

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ИХ РАБОТЫ В СОСТАВЕ ЦВЕТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ И ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Е.А. Нижниковский

nizhnikovsky@mail.ru

МВНСКП РАН, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Исследованы перспективы создания фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии или солнечных элементов на базе цветосенсибилизированных широкозонных полупроводников и перовскитов. Рассмотрены возможная конструкция, материалы и технологии, необходимые для создания таких преобразователей. На основании изучения многочисленных литературных данных показано, что в качестве фотоанода целесообразно применять сенсibilизированный мезопористый диоксид титана. Пленка мезопористого диоксида титана имеет развитую поверхность и, соответственно, большую поверхность для адсорбции сенсibilизатора. Исследованы медиаторные системы, которые являются одними из ключевых компонентов фотоэлектрохимической ячейки, их характеристики оказывают существенное влияние на эффективность и стабильность устройств в целом, а также электрокатализаторы, необходимые для регенерации окисленного медиаторного компонента. Цветосенсибилизированные солнечные элементы на мезопористых полупроводниках вызывают все больший интерес, поскольку имеют относительно низкую стоимость, простую технологию производства и высокую эффективность преобразования солнечного света. Исследованы перовскиты — группа материалов со схожей кристаллической структурой, способных составить конкуренцию традиционным кремниевым солнечным элементам вследствие гибкости, низкой стоимости пленок и относительной простоте производственного процесса. Фотоэлектрохимические преобразователи на основе цветосенсибилизированных широкозон-

Ключевые слова

Солнечные элементы, фотоэлектрохимические преобразователи, кремний, мезопористый диоксид титана, перовскит, наноматериалы

ных полупроводников и перовскитов интересны	Поступила 19.03.2022
с позиции практики как альтернатива традицион-	Принята 25.04.2022
ной кремниевой технологии	© Автор(ы), 2022

Введение. Истошающиеся источники углеводородного топлива, экологические факторы, постоянный рост энергопотребления в мире вынуждают человечество искать альтернативные источники энергии. В настоящее время значительная часть энергии производится с использованием ископаемого углеводородного топлива, что может привести к парниковому эффекту и глобальному потеплению на планете. Один из наиболее доступных и перспективных источников альтернативной энергии — солнечная энергия. Привлекательность солнечной энергии базируется на том, что Солнце — это надежный источник чистой и возобновляемой энергии. Солнечные батареи или солнечные элементы (СЭ) весьма привлекательный источник альтернативной энергии, поскольку количество попадающей на поверхность Земли энергии не может не впечатлять. Например, в течение одного часа на поверхность Земли попадает больше энергии, чем могут произвести все углеводородные источники в течение одного года.

Однако, несмотря на значительные темпы роста солнечной энергетики, объем вырабатываемой в настоящее время фотовольтаикой электроэнергии мал даже по сравнению с другими источниками возобновляемой энергии. Основным препятствием широкому внедрению СЭ является высокая стоимость фотовольтаической энергии.

Для того чтобы фотовольтаика могла конкурировать с ископаемыми источниками энергии, цена на производимую СЭ электроэнергию должна быть снижена примерно в 5–10 раз. Решение этой проблемы невозможно без разработки новых прорывных технологий и использования достижений нанотехнологии.

Последние десятилетия на рынке солнечной энергетики доминировала кремниевая технология производства, в основе которой лежит диод с одиночным *p-n*-переходом. В настоящее время эта технология сталкивается с серьезной конкуренцией со стороны других технологий. Все многообразие СЭ, появившихся с момента изобретения первого кремниевого фотоэлемента [1] до настоящего времени, подразделены на три поколения. Первое поколение включает в себя СЭ на основе моно- и полимультикристаллического кремния и GaAs. Такие элементы характеризуются относительно высокими КПД и стабильностью параметров, но имеют высокую стоимость. Ко второму поколению СЭ относятся тонкопленочные элементы на основе *a-Si:H*, *μc-Si:H*, поликристаллических

CdTe/CdS, Cu-In(Ga)-Se(S) (так называемые CIGSS) и органических материалов, которые позволяют снизить расход дорогостоящих материалов, имеют относительно низкую стоимость, но обладают невысокими КПД и недостаточной стабильностью.

Однако ни первое, ни второе поколение СЭ не сможет обеспечить конкурентоспособность фотовольтаики не только с традиционными, но и с другими альтернативными возобновляемыми источниками энергии. Предполагается, что эту проблему можно решить с использованием СЭ третьего поколения. Одним из быстроразвивающихся направлений третьего поколения фотовольтаики являются СЭ на базе цветосенсибилизированных широкозонных полупроводников (dye-sensitized solar cells, DSC). Первые исследования в указанном направлении относятся к 1960 гг., когда в качестве электрода (фотоанода) фотоэлектрохимического преобразователя (ФЭХП) использовали оксид цинка *n*-типа [2]. В 1991 г. в качестве электрода применили сенсибилизированный мезопористый диоксид титана TiO₂ [3]. Пленка мезопористого оксида титана имеет развитую поверхность, соответственно, резко возрастает и поверхность для адсорбции сенсибилизатора. Эта технология вызвала большой интерес как альтернатива традиционной кремниевой технологии. Цветосенсибилизированные СЭ на мезопористых полупроводниках занимают одно из ведущих мест, поскольку имеют относительно низкую стоимость, простую технологию производства и высокую эффективность преобразования солнечного света.

