

УДК 539.51

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЯЧЕЕК ГРЕТЦЕЛЯ НА ОСНОВЕ ДЕЛЬФИНИДИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2023 г. С. И. Расмагин*

ФИЦ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: rasmus123@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.05.2022 г.

После доработки 06.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

В работе проведено исследование свойств комплекса дельфинидина и наночастиц карбида кремния с помощью оптических методов. Из данных электронной микроскопии был определен фазовый состав образцов карбида кремния. Сравнительный анализ спектров поглощения растворов дельфинидина и дельфинидина с наночастицами карбида кремния показал заметное увеличение поглощения излучения в присутствии наночастиц. Сильный рост оптической плотности свидетельствует о значительной адсорбции молекул дельфинидина на поверхности наночастиц карбида кремния. Сочетание дельфинидина с наночастицами карбида кремния улучшает характеристики ячеек Гретцеля по сравнению с сенсibilизатором без наночастиц. Добавление наночастиц карбида кремния в краситель увеличивает мощность и коэффициент полезного действия ячейки Гретцеля.

Ключевые слова: солнечная фотовольтаика, сенсibilизаторы, солнечные ячейки, карбид кремния, дельфинидин, полупроводниковые наночастицы, ячейки Гретцеля

DOI: 10.31857/S0002337X23010177, **EDN:** OTZIKP

ВВЕДЕНИЕ

Сенсibilизированные красителями солнечные ячейки (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) рассматриваются как перспективные источники энергии третьего поколения после исследований Гретцеля [1]. Поэтому фотоячейки DSSC также иногда называют ячейками Гретцеля. В настоящее время они все еще уступают традиционным кремниевым фотоячейкам первого поколения, например, по эффективности: достигнутый КПД ~ 14% [2] против КПД ~ 24% у кремниевых фотоячеек [3] (при теоретическом пределе в 31% для однокаскадных солнечных элементов [4]). В то же время фотоячейки DSSC со временем могут составить серьезную конкуренцию традиционным фотоячейкам на основе кремния за счет дешевизны, экологической безопасности, простоты получения и лучших промышленных характеристик [5].

Обычно в ячейках DSSC используется объемный гетеропереход и они представляют собой мезопористые полупроводниковые слои с нанесенными на них монослоями красителя в качестве молекулярных сенсibilизаторов и слоем электролита, играющего роль редокс-медиатора, т.е. окислительно-восстановительного элемента. В качестве полупроводниковых слоев выступают металлоксиды типа диоксида титана (TiO_2). В ре-

зультате адсорбции молекул красителя на поверхности полупроводника TiO_2 между веществами образуются ковалентные связи.

Принцип работы фотоячеек DSSC основывается на фотоэлектрохимическом эффекте, обусловленном фотовозбуждением молекул органического красителя и окислительно-восстановительными реакциями в электролите. Краситель-сенсibilизатор должен обладать высокой термической, химической и фотостабильностью, широким спектром поглощения от видимого до ближнего инфракрасного диапазона, хорошо адсорбироваться на наночастицах полупроводника и быть энергетически согласованным с полупроводником и электролитом, чтобы обеспечить легкий переход к ним электронов и дырок. Это означает, что энергия LUMO (нижняя незаполненная молекулярная орбиталь) должна быть выше энергии края зоны проводимости полупроводника, а энергия HOMO (высшая заполненная молекулярная орбиталь) выше редокс-потенциала электролита. В качестве сенсibilизаторов широко исследуются в первую очередь возможности металлорганических комплексов рутения, рения, платины, осмия и др. [6, 7]. В стандартных ячейках Гретцеля использовали искусственный краситель на основе рутения [1]. Красители на основе рутения показали наилуч-

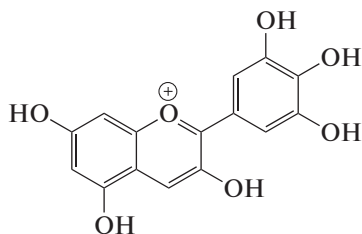


Рис. 1. Схематическое изображение дельфинидина $C_{15}H_{11}O_7$.

