Кислов Д.А.

Оренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики E-mail: r-fizik@yandex.ru

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ СОЛНЕЧНЫМИ ЯЧЕЙКАМИ ГРЕТЦЕЛЯ ЗА СЧЕТ ВНЕДРЕНИЯ В КОНСТРУКЦИЮ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Работы над улучшением характеристик солнечных ячеек ведутся постоянно. Один из вариантов повышения эффективности преобразования солнечной энергии фотоэлектронными преобразователями – использование металлических плазмонных наноструктур в конструкции фотовольтаических ячеек.

Проведено исследование влияния металлических наночастиц с плазмонным резонансом на механизмы работы электрохимических фотовольтаических элементов (солнечных батарей) на основе наноструктурированного диоксида титана. Основная идея работы заключается в том, что у молекул красителя в ячейке Гретцеля, попавших в область локально усиленного электрического поля металлической наночастицы, в значительной степени меняется сечение поглощения. Данный эффект приводит к тому, что фотовольтаические ячейки генерируют больше свободных носителей заряда. На наш взгляд данное явление является одним из наиболее существенных при описании влияния наночастиц металла с плазмонными свойствами на работу ячеек Гретцеля. В работе показано, что образцы, в конструкцию которых внедрены наночастицы серебра, генерируют больший фототок. Причем ток тем больше, чем больше концентрация наносеребра присутствует в ячейке. Установлено, что для образца с максимальной концентрацией наночастиц величина тока короткого замыкания в два раза больше значения тока в эталонном образце. Анализ показывает, что при добавлении в структуру ячеек Гретцеля максимальной концентрации плазмонных наночастиц КПД увеличивается более чем в два раза по сравнению с эталонным образцом.

Проведена серия экспериментов, в которых исследовались емкостные и транспортные свойства полученных образцов фотовольтаических ячеек. Показано, что наличие в конструкции ячеек наночастиц серебра на 30% увеличивает электрохимическую емкость. Кроме того, показано, что добавление в ячейки наночастиц серебра значительно увеличивает коэффициент диффузии. Так для образца с максимальной концентрацией наночастиц средний коэффициент диффузии на 20% больше среднего коэффициента диффузии в эталонном образце.

Ключевые слова: солнечная батарея, фотовольтаика, поверхностные плазмоны, DSSC, металлическая наночастица, диоксид титана, молекулы красителя, нанокластер, ячейка Гретцеля.

Введение

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]–[4], сегодня к солнечным батареям, сенсибилизированным красителем, проявляется повышенное внимание.

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 [5]–[10].

Металлические наночастицы работают как субволновые антенны. Плазмонное ближнее поле которых, увеличивает сечение поглощения у красителей, адсорбированных поверхностью мезопористого слоя диоксида титана (рис. 1).

Экспериментальная часть

Синтез наночастиц серебра с плазмонным резонансом

Для достижения поставленной в работе цели были синтезированы серебряные наночастицы методом цитратного восстановления [11]–[14]. По данным атомно-силовой микроскопии и спектроскопии динамического светорассеяния средние размеры полученных наночастиц 35–40 нм.

Кислов Д.А.

Были изготовлены образцы солнечных ячеек Гретцеля содержащих три различные концентрации наночастиц серебра. Образец, не содержащий наночастиц, принимался за стандарт.

Измерения

На рисунке 2 приведена типичная схема экспериментальной установки для времяразрешенных фотоэлектрических измерений [15]. Времяразрешенные измерения основываются на использовании мощного источника света смещения – мощного белого светодиода. Образец при этом генерирует постоянный фототок (J_{sc}) или фотонапряжение (V_{oc}) работая в режимах короткого замыкания или холостого хода соответственно. Для исследования затухания во времени фотоэлектрических сигналов использовался зондирующий импульс YAG лазера, возмущающй фотостационарный режим работы ячеек.

Светодиод освещал образец непрерывно. В проведенном эксперименте наблюдался отклик образцов на дополнительный однократный лазерный импульс при различной интенсивности света смещения. Необходимо соблюдать условие малости возмущения, для этого необходимо контролировать, чтобы амплитуда фотонапряжения холостого хода при возмущающении лазерным импульсом составляла не более 5–10% от фотонапряжения холостого хода при возбуждении светом смещения. Результирующие кривые затухания фототока и фотонапряжения регистрировались при помощи осциллографа.



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

Результаты и обсуждение

Вольт-амперные характеристики. Эффективность

На рисунке 3 представлены вольт-амперные кривые исследуемых образцов. Видно, что образцы, в конструкцию которых внедрены наночастицы серебра генерируют больший фототок. Причем ток тем больше чем больше концентрация наносеребра присутствует в ячейке.