С фундаментальной точки зрения принципиальное отличие DSC-ячеек от кремниевых СЭ состоит в том, что в них разделение фотогенерированных зарядов происходит на границе сенсибилизированного полупроводника, а перенос электрона — в толще полупроводника, в то время как при кремниевой технологии разделение и перенос зарядов происходит внутри одного и того же материала. Разделение зарядов и перенос электрона, происходящие в разных материалах (точнее, в разных частях полупроводника), позволяют существенно расширить возможности направленного улучшения материалов в целях повышения эффективности всего СЭ.

Основной принцип действия DSC-ячейки. Принцип действия приведенной конструкции (рис. 1) основан на том, что в результате поглощения кванта света сенсибилизатор (S_i) переходит в возбужденное электронное состояние (S^*), при этом он может инжектировать электрон в зону проводимости полупроводника. После передачи электрона полупроводнику сенсибилизатор переходит в окисленное состояние и может

быть восстановлен в результате захвата электрона от донора электронов, в качестве которого выступает редокс-пара (медиатор). Электроны из зоны проводимости полупроводника собираются на электроде — стеклянной подложке с проводящим покрытием типа ИТО (оксид индий-олова), проходят через внешнюю цепь и поступают на противоположный электрод, где участвуют в обратной реакции восстановления окисленного компонента медиатора. Максимальное достигаемое напряжение холостого хода ($U_{х.х}$) определяется разностью положения квазиуровня Ферми полупроводника при освещении и окислительно-восстановительным потенциалом редокс-пары. Фототок короткого замыкания ($I_{к.з}$) зависит от спектральных и окислительно-восстановительных свойств сенсibilизатора, медиатора и эффективности инжекции заряда. Теоретическое значение КПД ФЭХП составляет 33,3 %.

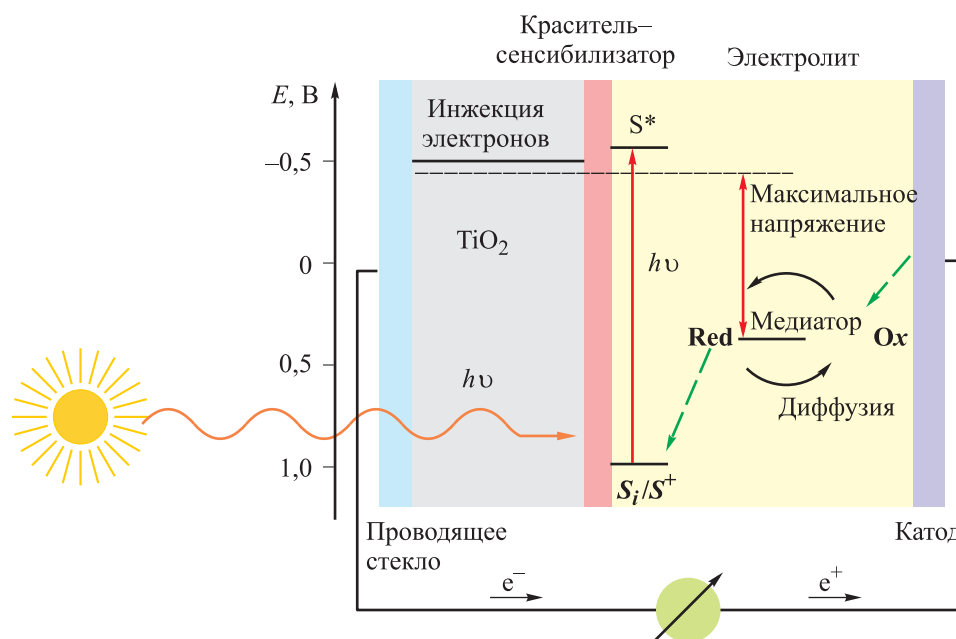


Рис. 1. Схема DSC-ячейки

Следует отметить, что в настоящее время максимальное значение КПД для одиночных ячеек небольшой площади составляет 12,3 % [4]; для модульных конструкций из восьми параллельных ячеек площадью апертуры 17,11 см² используется значение 9,9 % [5]. Согласно приведенным данным, имеется значительное различие реального и теоретического значений КПД, что, в свою очередь, может свидетельствовать о перспективах роста эффективности DSC.

DSC-ячейка представляет собой многослойную сэндвич-структуру, поэтому целесообразно рассмотреть каждую группу функциональных материалов отдельно.

Фотоанод на основе наноструктурированного диоксида титана.

В качестве фотоанода DSC-ячейки наиболее часто применяют мезопористый широкозонный полупроводник диоксида титана, который является нетоксичным, биосовместимым, недорогим и широко распространенным в природе материалом. Диоксид титана — полупроводник *n*-типа, у которого имеются дефекты кристаллической решетки в виде кислородных вакансий и который может существовать в виде трех различных кристаллических модификаций: 1) рутил; 2) анатаз; 3) брукит. Как правило, в DSC-ячейках используют нанокристаллические слои анатаза. Сенсibilизатор адсорбируется на поверхностном слое диоксида титана и, соответственно, является фотоанодом в ФЭХП, который поглощает солнечный свет. Важные показатели эффективности фотоанода — его пористость и шероховатость поверхности, поскольку, чем выше эти показатели, тем лучше поглощается свет. Электронный транспорт в слое диоксида титана зависит от нескольких параметров, прежде всего от природы наночастиц и их связи между собой. Полагается, что транспорт фотоиндуцированных электронов через слой мезопористого полупроводника к заднему (тыльному) электроду происходит непосредственно за счет механизма диффузии и в основном ограничен процессами захвата носителей на ловушках и их генерацией из ловушек, которые имеются в наночастицах и на границах зерен [6]. Транспорт электронов в слое диоксида титана занимает весьма важное место в общей картине функционирования DSC-ячейки, так как существенно влияет на рекомбинацию носителей, эффективность сбора электронов и внутреннее сопротивление полупроводника.