шие характеристики, но из-за их токсичности, сложности производства и дороговизны непрерывно продолжаются исследования возможностей других, более экологичных и дешевых, красителей, включая органические пигменты растительного и животного происхождения, модифицированные полупроводниковыми и металлическими наночастицами [8, 9]. Другими словами, помимо рутения в качестве органических красителей в ячейках Гретцеля могут использоваться различные органические вещества, например, фталоцианины, растворы сополимеров, антоцианы и т.д. [10, 11].

В нашей работе мы использовали дельфинидин, относящийся к классу антоцианов, которые по сравнению с рутением являются нетоксичными, более дешевыми и легко производятся. В отличие от описанного в [12] подхода, при котором наночастицы внедрялись в матрицу TiO_2 и меняли тем самым ее характеристики, в данной работе наночастицы карбида кремния используются для модификации характеристик красителя дельфинидина с целью оптимизации поглощения и передачи электронов в фотоактивном слое.

Используя дельфинидин и дельфинидин с наночастицами карбида кремния готовили образцы для анализа оптических свойств. На основе красителя дельфинидина и раствора дельфинидина с наночастицами карбида кремния были приготовлены ячейки Гретцеля.

Цель данной работы состояла в исследовании взаимного влияния между молекулами дельфинидина и наночастицами карбида кремния и получении ячеек Гретцеля на основе комплекса дельфинидина с наночастицами карбида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов использовали дельфинидин (Dph), наночастицы карбида кремния ($nSiC$) и тетрагидрофуран (THF). В результате смешивания веществ были получены образцы 1, 2 и 3. Образец 1 представлял собой исходный раствор дельфинидина объемом 2 мл (Dph + THF – 2 мл). Образец 2 был получен путем смешивания исходного раствора дельфинидина объемом 1 мл (Dph + THF) с исходным раствором наноча-

стиц карбида кремния объемом 1 мл (Dph + THF – 1 мл + $nSiC$ + THF – 1 мл). Образец 3 представлял собой исходный раствор наночастиц карбида кремния объемом 2 мл ($nSiC$ + THF – 2 мл).

Исходный раствор дельфинидина (Dph) был получен путем смешивания геля Dph массой 1.78 мг в растворителе THF объемом 25 мл. Молярная масса Dph составляет 303 г/моль. Молярная концентрация дельфинидина в тетрагидрофуране составила 23×10^{-5} моль/л.

Структурная формула дельфинидина показана на рис. 1.

Исходный раствор наночастиц карбида кремния был получен по технологии, описанной в статье [13]. Порошок с наночастицами карбида кремния был получен методом лазерно-индуцированного пиролиза путем смешивания газов моносилана SiH_4 и ацетиленов C_2H_2 при температуре $t = 1500^\circ C$. Затем порошок с наночастицами карбида кремния ($nSiC$) массой 3 мг растворили в 10 мл THF квалификации “х.ч.”. Раствор диспергировали на ультразвуковой (УЗ) установке мощностью 100 Вт с 5 интервалами по 30 с с перерывами по 30 с. Полученную суспензию центрифугировали со скоростью вращения 8000 об./мин в течение 5 мин. Затем жидкость над осадком декантировали и получали желтый слабоопалесцирующий раствор. Полученный коллоидный раствор разбавляли в 2 раза THF и снова центрифугировали 45 мин при 8000 об./мин. Декантированный раствор использовали для получения образцов.

Для приготовления ячеек Гретцеля использовали Dph в качестве фотосенсибилизатора, раствор иода с иодистым калием ($KI + I_2$) в качестве электролита, диоксид титана (TiO_2) в качестве среды для диффузии электронов, стекла с покрытием оксида индия и олова (ITO) в качестве электродов, наночастицы карбида кремния ($nSiC$) в качестве добавки в сенсибилизатор.

Для получения электролита навеску 1.67 г иодида калия и 0.25 г кристаллического иода растворили в 20 мл этиленгликоля.

