

Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський,
В.Д. Глуханюк, В.Л. Челядин, Н.І. Нагірна

Сонячні елементи на основі сенсibilізованих барвниками напівпровідників (огляд)

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна E-mail: y_kotsuybunsky@mail.ru

В статті зроблено короткий огляд принципів роботи сенсibilізованих барвниками сонячних елементів (СБСЕ) та матеріалів, які застосовуються в них. Фотоелектрохімічні системи на основі нанокристалічних широкозонних оксидних напівпровідників, сенсibilізованих барвниками різних типів, володіють значним економічним потенціалом і можуть стати комерційно-вигідним способом перетворення і використання сонячної енергії. Переваги фотоелектрохімічних концептів над існуючими елементами – відсутність необхідності використання високочистих матеріалів, застосування дешевих технологічних процесів і екологічно безпечних речовин. Технологія СБСЕ є гнучкою у виборі матеріалу для кожного з компонентів комірки, що відкриває широкі можливості оптимізації її роботи. Інтенсифікація досліджень в даному напрямку дає підстави очікувати подальшого підвищення коефіцієнту корисної дії СБСЕ та оптимізації їх експлуатаційних характеристик.

Ключові слова: фотовольтаїка, сонячні елементи, фотосенсibilізація, діоксид титану,

Стаття поступила до редакції; 13.08.07, прийнята до друку 15.12.07.

Зміст

Вступ

- I. Принцип дії СБСЕ
 - II. Матеріали для СБСЕ
 - III. Барвник – сенсibilізатор
- Висновки
Література

Вступ

Швидкий розвиток фотовольтаїки, як окремого прикладного розділу фізики, визначається нагальною необхідністю розробки альтернативних джерел енергетичного забезпечення. Надзвичайно важливим питанням є екологічна чистота енергетичних технологій, що зумовлює підвищену увагу до відновлювальних джерел енергії, зокрема сонячної.

Не дивлячись на те, що сонячна енергетика має величезний потенціал і найширші перспективи, на сьогодні <1% виробленої у світі електроенергії є «сонячного» походження.

Основою найпоширеніших на сьогодні комерційних фотоелектричних пристроїв є твердотільні монокристалічні кремнієві сонячні елементи з р-п-переходами. Добре відпрацьована технологія отримання та обробки монокристалічного кремнію

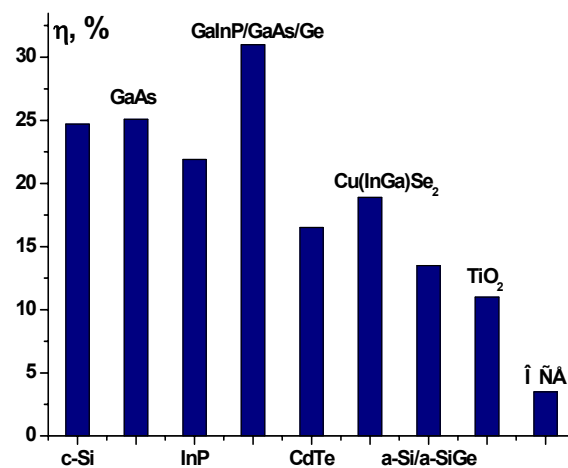


Рис. 1. Максимальні коефіцієнти корисної дії η сонячних елементів, що базуються на різних матеріалах та технологіях [1].

дозволяє очікувати збереження ключових позицій для сонячних елементів на його основі в найближчому майбутньому. Основними конкурентами для монокристалічних кремнієвих елементів донедавна були високоефективні фотоперетворювачі базовані на твердотільних багатощарових структурах GaInP, GaAs, полікристалічні плівки аморфного кремнію (a-Si), селеніди міді та індію, телурид кадмію. Досягнуто значних успіхів у підвищенні коефіцієнта корисної дії сонячних елементів, зокрема для лабораторних зразків тандемного елемента на базі GaInP/GaAs/Ge перейдено бар'єр 30%. Порівняльна діаграма максимальних ефективностей сонячних елементів з використанням різних матеріалів та технологій представлена на рис 1.

Широкому застосуванню фотоелектричних перетворювачів перешкоджають, в першу чергу, висока вартість технологій отримання монокристалічних плівок кремнію та полікомпонентних багатощарових напівпровідникових структур. Комерційні елементи на основі монокристалічного кремнію володіють ККД на рівні 15-20%, теоретична межа для матеріалів a-Si:H становить 16%.

Технічну і економічну альтернативу існуючим фотовольтаїчним пристроям можуть в найближчому майбутньому скласти елементи, принцип дії яких ґрунтується на фотоелектрохімічних методах фотоелектричного перетворення. Принципово нові концепти, такі як органічні сонячні елементи (ОСЕ) та барвникові-сенситивізовані сонячні елементи (СБСЕ) завойовуватимуть ринок, оскільки їх технології володіють перспективою значного здешевлення та спрощення, і перебувають на стадії фундаментальної розробки. Зокрема, технологія СБСЕ стрімко прогресує і близька до комерціалізації.

