


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики
Направление подготовки 03.03.02 – Физика


ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
 Е.В. Стукова
«16» 06 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Электрофизические свойства ячеек цветосенсибилизированных солнечных батарей на основе пигмента диоксида титана


Исполнитель

студент группы 511-об

, 14.06.2019 Д.К. Гамза
(подпись, дата)


Руководитель

доцент, д-р. физ.-мат. наук

 17.06.2019 В.В. Нецименко
(подпись, дата)

Нормоконтроль

доцент, канд. физ.-мат. наук


 20.06.2019 О.В. Зотова
(подпись, дата)

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
« 04 » 05 2019 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Гамза Даниила Константиновича

1. Тема выпускной квалификационной работы: «Электрофизические свойства ячеек цветосенсибилизированных солнечных батарей на основе пигмента диоксида титана»
(утверждена приказом от 15.04.2019 № 847-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 14.06.2019

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: тетрабутоксид титана; ячейка цветосенсибилизированной солнечной батареи; толщина нанесения; методика измерения удельной поверхности частиц; микро- и наночастицы диоксида титана; рентгенофазовый анализ; растровый электронный микроскоп; метод измерения ширины запрещенной зоны и качественного определения концентрации свободных носителей заряда

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): анализ спектров диффузного отражения; зависимость фотоэдс цветосенсибилизированной батареи от кристаллической модификации диоксида титана, удельной поверхности частиц и толщины нанесения пигмента

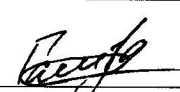
5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.) нет

6. Консультанты по выпускной квалификационной работе (с указанием относящихся к ним разделов) нет

7. Дата выдачи задания 04.05.2019

Руководитель выпускной квалификационной работы: Нещименко Виталий Владимирович, доктор физ. – мат. наук, доцент

Задание принял к исполнению (дата): 04.05.2019


(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 47 с., 28 рисунков, 30 источников.

ДИОКСИД ТИТАНА, ЯЧЕЙКА ГРЕТЦЕЛЯ, ФОТОЭДС, ЦВЕТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ, УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ, КОНЦЕНТРАЦИЯ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Повышение эффективности цветосенсибилизированных солнечных батарей является многоступенчатой актуальной задачей. В работе установлены эмпирические зависимости между фотоэдс солнечного элемента и удельной поверхностью частиц, кристаллической модификацией, и толщиной нанесения пигмента диоксида титана. Выявлена взаимосвязь между спектрами диффузного отражения, шириной запрещенной зоны, концентрацией носителей заряда и фотоэдс для солнечных элементов на основе частиц диоксида титана.

Цель работы – исследование электрофизических свойств сенсibilизированных красителем ячеек солнечных батарей (DSSC) на основе пигментов микро- (сплошных и полых) и нанопорошков диоксида титана.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Теоретическая часть	7
1.1 Солнечные элементы	7
1.2 Принцип работы фотоэлементов на фотосенсибилизаторах	9
1.3 Структура и свойства диоксида титана	14
1.4 Природа электродвижущей силы	17
2 Экспериментальная часть	21
2.1 Метод синтеза частиц диоксида титана	21
2.2 Метод создания фотоэлементов на фотосенсибилизаторах	21
2.3 Метод измерения удельной поверхности частиц	22
2.4 Компенсационный метод Поггендорфа	24
2.5 Метод растровой электронной микроскопии	28
2.6 Метод рентгенофазового анализа	30
2.7 Метод измерения толщины нанесенного пигмента	32
2.8 Метод измерения спектров диффузного отражения	33
2.9 Метод измерения вольт-амперных характеристик	34
3 Анализ и обсуждение результатов	35
Заключение	43
Библиографический список	44

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ

DSSC – Dye-Sensitized Solar Cell – сенсibilизированные красителями солнечные батареи;

FTO – оксид олова, легированный фтором.

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии требуют колоссального количества энергии, одним из путей решения этой проблемы может стать развитие природоподобных технологий. Смысл создания природоподобной техносферы состоит в восстановлении естественного самосогласованного ресурсооборота. Это лишь недостижимая цель, но вместе с тем развитие таких технологий позволяет находить новые пути решения для повышения эффективности выработки электроэнергии. В данной работе рассматривается возможность создания и улучшения сенсibilизированных солнечных батарей.

Целью данной работы является исследование электрофизических свойств сенсibilизированных красителем ячеек солнечных батарей (DSSC) на основе пигментов микро- (сплошных и полых) и нанопорошков диоксида титана.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) исследовать спектры диффузного отражения частиц диоксида титана различной удельной поверхности для установления ширины запрещенной зоны и качественного определения концентрации свободных носителей заряда;
- 2) исследовать влияние кристаллической структуры пигментов на фотоэдс DSSC;
- 3) исследовать влияние удельной поверхности пигментов на фотоэдс DSSC на основе пигментов диоксида титана;
- 4) исследовать влияние толщины нанесения пигментов на фотоэдс DSSC.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Солнечные элементы

Солнечная батарея — объединение фотоэлектрических преобразователей (фотоэлементов) — полупроводниковых устройств, прямо преобразующих солнечную энергию в постоянный электрический ток, в отличие от солнечных коллекторов, производящих нагрев материала-теплоносителя.

Солнечная батарея, ее фотоэлемент – это устройство, состоящее из полупроводников, непосредственно преобразующее солнечную энергию в электрическую по сложному фотофизическому и фотохимическому механизму. Это отличает батарею-фотоэлемент от природных биофотоэлементов – растений и водорослей, которые поглощают солнечную энергию окрашенными природными веществами (хлоролисты, красители, пигменты) и превращают ее в биохимическую (синтез разнообразных полисахаридов и биологически активных веществ). Биосинтез в природе протекает тоже по сложному фотофизическому и фотохимическому механизму.

Принцип действия фотоэлектрической ячейки в упрощенном виде представляется следующим образом. Ячейка состоит из двух электродов из специальных материалов и электролита. Свет направляется на анод, содержащий специальный поглощающий материал и вызывает в этом материале образование носителей тока электронов и «дырок» (вакансий). Остается эффективно их разделить и собрать на электродах с помощью полупроводников за счет р-п переходов или гетеропереходов (рисунок 1) [1].

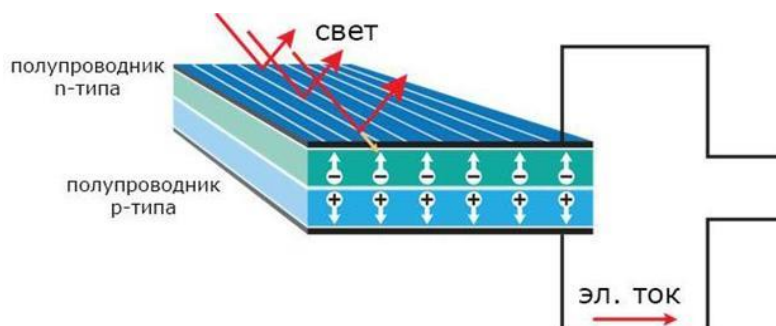


Рисунок 1 – Принципиальная схема работы фотоэлемента на основе р- п- перехода

Самым распространенным на сегодня полупроводником в фотоэлементах является кремний в различной физической форме. В пластине полупроводника создаются области с p- и n- типами проводимости за счет введения в полупроводник различных полезных примесей. Атомы III группы периодической системы придают кремнию «дырочную» (положительную) проводимость, а атомы V группы – электронную (отрицательную) проводимость.

При соединении полупроводников двух типов проводимости при облучении возникает диффузия электронов и «дырок», создается разность потенциалов и появляется электрический ток. На самом деле механизм более сложный, но его детальное описание не входит в задачу данной главы. Здесь главное – показать использование красителей, в первую очередь природных, играющих в современной фотовольтаике роль фотоантенн, фотосенсибилизаторов обратимого типа.

Согласно двум законам фотовольтаики, чем эффективнее поглощение света в широком диапазоне солнечного спектра, тем при прочих равных условиях в природе будет эффективнее и биофотохимический эффект.

В настоящее время создают и используют солнечные батареи на основе различных полупроводников с разными добавками с применением токопроводящих полимеров нового поколения.

Развитие фотовольтаики только в последние годы пришло к новой генерации солнечных элементов с использованием красителей как основного светопоглощающего фотовозбуждающегося и электрогенерирующего компонента (фотосенсибилизатора) [2].

Красители в природе заняты избирательным улавливанием солнечной энергии в видимой и ультрафиолетовой части солнечного спектра для дальнейшего абсолютно жизненно важного фотобиосинтеза биологически полезных веществ. К этой проблеме следовало подойти с позиций бионики, взяв за основу фотоэлектрического элемента солнечной батареи фотобиохимический принцип.

Все вышеизложенное привело к созданию фотоэлементов, сенсibilизированных природными красителями. Среди существующих направлений солнечной энергетики третьего поколения они считаются перспективными. Они относительно дешевы и просты в изготовлении.

Принципиальное отличие ячеек третьего поколения от кремниевых элементов состоит в том, что в них разделение фотогенерированных зарядов происходит на границе сенсibilизированного полупроводника, а перенос электрона — в толще полупроводника. При кремниевой же технологии разделение и перенос зарядов происходят внутри одного и того же материала [3].

Тот факт, что разделение зарядов и перенос электрона происходят в разных материалах (точнее, в разных частях полупроводника), создает широкие возможности для направленного улучшения материалов с целью повышения эффективности всей солнечной батареи. По сути, процесс конверсии солнечного света в электрический ток в такой фотовольтаической ячейке аналогичен фотосинтезу в природе [4].

Помимо рассматриваемых цветосенсibilизированных солнечных батарей существуют элементы других типов.

1) Кремниевые:

- монокристалл;
- поликристалл;
- аморфные.

2) Пленочные:

- на основе теллурида кадмия;
- на основе селенида меди-индия.

3) Полимерные.

1.2 Принцип работы фотоэлементов на фотосенсibilизаторах

Для понимания принципа работы необходимо уделить внимание процессам, протекающим в отдельных частях фотоэлемента.

Катализатором фототока в фотоэлементе является органический краситель, в природе играющий роль адсорбента. Как известно, в природе рост рас-

тений обуславливается фотосинтезом – поглощением солнечного света для использования энергии. Эффективность поглощения связана с наличием в структуре растения хлорофила – отличного поглотителя света. При создании фотоэлемента используется экстракт ягодного сока, богатого антоцианином – растительным гликозидом, благодаря которому растение становится способно поглощать свет с длиной волны меньше 450 нм (включая УФ-область). При поглощении кванта солнечной энергии один из электронов молекулы такого красителя возбуждается. Краситель, по природе своей, способен инжектировать возбужденный электрон в определенную среду, роль которой в природе играют особые энергоперерабатывающие мембраны, называемые тилакоидными, которые в свою очередь образуют электрон-транспортную сеть. В цветосенсибилизированном фотоэлементе краситель способен инжектировать электрон в транспортную среду, роль которого играет полупроводник. С химической точки зрения молекулы красителей имеют так называемое "пуш-пульное" строение, когда в одной молекуле сочетаются два структурных фрагмента с избыточной (донорный) и с недостаточной (акцепторный) электронной плотностью. В результате между донором и акцептором в молекуле реализуется эффективный внутримолекулярный перенос заряда. Акцепторный фрагмент в структуре красителя в большинстве случаев выполняет дополнительно функцию "якоря", благодаря которому молекулы красителя закрепляются на поверхности полупроводника [5, 6].

Полупроводником в фотоэлементе выступает диоксид титана в виду достаточно малых размеров частиц и высокой удельной поверхности. Полупроводник играет роль транспортной среды для переноса энергии возбужденного электрона от катализатора-красителя к внешней цепи. В полупроводнике идет процесс, называемый диффузией.

