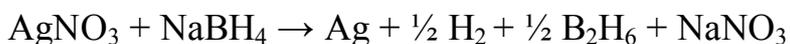


Рис. 6. Вольтамперная характеристика и основные параметры ячейки Гретцеля

Кроме стандартных ячеек Гретцеля в работе подготавливались образцы солнечных элементов с наночастицами серебра внедренными в нанопористый слой TiO_2 . Ниже описана методика получения таких частиц.

Наночастицы были синтезированы методом химического восстановления [6,7]. В 30 мл охлажденного водного раствора 0.002M борогидрида натрия ($NaBH_4$) при интенсивном перемешивании по капле добавлялся 2 мл 0.001M нитрата серебра ($AgNO_3$) в (с частотой приблизительно 1 капля в секунду).



При этом менялась окраска раствора сначала с бесцветной на светло-желтую, а затем на темно-коричневую, что свидетельствует об образовании в объеме нанокластеров серебра. Для предотвращения агрегации коллоидных наночастиц в подогретый раствор добавляем порошкообразный поливиниловый спирт (ПВС), чтобы получился 4%-ый раствор ПВС. На рисунке 7 представлен спектр поглощения водного раствора серебряных наночастиц, на котором ярко выражен пик плазмонного резонанса. Для полученных образцов максимум резонансного поглощения приходится на длину волны $\lambda_{max} = 415$ нм, что соответствует литературным данным [6,7].

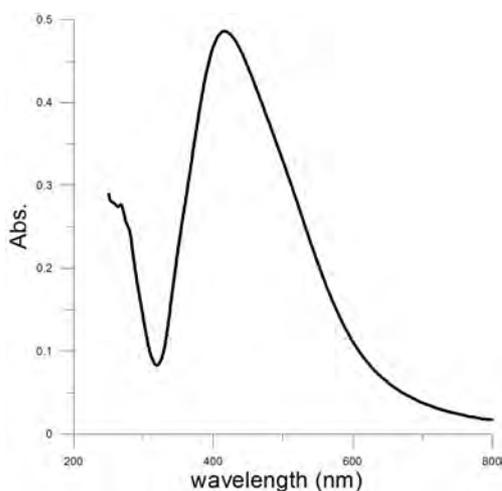


Рис. 7. Спектр поглощения водного раствора наночастиц серебра

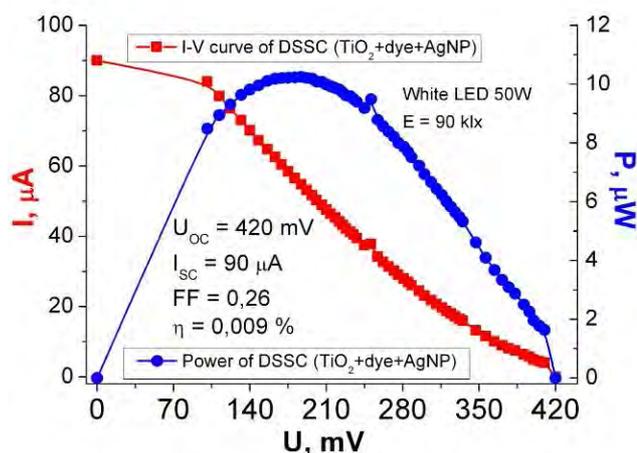


Рис. 8. Вольтамперная характеристика и основные параметры ячейки Гретцеля с внедренными наночастицами серебра

Внедрение наночастиц серебра происходило на этапе приготовления пасты из нанопорошка TiO_2 . Таким образом наночастицы серебра оказываются равномерно распределены по объему полученного нанопористого слоя полупроводника.

На рисунке 8 представлены вольт-амперная характеристика и другие параметры полученных ячеек Гретцеля с внедренными наночастицами серебра.