1. Принцип дії СБСЕ

СБСЕ представляють собою наноінженерний пристрій в якому, завдяки вдалому поєднанню властивостей матеріалів, вдалося реалізувати фотовольтаїчне перетворення, багато в чому близьке до фотосинтезу. Застосування недорогих технологій та матеріалів відкриває можливість широкого

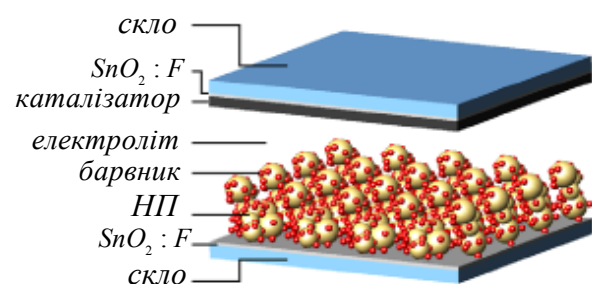


Рис. 2. Схема компонування СБСЕ.

виробництва та охоплення ринку. Величезний прогрес, досягнутий останнім часом у розробці нанодисперсних матеріалів заданої морфології,

дозволяє прогнозувати збільшення ефективності та підвищення стабільності характеристик СБСЕ.

Ідея фотоелектрохімічного елемента на основі сенситивізованого нанодисперсного діоксиду титану була запатентована в 1990 році [2], і розвинута в серії робіт [3-6]. В якості робочого матеріалу для СБСЕ застосовується сенситивізований барвником нанодисперсний оксидний напівпровідник; поглинання випромінювання та транспортування фотогенерованих носіїв відбувається у різних функціональних середовищах, що дозволяє гнучко керувати цими процесами.

Схема компонування СБСЕ та діаграма електронних переходів в ньому представлені відповідно на рис.2 та рис.4. На рис.3 представлено електронно-мікроскопічне зображення плівки TiO_2 , її наноструктури та схема хемосорбції барвника.

Оксидна плівка нанокристалічної морфології (питома поверхня 60-150 $\text{m}^2/\text{г}$, типова пористість 50-65%, середній розмір частинок 10-30 нм, середній розмір пор 15 нм), покрита моношаром органічного барвника, характеризується широкою областю поглинання (від УФ до ближньої ІЧ областей спектру) і дозволяє захопити 70-90% фотонів сонячного випромінювання.

Поглинувши фотон, молекула барвника-сенситивізатора, хемосорбованого на поверхні нанодисперсного широкозонного оксидного напівпровідника (НП) n-типу, переходить в збуджений стан, що

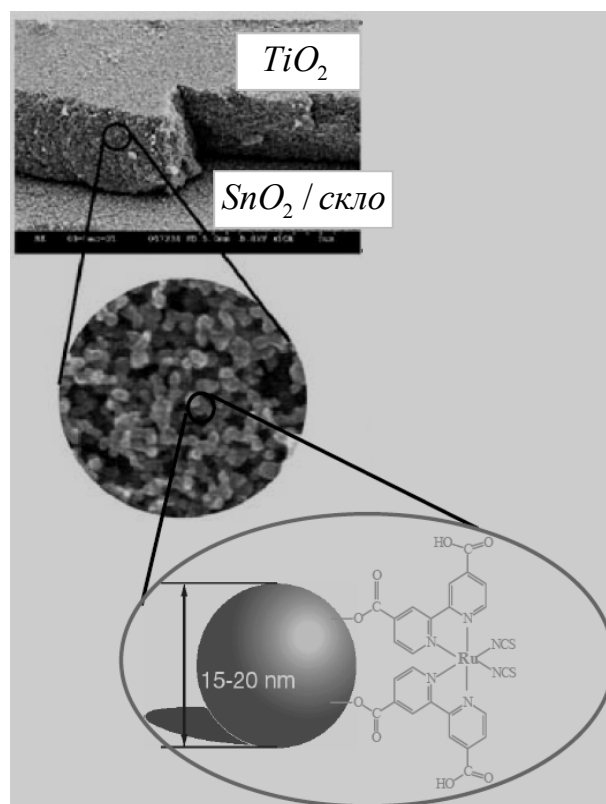
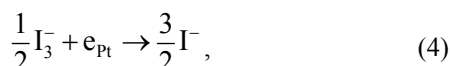
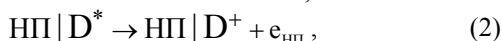


Рис. 3. Зображення плівки TiO_2 (трансмійсна електронна мікроскопія) з демонстрацією морфології частинок та схемою хемосорбції поверхнею TiO_2 молекули біпіридинного рутенієвого барвника.

відповідає переносу електрона з найвищої заповненої молекулярної орбіталі на найнижчу незаповнену орбіталь. Релаксація збудженого стану молекули барвника відбувається через інжекцію електрона в зону провідності НП, який виступає в ролі транспортного середовища. З НП електрони переходять на колектор зарядів – фронтальний електрод, яким служить скляна пластинка, покрита провідним прозорим оксидом ($\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, In_2O_3). Омичний контакт між провідним шаром на внутрішній поверхні фронтального електрода та мезопористою плівкою НП досягається шляхом прожарювання при температурі 350-450 °С.