Анализ показывает, что при добавлении в структуру ячеек Гретцеля максимальной концентрации плазмонных наночастиц КПД уве-



Рисунок 2. Схема экспериментальной установки для измерения затухания фототока и фотонапряжения во времени при постоянной интенсивности света смещения и одиночным лазерным импульсом.



Рисунок 3. Вольт-амперные характеристики ячеек с добавлением различной концентрации наночастиц серебра

Фундаментальная наука Оренбуржья

личивается более чем в 2 раза по сравнению с эталонным образцом.

Кривые затухания фототка и фотонапряжения во времени

Для исследования емкостных и транспортных свойств полученных образцов фотовольтаических ячеек была проведена серия экспериментов по наблюдению отклика ячейки Гретцеля на дополнительный единичный импульс лазера при различной интенсивности света смещения. Измерения проведены в двух режимах работы ячеек: режиме короткого замыкания и режиме холостого хода. Полученные кривые с большой точностью были аппроксимированы экспоненциальными функциями.

На рисунке 4 представлена амплитуда тока короткого замыкания от одиночного лазерного импульса как функции от интенсивности света смещения при различной концентрации серебряных наночастиц. Видно, что амплитуда тока короткого замыкания в образцах с наибольшей концентрацией наночастиц более чем в 2 раза превышает амплитуду сигналов от образца без наночастиц.

На рисунке 5 представлены графики изменения времени накопления зарядов на рабочем электроде τ_c . Добавление наночастиц серебра приводит к значительному ускорению исследуемых процессов.

Электрохимическая емкость

Основываясь на полученных данных кинетического эксперимента, была рассчитана электрохимическая емкость образцов и коэффициент диффузии фотоэлектронов инжектируемых в пленку диоксида титана. Емкость пропорциональна плотности уровней ловушек при уровне V_{oc} для данной интенсивности света смещения.

По определению ёмкость находится по формуле

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V_{oc}}.$$
 (1)

Здесь ΔQ – полный заряд проходящий через ячейку при возмущении лазерным импульсом. ΔV_{oc} – амплитуда напряжения холостого хода из предыдущего графика. Для нахождения ΔQ необходимо проинтегрировать по времени кинетическую кривую тока короткого замыкания $\Delta J_{sc}(t)$:

$$\Delta Q = \int_{t} \Delta J_{SC}(t') dt'.$$
 (2)

Для образца с максимальной концентрацией наночастиц количество сгенерированного заряда увеличилось более чем в 2,7 раза по сравнению с эталоном. На рисунке 6 представлены кривые изменения электрохимической емкости образцов. Видно, что в результате увеличения



Рисунок 4. Амплитуда тока короткого замыкания от одиночного лазерного импульса как функции от интенсивности света смещения при различной концентрации серебряных наночастиц.



Рисунок 5. Зависимости времени накопления заряда τ_{c} от интенсивности света смещения.



Рисунок 6. Изменение электрохимической емкости образцов с наночастицами и без.

интенсивности света смещения емкость ячеек увеличивается. При этом наличие в конструкции ячеек наночастиц серебра значительно увеличивает емкость (для образца с С_{Ад}=53,7 мг/л в 1,3 раза по сравнению с эталонным образцом).

Коэффициент диффузии фотоэлектронов

Кроме того, по полученным экспериментальным данным был рассчитан коэффициент диффузии фотоэлектронов:

$$D = \frac{L^2}{2,77 \cdot \tau_c},\tag{3}$$

где $_L$ – толщина слоя TiO₂, τ_c – времени накопления зарядов на рабочем электроде. В исследуемых образцах толщина слоя TiO₂ составляла 40 мкм.

На рисунке 7 представленные рассчитанные кривые изменения коэффициента диффу-



Рисунок 7. Изменение коэффициента диффузии электронов в образцах с наночастицами и без

зии. Из графиков видно, что с увеличением интенсивности света смещения коэффициент диффузии растет, что означает ускоренное протекание процессов переноса зарядов. Кроме того, добавление в ячейки наночастиц серебра значительно увеличивает коэффициент диффузии, а значит, в присутствии плазмонных наночастиц процессы переноса зарядов протекают еще быстрее. Так для образца с максимальной концентрацией наночастиц средний коэффициент диффузии в 1,22 раза больше среднего коэффициента диффузии в эталонном образце.