Сравнивая кривые и параметры на рисунках 6 и 8 можно видеть, что добавление в конструкцию ячейки Гретцеля наночастиц серебра существенно меняет параметры работы образцов. Так при добавлении в пористый слой TiO_2 наночастиц серебра происходит увеличение КПД ячейки примерно в 10,6 раза. При этом также значительно увеличиваются ток короткого замыкания и напряжение холостого хода.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЯЧЕЙКИ ГРЕТЦЕЛЯ

При работе электрохимическая ячейка на основе диоксида титана обнаруживает высокую инертность параметров при включении и отключении источника света. Объяснение этому дает механизм накопления заряда в двойном слое, который образуется при контакте электролита и проводящей поверхности. Граница раздела двух сред играет роль своеобразного электролитического конденсатора, а сам образец приобретает некоторую емкость. Известно, что емкость конденсатора сильно зависит от расстояния между его обкладками и их площади. В нашем случае расстояние между обкладками минимально, так как это граница раздела двух сред (межмолекулярное расстояние), а пористая структура наночастиц диоксида титана образует большую удельную поверхность, которая имеет контакт с электролитом, то можно предположить, что емкость полученных солнечных ячеек будет немалой.

На рисунке 9 представлена эквивалентная электрическая схема ячейки Гретцеля. Сопротивление R_s отвечает за потери в электрической цепи, r_w показывает сопротивление диффузии электронов через пористую структуру полупроводника, r_k показывает сопротивление стока электрона из полупроводника в электролит, C_μ – это емкостная характеристика двойного электрического слоя на контакте полупроводник-электролит, $R_{FTO/EL}$ – сопротивление стока на контакте проводящее стекло-электролит, $C_{FTO/EL}$ – емкость на этом контакте, R_{CE} – сопротивление стока на контакте активатор контрэлектрода-электролит, C_{CE} – емкость на этом контакте, Z_d параметр, определяемый коэффициентом диффузии электролита [8].

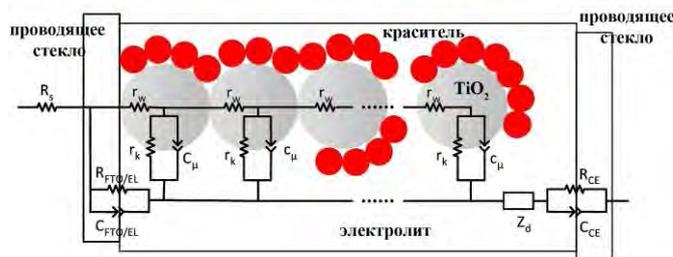


Рис. 9. Эквивалентная электрическая схема ячейки Гретцеля [8]

Имеющуюся схему можно упростить (рис. 10). Если сопротивление диоксида титана в полученном образце больше чем сопротивление проводящих стекол, то можно воспользоваться схемой изображенной на рисунке 10а. При противоположной ситуации можно воспользоваться схемой на рисунке 10б. В исследуемых образцах на наш взгляд реализуется вторая ситуация.

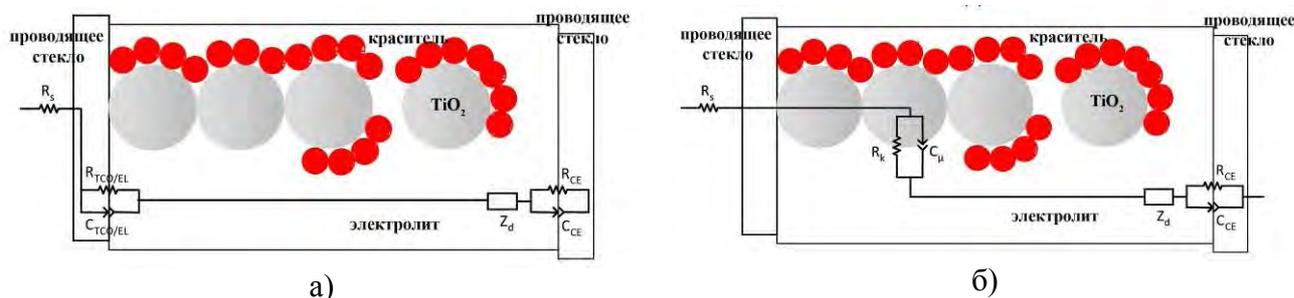


Рис. 10. Упрощенная эквивалентная электрическая схема ячейки Гретцеля а) проводимость $TiO_2 < FTO$, б) проводимость $TiO_2 > FTO$ [8]

Для изучения емкостных свойств образцов были проведены эксперименты по наблюдению отклика образцов на освещение непрерывным источником света. Для этого использовался непрерывный неодимовый лазер АТС 53-250 с гармоникой 532 нм.