Композит диоксида титана с ITO создавали следующим образом. Порошок TiO_2 размешивали в этиленгликоле ($C_2H_6O_2$) и затем в лимонной кислоте. Полученную смесь наносили на силикатное стекло с пленкой ITO и проводили термообработку при температуре $t = 400^\circ C$ в течение 30 мин. После термообработки начальный композит $TiO_2 + ITO$ охлаждали на воздухе в течение 24 ч. После охлаждения композит $TiO_2 + ITO$ пропитывали раствором Dph + THF. Затем композит $TiO_2 + ITO + Dph + THF$ был высушен в течение 24 ч при температуре $t = 22^\circ C$. В результате получили промежуточный композит $TiO_2 + ITO + Dph$ фиолетового цвета. Затем его пропитывали раствором $KI + I_2$ в этиленгликоле и на пропитанную

сторону напыляли проводящий слой углерода. Далее на слой углерода крепили другое стекло с пленкой ИТО. Полученные композиты условно обозначили ИТО + TiO₂ + Dph + KI + I₂ + C + ИТО. При добавлении наночастиц карбида кремния (*n*SiC) в дельфинидин был получен композит, условно обозначенный как ИТО + TiO₂ + Dph + *n*SiC + KI + I₂ + C + ИТО. В результате технологических операций получили два композита в виде сэндвича, которые фактически представляли собой ячейки Гретцеля. Первая (контрольная) ячейка Гретцеля была обозначена как [ИТО + TiO₂] + Dph + [KI + I₂] + [C + ИТО], а вторую ячейку Гретцеля обозначали как [ИТО + TiO₂] + [Dph + *n*SiC] + [KI + I₂] + [C + ИТО].

Фазовый состав карбида кремния был определен методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEOL JSM-5910 LV. Спектры поглощения растворов (фотосенсибилизаторов) получены на спектрометре Option Optics 2000 с динамическим диапазоном 300–1100 нм. В качестве источника излучения использовали вольфрамовую лампу мощностью 10 мВт. Обработка растворов с красителями и наночастицами карбида кремния УЗ была выполнена на установке УЗДН-2Т. Термообработка диоксида титана на стеклянной подложке с ИТО проводилась в муфельной печи ПМ-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для наночастиц карбида кремния была снята электронограмма с целью определения фазового состава, так как карбид кремния имеет множество полиморфов (рис. 2). На рис. 2 наблюдаются восемь из десяти линий полиморфа 3C-SiC (β -SiC) кубической модификации карбида кремния: 111, 200, 220, 311, 400, 420, 422, 333. Наличие большого числа колец с соответствующими индексами Миллера и визуальный анализ СЭМ-изображения наночастиц карбида [14] говорят о создании нанокристаллов полиморфа 3C-SiC сферической формы размером 7–14 нм. Большая ширина первого кольца 2.52 Å свидетельствует о наложении первых трех наиболее интенсивных линий 2H-SiC: 100, 002, 101. Отсутствие остальных линий 2H-SiC указывает на несовершенство структуры нанокристаллов 2H-SiC, для снижения дефектности структуры требуется более высокая температура термообработки: $t \geq 1700^\circ\text{C}$.

Спектры поглощения растворов дельфинидина в тетрагидрофуране (образцы 1–3) в присутствии наночастиц карбида кремния показаны на рис. 3. Температура измерения всех образцов $t = 23^\circ\text{C}$.

При анализе рис. 3 были обнаружены следующие максимумы оптической плотности: $\lambda_{\text{max}} = 535$ нм (пик Dph), $\lambda_{\text{max}} = 346$ нм (пик Dph) и

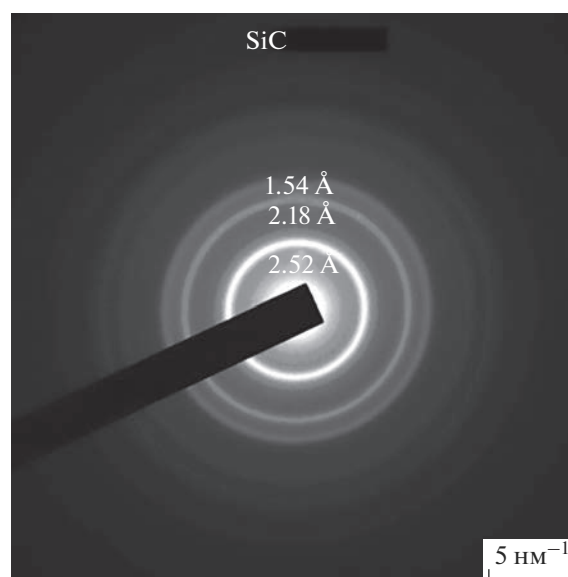


Рис. 2. Электронограмма наночастиц карбида кремния.