Перенос заряду в зоні провідності НП відбувається шляхом дифузії електронів до фронтального електрода. Окислені молекули барвника відновлюються шляхом переходу електрона з електроліту. Реакція відбувається поблизу протиелектрода, покритого шаром каталізатора (Pt, графіт), на який через зовнішнє навантаження, замикаючи коло, переходить електрон з фронтального електрода. Різниця потенціалів, що генерується при освітленні дорівнює різниці між рівнем Фермі для нанодисперсного оксиду і редокс-потенціалом електроліту. Найпоширеніший тип електроліту – органічний розчинник, що містить редокс-пари йодиту та трийодиту I^-/I_3^- .

Таким чином, робочий цикл СБСЕ відбувається без будь-яких необоротних хімічних реакцій і може бути описаний наступними рівняннями:



де $\text{НП} | \text{D}$, $\text{НП} | \text{D}^*$ та $\text{НП} | \text{D}^+$ позначено хемосорбовану на поверхні НП молекулу барвника, відповідно, у основному, збудженому та окисленому станах; $e_{\text{НП}}$ та e_{Pt} позначено електрони провідності плівки TiO_2 , та каталізатора – протиелектрода. Концентраційна рівновага іонів I^-/I_3^- відновлюється дифузійним шляхом – негативний заряд I^- мігрує від каталізатора до фронтального електрода і, відновлюючи молекулу барвника D^+ , замикає електричне коло.

Механізм двоелектронного відновлення молекул барвника (3) передбачає наступну етапність:
 $\text{НП} | \text{D}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{НП} | \text{D} + \text{I}^\bullet \Rightarrow \text{I}^\bullet + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^{\bullet-} \Rightarrow$
 $\text{НП} | \text{D}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow \text{НП} | \text{D} + \text{I}_2^{\bullet-} \Rightarrow 2\text{I}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{I}^- + \text{I}_3^-$.

Утворення радикалу $\text{I}_2^{\bullet-}$ є термодинамічно вигідніше порівняно з реакцією утворення молекули I_2 , за умов наявності значної кількості пар ($\text{I}^\bullet, \text{I}^-$) та (D^+, I^-) на границі розділу барвник – електроліт.

Можливий варіант заміни розчину електроліту

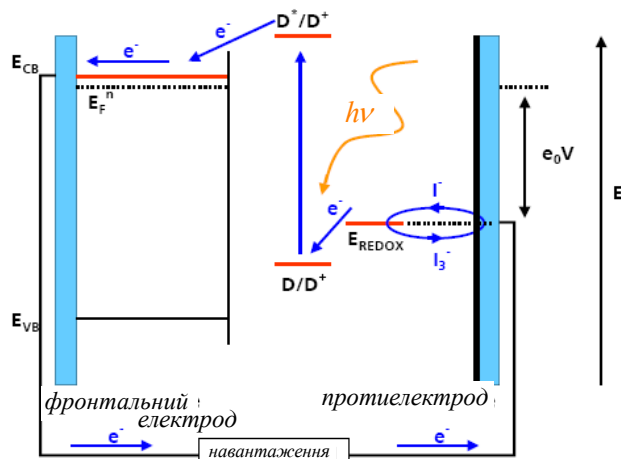


Рис. 4. Енергетична діаграма СБСЕ.

широкозонним неорганічним напівпровідником р-типу (CuI чи CuSCN), або ж іншим твердотільним середовищем з дірковим типом електропровідності (аморфні органічні арилами, їх похідні). В пристроях такого типу збуджені молекули барвника окислюються, інjektуючи електрони в напівпровідник n-типу і відновлюються шляхом переходу дірки в матеріал з р-типом провідності.

Процес генерації струму супроводжується наступними втратами:

- збуджений стан молекули може релаксувати в основний без інжекції електрона в НП. Цей механізм є малоімовірним, оскільки час життя збудженого стану в 10^3 разів перевищує час необхідний для інжекції.
- електрон з зони провідності НП може рекомбінувати з окисленою молекулою барвника, перед тим, як барвник окислюється електролітом – $\text{НП} | \text{D}^+ + e_{\text{НП}} \rightarrow \text{НП} | \text{D}$, проте реакція відновлення з електролітом відбувається в близько 10^3 разів швидше.
- найбільші втрати в СБСЕ зумовлюються рекомбінацією електронів в НП з дірками електроліту, тобто $\text{I}_3^- + 2e_{\text{НП}} \rightarrow 3\text{I}^-$.

Електронний перехід дифузійним шляхом в НП і відновлення I_3^- відбувається одночасно, тому кількість іонів I_3^- в електроліті повинна бути мінімальною, проте достатньою для наявності достатньої кількості партнерів в актах рекомбінації для електронів поблизу протиелектрода. Проте, опір зарядового переходу поблизу протиелектрода зменшений на багато порядків впливом каталізатора, в той час, як зарядовий перехід НП/електроліт для оксиду та редоксних пар I^-/I_3^- є значно важчий з енергетичної точки зору.

