

И.О. Селянин, А.С. Ворох, Н.С. Кожевникова
(ИХТТ УрО РАН, УрФУ, г. Екатеринбург)

СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА PbS/TiO₂, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Материалы на основе TiO₂ широко используются в области альтернативной энергетики, например, в качестве фотоактивного слоя солнечных электрохимических ячеек [1]. Для повышения эффективности солнечного элемента широко применяется метод сенсбилизации матрицы TiO₂ красителями и квантовыми точками [2] для уменьшения ширины запрещённой зоны и увеличения фоточувствительности материала. Сенсбилизация красителем позволяет TiO₂ поглощать излучение в видимой области спектра, что труднодостижимо при использовании чистого диоксида титана. В качестве таких красителей могут выступать натуральные антоцианы (например, из сока черники) или искусственные красители (например, эозин метиленовый синий). В качестве квантовых точек используют наночастицы халькогенидов металлов с меньшей шириной запрещённой зоны, чем у чистого TiO₂ (3.2 эВ), например, сульфиды свинца [3] (0.4 эВ) или кадмия [4] (2.4 эВ). В данной работе предложен метод синтеза нанокристаллических композитов PbS/TiO₂, где наночастицы сульфида свинца играют роль сенсбилизующего агента и показана возможность использования данного материала в качестве фотоактивного слоя солнечного элемента.

Синтез нанокристаллических композитов PbS/TiO₂ состоял из двух этапов: (I) химическое осаждение в растворе PbS и (II) золь-гель синтез для получения оксида титана. Причем реакция гидролиза *n*-бутоксиды титана (IV) Ti(OBu)₄ проводилась непосредственно в водном коллоидном растворе сульфидных наночастиц. Предложенный метод синтеза позволил получить нанокристаллический композит PbS/TiO₂ в нейтральной среде при низкой температуре и атмосферном давлении, без дополнительного нагрева ксерозолей при высоких температурах или применения обработок ультразвуком и агрессивными средами.

Полученные образцы исследованы методами рентгеновской дифракции (рис. 1). Дифракционные спектры всех образцов получены с использованием автоматического дифрактометра Shimadzu MAXima-X XRD-7000 с излучением CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), в диапазоне углов 2θ

15-90° с шагом 0.03° и временем выдержки в точке 10 сек. Методом рентгенофазового анализа установлено, что композит состоит из наноструктурированных фаз TiO₂ – анатаза и брукита, а также содержит около 0.5 ат. % фазы нанокристаллического PbS.

Далее, используя синтезированные композиты PbS/TiO₂ в качестве замены чистого диоксида титана, были созданы ячейки Гретцеля. Создание тестовой ячейки идёт в несколько стадий:

1. Нанесение PbS/TiO₂. К порошку PbS/TiO₂ массой 0.6 г был добавлен 1 мл уксусной кислоты с последующим перемешиванием и измельчением в ступке в течение 5 минут до образования суспензии, в которую был добавлен ПАВ. Однородный тонкий слой PbS/TiO₂ был нанесён на стекло ITO (indium tin oxide - диоксид олова, допированный индием) Sigma-Aldrich.
2. Отжиг. После нанесения на стекло слой PbS/TiO₂ был помещен в печь на 30 минут при температуре 350°C для отжига на воздухе.
3. Окрашивание (для некоторых образцов). При окрашивании черникой в чашку Петри было налито 10 мл свежесжатого черничного сока и на 60 минут помещено стекло, покрытое PbS/TiO₂. Для окрашивания диоксида титана Degussa P25 (Sigma-Aldrich) использовалось 10 мл раствора красителя эозина метиленового синего, по методике, описанной выше.
4. Покрытие углеродом противоэлектрода. Стекло с проводящим слоем ITO удерживалось над пламенем парафиновой свечи до формирования равномерного чёрного слоя сажи.
5. Сборка ячейки. Стекло, покрытое сажей, было помещено лицевой стороной вниз поверх стороны, пропитанной красителем PbS/TiO₂ второго стекла. Затем в зазор между двумя стёклами были добавлены 4 капли жидкого раствора йодидного электролита (0,127 г I₂ + 10 мл безводного этиленгликоля + 0,83 г KI).

По данной методике были собраны следующие ячейки: ячейки с окрашенным и неокрашенным композитом PbS/TiO₂, ячейка с промышленно синтезированным диоксидом титана Degussa P25, а также для сравнения была собрана ячейка с композитом на основе CdS/TiO₂, полученным ранее.

Для измерения ВАХ солнечных элементов использована рабочая станция на основе источника света Zolix Gloria-X500A (имитация солнечного излучения). Интенсивность излучения, падающего на ячейку Гретцеля, была отрегулирована для обеспечения стандартных условий (спектр AM1.5G, освещённость 100 мВт/см², температура солнечного элемента 25°C) при помощи эталонной ячейки.

Для исследования прохождения электрического заряда через отдельные компоненты ячейки, а также оценки влияния сопротивления отдельных компонентов были собраны некомплектные тестовые солнечные элементы: (а) ячейка углерод-углерод; (б) углерод-электролит-углерод; (в) углерод-бумага-электролит-углерод; (г) углерод-электролит-краситель- TiO_2 (Degussa P25). Вольтамперные характеристики таких поглощающих, но не генерирующих ток ячеек подчиняются омическому закону и приведены на вставке рисунка 2. Сопротивление ячеек составило (а) 300.2, (б) 179.8, (в) 123.9, (г) 59.3 Ом. Исходя из вышеописанного следует, что потери на сопротивление в ячейке малы и не оказывают значительного влияния на общую производительность.