два пика наночастиц SiC — $\lambda_{\text{max}} = 372$ и 388 нм. Значительное увеличение поглощения в интервале длин волн 350–500 нм для образцов 2 и 3 (рис. 3) вызвано дополнительным поглощением излучения в наночастицах карбида кремния. Пик поглощения света $\lambda_{\text{max}} = 535$ нм в образцах 1 и 2 обусловлен переходом между электронными уровнями в дельфинидине. Пики поглощения $\lambda_{\text{max}} = 372$ нм (3.33 эВ) и 388 нм (3.22 эВ) в образцах 2 и 3 обусловлены наночастицами карбида кремния соответственно полиморфов 2H-SiC и 4H-SiC. Полуширина спектра поглощения образца 2 составляет 132 нм, а образца 3 — 90 нм. Данный факт предположительно можно объяснить сужением пика поглощения наночастиц карбида кремния из-за адсорбированных молекул дельфинидина. Другими словами, спектр поглощения излучения на наночастицах карбида кремния заметно сужается благодаря адсорбции молекул дельфинидина на их поверхности.

Молекула дельфинидина имеет семь сопряженных двойных углерод-углеродных связей и одну сопряженную двойную углерод-кислородную связь, т.е. общее число сопряженных двойных связей равно $n = 8$.

Поглощение излучения в диапазоне с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 535$ нм происходит на сопряженных двойных углерод-углеродных связях двух бензольных колец ($n = 6$) и сопряженных двойных углерод-углеродной и углерод-кислородной связях пиринового кольца ($n = 2$), где n — число сопряженных двойных связей. Пик поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 535$ нм в образце 1 (Dph + THF) соответствует электронному переходу с НОМО $4a_1$ на ЛУМО $2a_2$ (π - π^* -переходы) с энергетическим интервалом $E_{\text{НОМО-LUMO}} =$

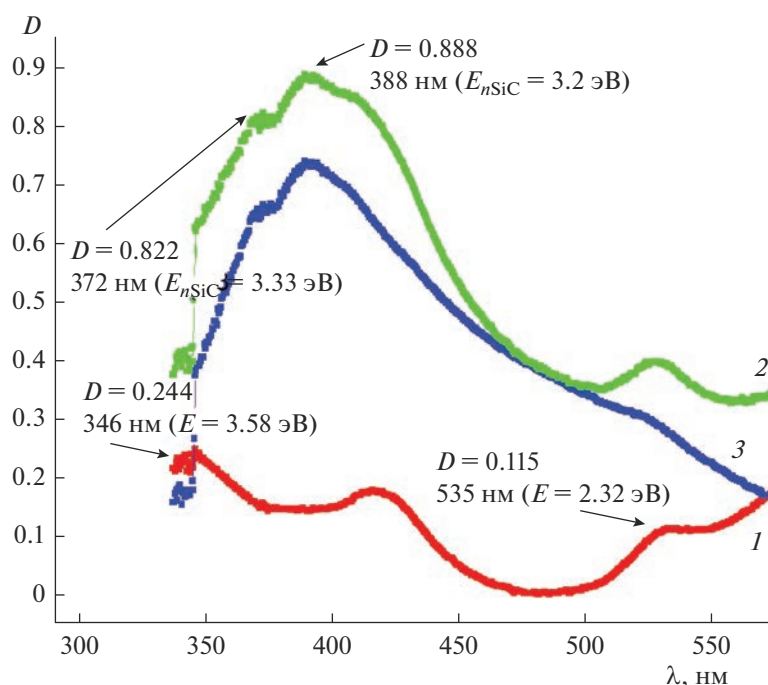


Рис. 3. Спектры поглощения света растворов: 1 (Dph + THF – 2 мл, красный), 2 (Dph + THF – 1 мл + $n\text{SiC}$ + THF – 1 мл, зеленый), 3 ($n\text{SiC}$ + THF – 2 мл, синий).