II. Матеріали для СБСЕ

На сьогодні в СБСЕ на сьогодні застосовуються такі широкозонні напівпровідники як TiO_2 , ZnO ,

SnO_2 , Nb_2O_5 ; окрім того ведеться широкий пошук композитних матеріалів на основі цих оксидів, а також Al_2O_3 , SiO_2 , вуглецевих наноструктур.

Перевагами діоксиду титану в порівнянні з іншими матеріалами, застосованими в СБСЕ, є хімічна стійкість, нетоксичність, біосумісність, низька вартість. Його особливістю окрім того є значна фотоактивність та яскраво виражена залежність електричних властивостей від морфології поверхні і типу кристалічного впорядкування. В природі діоксид титану кристалізується в трьох поліморфних модифікаціях: анатаз, рутит та брукіт [7], які є широкозонними напівпровідниками з валентною зоною, сформованою 2p станами кисню і зоною провідності, що містить 3d стани титану. Завдяки поєднанню електричних та оптичних властивостей, для фотовольтаїки найбільший інтерес представляє саме анатаз, метастабільна фаза, яка необоротно перетворюється в рутит при нагріванні вище критичної температура (400-1200°C, залежно від розміру та морфології частинок, складу атмосфери, типу та концентрації домішок [8]). Дефекти кисневої підґратки (двозарядні кисневі вакансії V_{O}^{**}) викликають збільшення провідності p-типу матеріалу пропорційно до величини втрат кисню. Кисневі вакансії формують як «мілкі» (0–200 meV), так і «глибокі» (600–750 meV) донорні рівні; для анатазу енергія активації носіїв становить близько 4 meV [9]. Коефіцієнт дифузії фотоелектронів в анатазі різко залежить від інтенсивності освітленості, змінюючись в межах 10^{-11} - 10^{-9} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, причому фотоелектрони як накопичуються на поверхневих станах, так і переходять в зону провідності, причому концентрація носіїв залежить від розмірів наночастинок та товщини плівки [10].

Ширина забороненої зони для анатазу становить 3,1–3,2 eV і прямозонні електронні переходи збуджуються при поглинання випромінювання з довжиною хвилі $<390\text{nm}$. Таким чином, за відсутності сенсibilізатора анатаз поглинає $<4\%$ випромінювання спектру Сонця. Для СБСЕ поглинання ультрафіолетового випромінювання небажане, оскільки TiO_2 з дірками у валентній зоні є хімічно високоактивним, що унеможливує довготривалу експлуатацію елемента.

Анатазна модифікація TiO_2 отримується золь-гель методом, що базується на гідролізі тетрахлориду чи ізопропоксиду титану. Можливе використання комерційного TiO_2 , зокрема пірогенного анатазу P25 (Degussa AG) з середнім розміром частинок 25 нм. Для попередження агрегації частинок застосовується ацетилацетон чи оцтова кислота; для забезпечення однорідності товщини при нанесенні плівки використовують неіонні детергенти (Triton X-100, етилцелюлоза).

Найбільш поширений та використовуваний сьогодні метод підготовки фотоелектродів полягає в нанесенні на прозору, провідну підкладку (скло/ SnO_2 :F, металева фольга, полімерна плівка) колоїдальної пасти TiO_2 , в'язкість якої становить 15-20 мПа·с. Застосовуються два варіанти формування

плівки: механічне нанесення та трафаретний друк на підкладці. Типова товщина плівки становить 5-15 мкм, поверхнева густина 1-2 mg/cm^2 . Оптимальна товщина плівки TiO_2 становить 10-15 мкм. Після нанесення колоїдного розчину TiO_2 на підкладку, застосовують додаткову обробку плівки тетрахлоридом титану, що сприяє підвищенню величин струму короткого замикання $j_{\text{кз}}$ та напруги відкритого кола $U_{\text{вк}}$ СБСЕ. Для досягнення омичного контакту між окремими наночастинками матеріалу та провідною скляною підкладкою застосовують, відпал нанесеного покриття при температурі 400-500 °C.

Крім вищезгаданих методів пропонується осадження розпиленого прекурсора $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ безпосередньо на поверхню підкладки при температурі 450°C [11]. В роботі [12] для осадження TiO_2 застосовано метод магнетронного розпилення, що дозволило отримати плівки впорядкованої колонарної структури з розвиненою поверхнею та високими значеннями електропровідності; метод пропонується авторами як можливий промисловий варіант виробництва СБСЕ. Автори [13] зафіксували ефективність конверсії на рівні 4,1% для СБСЕ на основі електрофоретично нанесених плівок прожарених при температурі 150°C. Активно ведуться розробки технології гнучких СБСЕ, що дозволить зменшити товщину, вагу та розширити області застосування фотоперетворюючих пристроїв. Нещодавно повідомлено про варіанти низькотемпературного способу нанесення плівки на полімерні підкладки при температурах нижче 150°C [14] та застосування механічного тиску для забезпечення омичного контакту між наночастинками TiO_2 [15]. Група [16] розробила високоефективний ($\eta=7,2\%$) СБСЕ на основі окисленої титанової фольги в якості фотоанода, що є на сьогодні найвищим показником для СБСЕ на гнучкій основі.