Диффузия – направленное движение носителей заряда из слоя с более высокой их концентрацией в слой, где концентрация ниже, а ток, вызванный этим явлением, – диффузионный ток. Этот ток может быть электронным или дырочным. Плотности потоков носителей заряда пропорциональны градиенту их

концентрации. Коэффициент пропорциональности называют коэффициентом диффузии электронов D_n и дырок D_p . Коэффициент диффузии равен числу носителей заряда, диффундирующих за 1 секунду через площадку в 1 см^2 при единичном градиенте концентрации, и имеет размерность $\text{см}^2/\text{с}$. Плотности потока зарядов равны:

$$J_n = (-q)D_n \left(-\frac{dn}{dx} \right) = qD_n \frac{dn}{dx}, \quad (1)$$

$$J_p = qD_p \left(-\frac{dp}{dx} \right) = -qD_p \frac{dp}{dx}, \quad (2)$$

где n – концентрация электронов,

p – концентрация дырок.

Носители заряда, выходящие из слоя с повышенной концентрацией и входящие в слой с меньшей концентрацией, по мере продвижения рекомбинируют с носителями заряда противоположного знака (носители заряда обладают конечным временем жизни). Их концентрация уменьшается по экспоненциальному закону, стремясь к равновесной. Расстояние, на котором избыточная концентрация носителей заряда уменьшается в e раз, называют диффузионной длиной L (соответственно L_n - для электронов и L_p - для дырок). Иными словами, это среднее расстояние, на которое носитель заряда может переместиться за время своей жизни.

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}, \quad (3)$$

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}. \quad (4)$$

Диоксид титана должен обладать, помимо малых размеров частиц и большой удельной поверхности, высокой степенью кристалличности, то есть

отсутствием в материале аморфных или высокодефектных фаз. Кристалличность обеспечивает высокую эффективность переноса носителей заряда от места их генерации (интерфейс — краситель/TiO₂) к электроду, а любые дефекты структуры являются "ловушками", в которых носители заряда "застревают" [7].

В качестве анода и катода используется проводящее стекло с напылением, которое представляет собой оксид олова, легированный фтором (FTO). Физикам удалось достичь сопротивления $4,3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см и прозрачности, равной 86 %. По сравнению с более эффективными аналогами в виде индий-олова и оксида олова, легированного сурьмой, оксид, легированный фтором, гораздо дешевле, что служит решающим фактором в выборе проводящей пленки [8, 9].

На границе раздела полупроводника и анода происходит следующий процесс: электроны, инжектированные в слой полупроводника, диффундируют через пленку диоксида титана к аноду, поверхность которого обладает большой проводимостью. Катод фотоэлемента обладает меньшим потенциалом, чем анод, что обуславливает движение зарядов.

Катод представляет собой такое же стекло, как и анод, но с дополнительным покрытием в виде очень тонкого слоя углерода. Углерод – широкозонный полупроводник, ширина его запрещенной зоны при температуре 300 К достигает значения 6,06 эВ. На границе электролит/катод происходит схожий с разделом краситель/полупроводник процесс: электронам на катоде энергетически более выгодно перейти в электролит, чтобы в дальнейшем участвовать в восстановлении молекулы иода до иодид-иона [10].

Кроме того, важной частью фотоэлемента является электролит. Из-за получившейся разности потенциалов между анодом и катодом происходит явление электролиза. Во время этого явления молекула иода распадается на две составные части – ионы. Отрицательные ионы перемещаются к аноду (в случае DSSC – к области раздела сред электролит/краситель), положительные – к катоду [11].

После потери электрона молекула красителя окисляется и требуется восстановить ее, что происходит путем захвата электрона донора – молекулы ио-

дид-иона. Молекула восстановителя в свою очередь теряет электрон, становясь иодом. Инжектированные электроны проходят по внешней цепи до катода и далее вступают в реакцию с электролитом. В ходе реакции молекула иода получает электрон с катода и вновь становится молекулой иодид-иона. Таким образом реализуется принцип редокс-пары [12, 13].

Практическое решение повышения эффективности солнечных батарей с использованием красителей как фотосенсибилизаторов предложил швейцарский ученый Михаэль Гретцель. Поэтому такой солнечный элемент получил название «ячейка Гретцеля» (рисунок 2).

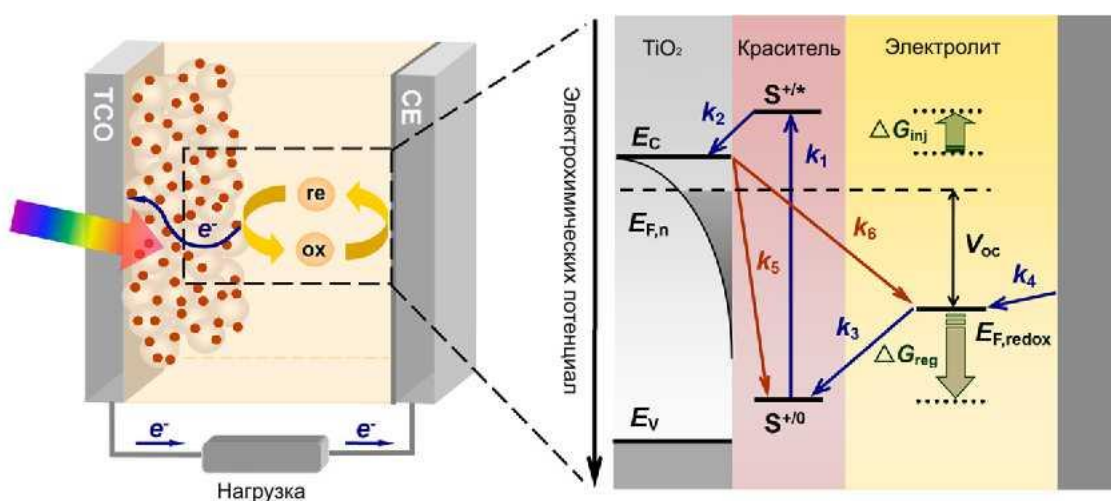


Рисунок 2 – Устройство и принцип работы ячейки Гретцеля

Принцип работы такого фотоэлемента следующий. Солнечный свет поступает сквозь электропроводящий стеклянный электрод, насыщенный красителем, где поглощается. Когда краситель поглощает свет, один из электронов его молекулы переходит из основного состояния в возбуждённое состояние. Возбуждённый электрон перемещается от красителя в зону проводимости TiO_2 . В TiO_2 электрон диффундирует через TiO_2 -плёнку, достигает стеклянного электрода и далее по проводнику стекает во второй электрод. Молекула красителя с потерей электрона окисляется. Происходит восстановление молекулы красителя путем реализации редокс-пары. По такому принципу цветосенсибилизированная солнечная батарея преобразует солнечную энергию в электрический ток, протекающий по внешнему проводнику [14, 15].

Ячейка Гретцеля принципиально отличается от классических фотобатарей на основе кремния. Полупроводник диоксид титана выполняет исключительно роль среды, в которой происходит транспорт (диффузия) фотоэлектронов, генерируемых фотовозбужденным красителем. В кремниевых фотоэлементах полупроводник кремний выполняет двойную функцию – генерирует фотоэлектроны и является средой для транспорта электронов. В ячейке Гретцеля краситель, выступая в роли фотосенсибилизатора, играет главенствующую, доминирующую роль, а остальные компоненты – анод из диоксида титана, электролит – играют вспомогательную роль [16, 17].

Фотоэлементы, в которых используются красители в качестве фотосенсибилизаторов, получили сокращенное обозначение DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell). Такой тип фотоэлементов на основе красителей имеет достоинства и недостатки по сравнению с традиционными солнечными батареями на основе неорганических полупроводников, из которых наиболее используемые в настоящее время – кремниевые [18].

К основным достоинствам солнечных батарей на красителях следует отнести их легкость, гибкость при формоустойчивости, простоту производства, низкую цену, возможность встраиваться в различные материалы и изделия, широкий выбор цвета, способность работать при невысокой освещенности и даже внутри помещения.

Недостатки DSSC: недостаточная долговечность, относительно невысокий КПД, экзотичность химического строения красителей. Последний недостаток компенсируется использованием природных красителей [19].

1.3 Структура и свойства диоксида титана

Оксид титана существует в виде нескольких модификаций. В природе встречаются такие кристаллы, как анатаз, рутил (тетрагональная сингония) и брукит (ромбическая сингония). Искусственно получены ещё две модификации высокого давления — ромбическая IV и гексагональная V.

Основой кристаллической структуры этих полиморфных модификаций являются октаэдры TiO_6 (рисунок 3 (а)). Октаэдры расположены таким обра-

зом, что могут иметь общие вершины или ребра. В анатазе (рисунок 3 (б)) на один октаэдр приходится 4 общих ребра, в рутиле – 2. Это и является причиной различия их характеристик.

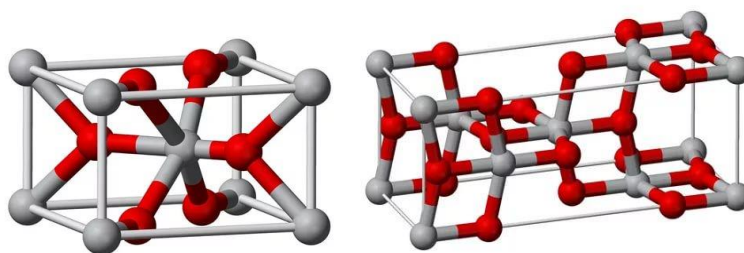


Рисунок 3 - Кристаллическая структура TiO_2 : рутил (а) и анатаз (б)

Диоксид титана со структурой брукита принадлежит к ромбической кристаллической системе. В бруките каждый октаэдр имеет общие ребра с двумя соседними, при этом они имеют меньшую длину по сравнению с остальными. Элементарная ячейка состоит из 8 единиц TiO_2 и формируется из октаэдров TiO_6 . Брукит имеет более сложное строение элементарной ячейки, больший объем, является наименее плотным из 3 рассмотренных форм, и зачастую он встречается как примесная фаза, поэтому реже исследуется относительно более стабильных и менее трудоемко синтезируемых анатаза и рутила [20].

По вышеизложенным причинам, в данной работе рассматриваются только две модификации – рутил и анатаз. Вследствие большей величины запрещенной зоны (рисунок 4), диоксид титана с модификацией рутил представляет больший интерес при создании цветосенсибилизированного фотоэлемента, но при этом более трудоемок в синтезе.

При термической обработке анатаз и брукит переходят в рутил при температурах $400\text{ }^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно.

Чистый диоксид титана — бесцветные кристаллы (желтеют при нагревании). Для технических целей применяется в раздробленном состоянии, представляя собой белый порошок. Не растворяется в воде и разбавленных минеральных кислотах (за исключением плавиковой).