Несмотря на множество попыток улучшить интегральную эффективность DSC-ячейки, меняя только морфологию поверхности, добиться заметного прогресса по сравнению с DSC на основе мезопористого диоксида титана пока не удается [7, 8]. Одной из причин того, что результаты по модифицированию поверхности не оправдывают ожиданий, является относительно малая по сравнению с мезопористым оксидом титана удельная поверхность одномерных структур, что снижает объем адсорбированного на ней сенсibilизатора и, соответственно, не позволяет достичь высокой эффективности преобразователя в целом. Одной из перспективных может оказаться идея формировать фотоанод путем смешения одномерных столбчатых структур и наночастиц диоксида титана. Таким образом в [9]

удалось добиться высоких показателей эффективности, в частности повысить эффективность DSC-ячейки на 44 % при добавлении 15 % (масс.) наностолбиков к наночастицам по сравнению с DSC-анодом на основе только наночастиц диоксида титана. Таким образом, слои на основе наночастиц диоксида титана в виде сфер (шариков) различного размера могут использоваться в качестве стандартных мезопористых прозрачных слоев для увеличения эффективности поглощения света без дополнительной «нагрузки» на краситель [10].

Достижения в области медиаторных систем. Редокс-электролит, или медиатор — один из ключевых компонентов DSC-ячейки, характеристики которого существенно влияют на эффективность и стабильность устройства в целом. Редокс-системы, используемые в DSC-ячейках, можно разделить на три категории: 1) жидкие; 2) полимерные или квазитвердые электролиты [11]; 3) твердые полимерные электролиты с неорганическим наполнителем в виде суспензии оксида титана. В общем случае функция редокс-системы состоит в переносе электронов с противоэлектрода к окисленному красителю, образуемому при инжекции фото-возбужденного электрона в фотоанод.

Для решения этих задач исследователи применяют разнообразные синтетические подходы для чего используют соединения с различными катионами, например ионы щелочных металлов или органические компоненты, содержащие четвертичные аммоний-катионы, что в некоторых случаях позволяет выяснить роль добавок в кинетике редокс-процесса [12]. Таким образом, электролит вносит значительный вклад в общую эффективность мезопористых DSC-ячеек.

Как уже было отмечено, жидкие электролиты, основанные на редокс-паре иодид–трииодид I^- / I_3^- , являются наиболее распространенными системами для DSC-ячеек в силу достаточной эффективности. Они удовлетворяют минимальным требованиям, предъявляемым к редокс-парам, поскольку у них достаточно высокие растворимость в органических растворителях и ионная подвижность. Энергетический уровень редокс-пары I^- / I_3^- в электролите равен примерно 0,4 В относительно нормального водородного электрода (НВЭ), он незначительно зависит от концентрации иодида и трииодида в растворе. Поэтому один из основных недостатков такой редокс-пары состоит в том, что уровень редокс-потенциала практически не варьируется и не может меняться в требуемых пределах. Использование системы иодид–трииодид ограничивает величину $U_{x,x}$ вследствие излишних потерь напряжения при регенерации красителя.

Для того чтобы исключить указанный недостаток и повысить эффективность DSC-ячеек, исследователи обращают внимание на безыодидные системы. Наиболее перспективные результаты выявлены при использовании комплексов кобальта в качестве одноэлектронной внешнесферной редокс-пары в сочетании с донорно-π-акцепторным (D-π-A) органическим красителем. Установлено, что использование подобной редокс-пары $\text{Co(III/II)(2,2'-bipyridine)}_3$ в сочетании с красителем на основе порфирина цинка совместно с (D-π-A)-органическим красителем позволяет расширить спектральный отклик системы за счет увеличенного интегрального поглощения света и достичь рекордной эффективности (более 12 %) [13]. Преимущество редокс-пары на базе комплекса кобальта — за счет более высокого редокс-потенциала (0,57 В относительно НВЭ) по сравнению с иодидной системой увеличилось значение $U_{\text{х.х}} = 965$ мВ. Установлено, что важную роль в выборе катода играют его электрокаталитические свойства. Вольтамперометрические измерения показывают, что выбор платинового электрода для редокс-пары I^- / I_3^- вполне оптимален, в то время как для комплексов кобальта платина не применима, так как редокс-поведение последних на платине необратимо. Углеродный электрод является плохим катализатором для электрохимических трансформаций редокс-пары I^- / I_3^- , но для кобальтовой системы он вполне допустим.

Комплекс кобальта ди-трет-бутил катиона Co(DTB)_3^{2+} абсолютно электрохимически инертен на проводящей подложке ИТО фотоанода, что подтверждает важную роль материала электрода, на котором происходит специфическое взаимодействие между электрокатализатором и электроактивными частицами и который изменяет активационный барьер для осуществления гетерогенного электронного переноса (рис. 2). Следует отметить, что проводящее стекло и в случае редокс-пары I^- / I_3^- также не является электроактивным [14].