Висока питома поверхня плівки забезпечує можливість хемосорбції значного числа молекул барвника та збільшення коефіцієнта поглинання випромінювання, проте водночас збільшується ймовірність рекомбінаційних процесів переходу електронів з зони провідності TiO_2 до акцепторів в електроліт. Для зменшення ймовірності такого переходу застосовують багатошарові композитні структури, в яких між TiO_2 та барвником формується буферна область, в якості якої виступає оксидний напівпровідник (ZnO , Nb_2O_5 , SrO , SrTiO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) з шириною забороненої зони більшою, порівняно з TiO_2 чи шар електропровідного полімерного матеріалу [17].

Вдосконалення технології формування напівпровідникових електродів є ключовою проблемою для подальшого збільшення ККД СБСЕ і можливості їх широкого комерційного застосування. Основною метою тут є розробка підходів для отримання функціональних матеріалів з однотипними за розміром та морфологією, слабоагрегатованими частинками. Плівка оптимальної морфології повинна володіти системою паралельних між собою та перпендикулярних до площини фронтального

електрода каналів.

III. Барвник – сенсibilізатор

Барвник для успішного застосування в якості фотосенсibilізатора поверхні НП повинен характеризуватися високими значеннями коефіцієнта поглинання світла в видимій та ближній інфрачервоній областях спектру сонячного випромінювання ($\lambda \leq 920$ нм), близькою до одиниці ефективністю фотон-електронного перетворення, бути радіаційно- і температуростійким та здатним до циклічного оборотного процесу відновлення-окислення ($>10^7$ - 10^8 циклів окислення-відновлення без деградації). Основна вимога – енергетичні положення найвищої зайнятої та найнижчої незайнятої молекулярних орбіталей сенсibilізатора повинні бути, відповідно, вищими та нижчими порівняно з положеннями дна зони провідності НП та редокс-потенціалу електроліту [18].

Висока ефективність фотон-електронного перетворення в СБСЕ визначається різницею швидкостей перебігу різних редокс-процесів, які відбуваються при освітленні сенсibilізованого електрода. Надшвидка інжекція фотоелектрона в



Рис. 5. Діаграма тривалості перебігу основних етапів електронного переносу в СБСЕ.

зону провідності НП відбувається в фемтопикосекундному діапазоні (10^{-15} - 10^{-12} с) [19]. Відновлення окисленого барвника типово характеризується швидкістю перебігу 10^5 - 10^7 с⁻¹ [20], що більш ніж в 100 разів перевищує швидкість рекомбінації інжектованих електронів з окисленими редокс-частинками електроліту і на порядок швидше зворотного переходу електрона безпосередньо до катіону барвника, що веде до ефективного накопичення фотоелектронів в НП [21] (рис.5).

Умовно сенсibilізатори, що застосовуються в СБСЕ можна розділити на дві групи: органічні та неорганічні барвники. Неорганічні барвники включають поліпіридинільні комплекси рутенію та осмію, порфірини, фталоціаніни. До органічних можна віднести природні та синтетичні антоціаніни, хлорофіли, які порівняно з неорганічними менш стабільні термально та хімічно.

Найбільш ефективними сенсibilізаторами нанокристалічного TiO_2 , як за величиною квантового виходу так і з міркувань стабільності характеристик, залишаються біпіридинільні хелатні комплекси перехідних металів (найчастіше Ru(II), Ru(III), Os(III)) центральний іон яких оточений нейтральними і(чи) аніонними лігандами (рис. 6) [18]. Найбільш розповсюдженою геометрією є

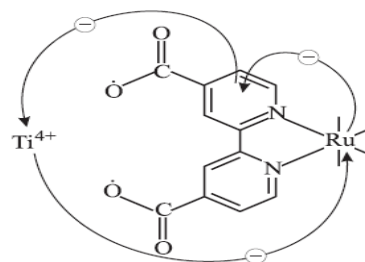


Рис. 6. Схема електронних переходів сенсibilізатор – TiO_2 в СБСЕ.

формування октаедричного оточення центрального іона. Згідно з теорією кристалічного поля, дана властивість сполуки є наслідком розщеплення d-орбіталей в електростатичному полі катіонів металу та лігандних аніонів. Наявність π -зв'язків необхідно пояснювати з точки зору теорії молекулярних орбіталей, відповідно до якої взаємодія між металом та лігандами описується лінійною комбінацією атомних орбіталей і передбачає електронний обмін між центральним іоном та лігандами. Взаємодія між орбіталями залежить від різниці в їх енергіях та ступеня їх перекриття. Для сполук перехідних металів в утворенні хімічних зв'язків беруть участь s, p і d-орбіталі металу та орбіталі σ - та π -типу, якими здійснюється зв'язок центрального іона з лігандами. Відновленому та окисленому станам молекули барвника відповідають енергії найвищої заповненої (HOMO) та найнижчої незаповненої (LUMO) молекулярних орбіталей. Перевагою рутенієвих комплексів є широка смуга поглинання у видимій області спектру внаслідок фотоіндукованих електронних переходів іон металу / ліганд, що веде до появи збуджених станів молекули барвника час життя яких становить десятки пікосекунд.