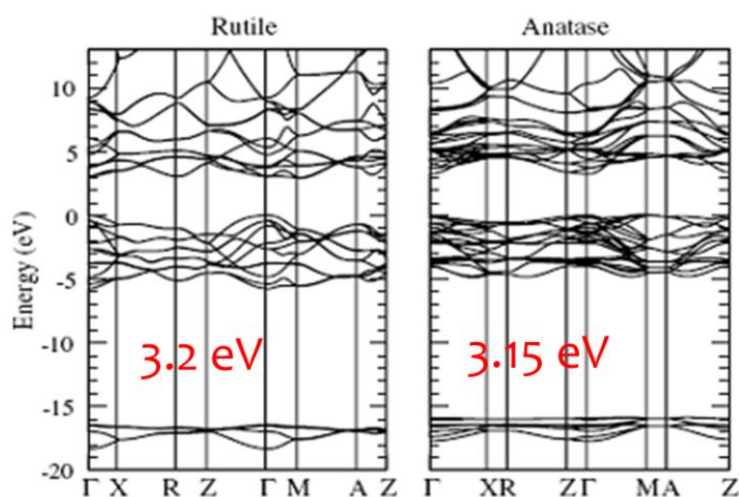


Рисунок 4 – Зонная структура рутила и анатаза

Вследствие более плотной упаковки ионов в кристалле рутила увеличивается их взаимное притяжение, снижается фотохимическая активность, увеличиваются твёрдость (абразивность), показатель преломления (2,55 — у анатаза и 2,7 — у рутила), диэлектрическая постоянная.[21].

Если говорить об электронных свойствах диоксида титана, то стоит отметить, что определяющим фактором является наличие частично восстановленного титана (Ti^{3+}), уровень которого расположен на $\sim 0,2 - 0,8$ эВ ниже зоны проводимости и выступает в качестве доноров. Проводимости нелегированного анатаза и рутила находятся в диапазоне $10^{-4} - 10^{-7}$ см, но при формировании Ti^{3+} , она увеличивается до 10 см для анатаза и до 0,01 см для рутила. При нанотрубчатом строении TiO_2 его проводимость имеет большое значение, поскольку она определяет эффективность, с которой электроны могут быть переданы по длине нанотрубок. Таким образом, электронные свойства TiO_2 в основном определяются кристаллической структурой и наличием Ti^{3+} [22].

Гидратированный диоксид $TiO_2 \cdot nH_2O$ в зависимости от условий получения может содержать переменные количества связанных с титаном гидроксогрупп, структурную воду, кислотные остатки и адсорбированные катионы. Полученный на холоде свежесаженный $TiO_2 \cdot nH_2O$ хорошо растворяется в разбавленных минеральных и сильных органических кислотах, но почти не растворяется в растворах щелочей [23].

1.4 Природа электродвижущей силы

Упорядоченное движение свободных зарядов, возникающее в проводнике под действием электрического поля, называется током проводимости. Количеством тока проводимости характеризуется скалярной величиной I , называемой силой тока и определяемой как производная по времени от заряда Q , проходящего через поперечное сечение проводника:

$$I = \frac{dQ}{dt}. \quad (5)$$

Если сила тока и его направление, которое совпадает с направлением упорядоченного движения положительных зарядов, не изменяется со временем, то ток называется постоянным, и в этом случае:

$$I = \frac{Q}{t}. \quad (6)$$

Следовательно, сила тока численно равна заряду, проходящему через сечение проводника в единицу времени.

Движение зарядов под действием электрического поля приводит к электростатическому равновесию зарядов внутри проводника и, значит, к выравниванию потенциалов и исчезновению в итоге электрического поля внутри проводника. Таким образом, необходимо осуществить круговорот зарядов, при котором они двигались бы по замкнутому пути (рисунок 5).

В замкнутой цепи наряду с участками, на которых положительные заряды движутся в сторону убывания потенциала, должны иметься участки, на которых перенос положительных зарядов происходит в направлении возрастания потенциала, т.е. против сил электростатического поля. В этой части цепи для поддержания тока должны действовать источники тока.

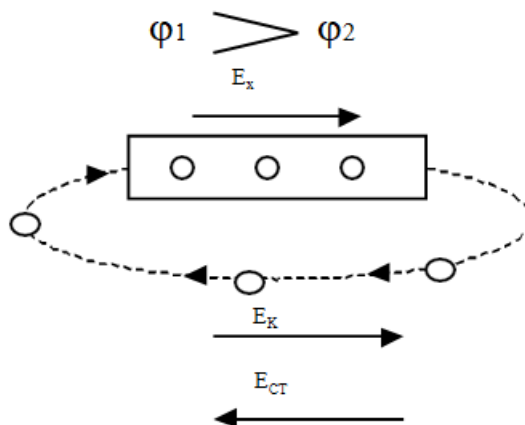


Рисунок 5 – Схема движения зарядов по замкнутой цепи

В схеме $E_{ст}$ – напряженность поля сторонних сил, E_k – напряженность поля кулоновских сил.

В каждом источнике тока под действием сторонних сил происходит разделение электрических зарядов, в результате чего заряжаются электроды (полюса) этого источника. При этом сторонние силы совершают работу против электростатических сил. Сторонние силы по своей природе отличны от сил электростатических. Они могут быть обусловлены химическими процессами, явлением электромагнитной индукции, фотоэффектом, диффузией носителей заряда в неоднородной среде, действием сил инерции и т.д. Критерием сторонних сил является соотношение:

$$\oint_L \vec{E}_{ст} d\vec{l} \neq 0. \quad (7)$$

Работа, совершенная сторонними силами при перенесении положительного заряда между полюсами незамкнутого на внешнюю цепь источника, определяет его электродвижущую силу (сокращенно ЭДС). По определению, электродвижущая сила:

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{ст}}}{Q}, \quad (8)$$

где $A_{\text{ст}}$ – работа сторонних сил, совершаемая в источнике при перемещении заряда Q .

Измеряется ЭДС в вольтах. При ЭДС, равной 1 В, сторонние силы, перемещающая заряд в 1 Кулон, совершают работу в 1 Джоуль.

Стороннюю силу $F_{\text{ст}}$, действующую на заряд Q , можно представить в виде:

$$\vec{F}_{\text{ст}} = Q\vec{E}_{\text{ст}}, \quad (9)$$

где $E_{\text{ст}}$ – напряженность поля сторонних сил.

Тогда работа сторонних сил по перемещению заряда Q на участке цепи 1-2:

$$A_{\text{ст}1-2} = \int_1^2 \vec{F}_{\text{ст}} d\vec{l} = Q \int_1^2 \vec{E}_{\text{ст}} d\vec{l}, \quad (10)$$

где $d\vec{l}$ – элементарное перемещение заряда.

Следовательно, ЭДС, действующая на этом же участке, равна:

$$\varepsilon_{1-2} = \int_1^2 \vec{E}_{\text{ст}} d\vec{l}. \quad (11)$$

Для определения ЭДС, действующей во всей цепи, интегрирование нужно выполнить по всей замкнутой цепи (т.е. по замкнутому контуру).

Таким образом, ЭДС, действующая в замкнутой цепи, определяется циркуляцией вектора напряженности поля сторонних сил по контуру этой цепи.

$$\varepsilon = \oint_L \vec{E}_{\text{ст}} d\vec{l}. \quad (12)$$

Это общее определение ЭДС. Если известно, какие силы вызывают движение зарядов в рассматриваемом источнике, то можно найти напряженность поля этих сторонних сил и по формуле (12) рассчитать ЭДС источника. Экспериментально ЭДС может быть измерена различными методами [24].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Метод синтеза частиц диоксида титана

В лабораторном эксперименте частицы диоксида титана с разной морфологией поверхности получают следующим методом: в 100 мл дистиллированной воды добавляют 5 мл тетрабутоксид титана (ТВОТ) и 25 мл 98 % этанола. Раствор мешают на магнитной мешалке в тефлоновом стакане в течение 10 минут. Получают мутно-белый раствор, куда добавляют 5 г NH_4HCO_3 гидрокарбоната аммония. Тефлоновый стакан плотно закрывают и помещают в автоклав. Далее автоклав помещают в сушильный шкаф и нагревают при температуре 60 -100 °С (в зависимости от предполагаемой формы частиц) в течение пяти часов. После образцы остужают при комнатной температуре. Несколько раз промывают этанолом и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 80 °С в атмосфере воздуха до полного испарения жидкости. Получают частицы диоксида титана в виде порошка, который наносят на электропроводящий стеклянный электрод.

2.2 Метод создания фотоэлементов на фотосенсибилизаторах

В качестве электропроводящего стеклянного электрода используется стекло с нанесенной проводящей пленкой из оксида олова, легированного фтором (FTO). Данный материал имеет сопротивление до $4,3 \cdot 10^{-4}$ Ом/см и прозрачность, равную 86 %. На стекло равномерным слоем наносят титановую пасту, предварительно полученную из 1 грамма TiO_2 и этанола. После этого электрод с пастой нагревают в муфельной печи до того момента, пока цвет пасты не изменится с белого на коричневый и обратно для того, чтобы титан "приварился" к поверхности стекла и был готов к абсорбированию. На ячейку наносится краситель, роль которого в лабораторном эксперименте играл экстракт малинового сока. Катод представляет собой то же стекло с нанесенным на проводящую поверхность слоем графита, который служит катализатором реакции. Анод и катод соединяются друг с другом проводящими сторонами и скрепляются. Между электродами добавляется небольшое количества электролита $\text{KI}+\text{I}_2$.

2.3 Метод измерения удельной поверхности частиц

Аналитический прибор AutoSorb *biSA* предназначен для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа, сорбируемого исследуемым образцом и эталоном с известной удельной площадью поверхности. В качестве газа-адсорбтива используется азот (может также использоваться аргон).

Установка по измерению удельной поверхности состоит из прибора AutoSorb *biSA*, станции пробоподготовки SORBIPREP, персонального компьютера, баллонов с газом-носителем (гелий) и газом-адсорбтивом (азот) с редукторами [25].

Газ-адсорбтив и газ-носитель поступают на входные штуцера прибора через полимерные трубки, присоединённые к соответствующим газовым баллонам. Газовая смесь заданного состава готовится смешиванием потоков газа-носителя и газа-адсорбтива, очищается от летучих примесей и паров воды в охлаждаемой жидким азотом ловушке и поступает в адсорбер. Изменение и стабилизация расходов газа-носителя и газа-адсорбтива обеспечивается регуляторами расхода газа (рисунок 6).

Исследуемый образец загружается в ампулу, которая закрепляется в держателе ампулы (рисунок 7) и помещается в адсорбер, снабженный встроенным нагревателем с датчиком температуры. Его конструкция, основанная на принципе сообщающихся сосудов, позволяет многократно в автоматическом режиме охлаждать ампулу с образцом до температуры жидкого азота, а затем нагревать до температуры десорбции. В режиме десорбции специальный клапан закрывает сообщение адсорбера с атмосферой, вследствие чего в нем увеличивается давление паров азота (из-за испарения жидкого азота) и происходит выталкивание жидкого азота из адсорбера, в котором давление продолжает оставаться атмосферным [26].