Электрокатализаторы регенерации медиаторных систем. В большинстве случаев в качестве электрокатализатора регенерации окисленного медиаторного компонента пары I^- / I_3^- используют платиновый катализатор, который тонким слоем наносится на проводящую стеклянную подложку. Применение альтернативных медиаторных систем открывает возможности для внедрения новых материалов при конструировании ФЭХП. Электрокаталитические свойства материала противоиэлектрода играют важную роль в выборе подходящих катализаторов регенерации окисленных форм медиаторных систем. Активным катализатором вос-

становления окисленной формы кобальта(III) является углеродный электрод и другие более дешевые по сравнению с платиной материалы — нанопластинчатой структуры графен, функционализированные графеновые листы, проводящие полимеры на основе производных политиофена (PEDOT) [13]. Согласно [14], применение PEDOT в качестве электрокатализатора восстановления окисленной формы медиатора особенно благоприятно при использовании в качестве подложек фотоанода в ФЭХП гибких полимерных матриц с проводящим слоем ИТО.

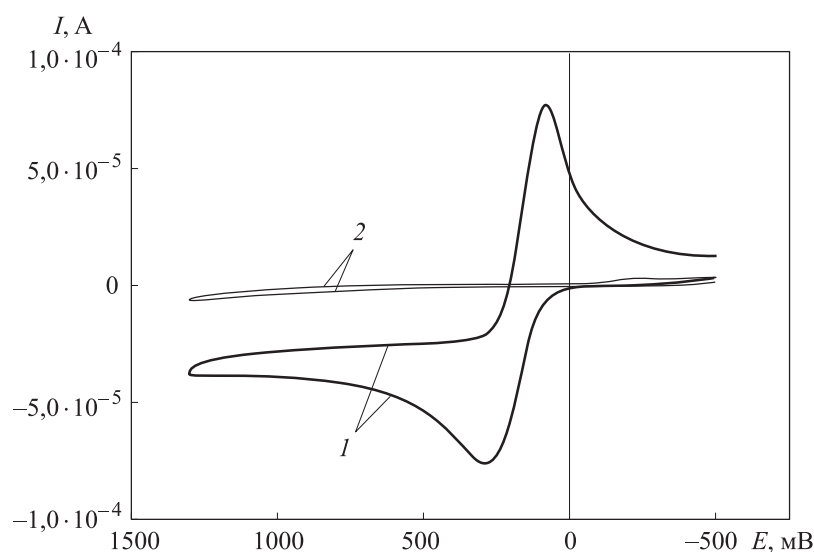


Рис. 2. Циклическая вольтамперометрия (10^{-3} М) комплекса $\text{Co}(\text{DTB})_3^{2+}$ в AN на фоне 0,1 М Bu_4NPF_6 на стеклоуглероде (1) и на проводящем стекле ИТО (2) [14]

Применение полимерных электролитов в DSC-ячейках. Жидкие электролиты являются наиболее «слабым» звеном во всей конструкции такого типа солнечных преобразователей и в значительной степени ограничивают круг задач при практическом использовании ФЭХП. Очевидно, что органические растворители при повышенных значениях температуры, а именно такие температуры являются рабочими для СЭ, проявляют тенденцию к испарению, и соответственно, определяют нестабильность всего устройства. Поэтому особый интерес представляют работы по замене жидких электролитов и внедрению в DSC-ячейки органических твердотельных электролитов — материалов, в которых осуществляется дырочный транспорт носителей (hole transport material, HTM).

В случае твердотельных DSC-ячеек требуется более тонкий слой фотоанода по сравнению с жидкими конструкциями. Во-первых, возникают ве-

роятные проблемы с заполнением пор раствором полимера, во-вторых, при тонком фотоаноде проще выявить требуемую диффузионную длину носителей, при которой поверхностная рекомбинация носителей была бы исключена или значительно уменьшена. Кроме того, блокирующий слой исключает непосредственный контакт между проводящим слоем ИТО и НТМ, что также направлено на уменьшение рекомбинации на поверхности. Монослой красителя адсорбируется верхним слоем мезопористого оксида титана, затем он пропитывается раствором НТМ. Проникание раствора НТМ в поры диоксида титана представляет собой наиболее критичный этап для получения высокоэффективного устройства. Если поры диоксида титана не полностью заполнятся электролитом, то не все молекулы адсорбированного в порах красителя будут участвовать в переносе дырок, следовательно, не будет полноценной инжекции электронов в слой диоксида титана. Слой диоксида титана с пониженной толщиной является более предпочтительным для заполнения пор раствором НТМ. Тонкий слой органического НТМ контактирует с металлическим (как правило, Ag или Au) противоэлектродом, который, в свою очередь, осаждается в вакууме. В настоящее время наиболее хорошо изученным и эффективным материалом НТМ является 2,2'-7,7'-тетракис(N,N-ди-*p*-метоксифениламин)9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD). Первая DSC-ячейка, в которой в качестве твердого электролита был применен spiro-MeOTAD, показала эффективность 0,74 % в условиях полного солнечного освещения (AM1.5, 100 мВт/см²) [15].

Одной из проблем является заполнение пор раствором НТМ, поэтому естественным для создания DSC-ячеек представляется подход с использованием фотоанодов на основе различных наноструктурированных форм диоксида титана, таких как нанотрубки, нанопровода, нановолокна и т. п. Для изготовления фотоанода в [16] методом анодирования титана на стеклянной подложке со слоем фторированного ИТО (так называемого FTO) приготовлены высокоупорядоченные, вертикально ориентированные нанотрубки оксида титана. Диаметр пор в слое 40...50 нм. При стандартном солнечном освещении (AM1.5) с D-π-A-органическим красителем (рис. 3) и медиатором spiro-MeOTAD была достигнута эффективность преобразования 1,68 % при использовании нанотрубок и 3,8 % при применении нанокристаллического диоксида титана.