Керуючи хелатоутворюючою реакцією приєднання амфідентатних лігандів CN- чи -SCN до іона металу, можна впливати на спектральну чутливість барвника. Вибір периферійних груп, крім того, визначає можливість хемосорбції барвника на поверхні наночастинки TiO_2 , що є критично важливим для успішної фотосенсibilізації. Заміщуючі додаткові групи на 4,4'-позиціях біпіридинільного кільця утворюють зв'язок молекули барвника з поверхнею НП та служать містками для переходу електронів з донорних рівнів барвника в зону провідності TiO_2 . Сенсibilізатор утворює зв'язки з поверхнею напівпровідника через карбоксилатні чи фосфонатні групи, які спонтанно реагують з гідроксильними групами на поверхні НП. Поліпіридинільні рутенієві сенсibilізатори діляться на карбоксилатні, фосфонатні та поліядерні барвники в залежності від типу адсорбційної зв'язуючої групи. Крім того останні характеризуються наявністю кількох іонів металів.

Для фотосенсibilізації TiO_2 на перших етапах розробки СБСЕ використовувався комплекс $\text{Na}_2[(\text{NC})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{NC})\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{CN}]$ (dcb позначає 2,2'-біпіридил 4,4'-дікарбоксильну кислоту, bpy – 2,2'біпіридинільні ліганди [5].

Найкращі результати при застосуванні в СБСЕ продемонстрував карбоксилатний поліпіридинний барвник N3 – комплекс цис-дитіоціанато-біс (2,2'-біпіридил-4,4'-дикарбоксилат) Ru(II) та його тетрабутиламонієва сіль N719 – «black dye» (спектральна залежність коефіцієнта фотон-електронного перетворення β представлено на рис. 7) – ККД СБСЕ перевищив значення 11% [22].

Даний барвник володіє високою стабільністю, забезпечуючи мінімум 10^8 циклів окислення–відновлення без деградації властивостей. Хемосорбція на поверхні TiO_2 забезпечується карбоксилатними

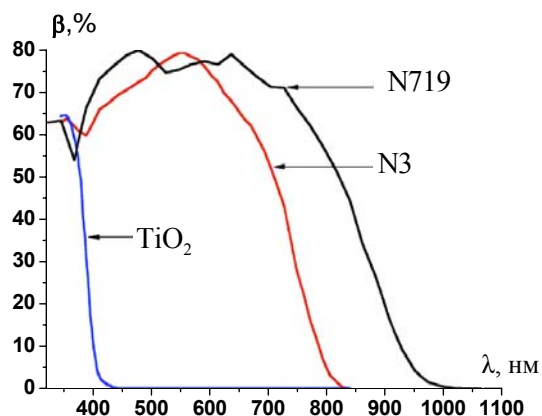


Рис. 7. Спектральна залежність коефіцієнта фотон-електронного перетворення β .

групами, в той час як NCS-групи забезпечують широку смугу поглинання у видимій області спектру що володіє максимумом на 540 нм та простягається в довгохвильову область до 750 нм.

При підборі барвника важливим фактором є розчинність барвника в водних та органічних електролітах [23]. Недоліком карбоксилатних поліпіридинних рутенієвих барвників є легка десорбція з поверхні напівпровідника в водних розчинах при $\text{pH} < 5$, в той час як хемосорбція фосфонатних барвників є стійкішою, проте їх будова ускладнює електронну інжекцію в зону провідності TiO_2 , тому значна кількість досліджень присвячена модифікації електронної структури фосфонатних барвників. Авторами [24] отримано фосфонатний поліпіридинний рутенієвий комплекс з часом життя збудженого стану 15 нс та з коефіцієнтом фотон-електронного перетворення близьким до 70%. Максимальну ефективність конверсії для СБСЕ з використанням фосфонатних поліпіридинних рутенієвих комплексів (8%) отримано в [25].

Використання поліядерних комплексів дозволяє підвищити коефіцієнт поглинання, проте порівняно більший розмір комплексу ускладнює хемосорбцію на нанопористій поверхні напівпровідника і, як наслідок, зменшується коефіцієнт фотон-електронного перетворення [26].

Велику увагу в якості сенсibilізатора викликають порфірини і фталоціаніни. Основними проблемами тут виступають незручність енергетичної позиції найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі, яка є надто низькою для електронного

переходу до зони провідності TiO_2 . Інша стратегія, спрямована на розширення області оптичного поглинання полягає в комбінації кількох барвників – порфіринів і фталоціанінів. Ефективність процесу фотон-електронного перетворення при застосуванні в якості сенсibilізатора фталоціанінів (Pc) порівняно невисока, крім того висока ймовірність фотокорозії напівпровідника. Дослідження фотоактивності матеріалу TiO_2/Pc (PcMg, PcZn, PcAl(Cl), PcTi(O), PcCo, PcFe) показали, що основну роль відіграє морфологія поверхні, проте загалом J_{sc} не перевищує 2-4 mA/cm^2 [27]. Найкращі результати при застосуванні фталоціанінового барвника були отримані авторами [28], які досягнули значення струму короткого замикання J_{sc} близько 10 mA/cm^2 при випромінюванні потужністю 100 mW/cm^2 застосовуючи карбоксилатні чи сульфонатні фталоціанінові комплекси Zn та Al(OH).