На рисунке 11 представлены кинетические кривые отклика напряжения холостого хода ячеек на стационарное световое воздействие. Видно, что выход на свои рабочие параметры и выключение ячеек происходит не мгновенно, а с затяжкой по времени. Если использовать модель ячейки представленную на рисунке 10б, то эту затяжку можно объяснить зарядкой и разрядкой конденсатора.

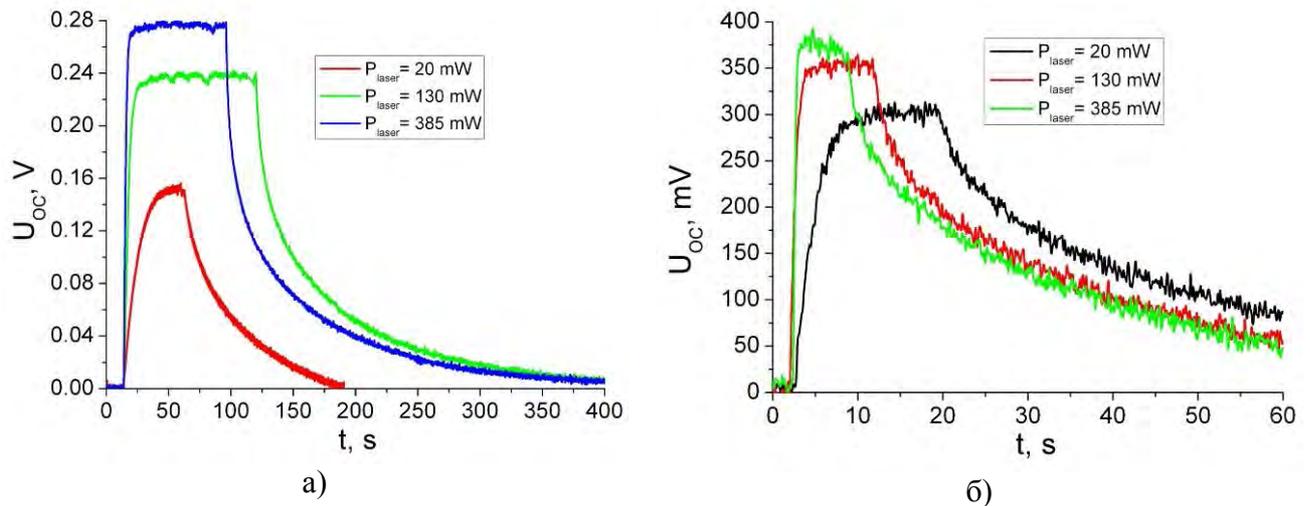


Рис. 11. Отклик ячеек Гретцеля на стационарное световое возбуждение а) стандартной ячейки Гретцеля, б) ячейки с наночастицами серебра.

Действительно, исследование показало, что поведение нарастающей $U_1(t)$ и спадающей $U_2(t)$ частей кинетических кривых для разных мощностей светового источника хорошо описываются экспоненциальным законом:

$$U_1(t) = U_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right); \quad U_2(t) = U_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (3)$$

где τ_1 – время нарастание напряжения в e раз при включении лазера (время зарядки конденсатора), τ_2 – время падения напряжения в e раз при выключении лазера (время разрядки конденсатора). Можно предположить, что параметр τ должен зависеть от распределенных параметров ячейки, таких как сопротивление и емкость:

$$\tau = R \cdot C \quad (4)$$

На рисунке 12 приведены графики сравнения параметров τ_1 и τ_2 для образцов с наночастицами серебра и без них при различных мощностях источника света. Видно, что параметр τ_1 зависит от мощности источника света,