Рекордные значения КПД для DSC-ячеек с жидкой медиаторной системой составляют более 12 %, в то время как для аналогичных ячеек с полимерным электролитом — 7,2 % [17].

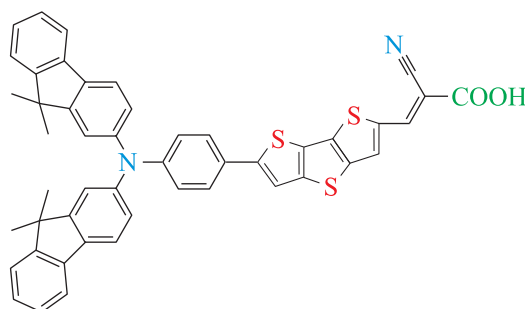


Рис. 3. Структура органического красителя

Выбор красителей для DSC-ячеек. Ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет примерно 3,2 эВ, поэтому для поглощения солнечного света требуется краситель или сенсibilизатор, который был бы жестко «закреплен» на мезопористой пленке полупроводника. Интегральным параметром, определяющим эффективность того или иного красителя в СЭ, является так называемый показатель эффективности сбора солнечного света СЭ (*LHE*), который можно определить по спектру поглощения структуры. Показатель *LHE* зависит от количества красителя, закрепленного на поверхности полупроводника, коэффициента поглощения красителя и ширины полосы поглощения, и рассчитывается из коэффициента поглощения или экстинкции *A* для конкретной длины волны сенсibilизированной пленки диоксида титана по уравнению: $LHE(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)}$. Чем выше значение *LHE*, тем более эффективен процесс преобразования солнечного света в электрическую энергию.

Среди металлоорганических красителей одними из перспективных и широко используемых являются полипиридиновые комплексы рутения(II). Они химически стабильны, легко обратимо принимают и отдают электрон, обладают необходимым окислительно-восстановительным потенциалом, который можно варьировать за счет лигандного окружения, имеют высокий коэффициент молярного поглощения. Последний параметр и диапазон спектра поглощения в видимой области УФ-спектра можно изменять за счет введения в лигандное окружение тех или иных функциональных групп. Ввиду использования металлоорганических комплексов рутения(II) КПД DSC-ячеек превышает 10 % [18, 19].

В отдельную группу металлоорганических комплексов рутения, используемых в качестве сенсibilизаторов, можно выделить циклометаллированные соединения, где, кроме связей Ru–N, присутствует связь Ru–C ароматического кольца.

Использование циклометаллированных комплексов рутения в ФЭХП перспективно в первую очередь вследствие возможности управления окислительно-восстановительными и спектральными свойствами комплексов путем тонкой «настройки» НСМО и ВЗМО энергетических уровней.

В последние годы такие красители интенсивно исследуются, в частности, изучены органические красители на основе трифениламина (ТРА), в которых фрагмент ТРФ является донором, цианоакрильная кислотная группа — акцептором, присутствует мостиковая система. Исследованы два органических сенсбилизатора на основе ТРА с разными алкильными заместителями (*p*-N,N-диметиланилин и *o,p*-дибутоксифенил), работающими совместно с кобальтовым медиатором [20]. Установлено, что алкильное удлинение в молекуле красителя эффективно для замедления поверхностной рекомбинации, что положительно влияет на эффективность DSC-ячейки.

Гибкие полимерные матрицы для разработки солнечных элементов. Развитие производства гибких полимерных матриц с нанесенным проводящим слоем открывает новые функциональные возможности [21]. Гибкие компоненты ФЭХП будут иметь много преимуществ, поскольку позволят организовать непрерывное и более недорогое электропитание для различных портативных устройств.

Эффективность гибких СЭ зависит от оптимизации и совместимости каждого компонента ФЭХП. Особенно важно в таких устройствах иметь высокую поверхность нанокристаллических материалов — фотоанодов, что позволит адсорбировать на этой поверхности достаточное число молекул сенсбилизатора для эффективного поглощения световой энергии. Экспериментальные работы в области исследования характеристик ФЭХП на гибких матрицах только начались, и предстоит большая работа, чтобы характеристики СЭ на гибких подложках приблизились к характеристикам ФЭХП на проводящих стеклянных подложках.

Перовскиты — группа материалов со схожей кристаллической структурой, способных составить конкуренцию традиционным кремниевым СЭ ввиду гибкости, низкой стоимости пленок и относительной простоте производственного процесса. Однако до сих пор некоторые особенности структуры и потенциальный эффект замены в таких СЭ одних металлов другими оставались невыясненными.

Производственный процесс изготовления кремниевых СЭ требует высокотемпературного режима (1400 °С) и сложного оборудования, тогда как перовскитовые пленки производятся при температуре всего

100 °С. Оборудование для их изготовления имеет низкую стоимость, кроме того, состав на основе перовскита можно наносить на разные поверхности, что значительно расширяет сферу применения такого фотоэлектрического элемента.

Перспективы применения перовскитов в качестве поглощающих солнечный свет материалов и/или материалов с дырочной проводимостью в DSC-ячейках. Соединения с кристаллической структурой, подобной структуре CaTiO_3 , относятся к классу перовскитов. Смешанные органические/неорганические перовскиты привлекают внимание исследователей вследствие уникальных характеристик, такими как сверхпроводимость, оптические спектры, транспортные свойства и т. д. Одним из наиболее привлекательных перовскитов является метиламмоний галогенида свинца, который может применяться как поглощающее свет вещество в мезопористых СЭ, поскольку имеет широкий спектр поглощения в видимой области и большое сечение захвата квантов света.