Перевагами застосування в якості сенсibilізатора органічних барвників є високий коефіцієнт поглинання внаслідок міжмолекулярних π - π^* -переходів та дешевизна (відсутність дорогих компонентів типу Ru). Цей напрямок швидко розвивається і ефективність конверсії для СБСЕ з застосуванням органічних барвників вже порівняна з елементами, побудованих з використанням поліпіридинних рутенієвих сенсibilізаторів. Типовий органічний сенсibilізатор має загальну структуру: «донор- π -зв'язок-акцептор», його область поглинання зміщена до червоної частини спектру, що зумовлює підвищення поглинання світла і, відповідно, струму короткого замикання комірки.

Авторами [29] розроблено сенсibilізатори на основі похідних кумарину і досягнуто ККД на рівні 7,6%. Групи дослідників [30] використовуючи барвник індолін досягнули значень η на рівні, відповідно, 8,0 та 9,0 %.

Пропонується застосування інших органічних барвників, зокрема хлорофілу [31], застосування якого дозволило отримати значення ККД 2,6 %.

В роботі [32] в якості органічного барвника-сенсibilізатора застосовано натуральний антоціаніновий барвник ціанін, абсорбційні властивості якого можна змінювати, зсуваючи спектр поглинання в довгохвильову сторону шляхом утворення комплексів з поліфенолами, пектинами та іонами Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} . Адсорбція ціаніну поверхнею TiO_2 – реакція заміщення групи OH поверхневого іону Ti^{4+} на молекулу ціаніну, що втрачає протон; в результаті утворюється H_2O та стійкий комплекс. Згідно з квантово-механічними розрахунками для комплексу ціанін- Ti^{4+} електрони найвищої заповненої молекулярної орбіталі локалізовані на хромофорній частині комплексу, в той час як електронна густина найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі локалізована поблизу іону металу.

Процеси електронного переносу в СБСЕ активно вивчаються методами фотоелектрохімії, імпедансної та оптичної спектроскопії [33], [21]. Відновлення барвника та зворотній електронний перехід

НП / барвник досліджуються методами піко- та фемтосекундної лазерної спектроскопії [34, 35].

Висновки

Широкий науковий пошук в сфері перетворення сонячної енергії електрохімічними методами з використанням наноструктурованих оксидних напівпровідників передбачає розробку високоефективних технологій синтезу матеріалів заданої морфології з контрольованими та передбачуваними властивостями. Всесторонній аналіз проблеми та підбір комплексу матеріалів – широкозонний оксидний напівпровідник / барвник-сенсibiliзатор / електроліт – дозволить оптимізувати процеси електронного переносу в елементі та дозволить використати основні переваги даного концепту – дешевизну і безпечність матеріалів та технологій в поєднанні з відносно високим (до 11%) коефіцієнтом корисної дії. Технологія СБСЕ гнучка у виборі матеріалу кожного з компонентів фотоелектрохімічної системи, що відкриває широкі можливості для оптимізації її

роботи. Отже цілком очевидно, що сенсibiliзовані барвниками сонячні елементи вже найближчим часом можуть стати економічно-вигідним способом перетворення сонячної енергії.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, ректор;
Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи;
Коцюбинський В.О. – кандидат ф.-м. наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Глуханюк В.Д. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Нагірна Н.І. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] *Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*. Edited by Tom Markvart and Luis Castaner. Copyright Elsevier Ltd. 984 p. (2003).
- [2] Gratzel M. US Patent 4,927,721, (1990).
- [3] O'Regan B, Gratzel M. A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. // *Nature* 353, pp.737–739 (1991).
- [4] O'Regan, B.; Moser, J.; Anderson, M.; Grätzel, M. Vectorial Electron Injection into Transparent Semiconductor Membranes and Electric-Field Effects on the Dynamics of Light-Induced Charge Separation. // *J. Phys. Chem.*, 94, pp.8720-8726 (1990).
- [5] G. Smestad, C. Bignozzi, R. Argazzi Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies // *Solar Energy Materials and Solar Cells* 32, pp.259-272 (1994).
- [6] G. Smestad Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells II: Theoretical voltage output and photoluminescence efficiencies // *Solar Energy Materials and Solar Cells* 32, pp. 273-288 (1994).
- [7] Грунин В.С., Разумеевко М.В., Патрина И.Б., и др. О существовании и распространенности TiO₂ рутила, анатаза и брукита // *ДАН СССР*. 268. №3. сс. 686–688 (1983).
- [8] S. Popovic, Z. Skoko, A. Gajovic, K. Furic, S. Music X-Ray Diffraction Study Of Thermal Properties Of Titanium Dioxide // *Fizika A* 14(1), pp. 19–28 (2005).
- [9] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75, p. 633 (1994).
- [10] A.Goossens, B. van der Zanden , J. Schoonman Single-electron migration in nanostructured TiO₂ // *Chemical Physics Letters* 331 pp.1-6 (2000).
- [11] A. Duta, M. Sica, M. Nanu. TiO₂ Films For Organic Solar Cells // *Simpozionul nacional cu participare internationala PRASIC Brasov, România* (2002).
- [12] Gomez, M.M.; Beermann, N.; Lu, J; Olsson, E.; Hagfeldt, A.; Niklasson, G.A.; Granqvist, C.G.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76, 37 (2003).
- [13] T. Miyasaka, Y. Kijitori, T. N. Murakami, M. Kimura, and S.Uegusa. Efficient nonsintering type dye-sensitized photocells based on electrophoretically deposited TiO₂ layers. // *Chemistry Letters*, 31(12), pp. 1250–1251, (2002).
- [14] F. Pichot, J. R. Pitts, and B. A. Gregg. Low-temperature sintering of TiO₂ colloids: application to flexible dye-sensitized solar cells. // *Langmuir*, 16(13), pp. 5626–5630, (2000).
- [15] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, S.-E. Lindquist, L. Malmqvist, and A. Hagfeldt. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on plastic substrates. // *NanoLetters*, 1(2), pp. 97–100, (2001).
- [16] S. Ito, N.-L. C. Ha, G. Rothenberger, et al. High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode. // *Chemical Communications*, (38), pp. 4004–4006, (2006).
- [17] E.Palomares, J.N.Cliord, S.A.Haque, T.Lutz, and J.R. Durrant Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers. // *Journal of the American Chemical Society*, 125(2), pp.475 n 482, (2003).