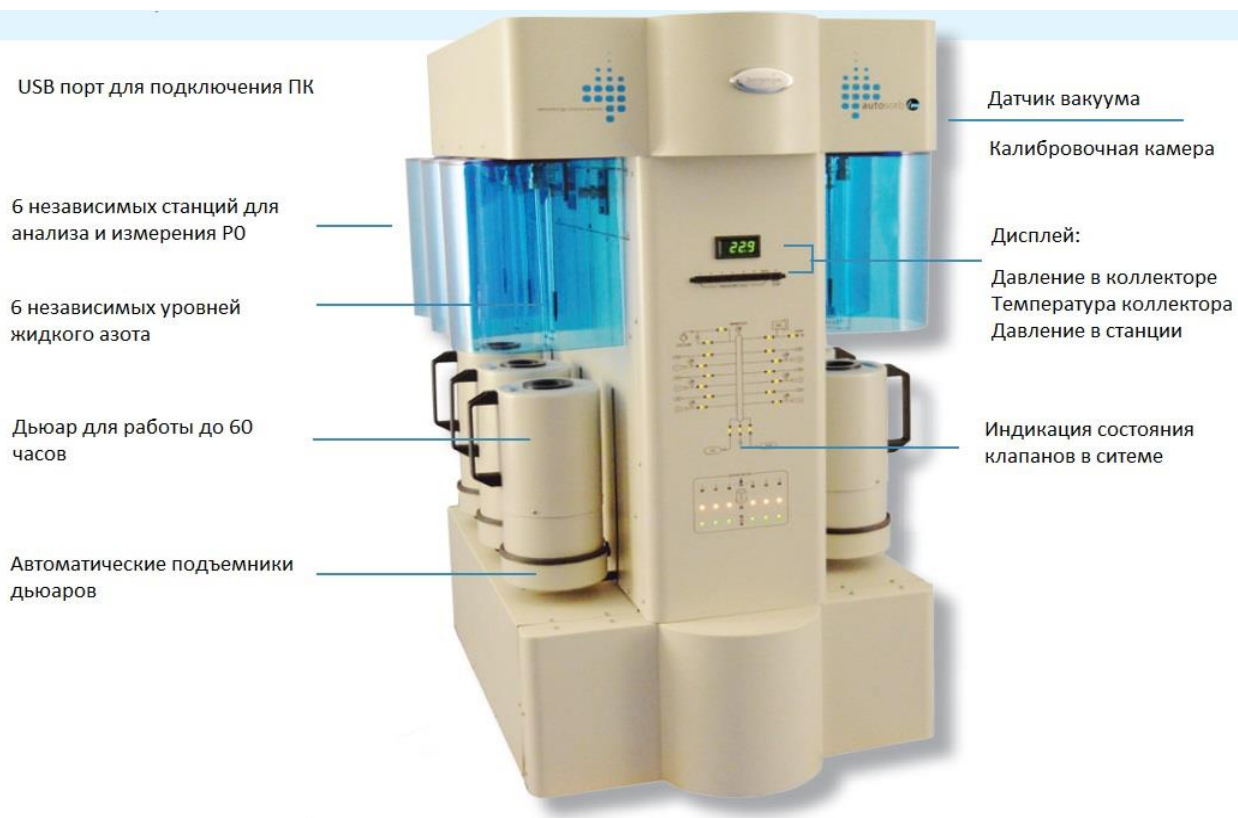


Рисунок 6 – Прибор AutoSorb 6iSA



Рисунок 7 – Держатель ампулы

В режиме адсорбции клапан, наоборот, открывается, давление в адсорбере и вне его уравнивается (и становится равным атмосферному), уровень азота повышается, ампула с исследуемым образцом погружается в жидкий азот. Уровень жидкого азота в адсорбере контролируется датчиком уровня, а температура – термопарой.

Состав газовой смеси, прошедшей через ампулу с образцом, регистрируется детектором, снабженным схемой управления и термостабилизации. В качестве детектора состава газовой смеси используется датчик по теплопроводности. Схема управления и термостабилизации обеспечивает постоянную температуру нити датчика и формирует сигнал, пропорциональный концентрации газа-адсорбтива в газовой смеси. Прибор автоматизирован, подключается к ПК и имеет специальное программное обеспечение [27].

2.4 Компенсационный метод Поггендорфа

Наиболее просто и быстро можно измерить ЭДС источника с помощью вольтметра, подключенного к его полюсам (рисунок 8).

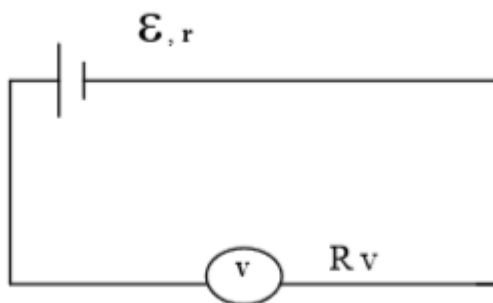


Рисунок 8 – Схема включения вольтметра в цепь для измерения ЭДС

В этом случае по закону Ома для замкнутой цепи ЭДС источника:

$$\varepsilon = I(R + r), \quad (13)$$

где R – сопротивление вольтметра,

r – внутреннее сопротивление источника.

Если $R \gg r$, то $\mathcal{E} \approx IR = U$, т.е. показания вольтметра U приблизительно будут равны искомой ЭДС. Если в схеме рисунка 9 включить вольтметр электростатической системы (постоянный ток через такой вольтметр не течет), то $\mathcal{E} = U$. Однако, такие вольтметры имеют большой нижний и верхний пределы измерения, большое значение цены деления и неравномерность в градуировке шкалы. Поэтому сравнительно небольшие значения ЭДС с высокой точностью ими измерить сложно. Более точно ЭДС можно измерить методом компенсации. Принципиальная электрическая схема измерения представлена на рисунке 9. Вспомогательная батарея с ЭДС \mathcal{E}_x и внутренним сопротивлением r замыкается на реохорд АВ с подвижным контактом D.

Исследуемый источник с ЭДС \mathcal{E}_x и внутренним сопротивлением r_x одним полюсом соединяются с одноименным полюсом (узел А) вспомогательной батареи, ЭДС которой \mathcal{E} , а другим через гальванометр Γ , сопротивление которого R_Γ с узлом D (рисунок 9).

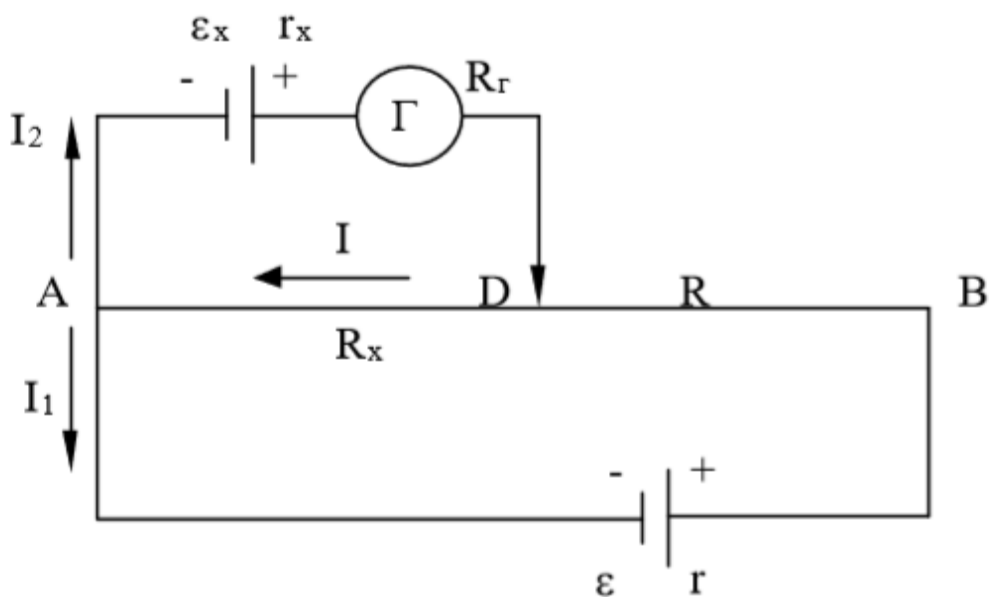


Рисунок 9 – Принципиальная схема метода компенсации

По первому правилу Кирхгофа для узла А имеем:

$$I - I_1 - I_2 = 0 \Rightarrow I = I_1 + I_2. \quad (14)$$

Применяя второе правило Кирхгофа к контурам $A\varepsilon BA$ и $A\varepsilon_x DA$, получим:

$$I_1 R + I_1 r + IR_x = \varepsilon, \quad (15)$$

$$I_2 R_x + I_2 r_x + IR_x = \varepsilon_x. \quad (16)$$

Если $\varepsilon > \varepsilon_x$, то падение напряжения U_{AB} больше, чем ЭДС исследуемого источника. Поэтому можно подобрать такое положение контакта D (значения сопротивлений R_x и R), при котором падение напряжения U_{AD} на сопротивлении R_x будет равно значению ε_x . Тогда тока I_2 на участке $A\varepsilon_x DA$ не будет (стрелка гальванометра будет оставаться на нулевой отметке, расположенной посередине шкалы). В этом случае ток I_1 , текущий через ε в узлах A и D, не разветвляется и будет протекать только по участку AB. Из уравнений (14-16) имеем:

$$I = I_1, \quad (17)$$

$$\varepsilon = I(R + r + R_x), \quad (18)$$

$$\varepsilon_x = IR_x. \quad (19)$$

Таким образом, в случае, когда $\varepsilon > \varepsilon_x$ при встречном включении этих ЭДС, можно подобрать такое положение подвижного контакта D, при котором ЭДС ε_x исследуемого элемента равна падению напряжения IR_x на участке AD. В этом случае говорят, что ЭДС исследуемого элемента ε_x уравновешивается или компенсируется падением потенциала между узлами A и D.

Решая систему (15) относительно ε_x имеем:

$$\varepsilon_x = \varepsilon \frac{R_x}{r + R + R_x}. \quad (20)$$

Если вместо \mathcal{E}_x подключить источник с известным значением ЭДС $\mathcal{E}_{\text{эт}} < \mathcal{E}$, то аналогично, добившись компенсации при новых значениях сопротивлений участков AD и DB соответственно равных R'_x и R' , получим:

$$\mathcal{E}_{\text{эт}} = \frac{\mathcal{E}R'_x}{r + R' + R'_x}. \quad (21)$$

Сопротивление участка АВ в обоих случаях одинаково:

$$R + R_x = R' + R'_x. \quad (22)$$

Поэтому из равенств (20) и (21) определяем значение \mathcal{E}_x :

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_{\text{эт}} \frac{R_x}{R'_x}. \quad (23)$$

Сопротивление однородного проводника определяется выражением:

$$R = \rho \frac{L}{S}. \quad (24)$$

где ρ – удельное сопротивление,

S – площадь поперечного сечения провода,

L – длина провода.

Выразив R_x и R'_x через длины L_x и L'_x формулу (23) можно записать в виде:

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_{\text{эт}} \frac{L_x}{L'_x}, \quad (25)$$

где L_x – длина участка AD при включении элемента \mathcal{E}_x ,

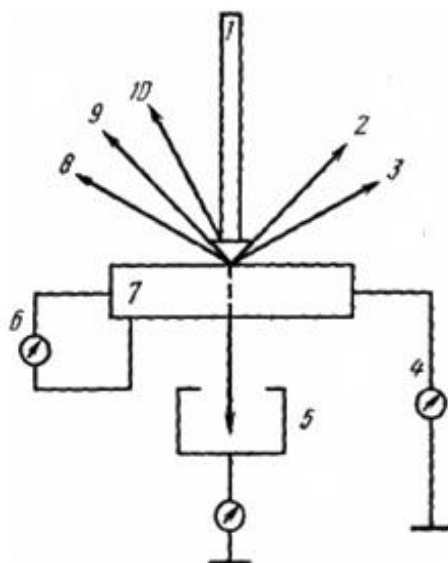
L' – длина участка AD , при включении элемента $\mathcal{E}_{\text{эт}}$.

Соотношение (25) лежит в основе сравнения ЭДС методом компенсации.

2.5 Метод растровой электронной микроскопии

Этот метод основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом. Сущность метода состоит в том, что поверхность массивного образца облучается тонко сфокусированным (диаметром до 5-10 нм) пучком электронов - так называемым электронным зондом. Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или развертывается в растр - совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности.

В каждой точке облучаемой поверхности происходит взаимодействие электронов пучка с веществом, в результате чего возникает ряд эффектов (рисунок 10).