Основной строительный блок органических/неорганических гибридных материалов имеет кубическую структуру AMX_3 , где М — катион металла; X — анион галогенида или кислорода. Они образуют октаэдрическую структуру MX_6 , в центре псевдокуба находится катион металла, анионы галогенида образуют вокруг иона металла практически правильный октаэдр. Органический катион А занимает кубооктаэдрические полости, которые образуются в такой трехмерной структуре. Размер органического катиона является критической величиной, поскольку он влияет на образование конечной плотной упаковки перовскита. Катион может войти только в пространство, образованное четырьмя соседними октаэдрами, которое соединено через вершины.

Оптические и электронные свойства перовскитов могут варьироваться в широких пределах в зависимости от размеров иона металла и органического катиона. Известны соединения перовскитов с общей формулой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$, где М = Sn, Pb и X = Cl, Br, I. Выявлено значительное влияние размера, структуры, пространственного расположения атомов и зарядов органического катиона на конечную структуру перовскита и его свойства [22].

Нанокристаллы $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ использованы в качестве сенситизаторов для слоев мезопористого диоксида титана совместно с жидкой парой $\text{I}^- / \text{I}_3^-$, при этом удалось добиться эффективности 3,8 % [22]. Систематическое исследование перовскитов $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ как материалов для поглощения света позволило достичь эффективности

6,54 % при AM1.5. Органические/неорганические гибридные перовскиты имеют преимущество по сравнению с другими кристаллическими структурами, используемыми как красители, поскольку обладают высокой поглощающей способностью и термостабильностью. Однако основная задача для устройств с перовскитами — создание ячейки с твердотельным электролитом.

DSC-ячейка на основе мезопористого диоксида титана с перовскитом, как сенсibilизатором, при стандартном освещении AM1.5 показала эффективность 9,7 %, при этом плотность тока короткого замыкания достигала весьма высоких значений 17,6 мА/см² при толщине слоя диоксида титана 0,6 мкм, что связано с большим сечением захвата у красителя (CH₃NH₃)PbI₃ 1,5 · 10⁴ при длине волны 550 нм [23].

Представляет интерес устройство СЭ, когда широкозонный полупроводник диоксида титана заменен диэлектриком Al₂O₃, чтобы сформировать так называемую мезопористую суперструктурированную солнечную батарею. Оксид алюминия служит своего рода остовом (скелетом) для заполнения его слоем перовскита. Установлено, что транспорт носителей заряда через слой перовскита происходит гораздо быстрее по сравнению с транспортом в слое диоксида титана [24]. Комбинация смешанного галогенида перовскита (CH₃NH₃)PbI₂Cl как поглощающего материала сверху пленки Al₂O₃ дает рекордные значения эффективности (10,9 %) для мезопористых суперструктурированных устройств. Напряжение холостого хода, полученное для такой конструкции, оказалось на 200 мВ выше, чем для DSC-ячеек на оксиде титана. В таких устройствах электроны движутся через слой перовскита, а дырки — через spiro-MeOTAD.

Перовскит (CH₃NH₃)PbI₃ может одновременно действовать как эффективное поглощающее вещество и как проводник для дырок в гетероструктуре (CH₃NH₃)PbI₃/TiO₂ [25]. DSC-ячейка, созданная на основе нанослоя диоксида титана (анатаза) с верхним покрытием (CH₃NH₃)PbI₃ без дополнительного материала для транспорта дырок смогла показать КПД 5,5 % при стандартных условиях освещения (AM1.5 и интенсивность 1000 Вт/м²), при уменьшении интенсивности до 100 Вт/м² эффективность возрастала до 7,3 % [26]. Особенностью такой конструкции являлось то, что на нижний электрод (слой FTO на стеклянной подложке) сначала наносился плотный слой оксида титана толщиной 100 нм в качестве блокирующего слоя, а затем на него помещался слой толщиной 500 нм нанополосок анатаза с гранями (001). В качестве верхнего элек-

трода применялось золото. Это показало прекрасный отклик фототока в спектральном диапазоне вплоть до 800 нм с максимумом между 400 и 540 нм.

Развитие перовскитных солнечных батарей происходит очень быстро. Следует отметить, что если в 2009 г. эффективность перовскитных солнечных батарей составляла 3,8 %, то в 2014 г. их эффективность достигла 20,1 % [21, 27].

Заключение. Проанализированы пути создания фотоэлектрохимических преобразователей на основе цветосенсибилизированных широкозонных полупроводников и перовскитов. Показано, что исследуемые ФЭХП представляют большой интерес с позиции практики как альтернатива традиционным кремниевым преобразователям. Ожидается, что бескремниевые преобразователи будут более простыми в производстве и более недорогими, чем традиционные на основе кремния. Рассмотрены возможная конструкция, материалы и технологии, необходимые для создания преобразователей на основе перовскитов, которые отличаются большей надежностью и долговечностью, чем преобразователи на основе цветосенсибилизированных структур, так как являются полностью твердотельными в отличие от DSC, содержащих жидкий электролит. Исследования бескремниевых ФЭХП продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Chapin D.M., Fuller C.S., Pearson G.L. A new silicon *p-n* junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.*, 1954, vol. 25, iss. 5, art. 676. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1721711>
- [2] Gerischer H., Michel-Beyerle M.E., Rebentrost F., et al. Sensitization of charge into semiconductors with large band gap. *Electrochim. Acta*, 1968, vol. 13, iss. 6, art. 1509. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(68\)80076-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(68)80076-3)
- [3] O'Regan B.O., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, vol. 353, pp. 737–740. DOI: <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- [4] Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N., et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 2011, vol. 334, no. 6056, pp. 629–634. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1209688>
- [5] Green M.A., Emery Y.H.K., Warta W., et al. Solar cell efficiency tables. *Prog. Photovolt.*, 2012, vol. 20, iss. 1, pp. 12–20. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2163>
- [6] Haque S.A., Tachibana Ya., Willis R.L., et al. Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, iss. 3, pp. 538–547. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp991085x>