= 2.32 эВ. Данный электронный переход происходит между синглетным основным и синглетным возбужденным состояниями.

Поглощение излучения вблизи с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 346$ нм происходит на сопряженных двойных углерод-углеродных связях двух бензольных колец ($n = 6$). Пик поглощения $\lambda_{\text{max}} = 346$ нм в образце 1 (Dph + THF) соответствует электронному переходу с НОМО $4a_1$ на ЛУМО $6e_1$ (π - π^* -переходы) с энергетическим интервалом $E_{\text{НОМО-LUMO}} = 3.58$ эВ. Данный электронный переход происходит между синглетным основным и синглетным возбужденным состояниями.

Сильное увеличение поглощения в интервале длин волн 350–550 нм для образцов 2 и 3 (рис. 3) свидетельствует о наличии в растворе наночастиц карбида кремния. Пики поглощения 372 (3.33 эВ) и 388 нм (3.22 эВ) в образцах 2 и 3 обусловлены наночастицами карбида кремния соответственно политипов $2H$ -SiC и $4H$ -SiC. Оптическая плотность пиков поглощения 372 и 388 нм изменяется в диапазоне $D = 0.7$ – 0.8 , что в 6 раз больше, чем оптическая плотность дельфинидина. Таким образом, добавление наночастиц карбида кремния в раствор дельфинидина в качестве фотосенсибилизатора сильно увеличивает поглощение излучения и тем самым способствует росту эффективности ячейки Гретцеля [15].

Были измерены основные характеристики ячеек Гретцеля, а именно: контрольной ячейки

[ITO + TiO_2] + Dph + [KI + I_2] + [C + ITO] и ячейки с наличием наночастиц карбида кремния в сенсibilизаторе [ITO + TiO_2] + [Dph + $n\text{SiC}$] + [KI + I_2] + [C + ITO]. Для контрольной ячейки Гретцеля [ITO + TiO_2] + Dph + [KI + I_2] + [C + ITO] получили следующие характеристики: $V_{\text{x,x}} = 520$ В (напряжение холостого хода), $I_{\text{к,з}} = 130$ мкА (ток короткого замыкания) и $FF = 0.56$ (фактор заполнения).

Максимальная мощность, снимаемая с единицы площади (1 см^2) ячейки Гретцеля, рассчитывается по формуле

$$P_{\text{max}} = V_{\text{x,x}} I_{\text{к,з}} FF. \quad (1)$$

Подставляя значения в формулу (1) получим мощность $P_{\text{max}} = 37$ мкВт.

КПД η можно рассчитать по формуле

$$\eta = [(V_{\text{x,x}} I_{\text{к,з}} F) / P_L] \times 100\%, \quad (2)$$

где P_L – мощность источника излучения, в нашем случае $P_L = 2.5$ мВт.

Подставляя значения в формулу (2), получим $\eta = 1.5\%$.

Для ячейки Гретцеля с наличием наночастиц карбида кремния в сенсibilизаторе [ITO + TiO_2] + [Dph + $n\text{SiC}$] + [KI + I_2] + [C + ITO] получили следующие характеристики: $V_{\text{x,x}} = 590$ мВ, $I_{\text{к,з}} = 250$ мкА и $FF = 0.56$. Подставляя значения в формулу (1), получим $P_{\text{max}} = 82$ мкВт.

Подставляя значения в формулу (2), получим $\eta = 3.3\%$.

При добавлении наночастиц карбида кремния в дельфинидин, который играет роль сенсбилизатора, удалось улучшить характеристики ячейки Гретцеля. При этом мощность и КПД ячейки Гретцеля увеличились в 2.2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено влияние наночастиц карбида кремния и дельфинидина на фотовольтаические характеристики органических сенсбилизаторов, внедренных в диоксид титана, в ячейках Гретцеля с редокс-электролитом на основе иода. Получены следующие результаты.

Наночастицы карбида кремния, полученные лазерно-индуцированным пиролизом, имеют смешанный фазовый состав: β -SiC, 2H-SiC и 4H-SiC.