- [18] A. Hagfeldt and M. Grätzel. Molecular photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, **33**(5), pp. 269–277, (2000).
- [19] N. Anderson, T. Lian. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56**, 491–519 (2005).
- [20] M. Grätzel. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.* **44**, pp.6841–6851 (2005).
- [21] A.J. Frank, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. // *Coord. Chem. Rev.* **248**, pp.1165-1179 (2004).
- [22] M. Grätzel. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells // *Inorg. Chem.* **44**, pp. 6841–6851 (2005).
- [23] K Kalyanasundaram, M. Grätzel. *Coord. Chem. Rev.* **177**, 347 (1998).
- [24] P. P'echy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, et al. Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO₂ films // *Chemical Communications*, pp. 65–66, (1995).
- [25] P. Wang, C. Klein, J.-E. Moser, et al. Amphiphilic ruthenium sensitizer with 4,4'-diphosphonic acid-2,2'-bipyridine as anchoring ligand for nanocrystalline dye sensitized solar cells // *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (45), pp. 17553–17559, (2004).
- [26] O. Kohle, S. Ruile, and M. Grätzel. Ruthenium(II) charge-transfer sensitizers containing 4, 4'-dicarboxy-2, 2'-bipyridine. synthesis, properties, and bonding mode of coordinated thio- and selenocyanates. // *Inorganic Chemistry*, **35**(16), pp. 4779–4787, (1996).
- [27] K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. *The Porphyrin Handbook Volume 16 / Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization* Elsevier Science (USA) Eds. p. 247–283 (2003).
- [28] M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Gratzel, B.A. Murrer. *Chem. Commun.* 719 (1998).
- [29] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, and H. Arakawa. A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6% // *Chemical Communications*, no. 6, pp. 569–570, 2001.
- [30] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, and S. Uchida. High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes // *Journal of the American Chemical Society*, **126** (39), pp. 12218–12219 (2004).
- [31] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, et al. High efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness // *Advanced Materials*, **18**(9), pp. 1202–1205, (2006).
- [32] G. P. Smestad, M. Gratzel. Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter // *Journal of Chemical Education* **75**(6), p.752-756 (1998).
- [33] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Gratzel, J. Z. Zhang. Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode // *J. Phys. Chem. B*, **101**, p. 9342-9351 (1997).
- [34] N. Anderson, T. Lian. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface // *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56**, 491–519 (2005).
- [35] J. R. Durrant, S.A. Haque, E. Palomares. Towards optimisation of electron transfer processes in dye sensitised solar cells // *Coord. Chem. Rev.*, **248**, pp.1247-1257 (2004).
- [36] D. Watson, G. Meyer. Electron injection at dye-sensitized semiconductor electrodes // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **56**, 119–156 (2005).

B.K. Ostafiychuk, I.F. Muronyuk, V.O. Kotsyubynsky, V.D. Glukhanyuk,
V.L. Chelyadyn, N.N. Nagirna

Dye-Sensitized Solar Cells (Review)

*Precarpathion University named after V.Stefanyk,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

A short overview of the basic working principles and materials for dye-sensitized TiO₂ solar cells is presented. Photoelectrochemical systems on the base of nanocrystal wide bandgap oxide semiconductors sensitized by different types of dyes have the great potential to become an economically and commercially available for conversion and using of solar energy. Advantages of the photoelectrochemical cells over conventional solar cells are following: 1) they don't need ultra-pure substances; 2) they consist of low-cost materials and they are produced by processes that have little environmental impact; 3) they achieve reasonable efficiencies which are expected to improve by systematic research. There is a flexibility in the choice of material for each component, allowing the properties to be adjusted and optimised for practical applications.