

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

## Квантово-химическое исследование новых редокс-медиаторов на основе комплексов меди и кобальта для фотоэлектрохимических солнечных батарей

М. С. Нечаев<sup>1,a</sup>, Д. Ю. Паращук<sup>2,b</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Международный учебно-научный лазерный центр; физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.

E-mail: <sup>a</sup>nechaev@nmr.chem.msu.ru, <sup>b</sup>paras@physics.msu.ru

Статья поступила 29.06.2012, подписана в печать 13.07.2012.

Для повышения эффективности и срока службы фотоэлектрохимических солнечных батарей необходимы новые редокс-медиаторы. В работе выполнено квантово-химическое исследование комплексных ионов меди и кобальта с фенатролиновыми и бипиридиновыми лигандами. Исследованы новые комплексы с цианопроизводными бипиридина. Рассчитаны редокс-потенциалы комплексов и энергии внутрисферной реорганизации.

**Ключевые слова:** солнечные батареи, фотоэлектрохимические солнечные элементы, редокс-медиаторы, металлокомплексы меди, металлокомплексы кобальта, квантовая химия, метод функционала плотности.

УДК: 535.8, 541.49. PACS: 82.45.Gj, 31.15.Ew.

### Введение

Одним из перспективных путей создания дешевых и эффективных солнечных батарей выступает разработка фотоэлектрохимических солнечных элементов (ФСЭ). Их также называют ячейками, сенсibilизированными органическими красителями, или ячейками Гретцеля. Количество научных публикаций в области ФСЭ экспоненциально нарастает и в последние годы составляет, по данным WEB of Science, более 1000 работ в год. Первые эффективные ФСЭ были продемонстрированы более 20 лет назад Б. О'Риганом и М. Гретцелем [1]. В настоящее время сообщают

о КПД лучших образцов ФСЭ, превышающем 12% [2], при этом КПД сертифицированных образцов достигает 11% [3].

Основными компонентами ФСЭ (рис. 1) являются широкозонный нанокристаллический высокопористый полупроводник, на поверхность которого нанесен тонкий (номинально мономолекулярный) слой фотосенсибилизатора, и электролит, заполняющий поры полупроводника и содержащий редокс-пару (редокс-медиатор). Поглощение света осуществляет в основном фотосенсибилизатор (обычно органический краситель), инжектирующий фотовозбужденный электрон в нано-

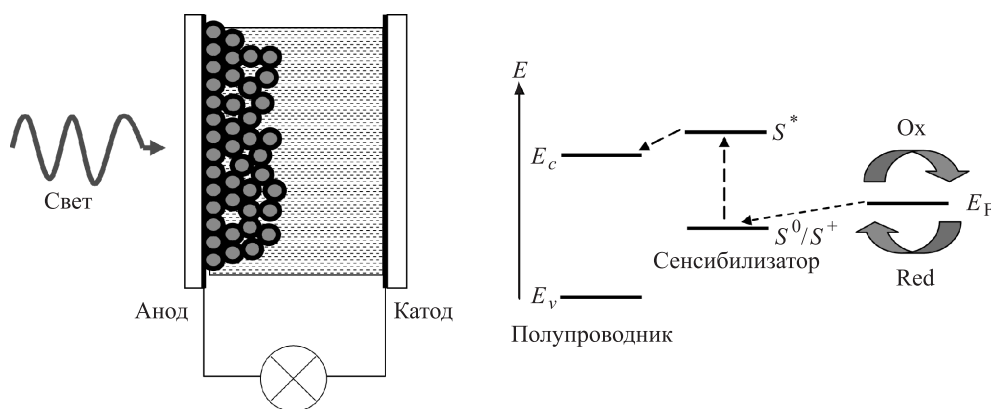


Рис. 1. Схема и характерные энергетические уровни ФСЭ. На анод нанесены наночастицы широкозонного полупроводника, покрытые фотосенсибилизатором (кружки), ФСЭ заполнен электролитом (штриховка).  $E_c$  и  $E_v$  — энергии зоны проводимости и валентной зоны полупроводника соответственно;  $S^0$ ,  $S^*$ ,  $S^-$  — основное, фотовозбужденное и окисленное состояния фотосенсибилизатора;  $E_F$  — уровень Ферми редокс-медиатора. Штриховые стрелки показывают переходы электронов. Фигурные стрелки иллюстрируют диффузию Ox (Red) формы медиатора к катоду (наночастицам)