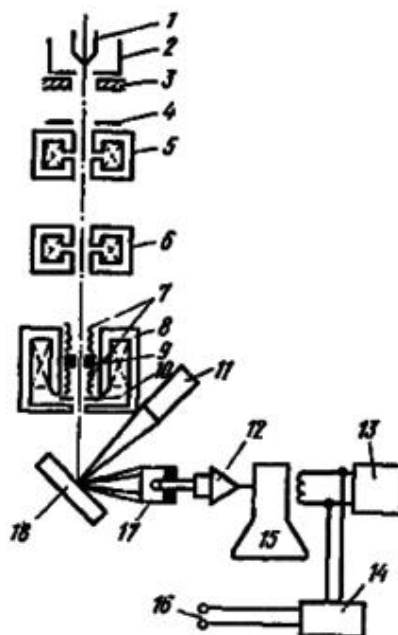


1 - электронный пучок; 2 - отраженные электроны; 3 - вторичные электроны; 4 - ток поглощенных электронов; 5 - прошедшие электроны; 6 - наведенный ток; 7 - образец; 8 - Оже-электроны; 9 - рентгеновское излучение; 10 - катодоллюминесценция

Рисунок 10 – Эффекты, возникающие при взаимодействии пучка электронов с веществом

Электроны, испускаемые веществом, улавливаются специальными датчиками и после усиления используются для управления яркостью электронно-лучевой трубки, на экране которой формируется изображение. При этом каждой точке на поверхности образца соответствует определенная точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость каждой точки на экране определяется интенсивностью сигнала из соответствующей точки образца.

Принципиальная схема РЭМа представлена на рисунке 11.



1 – катод; 2 – фокусирующий электрод; 3 – анод; 4 – ограничивающая диафрагма; 5 – первая конденсорная линза; 6 – вторая конденсорная линза; 7 – отклоняющие катушки; 8 – стигматор; 9 – конечная (объективная) линза; 10 – диафрагма, ограничивающая размер пучка; 11 – детектор рентгеновского излучения; 12 – усилитель фотоумножителя; 13 – генераторы развертки; 14 – управление увеличением; 15 – ЭЛТ; 16 – к отклоняющим катушкам; 17 – детектор вторичных электронов; 18 – образец

Рисунок 11 – Принципиальная схема растрового электронного микроскопа (РЭМ)

Подготовка образцов для исследования с помощью РЭМ не вызывает трудностей. Основное требование к образцу – соответствие его размеров размерам камеры для образцов в приборе. Порошки и наночастицы наносятся на зеркального качества поверхности (стекло, пластик, слюда и др.) в виде взвеси в воде или органическом растворителе. После высыхания жидкости образец может быть использован в микроскопе. Порошки с более крупными частицами могут наноситься на проводящий углеродный скотч.

2.6 Метод рентгенофазового анализа

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в смеси кристаллических веществ на основе создаваемой ими дифракционной картины. Под фазой понимают часть вещества, отделенную от других его частей границей раздела, при переходе через которую свойства меняются скачком.

В основе РФА лежит явление дифракции рентгеновских лучей. В данном случае под дифракцией понимается явление сильного рассеяния волн на периодической решётке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. В качестве рассеивателя рентгеновского излучения в рентгенофазовом анализе выступает кристаллическая решетка фазы. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, как выполняется условия Вульфа-Брэгга (рисунок 12):

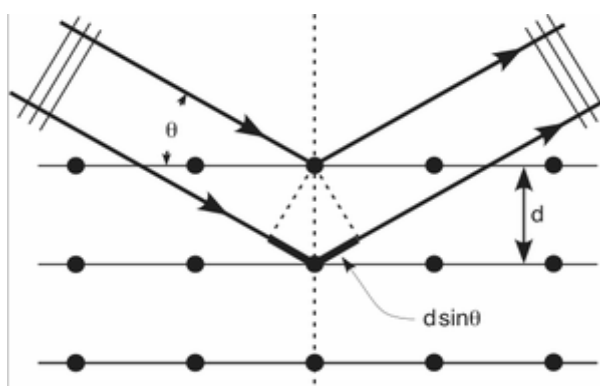


Рисунок 12 – Отражение волн на узлах кристаллической решётки

Для получения дифрактограмм используются дифрактометры, принципиальная схема которого изображена на рисунке 13.

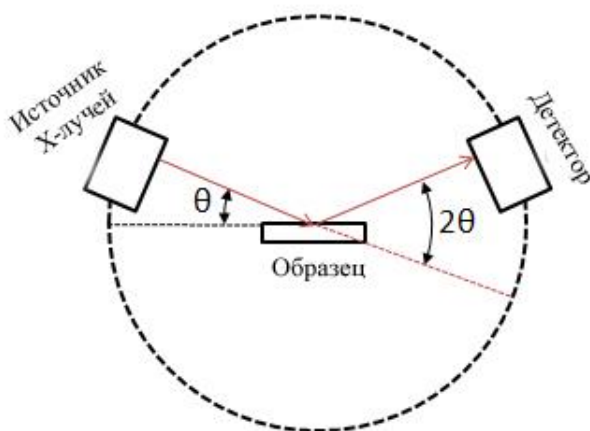


Рисунок 13 – Схема дифрактометра

Из источника луч попадает на образец, отражаясь, он фиксируется детектором. В результате чего получают зависимость интенсивности рассеянного (I) излучения от угла рассеяния (2θ).

Дифрактометр PhilipsX'Pert в основном используются для изучения малоуглового рассеяния жесткого рентгеновского излучения. Этот метод является одним из наиболее развитых и востребованных на практике способов неразрушающего контроля внутреннего строения кристаллов и поликристаллических веществ, многослойных структур, микрошероховатости поверхностей и др. физических объектов. Малая длина волны, сравнимая с межатомными расстояниями, обуславливает чувствительность метода к атомному строению материалов. Несмотря на низкую рассеивающую способность атомами излучения в этом спектральном диапазоне, интерференция рентгеновских лучей в большинстве случаев приводит к резонансному увеличению интенсивности рассеянного (отраженного) излучения, тем самым, обеспечивая исследователей надежной информацией о структурных и иных свойствах изучаемых объектов. Кроме того, из-за низкого поглощения и рассеяния излучения в воздухе, большинство экспериментов проводится на воздухе (без использования вакуумного оборудова-

ния), что существенно уменьшает время подготовки и проведения эксперимента.

Установка позволяет производить исследования кристаллических материалов и искусственных многослойных систем методом дифракции рентгеновских лучей, в том числе — малоугловой. Источником рентгеновского излучения с длиной волны 0,154 нм служит рентгеновская трубка (напряжение 60 кВ, ток 60 мА). Спектральная и угловая монохроматизация зондового пучка осуществляется с помощью четырехкристального асимметричного монохроматора Ge (220). Образец устанавливается на стол с шестью степенями свободы, что позволяет изучать локально по всей поверхности как плоские, так и изогнутые образцы.

2.7 Метод измерения толщины нанесенного пигмента

Для измерения толщины наносимого пигмента используется магнитный толщиномер. Принцип работы такого устройства следующий: сигнал на выходе датчика, который выполнен по дифференциальной трансформаторной схеме (рисунок 14), пропорционален индуктивности сигнальной катушки.

Индуктивность сигнальной катушки зависит от расстояния (толщины покрытия) между катушкой и стальным основанием. Дифференциальная трансформаторная схема датчика толщиномера обеспечивает его высокую стабильность и помехоустойчивость.

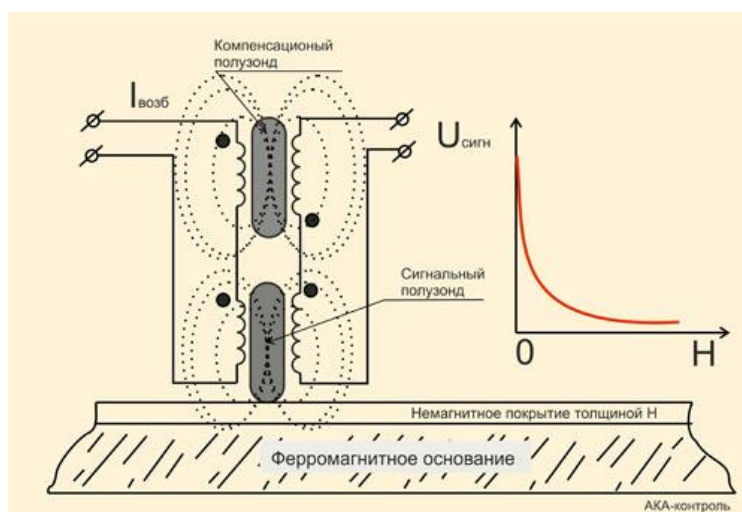
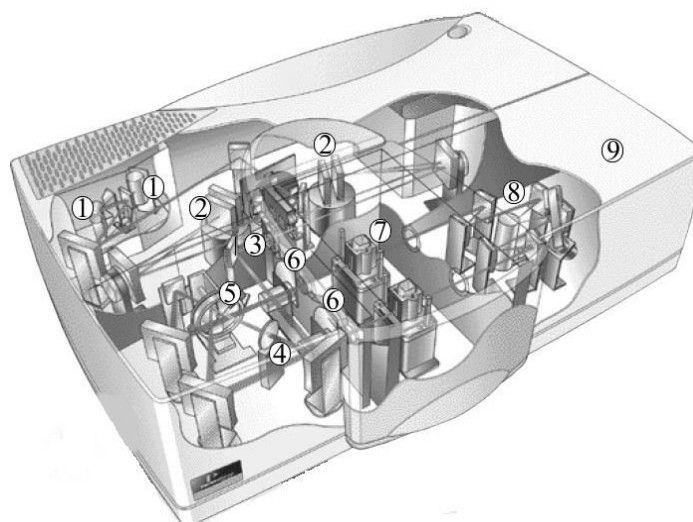


Рисунок 14 – Схема датчика работы магнитного толщиномера

На первом этапе измеряется толщина стеклянного анода. Затем наносится титановая паста и проводятся повторные измерения с пигментом. После этого вычисляется толщина непосредственно титанового слоя.

2.8 Метод измерения спектров диффузного отражения

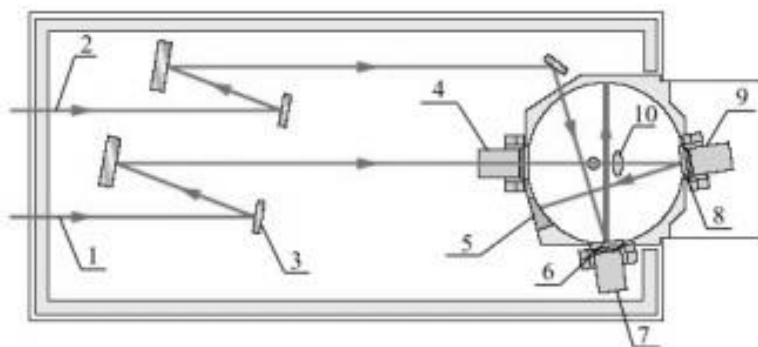
Регистрация спектров диффузного отражения осуществлялась на спектрометре Lambda 950 Perkin Elmer с шагом 5 нм в области 200-2500 нм. Схема измерения данного прибора основана на одновременном сравнении двух монохроматических лучей, исходящих от образца и эталона (рисунок 15). Источником света в УФ-области служит дейтериевая лампа, а в видимой и ближней ИК-области – галогенная лампа накаливания. Это позволяет производить измерения в широких пределах длин волн.