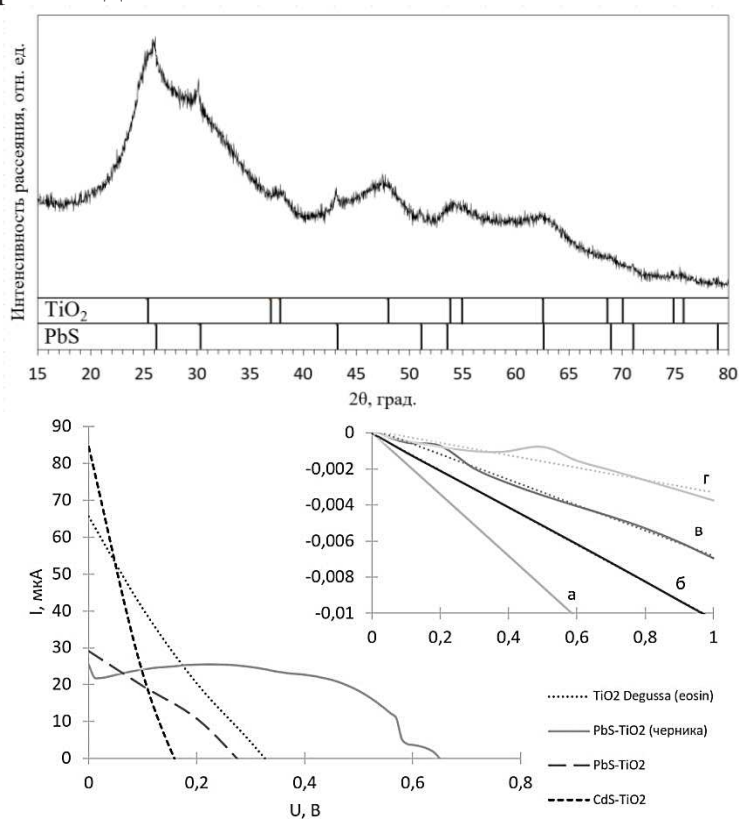


Рисунок 1.
Рентгенограмма нанокристаллического композита PbS/TiO_2 (штрихи указывают положение дифракционных пиков в структуре TiO_2 (анатаз) и PbS , соответственно)

Рисунок 2.
Вольтамперные характеристики солнечных элементов

Анализ вольтамперных характеристик комплектных ячеек показал следующие результаты: наивысший ток короткого замыкания составил $I_{\text{кз}} = 85 \text{ мкА}$, а наибольшее напряжение холостого хода $U_{\text{хх}} = 0.65 \text{ В}$. Максимальная мощность P_m оценивалась из графика мощности. Из рисунка 2 видно, что окрашенный соком черники композит PbS/TiO_2 ($P_m = 25.4 \text{ мкВт}$) показывает хороший результат по величине напряжения благодаря высокому качеству слоя PbS/TiO_2 , но весьма посредственный по величине силы тока. Неокрашенный композит PbS/TiO_2 ($P_m = 6.2 \text{ мкВт}$) напротив, показывает низкое

напряжение из-за плохой сенсбилизации вследствие малого количества PbS и аналогичное окрашенному композиту значение силы тока.

По величине силы тока более производительным является композит CdS/TiO₂, ($P_m = 9.7$ мкВт) благодаря хорошей сенсбилизующей способности CdS, однако кривая ВАХ не имеет характерного вида и генерируемое напряжение данной ячейки крайне мало из-за плохой сплошности слоя CdS/TiO₂. Ячейка со слоем TiO₂ Degussa P25 ($P_m = 11.9$ мкВт), окрашенного эозином, демонстрирует большее значение по напряжению, и меньшее по силе тока в сравнении с CdS/TiO₂ и имеет аналогичный вид кривой ВАХ.

Низкая производительность ячеек может быть обусловлена как качеством составляющих ячейки: электролита, углеродного слоя противоиэлектрода, взаимодействием проводящего слоя и композита при отжиге, так и качеством нанесенного слоя PbS/TiO₂ – его сплошностью, однородностью и характером интерфейса со стеклянной подложкой. На основании полученных данных можно сделать следующий вывод: предложенный метод синтеза позволяет получить нанокристаллический композит PbS/TiO₂, в котором наночастицы сульфида свинца играют роль сенсбилизующего агента. Наличие электрического контакта между наночастицами сульфида и оксида подтверждается токогенерацией солнечного элемента, где полученный материал выступает в качестве фотоактивного слоя при облучении видимым светом.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gratzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells / M. Gratzel. Acc. Chem. Res., 42, 1788–1798, 2009.
- 2 Braga, A. Panchromatic Sensitized Solar Cells Based on Metal Sulfide Quantum Dots Grown Directly on Nanostructured TiO₂ Electrodes / A. Braga. Journal of Physical Chemistry Letters, 5, 454-460, 2011.
- 3 Acharya, K. P. Synthesis of PbS/TiO₂ Colloidal Heterostructures for Photovoltaic Applications / K. P. Acharya. Journal of Physical Chemistry C, 114, 12496-12504, 2010.
- 4 Wang, C. Photosensitization of TiO₂ nanorods with CdS quantum dots for photovoltaic applications: A wet-chemical approach / C. Wang. Nano Energy, 3, 440-447, 2012.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 17-79-20165.