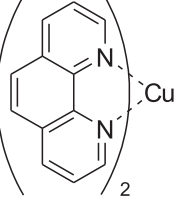
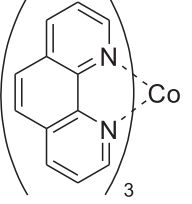
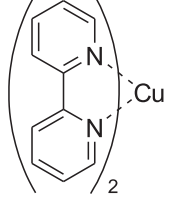
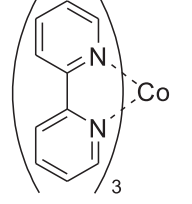
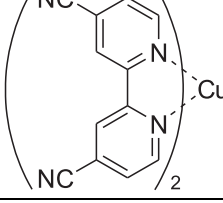
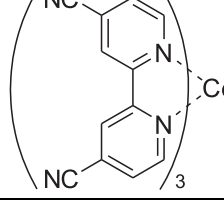
кристаллический полупроводник (обычно диоксид титана). Электроны, инжектированные в зону проводимости полупроводника ( $E_c$ ), диффундируют по перколирующим наночастицам полупроводника и достигают анода. При этом дырка на фотосенсибилизаторе, которой отвечает состояние  $S^+$ , инжектируется на редокс-медиатор, т.е. образуется окисленная форма медиатора ( $Ox$ ), которая диффундирует на катод и там восстанавливается ( $Red$ ). До самого последнего времени йодный редокс-медиатор, включающий йодид-трийодидную ( $I^-/I_3^-$ ) редокс-пару, служил стандартным медиатором и обеспечивал наивысший КПД ФСЭ [4]. Однако йодный редокс-медиатор обладает рядом недостатков, среди которых фиксированное положение уровня Ферми и высокая коррозионная активность. Действительно, от положения уровня Ферми редокс-медиатора ( $E_F$ ) существенно зависит КПД ФСЭ. С одной стороны, разность уровня энергии состояния  $S^+$  фотосенсибилизатора ( $E(S^+)$ ) и  $E_F$  должна обеспечивать эффективную инжекцию дырки на редокс-медиатор. С другой стороны, чем ниже энергия  $E_F$ , тем выше максимально возможное напряжение ФСЭ, которое задается разностью  $E_c - E_F$  (рис. 1). Поэтому необходимы редокс-медиаторы, уровень Ферми которых можно варьировать для достижения минимально необходимой разницы  $E_F - E(S^+)$  для данного типа фотосенсибилизатора.

В последнее время интенсивно разрабатывают редокс-медиаторы для ФСЭ на основе комплексных ионов металлов [5]. Они позволяют подстраивать редокс-потенциал медиатора путем варьирования типа лигандов и модифицирования их химической структуры. Также возможно увеличение растворимости комплексных ионов, поскольку их высокая растворимость важна для эффективной работы ФСЭ [4]. Наиболее удачные металлокомплексные редокс-медиаторы для ФСЭ получены на ионах  $Co^{2+}/Co^{3+}$  [6]. Отметим, что рекордный КПД был получен на образцах ФСЭ с использованием редокс-медиатора на основе ионов кобальта [2]. Также считают перспективными редокс-медиаторы на основе ионов меди [5], которые известны как эффективные центры для переноса электрона в разнообразных химических и биологических реакциях [7]. Первые редокс-медиаторы для ФСЭ на основе комплексов меди были исследованы в 2005 г. [8]. Недавно был достигнут КПД 7% в ФСЭ с использованием редокс-медиатора на основе  $Cu^{1+}/Cu^{2+}$  [9]. Таким образом, металлокомплексные редокс-медиаторы на основе меди и кобальта являются перспективной альтернативой традиционному редокс-медиатору на основе йода.

В настоящей работе выполнено квантово-химическое исследование металлокомплексных ионов меди и кобальта с лигандами на основе бипиридина и фенантролина. Исследования последнего времени показывают, что металлокомплексы с лигандами такого типа перспективны для ФСЭ [5]. В работе впервые исследованы металлокомплексы с лигандами, модифицированными цианогруппами. Такая модификация позволяет понизить  $E_F$  (рис. 1), что необходимо для повышения рабочего напряжения ФСЭ. Структурные формулы исследованных комплексов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные формулы исследованных комплексов меди и кобальта

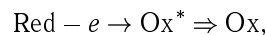
Лиганд	Медь	Кобальт
Фенантролин (phen)		
Бипиридин (bpy)		
Дициано-бипиридин ((CN) <sub>2</sub> bpy)		

## 1. Методика исследования

Геометрии ионов оптимизированы методом функционала плотности с использованием обобщенного градиент-корректированного функционала PBE [10]. В расчетах использовали трехэкспоненциальный набор базисных функций, содержащий поляризационные функции (TZ2P). Электроны внутренних атомных оболочек моделировали эффективными остовными потенциалами ECP-SBKJС [11–13]. Расчеты были проведены с использованием программы «Природа» [14].