1 – источники УФ- (дейтериевая лампа), видимого и ИК- (галогенная лампа накаливания) света; 2 – двойная монохроматическая решетка голографирования; 3 – зеркало точной регулировки высоты луча; 4 – деполяризатор; 5 – прерыватель, обеспечивающий разделение луча для эталона и образца; 6 – развязки для лучей с эталона и образца; 7 – камера исследования коэффициента пропускания; 8 – высокочувствительный фотоумножитель; 9 – камера исследования коэффициента диффузного отражения.

Рисунок 15 – Схема спектрометра Lambda 950

Непосредственная регистрация коэффициента диффузного отражения образцов происходит в интегрирующей сфере (рисунок 16).



1 – луч с образца; 2 – луч с эталона; 3 – зеркало; 4 – держатель образца для пропускания; 5 – световая ловушка; 6 – эталон; 7 – держатель эталона; 8 – образец; 9 – держатель образца для отражения; 10 – детектор.

Рисунок 16 – Схема хода лучей в интегрирующей сфере спектрофотометра Lambda 950

2.9 Метод измерения вольт-амперных характеристик

Схема установки для измерения ВАХ приведена на рисунке 17. Для освещения использовалось излучение симулятора солнечного излучения АМ-1,5. Интенсивность света на образце составляла 100 Вт/м^2 .

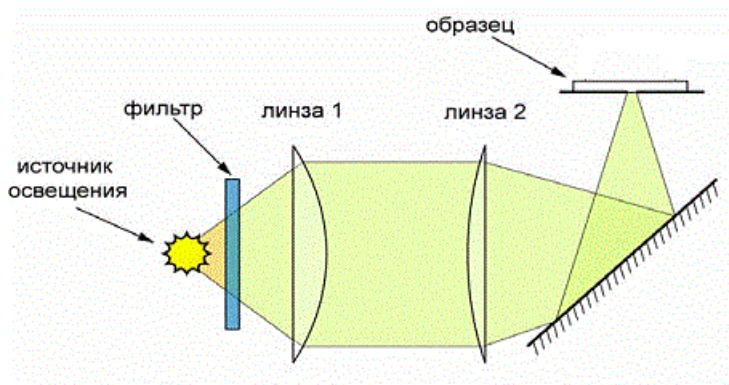


Рисунок 17 – Установка для измерения ВАХ солнечных фотоэлементов

3 АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате лабораторного эксперимента был получен рабочий солнечный элемент (рисунок 18).

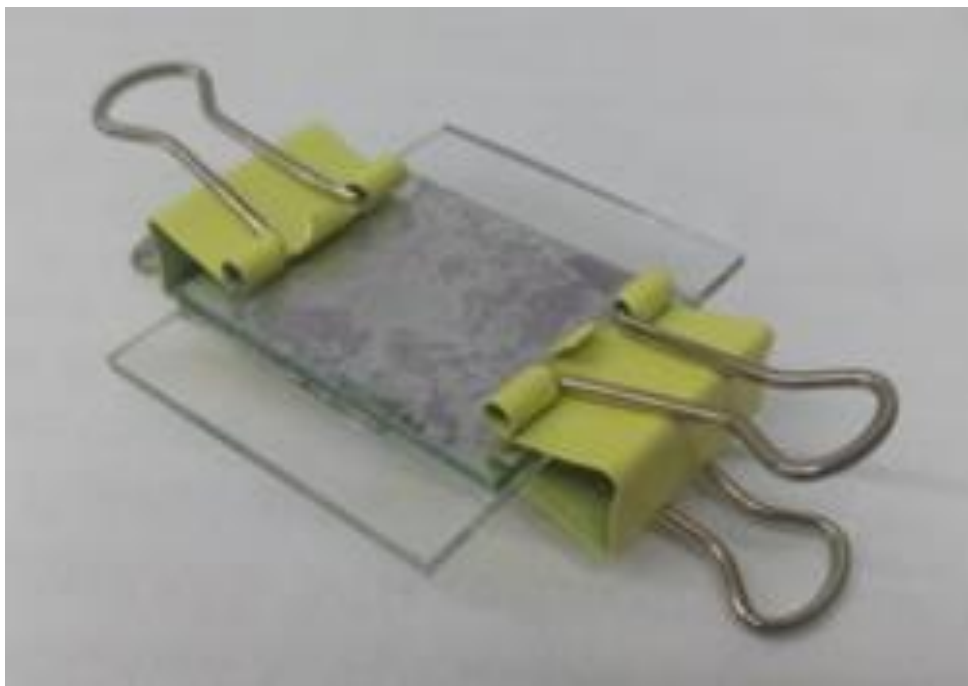


Рисунок 18 – Ячейка Гретцеля

На рисунках 19-21 представлены РЭМ-изображения частиц диоксида титана, подтверждающие различные их типы.

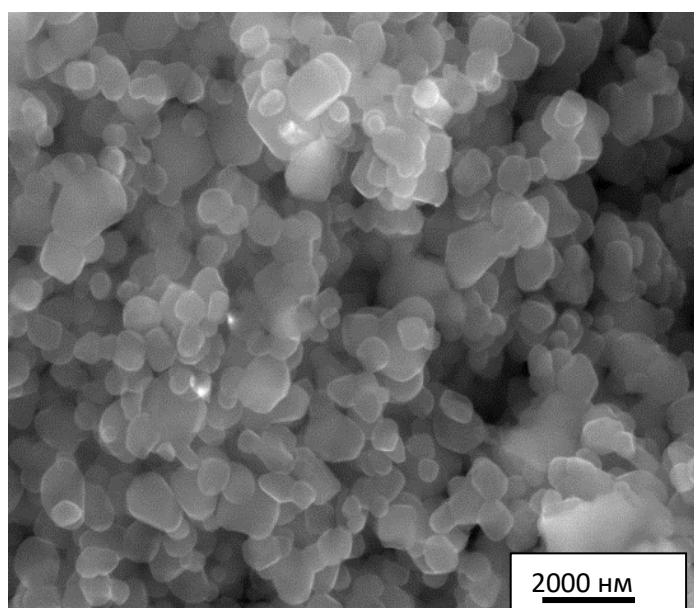


Рисунок 19 – РЭМ сплошных микрочастиц TiO_2

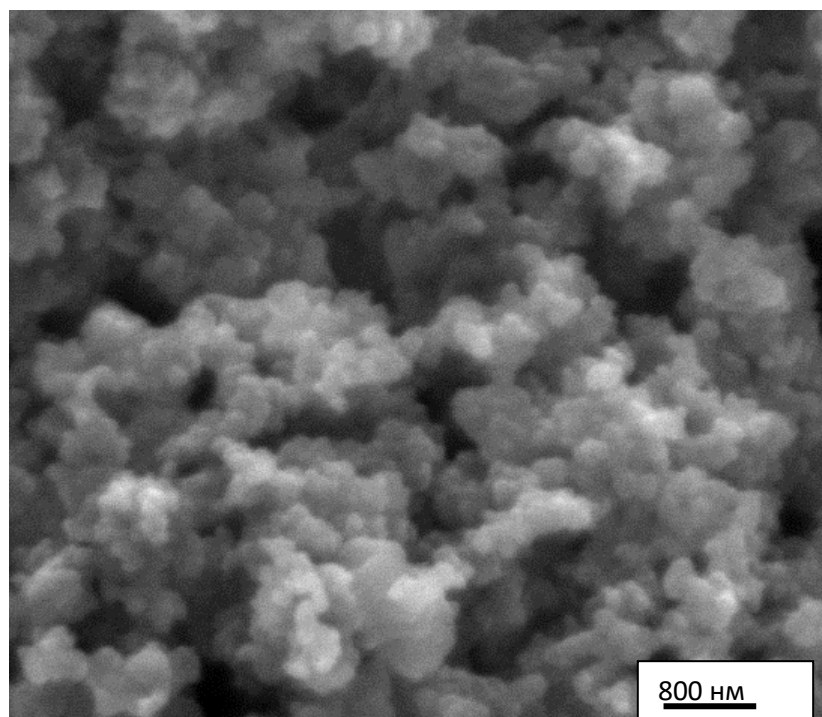


Рисунок 20 – РЭМ наночастиц TiO_2

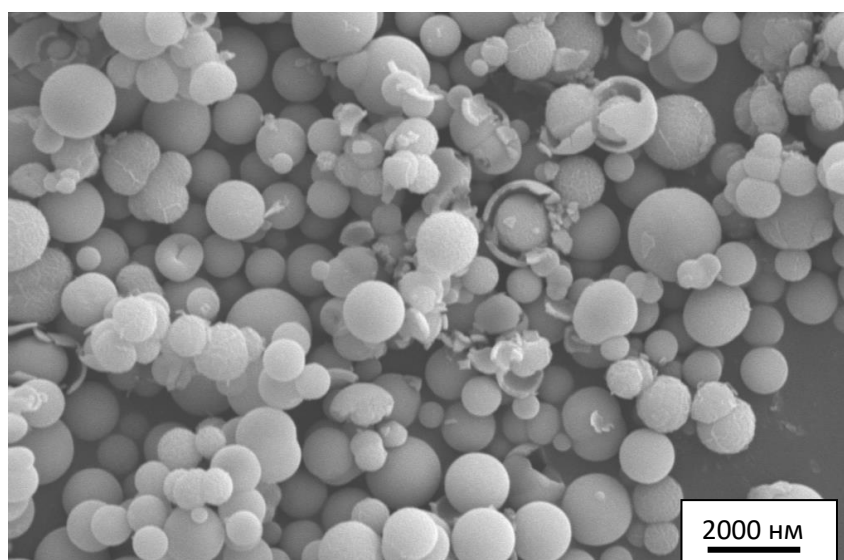


Рисунок 21 – РЭМ полых микрочастиц TiO_2

После синтеза были получены микро- (сплошные и полые) и наночастицы 2 модификаций (анатаз и рутил). В виду сложности синтеза полых микрочастиц модификации рутил, исследования были проведены только с частицами анатаза был проведен рентгено-фазовый анализ, по результатам которого было выявлено, что все исследуемые частицы имеют модификацию анатаза. Результаты РФА представлены на рисунке 22.

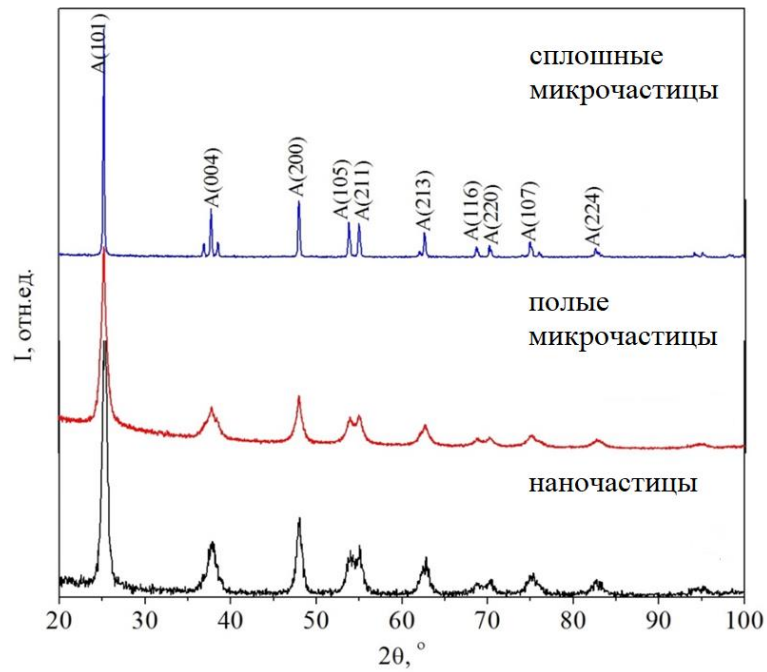


Рисунок 22 – РФА микро- и наночастиц TiO_2

Анализ спектров отражения позволил установить ширину запрещенной зоны для каждого типа частиц. Для наночастиц – 3,57 эВ, для полых микрочастиц – 3,55 эВ, для сплошных микрочастиц – 3,52 эВ. Спектры представлены на рисунках 23 и 24.