Наблюдается ярко выраженная адсорбция молекул дельфинидина на поверхности наночастиц карбида кремния, что отражается в сильном поглощении излучения в диапазоне 350–550 нм.

Добавление наночастиц карбида кремния в дельфинидин увеличивает более чем в 2 раза мощность и КПД ячейки Гретцеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O'Regan B., Gratzel M.* A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films // *Nature*. 1991. V. 353. № 6346. P. 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
2. *Kakiage K., Aoyama Y., Yano T.* Highly-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-Anchor and Carboxy-Anchor Dyes // *Chem. Commun.* 2015. V. 51b. № 88. P. 15894–15897. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
3. *Zhao J.H., Wang A., Green M.A.* 19.8% Efficient “Honeycomb” Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 1991–1993. <https://doi.org/10.1063/1.122345>
4. *Shockley W., Queisser M.A.* Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. P. 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
5. *Lee A.C., Lin R.H., Yang C.Y.* Preparations and Characterization of Novel Photocatalysts with Mesoporous Titanium Dioxide (TiO₂) via a Sol-Gel Method // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 109. P. 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.11.016>
6. *Sekar N., Ghelot V.* Metal Complex Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments // *Resonance*. 2010. V. 15. P. 819–831. <https://doi.org/10.12691/pmc-3-1-1>
7. *Perera I.R., Hettiarachchi C.V., Ranatunga R.J.K.U.* Metal–Organic Frameworks in Dye-Sensitized Solar Cells Energy, Environment, and Sustainability // *Advances in Solar Energy Research*. 2019. P. 175–219. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3302-6_7
8. *Min K.-W., Yu M.-T., Ho C.-T., Chen P.-R., Tsai J.-K., Wu T.-C., Wu T.-L.* Application of Doping Graphene Quantum Dots and Gold Nanoparticles on Dye-Sensitized Solar Cells // *Mod. Phys. Lett. B*. 2021. P. 2141017. <https://doi.org/10.1142/S0217984921410177>
9. *Sharif N.F.M., Md Din M.F., Ab. Kadir M.Z.A., Shafie S., Yusuf Y., Buda S.* Light Absorption Enhancement Using Graphene Quantum Dots and the Effect of N-719 Dye Loading on the Photoelectrode of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) // *Key Eng. Mater.* 2022. V. 908. P. 259–264. <https://doi.org/10.4028/p-0cm1r4>
10. *Расмагин С.И., Красовский В.И.* Исследование взаимодействия дифталоцианина лютеция с наночастицами карбида кремния оптическими методами // *ЖТФ*. 2021. Т. 91. № 3. С. 490–494. <https://doi.org/10.1134/S1063784221030208>
11. *Kouari Y.El., Migalska-Zalas A., Arof A.K., Sahraoui B.* Computations of Absorption Spectra and Nonlinear Optical Properties of Molecules Based on Anthocyanidin Structure // *Opt. Quant. Electron.* 2015. V. 47. P. 1091–1099. <https://doi.org/10.1007/s11082-014-9965-4>
12. *Jin L., Dajun Chen D.* Enhancement in Photovoltaic Performance of Phthalocyanine-sensitized Solar Cells by Attapulgit Nanoparticles // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 72. P. 40–45.
13. *Расмагин С.И.* Оптические свойства комплекса дифталоцианина лютеция с наночастицами карбида кремния // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 9. С. 975–978. <https://doi.org/10.1134/s0020168520090149>
14. *Ершов И.А., Исхакова Л.Д., Красовский В.И., Милович Ф.О., Расмагин С.И., Пустовой В.И.* Синтез наночастиц карбида кремния методом лазерного пиролиза смеси моносилана и ацетиленов // *Физика и техника полупроводников*. 2020. Т. 54. № 11 (111177). С. 1233–1237. <https://doi.org/10.1134/S1063782620110081>
15. *Tractz G.T., Dias B.V., Banczek E.P., Da Cunha M.T., Rodrigues P.R.P., Alves G.J.T.* Dye Sensitized Solar Cells (CSSC): Perspectives, Materials, Functioning and Characterization Techniques // *Rev. Virtual Quim.* 2020. V. 12. № 3. P. 748–774. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200060>