## 2. Результаты и обсуждение

Процессы электронного переноса, в которых участвует редокс-пара в ФСЭ, принято рассматривать в рамках приближения Борна–Оппенгеймера, т.е. полагать, что электронные переходы протекают при неизменной геометрии комплексных ионов. Следовательно, процессы электронного переноса ( $\rightarrow$ ) и соответствующей релаксации геометрии ионов ( $\Rightarrow$ ) можно обозначить следующими схемами:



где Red/Ox — состояние восстановленной (окисленной) формы комплексного иона,  $Ox^*$  и  $Red^*$  — состояния комплексного иона при геометрии Red- и Ox-состояний соответственно. Рис. 2 иллюстрирует эти четыре характерных состояния, возникающие в процессах работы редокс-пары в ФСЭ.

Комплексы меди были рассчитаны для одно- и двухзарядных состояний ионов меди ( $Cu^{1+}/2+$ ), а комплексы кобальта — для двух- и трехзарядных состояний ионов кобальта ( $Co^{2+}/3+$ ). Результаты расчетов све-

Таблица 2

**Рассчитанные энергии металлокомплексных ионов**

Данные в эВ приведены относительно соответствующей Red-формы.

Энергии рассчитанных состояний проиллюстрированы на рис. 2

Редокс-пара	Red		Red*		$\lambda(\text{Red})$	Ox		Ox*		$\lambda(\text{Ox})$
	ат. ед.	эВ	ат. ед.	эВ	эВ	ат. ед.	эВ	ат. ед.	эВ	эВ
$\text{Cu}(\text{phen})_2^{1+/2+}$	-381.9379	0	-381.9244	0.37	0.37	-381.6035	9.10	-381.5845	9.62	0.52
$\text{Cu}(\text{bpy})_2^{1+/2+}$	-359.1967	0	-359.1811	0.42	0.42	-358.8602	9.16	-358.8380	9.76	0.60
$\text{Cu}(\text{CN})_2\text{bpy}^{1+/2+}$	-419.1279	0	-419.1127	0.41	0.41	-418.7550	10.15	-418.7350	10.69	0.54
$\text{Co}(\text{phen})_3^{2+/3+}$	-423.1942	0	-423.1777	0.45	0.45	-422.8017	10.68	-422.7815	11.23	0.55
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$	-389.0791	0	-389.0630	0.44	0.44	-388.6802	10.86	-388.6601	11.40	0.54
$\text{Co}(\text{CN})_2\text{bpy}^{2+/3+}$	-478.9383	0	-478.9234	0.41	0.41	-478.5014	11.89	-478.4816	12.43	0.54

дены в табл. 2, где приведены энергии состояний Red и Ox металлокомплексных ионов, а также энергии состояний, образующихся в процессе электронного переноса при неизменной геометрии комплекса Red\* и Ox\*. Разность энергий  $E(\text{Ox}) - E(\text{Red})$  соответствует редокс-потенциалу, который определяет положение уровня Ферми редокс-пары относительно вакуумного уровня с нулевой энергией. Как следует из табл. 2,  $E(\text{Ox}) - E(\text{Red})$  меняется в диапазоне 9–12 эВ для всех исследованных комплексов.

Видно, что редокс-потенциалы для всех исследованных комплексов меди меньше таковых для комплексов кобальта. При этом изменение редокс-потенциалов при замене фенантролиновых лигандов на незамещенные бипиридиновые незначительно и составляет величину менее 0.2 эВ для комплексов как кобальта, так и меди. Это соответствует экспериментальным данным для комплексов кобальта, для которых получена разница редокс-потенциалов менее 0.1 эВ [15]. Отметим существенное увеличение редокс-потенциала при переходе к цианозамещенным лигандам; так, для комплексов меди и кобальта эта разница составляет величину около 1 эВ.

Для эффективной работы ФСЭ от редокс-медиатора требуется эффективная инжекция дырки на фотовозбужденный краситель и как можно менее эффективный обратный перенос электрона с красителя или широкозонного полупроводника на редокс-медиатор (рекомбинация). Эффективность этих процессов определяется многими параметрами, среди которых существенное значение имеет разность энергий Гиббса начальных и конечных состояний и энергия реорганизации. При этом указанные процессы электронного переноса обычно анализируют в рамках модели Маркуса. Полагают, что инжекция дырки на краситель протекает в «нормальной» области модели Маркуса, тогда как рекомбинация может протекать как в «нормальной», так и в «инвертированной» области [16]. При этом энергия реорганизации редокс-медиатора имеет существенное значение для скоростей указанных реакций. Поэтому в работе были рассчитаны энергии внутрисферной реорганизации комплексов в состояниях Red и Ox:  $\lambda(\text{Ox}) = E(\text{Ox}^*) - E(\text{Ox})$  и  $\lambda(\text{Red}) = E(\text{Red}^*) - E(\text{Red})$  (рис. 2). Как следует из табл. 2,  $\lambda(\text{Red})$  для всех исследованных комплексов меняется в диапазоне 0.37–0.44 эВ, тогда как  $\lambda(\text{Ox})$

заметно выше и меняется в диапазоне 0.52–0.65 эВ. Отметим, что энергия внутрисферной реорганизации невелика и составляет около 5% величины редокс-потенциала. Это вполне ожидаемо, так как тип геометрии обоих типов комплексов в состояниях Red и Ox одинаков, что подтверждают проведенные расчеты. Более высокую энергию реорганизации комплексов в состоянии Ox разумно отнести на счет большего заряда иона.