Заключение

Таким образом, показано, что добавление наночастиц серебра в конструкцию солнечных ячеек приводит к существенному увеличению их КПД. Кроме этого обнаружено существенное влияние наночастиц серебра на емкостные и транспортные свойства солнечных ячеек Гретцеля. 10.10.2015

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-04132_а и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (стипендия Президента Российской Федерации, № СП-1340.2015.1)

Список литературы:

^{1.} Brian O'Regan A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films / Brian O'Regan, Michael Gratzel // Nature. – 1991. – Vol. 353. – p.737–740.

Nazeeruddin, M. K. Conversion of light to electricity by cis-X2bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes / M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – v. 115. – №6382. - pp 6382–6390.

^{3.} Graetzel, M Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells / M. Graetzel // Acc. Chem. Res. – 2009. – v. 42 (11). – P. 1788–1798.

Фундаментальная наука Оренбуржья

- 4. Hagfeldt, A Dye-sensitized solar cells / A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson // Chem. Rev. 2010. v. 110. № 6595. P. 6595-663.
- Kislov D.A. Dye-sensitized solar cell containing plasmonic silver nanoparticles / Kislov D.A., Isupov A.Yu. // Russian-Japanese Conference «Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials»: Proceedings. OSU, Orenburg, Russia – 2014. – p.10-12.
- Kislov D.A. Effect of plasmonic silver nanoparticles on the photovoltaic properties of graetzel solar cells / Kislov D.A.// Proceedings IV International Conference Photonics and Information Optics. Moscow.- 2015. – p. 252-253.
- 7. Harry A. Atwater Plasmonics for improved photovoltaic devices / A. Harry, Albert Polman // Nature materials. 2010. № 9. C. 205–215.
- Su-Jien, Lin Enhanced performance of dye-sensitized solar cells via plasmonic sandwiched structure / Su-Jien Lin, Kuang-Che Lee, Jyun-Lin Wu, and Jun-Yi Wu // Physics letter. – 2011. - № 99. – P. 257-264.
 Jinwei, Li Silver nanoparticle doped TiO2 nanofiber dye sensitized solar cells / Jinwei Li, Xi Chen, Nan Ai, Jumin Hao, Qi Chen,
- Jinwei, Li Silver nanoparticle doped TiO2 nanofiber dye sensitized solar cells / Jinwei Li, Xi Chen, Nan Ai, Jumin Hao, Qi Chen, Stefan Strauf, Yong Shi // Chemical Physics Letters. – 2011. - № 514. – P. 141- 145.
 Nahm, Changwoo The effects of 100 nm-diameter Au nanoparticles on dye-sensitized solar Cells / Changwoo Nahm, Hongsik Choi,
- 10. Nahm, Changwoo The effects of 100 nm-diameter Au nanoparticles on dye-sensitized solar Cells / Changwoo Nahm, Hongsik Choi, Jongmin Kim, Dae-Ryong Jung, Chohui Kim, Joonhee Moon, Byungjoo Lee, Byungwoo Park // PPhysics Letters. – 2011. - № 99. – P. 563- 570.
- 11. J. Turkevich A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold / J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier // Discuss. Faraday Soc..- 1951.- Vol. 11.- p. 55-75.
 12. Neus G. Bastus Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and
- 12. Neus G. Bastus Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties / Neus G. Bastus, Florind Merkoci, Jordi Piella, Victor Puntes // Chem. Mater., 2014, 26 (9), pp 2836–2846
- 13. Wojtysiak, S Influence of oxygen on the process of formation of silver nanoparticles during citrate/borohydride synthesis of silver sols / S.Wojtysiak, A. Kudelski // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.- 2012.- Vol. 410,- p. 45–51.
- 14. S. Kittler Toxicity of Silver Nanoparticles Increases during Storage Because of Slow Dissolution under Release of Silver Ions / S. Kittler, C. Greulich, J. Diendorf, M. Koller, M. Epple // Chem. Mater., 2010, 22 (16), pp 4548–4554.
- 15. Lu-Lin Li Characterisation of electron transport and charge recombination using temporally resolved and frequency-domain techniques for dye-sensitised solar cells / Lu-Lin Li, Yu-Cheng Chang, Hui-Ping Wu, Eric Wei-Guang Diau // International Reviews in Physical Chemistry.- 2012.- Vol.31.- p. 420-467

Сведения об авторе:

Кислов Денис Алексеевич, старший научный сотрудник Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, старший преподаватель кафедры радиофизики и электроники, кандидат физико-математических наук.

460018, г. Оренург, пр-т Победы, 13, тел. (3532) 372457, e-mail: r-fizik@yandex.ru