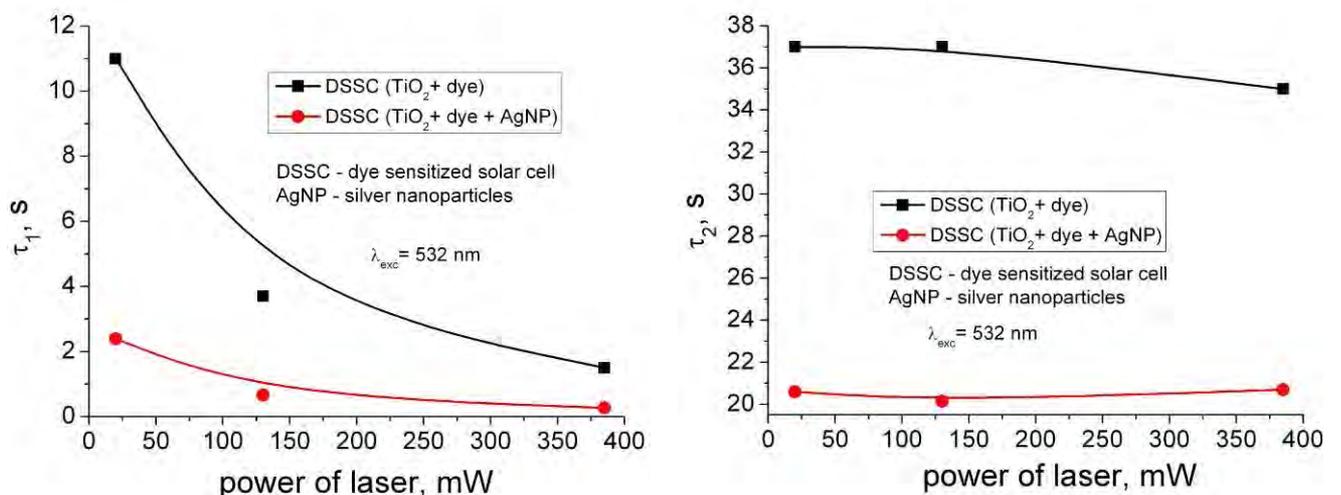


Рис. 12. Зависимость параметра а) τ_1 и б) τ_2 от мощности излучения лазера для ячейки Гретцеля с наночастицами серебра и стандартной ячейки Гретцеля

чем больше мощность источника света, тем быстрее батарея выходит на стационарный режим работы и наоборот. Напротив параметр τ_2 от мощности светового источника не зависит.

Следует отметить, что описанная выше зависимость параметров τ_1 и τ_2 от мощности источника света остается справедливой и для образцов с внедренными наночастицами серебра. Однако сами значения этих параметров для таких ячеек становятся гораздо меньше.

Таким образом, внедрение наночастиц металла в конструкцию фотовольтаических ячеек Гретцеля приводит к улучшению основных параметров работы, таких как КПД, ток короткого замыкания, а также уменьшает паразитную емкость, тем самым работа ячеек становится менее инертной.

Информация, полученная в результате проведенного исследования может лечь в основу метода повышения эффективности работы электрохимических солнечных ячеек сенсibilизированных красителями (DSSC - dye-sensitized solar cell).

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-08-31380-мол_а).

Список литературы

1. **Brian O'Regan, Michael Gratzel** *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // Nature, 1991, 353 (6346): 737–740.*
2. **Govorov A.O., Jaebeom Lee and Kotov N.A.** *Theory of plasmon-enhanced Forster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles // Physical Review B, - 2007, - Vol. 76, - P. 125308.*
3. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.** *Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // Вестник ОГУ. 2011. – Т. 123, -№ 4, - С. 128 – 135.*
4. **Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.** *Возможности улучшения характеристик сканирующего ближнепольного оптического микроскопа за счет плазмонно-резонансного увеличения скорости безызлучательного переноса энергии // Российские нанотехнологии. 2012, Т.7.№1-2. С.71.*
5. **Ying LiI.** *Photoelectrochemistry for Red Cabbage Extract as Natural Dye // International Journal Electrochemistry. – 2013. – Vol. 8.*
6. **Sally, D.** *Synthesis and Study of Silver Nanoparticles // Journal of Chemical Education. – 2007. - Vol. 84. - № 2.*
7. **Maribel, G.** *Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity // PWASET. - 2008. - Vol. 33.*
8. **Andrade, M.** *Study and characterization of Gratzel solar cells // University of Porto. – 2010.*