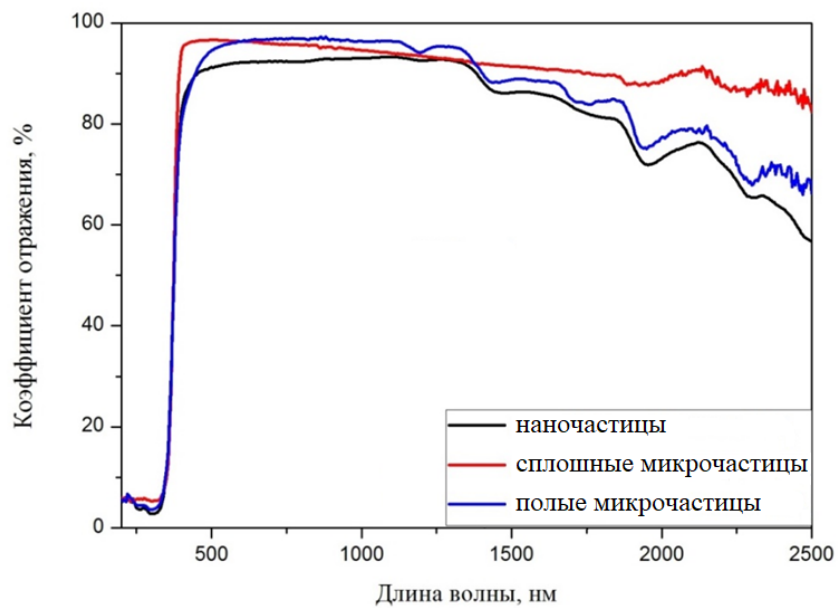


Рисунок 23 – Спектр отражения микро- и наночастиц TiO_2

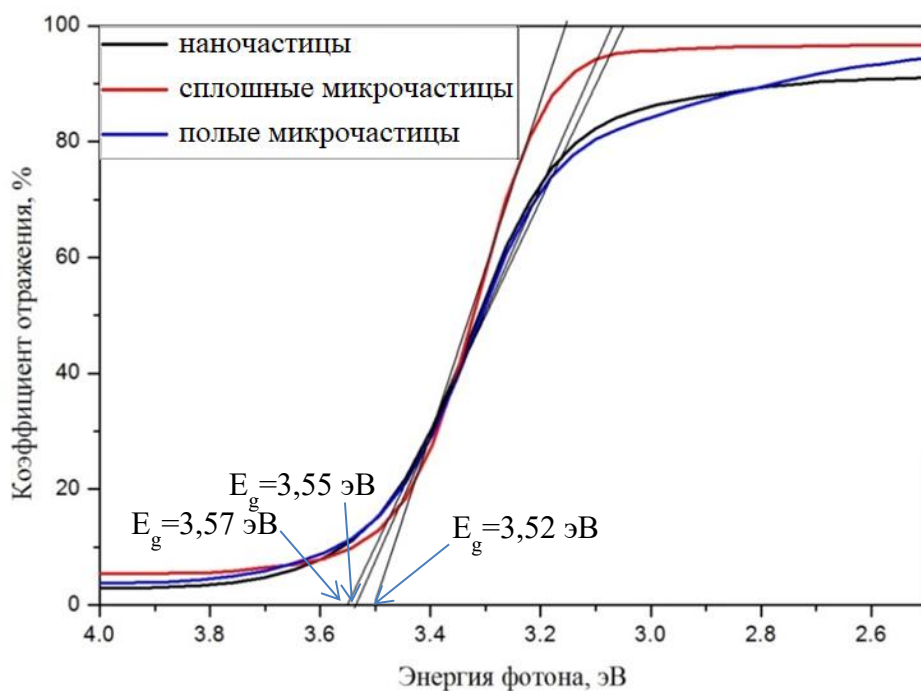


Рисунок 24 – Край фундаментального поглощения микро- и наночастиц TiO_2

Анализ спектров поглощения позволил качественно оценить концентрацию носителей заряда различных типов частиц. Наибольшим количеством обладают наночастицы, наименьшим – сплошные микрочастицы. Спектры представлены на рисунке 25.

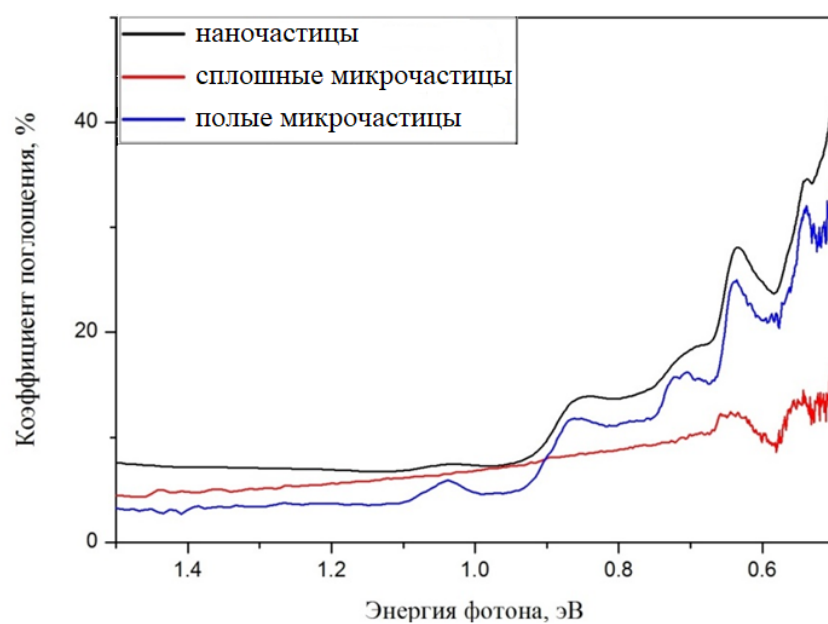


Рисунок 25 – Спектр поглощения микро- и наночастиц TiO_2

Таким образом, анализ спектров отражения и поглощения позволяет предположить, что наибольшим значением ЭДС будут обладать фотоэлементы с пигментом наночастиц диоксида титана

При измерении удельной поверхности частиц были получены результаты: сплошные микрочастицы – 5,4 м²/г, полые микрочастицы – 17,6 м²/г, наночастицы – 52,3 м²/г. График зависимости ЭДС солнечных батарей от удельной поверхности частиц диоксида титана представлен на рисунке 26.

Во время измерения толщины нанесенного пигмента был установлен порог в 200 мкм, при котором происходило резкое увеличение коэффициента прозрачности титанового слоя, что приводило к резкому падению ЭДС. Таким образом, была установлена эффективная толщина в 200 мкм. Зависимость ЭДС ячеек от толщины пигмента представлена на рисунке 27.

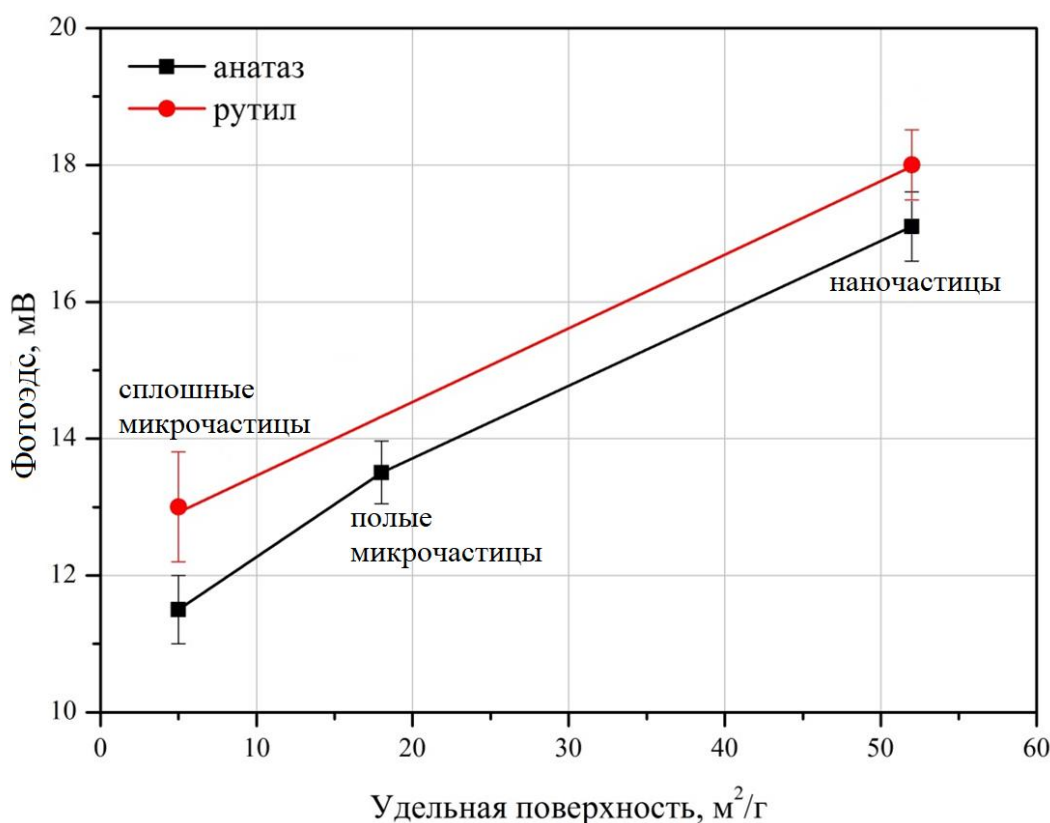


Рисунок 26 – Зависимость фотоЭДС ячейки от удельной поверхности порошков TiO₂ со структурой анатаз и рутил при естественном освещении дневного света

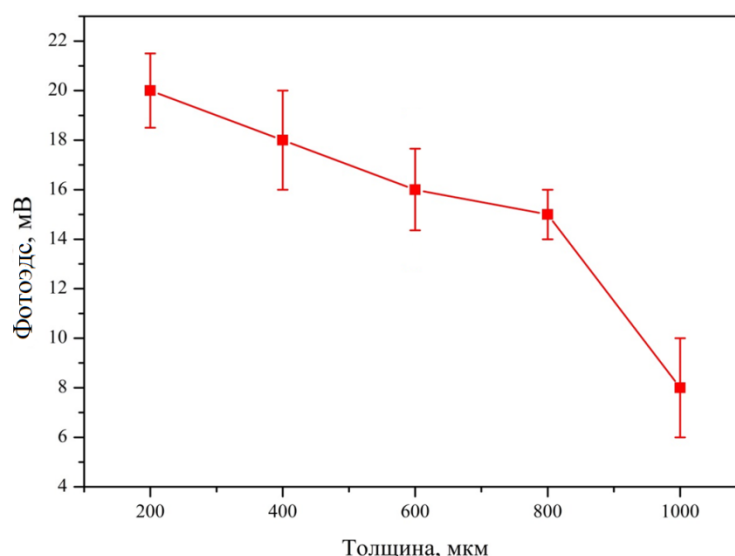


Рисунок 27 – Зависимость фотоЭДС сенсibilизированных солнечных батарей от толщины нанесения пигмента (нанопорошки TiO_2) при естественном освещении дневного света

Для объяснения результатов рассмотрим химию работы фотоэлементов на природных красителях.