- [7] Enache-Pommer E., Liu B., Aydil E.S. Electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells made from single-crystal rutile TiO₂ nanowires. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, pp. 9648–9652. DOI: <https://doi.org/10.1039/B915345D>
- [8] Fujihara K., Kumar A., Jose R., et al. Spray deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, no. 36, art. 365709. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/36/365709>
- [9] Lee J., Kim S., Jang J., et al. Verification and mitigation of ion migration in perovskite solar cells. *APL Mater.*, 2019, vol. 7, iss. 4, art. 041111. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5085643>
- [10] Sauvage F., Chen D., Comte P., et al. Dye-sensitized solar cells employing a single film of mesoporous TiO₂ beads achieve power conversion efficiencies over 10 %. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, iss. 8, pp. 4420–4425. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn1010396>
- [11] Durrant J., Haque S. A solid compromise. *Nature Mater.*, 2003, vol. 2, pp. 362–363. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat914>
- [12] Watson D.F., Meyer G.J. Cation effects in nanocrystalline solar cells. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, vol. 248, iss. 13-14, pp. 1391–1406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.015>
- [13] Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N., et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 2011, vol. 334, no. 6056, pp. 629–634. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1209688>
- [14] Cameron P.J., Peter L.M. Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, iss. 51, pp. 14394–14400. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp030790+>
- [15] Bach U., Lupo D., Comte P., et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 1998, vol. 395, pp. 583–585. DOI: <https://doi.org/10.1038/26936>
- [16] Chen P., Brillet J., Bala H., et al. Solid-state dye-sensitized solar cells using TiO₂ nanotube arrays on FTO glass. *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, iss. 30, pp. 5325–5328. DOI: <https://doi.org/10.1039/B905196A>
- [17] Burschka J., Dualeh A., Kessler F., et al. Tris(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as *p*-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, iss. 45, pp. 18042–18045. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja207367t>
- [18] Yin J.-F., Velayudham M., Bhattacharya D., et al. Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells — a goal toward a “bright” future. *Coord. Chem. Rev.*, 2012, vol. 256, iss. 23-24, pp. 3008–3035. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.06.022>
- [19] Nazeeruddin M.K., Péchy P., Renouard T., et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol. 123, iss. 8, pp. 1613–1624. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja003299u>

- [20] Feldt S.M., Gibson E.A., Gabrielsson E., et al. Design of organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, iss. 46, pp. 16714–16724. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja1088869>
- [21] Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>
- [22] Mitzi D.B., Field C.A., Harrison W.T.A., et al. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature*, 1994, vol. 369, pp. 467–469. DOI: <https://doi.org/10.1038/369467a0>
- [23] Takagahara T., Takeda K. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 46, iss. 23, art. 15578. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15578>
- [24] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic. *Cells. J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, iss. 17, pp. 6050–6051. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [25] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka Ts., et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
- [26] Etgar L., Gao P., Xue Zh., et al. Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, pp. 17396–17399. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja307789s>
- [27] Гринберг В.А., Медведько А.В., Емец В.В. и др. Циклометаллированный комплекс рутения как перспективный сенсibilизатор фотоэлектрохимических преобразователей. *Электрохимия*, 2014, т. 50, № 6, с. 563–569. DOI: <https://doi.org/10.7868/S042485701406005X>

Нижниковский Евгений Александрович — д-р техн. наук, профессор, заместитель председателя МВНСП РАН (Российская Федерация, 119296, Москва, Ленинский пр-т, д. 64А).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Нижниковский Е.А. Сравнительное изучение наноматериалов в условиях их работы в составе цветосенсибилизированных и перовскитных солнечных батарей. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2022, № 5 (104), с. 139–158. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-5-139-158>

COMPARATIVE STUDY OF NANOMATERIALS IN THE CONDITIONS OF THEIR OPERATION AS PART OF COLOR-SENSITIZED AND PEROVSKITE SOLAR CELLS

E.A. Nizhnikovskiy

nizhnikovsky@mail.ru

Interdepartmental Scientific Council on Complex Problems of Physics,
Chemistry and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation

Abstract

The prospects for creating the photoelectrochemical solar energy converters or solar cells based on the color-sensitized wide-gap semiconductors and perovskites were studied. Possible design, materials and technologies required in creation of such converters were considered. Based on the study of numerous literature data, it was demonstrated that the use of sensitized mesoporous titanium dioxide as a photoanode was quite expedient. The mesoporous titanium oxide film has a developed surface and, accordingly, a large area for the sensitizer adsorption. Mediator systems were studied, which were one of the key components of a photoelectrochemical cell; their characteristics significantly affect efficiency and stability of devices in general, as well as the electrocatalysts required in regeneration of the oxidized mediator component. Color-sensitized solar cells based on the mesoporous semiconductors are of the increasing interest because of their relatively low cost, simple manufacturing technology and high solar light conversion efficiency. Perovskites were studied; they include a group of materials with similar crystal structure able to compete with traditional silicon solar cells due to their flexibility, low cost of films and relative simplicity in the manufacturing process. Photoelectrochemical converters based on color-sensitized wide-gap semiconductors and perovskites are interesting from a practical point of view as an alternative to the traditional silicon technology