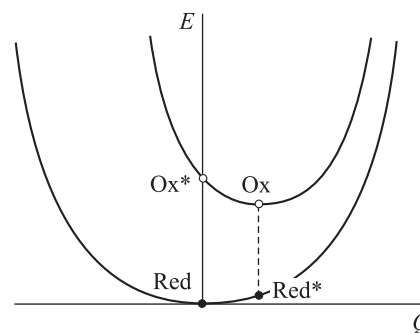


Рис. 2. Схематическое изображение зависимостей поверхностей энергии исследованных комплексов в зависимости от геометрии (координата  $Q$ ) в состояниях Red и Ox

Отметим, что выполненные расчеты не учитывают эффекта внешнесферной реорганизации редокс-медиаторов, т. е. эффект сольватации в растворителе. Эффект сольватации может сильно изменить расчетные цифры редокс-потенциала. Так, характерные экспериментальные величины редокс-потенциалов комплексов меди и кобальта, получаемых в электрохимических исследованиях, составляют величину порядка 5 эВ. Тем не менее выполненные расчеты полезны для выбора и оптимизации свойств новых редокс-медиаторов для ФСЭ.

**Заключение**

Таким образом, выполнено квантово-химическое исследование перспективных для ФСЭ-комплексов ионов меди и кобальта с лигандами на основе бипиридина и фенантролина, в том числе с новыми акцепторными лигандами на основе цианопроизводных бипиридина и фенантролина. Рассчитаны редокс-потенциалы комплексов и энергии внутрисферной реорганизации.

Авторы выражают благодарность Д. Ю. Годовскому за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госконтракт № 16.513.11.3133).

### Список литературы

1. O'Regan B., Gratzel M. // Nature 1991. **353**. P. 737.
2. Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N. et al. // Science. 2011. **334**. P. 629.
3. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y. et al. // Prog. Photovoltaics. 2012. **20**. P. 12.
4. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L. et al. // Chem. Rev. 2010. **110**. P. 6595.
5. Tian H., Sun L. // J. Mat. Chem. 2011. **21**. P. 10592.
6. Hamann T.W. // Dalton Trans. 2012. **41**, P. 3111.
7. Rorabacher D.B. // Chem. Rev. 2004. **104**. P. 651.
8. Hattori S., Wada Y., Yanagida S., Fukuzumi S. // J. Am. Chem. Soc. 2005. **127**. P. 9648.
9. Bai Y., Yu Q.J., Cai N. et al. // Chem. Commun. 2011. **47**. P. 4376.
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. **77**. P. 3865.
11. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. **81**. P. 6026.
12. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Can. J. Chem. 1992. **70**. P. 612.
13. Cundari T.R., Stevens W.J. // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 5555.
14. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. **281**. P. 151.
15. Feldt S.M., Gibson E.A., Gabrielsson E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. **132**. P. 16714.
16. Ondersma J.W., Hamann T.W. // J. Am. Chem. Soc. 2011. **133**. P. 8264.

### Quantum chemical study of novel redox mediators based on copper and cobalt complexes for dye sensitized solar cells

M. S. Nechaev<sup>1,a</sup>, D. Yu. Paraschuk<sup>2,b</sup>

<sup>1</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup>International Laser Center; Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>nechaev@nmr.chem.msu.ru, <sup>b</sup>paras@physics.msu.ru.

Novel redox mediators are needed to increase the efficiency and lifetime of dye sensitized solar cells. Quantum chemical studies of copper and cobalt complexes with phenanthroline and bipyridine ligands were done. Novel complexes with cyano-functionalized bipyridine were studied. Redox potential of complexes and intra-sphere reorganization energies were calculated.

*Keywords:* solar cells, dye sensitized solar cells, redox mediators, copper complexes, cobalt complexes, quantum chemistry.

PACS: 82.45.Gj, 31.15.Ew.

Received 29 June 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2012).

### Сведения об авторах

1. Нечаев Михаил Сергеевич — докт. хим. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-26-77, e-mail: nechaev@nmr.chem.msu.ru.

2. Парашук Дмитрий Юрьевич — докт. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-22-28, e-mail: paras@physics.msu.ru.