В фотоэлементах типа DSSC происходят следующие реакции, инициированные поглощением света красителями:

- 1) $S/\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow S^*/\text{TiO}_2$ (фото возбуждение молекулы красителя)
- 2) $S^*/\text{TiO}_2 \rightarrow S^+/\text{TiO}_2 + e^-_{\text{cb}}(\text{TiO}_2)$ (инверсия заряда)
- 3) $S^*/\text{TiO}_2 \rightarrow S/\text{TiO}_2 + h\nu + \Delta$ (релаксация)
- 4) $S^+/\text{TiO}_2 + 2\Gamma \rightarrow S/\text{TiO}_2 + \text{I}_2^-$ (регенерация)
- 5) $S^*/\text{TiO}_2 + e^-_{\text{cb}}(\text{TiO}_2) \rightarrow S/\text{TiO}_2$ (рекомбинация)
- 6) $e^-_{\text{cb}}(\text{TiO}_2) + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_2^-$ (обратная реакция)

При освещении ячейки DSSC через прозрачный фотоанод краситель (по реакции 1) переходит за несколько фемтосекунд в возбужденное состояние S^* и электрон инжектируется в структуру мезопористого нанокристаллического полупроводника TiO_2 (реакция 2) за пикосекунды. В структуре диоксида титана менее чем за 10 фемтосекунд происходит релаксация возбужденного состояния красителя, при этом происходит эмиссия фотона. Релаксация (реакция 3) происходит за несколько наносекунд, то есть медленнее, чем инжектирование

электронов. Регенерация возбужденной молекулы красителя происходит под действием электролита (реакция 4). Эффективная сцинтилляция за счет рекомбинации электрона $e^-_{cb}(TiO_2)$ и возбужденной молекулы красителя S^*/TiO_2 (реакция 5) протекает за миллисекунды. В структуре фотоэлемента происходят два важных процесса: перемещение электрона через нанокристаллическую пленку и редокс-захват электрона за счет реакции окисления (реакция 6), которая происходит за миллисекунды [28, 29, 30].

Основные параметры солнечных батарей всех типов (коэффициент полезного действия (КПД)), в том числе DSSC-фотоэлементов, оцениваются по вольтамперной характеристике (рисунок 28)

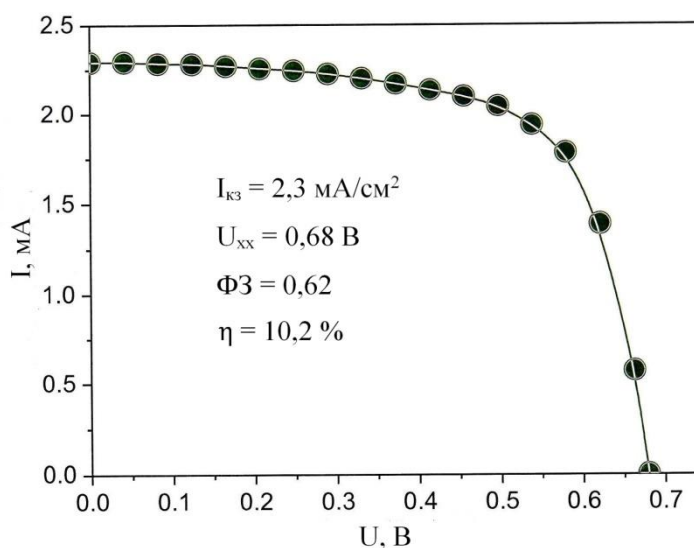


Рисунок 28 – Вольтамперная характеристика ячейки Гретцеля

Важнейшим показателем эффективности фотоэлемента является точка максимальной мощности $P_{макс}$, располагающаяся в четвертом квадранте ВАХ, где произведение тока и напряжения максимально. Отношение максимальной мощности фотоэлемента $P_{макс}$ к произведению тока короткого замыкания ($I_{кз}$) и напряжения холостого хода ($U_{хх}$) называется фактором заполнения ($\Phi З$).

$$\Phi З = \frac{P_{макс}}{I_{кз} U_{хх}}. \quad (26)$$

КПД фотоэлемента равен отношению максимальной электрической мощности $P_{\text{макс}}$ к мощности падающего излучения ($P_{\text{свет}}$)

$$\eta = \frac{P_{\text{макс}}}{P_{\text{свет}}} = \frac{I_{\text{кз}} U_{\text{хх}} \Phi_3}{P_{\text{свет}}}. \quad (27)$$

Таким образом, КПД фотоэлемента определяется тремя величинами: напряжением холостого хода, током короткого замыкания и фактором заполнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сенсибилизированные красителями ячейки солнечных батарей (DSSC) на основе пигментов диоксида титана показали свою эффективность в лабораторных экспериментах, что говорит о том, что при дальнейших исследованиях с использованием порошков TiO_2 с измененными параметрами можно будет достичь более высоких показателей фотоэдс.

По результатам данной работы были сделаны следующие выводы:

1) определено, что наибольшей шириной запрещенной зоны обладают наночастицы диоксида титана, наименьшей – микрочастицы (сплошные). Вместе с этим, наибольшая концентрация носителей заряда у наночастиц, наименьшая – у микрочастиц (сплошных);

2) показано, что в DSSC с увеличением удельной поверхности (уменьшением размера частиц) TiO_2 растет фотоэдс, что обусловлено образованием большого количества свободных электронов в TiO_2 ;

3) определено, что фотоэдс DSSC на основе порошков TiO_2 с кристаллической структурой рутил выше по сравнению с DSSC на основе порошков TiO_2 с кристаллической структурой анатаз;

4) выявлено, что при нанесении титановой пасты с меньшей толщиной на проводящей электрод фотоэдс DSSC увеличивается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Grätzel // *Nature*. – 1991. No 353. – P. 737–740.
- 2 Ячейка Гретцеля [Электронный ресурс] // Википедия: офиц. сайт. – 2017.
Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Ячейка_Гретцеля (дата обращения: 10.05.19)
- 3 The "invention" of the DSSC [Электронный ресурс] // *EarlyHistory*: офиц. сайт. – 2013.
Режим доступа: <https://workspace.imperial.ac.uk/> (дата обращения: 10.05.19)
- 4 Krüger, J. Interface engineering in solid-state dye sensitized solar cells / J. Krüger // *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*. – 2003. – 153 p.
- 5 Gerischer, H., Tributsch, H. *Ber. Bunsen-Ges.* / H. Gerischer // *Phys. Chem.* – 1966, №72. – P. 437–445.
- 6 Ying, Li1. Photoelectrochemistry for Red Cabbage Extract as Natural Dye / Li1Ying // *International Journal Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 8
- 7 Rossier-Iten, N. Solid hybrid dye-sensitized solar cells: new organic materials, charge recombination and stability [Электронный ресурс] / N. Rossier-Iten // *Infoscience*: офиц. сайт. – 2006.
Режим доступа: <https://infoscience.epfl.ch/record/64348> (дата обращения: 10.05.19)
- 8 Li, Z., Zhou, Y., Sun, R., Xiong, Y., Xie, H., Zou, Z. Nanostructured SnO₂ photoanode-based dye-sensitized solar cells. / Z. Li // *Chin. Sci. Bull.* – 2014, №59 – P. 2122–2134
- 9 Kaune, G. Röntgenografische Charakterisierung von Indium-Zinn-Oxid-Dünnschichten / Gunnar Kaune // *Diplomarbeit an der Technischen Universität Chemnitz*. – 2005. – 141 p.

- 10 Fan, J. D., Zamani, R., Fabrega, C., Shavel, A., Flox, C, Solution-growth and optoelectronic performance of ZnO:Cl/TiO₂ and ZnO:Cl/Zn_xTiO/TiO_j core shell nanowires with tunable shell thickness/ J.D. Fan // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2012. – P. 415
- 11 Bella, F., Galliano, S., Gerbaldi, C., Viscardi, G. Cobalt-based electrolytes for dye-sensitized solar cells: recent advances towards stable devices / F. Bella // Energies. – 2016, №9. – 22 p.
- 12 Gratzel, M.. Electrolyte in DSSC / M. Gratzel // Journal of Photochemistry and Photobiology . – 2004, №164. – P. 3–14
- 13 Patch, K. Solar cell doubles as battery [Электронный ресурс] / K. Patch // The Latest Technology Research News: офиц. сайт. – 2006.Режим доступа: http://www.trnmag.com/Stories/2004/120104/Solar_cell_doubles_as_battery_120104.html (дата обращения: 10.05.19)
- 14 Boschloo, G., Hagfeldt, A. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells / G. Boschloo // Acc. Chem. Res. 42. – 2009. – P. 1819–1826
- 15 New Efficiency Benchmark For Dye-sensitized Solar Cells [Электронный ресурс] // ScienceDaily: офиц. сайт. – 2008.
Режим доступа: <https://www.sciencedaily.com/releases/2008/06/08062913074.html> (дата обращения: 10.05.19)
- 16 Andrade, M. Study and characterization of Gratzel solar cells / M. Andrade // University of Porto. – 2010.
- 17 Кричевский, Г.Е. Фотовольтаика на основе природных красителей [Электронный ресурс] / Г.Е. Кричевский // Нанотехнологическое общество России: офиц. сайт. – 2016.
Режим доступа: <http://www.rusnor.org/pubs/reviews/14461.htm> (дата обращения: 22.05.18)
- 18 Sally, D. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles / D. Sally // Journal of Chemical Education. – 2007. – Vol. 84.

- 19 Hara, K. Chapter 15. Dye-Sensitized Solar Cells / K. Hara, H. Arakawa // Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. – 2005. – 998 p.
- 20 Лучинский, Г. П. Химия титана / Г.П. Лучинский // М.: Изд-во «Химия». – 1971. – 470 с.
- 21 Kaniel, T. Brookite versus anatase TiO₂ photo catalysts: phase transformations and photo catalytic activities / T. Kaniel, L. Robben, A. Alkaimad, D. Bahnemann // Photochemical and Photobiological Sciences. – 2013. – Vol.12. No 4. – P. 602–609.
- 22 Thompson, T.L. Surface Science Studies of the Photo activation of TiO₂ New Photochemical Processes / T.L. Thompson, J.T. Yates // Chemical Reviews. – 2006. Vol.106. No10. – P. 4428-4453.
- 23 Михайлов, М.М. Оптические свойства порошков оксидов металлов при облучении / М.М. Михайлов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24, № 3. – С.415-417.
- 24 Трофимова, Т.И. Курс физики / Т.И. Трофимова. – М.: В.Ш., 1997, с. 180-189.
- 25 Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – 2-е издание – М.: Мир, 1984. – 306 с.
- 26 Карнаузов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаузов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
- 27 Киселев, А.В. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел / А.В. Киселев. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 480 с.
- 28 Rossier-Iten, N. Solid hybrid dye-sensitized solar cells: new organic materials, charge recombination and stability [Электронный ресурс] / N. Rossier-Iten // Infoscience: офиц. сайт. – 2006.
Режим доступа: <https://infoscience.epfl.ch/record/64348> (дата обращения: 10.05.19)
- 29 Кислов, Д.А., Кучеренко, М.Г., Чмерева, Т.М. Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между моле-

кулами вблизи проводящих тел / Д.А. Кислов // Вестник ОГУ. – 2011. – Т. 123, № 4, – С. 128 – 135.

30 Кучеренко, М.Г., Кислов, Д.А., Чмерева, Т.М. Возможности улучшения характеристик сканирующего ближнепольного оптического микроскопа за счет плазмонно-резонансного увеличения скорости безызлучательного переноса энергии / М.Г. Кучеренко // Российские нанотехнологии. – 2012, – Т.7.№1-2. – С.71.