Keywords

Solar cells, photoelectrochemical converters, silicon, mesoporous titanium dioxide, perovskite, nanomaterials

Received 19.03.2022

Accepted 25.04.2022

© Author(s), 2022

REFERENCES

- [1] Chapin D.M., Fuller C.S., Pearson G.L. A new silicon *p-n* junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.*, 1954, vol. 25, iss. 5, art. 676. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1721711>

- [2] Gerischer H., Michel-Beyerle M.E., Rebentrost F., et al. Sensitization of charge into semiconductors with large band gap. *Electrochim. Acta*, 1968, vol. 13, iss. 6, art. 1509. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(68\)80076-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(68)80076-3)
- [3] O'Regan B.O., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, vol. 353, pp. 737–740. DOI: <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- [4] Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N., et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 2011, vol. 334, no. 6056, pp. 629–634. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1209688>
- [5] Green M.A., Emery Y.H.K., Warta W., et al. Solar cell efficiency tables. *Prog. Photovolt.*, 2012, vol. 20, iss. 1, pp. 12–20. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2163>
- [6] Haque S.A., Tachibana Ya., Willis R.L., et al. Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, iss. 3, pp. 538–547. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp991085x>
- [7] Enache-Pommer E., Liu B., Aydil E.S. Electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells made from single-crystal rutile TiO₂ nanowires. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, pp. 9648–9652. DOI: <https://doi.org/10.1039/B915345D>
- [8] Fujihara K., Kumar A., Jose R., et al. Spray deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, no. 36, art. 365709. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/36/365709>
- [9] Lee J., Kim S., Jang J., et al. Verification and mitigation of ion migration in perovskite solar cells. *APL Mater.*, 2019, vol. 7, iss. 4, art. 041111. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5085643>
- [10] Sauvage F., Chen D., Comte P., et al. Dye-sensitized solar cells employing a single film of mesoporous TiO₂ beads achieve power conversion efficiencies over 10 %. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, iss. 8, pp. 4420–4425. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn1010396>
- [11] Durrant J., Haque S. A solid compromise. *Nature Mater.*, 2003, vol. 2, pp. 362–363. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat914>
- [12] Watson D.F., Meyer G.J. Cation effects in nanocrystalline solar cells. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, vol. 248, iss. 13-14, pp. 1391–1406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.015>
- [13] Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N., et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 2011, vol. 334, no. 6056, pp. 629–634. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1209688>
- [14] Cameron P.J., Peter L.M. Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, iss. 51, pp. 14394–14400. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp030790+>
- [15] Bach U., Lupo D., Comte P., et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 1998, vol. 395, pp. 583–585. DOI: <https://doi.org/10.1038/26936>

- [16] Chen P., Brillet J., Bala H., et al. Solid-state dye-sensitized solar cells using TiO₂ nanotube arrays on FTO glass. *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, iss. 30, pp. 5325–5328. DOI: <https://doi.org/10.1039/B905196A>
- [17] Burschka J., Dualeh A., Kessler F., et al. Tris(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as *p*-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, iss. 45, pp. 18042–18045. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja207367t>
- [18] Yin J.-F., Velayudham M., Bhattacharya D., et al. Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells — a goal toward a “bright” future. *Coord. Chem. Rev.*, 2012, vol. 256, iss. 23-24, pp. 3008–3035. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.06.022>
- [19] Nazeeruddin M.K., Péchy P., Renouard T., et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol. 123, iss. 8, pp. 1613–1624. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja003299u>
- [20] Feldt S.M., Gibson E.A., Gabrielsson E., et al. Design of organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, iss. 46, pp. 16714–16724. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja1088869>
- [21] Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>
- [22] Mitzi D.B., Field C.A., Harrison W.T.A., et al. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature*, 1994, vol. 369, pp. 467–469. DOI: <https://doi.org/10.1038/369467a0>
- [23] Takagahara T., Takeda K. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys. Rev. B.*, 1992, vol. 46, iss. 23, art. 15578. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15578>
- [24] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic. *Cells. J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, iss. 17, pp. 6050–6051. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [25] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka Ts., et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
- [26] Etgar L., Gao P., Xue Zh., et al. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, pp. 17396–17399. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja307789s>
- [27] Grinberg V.A., Medved'ko A.V., Emets V.V., et al. Cyclometalated ruthenium complex as a promising sensitizer in dye-sensitized solar cells. *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 503–509. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193514060056>

Nizhnikovskiy E.A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Deputy Chairman, Interdepartmental Scientific Council on Complex Problems of Physics, Chemistry and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences (Leninskiy prospekt 64A, Moscow, 119296 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Nizhnikovskiy E.A. Comparative study of nanomaterials in the conditions of their operation as part of color-sensitized and perovskite solar cells. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2022, no. 5 (104), pp. 139–158 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-5-139-158>

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
press@bmstu.ru <https://bmstu.press>

Подписано в печать 18.10.2022

Формат 70 × 108/16

Усл.-печ. л. 13,8

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
baumanprint@gmail.com