

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

**Фотоэлектрохимические солнечные элементы с полимерным связующим на основе диоксида титана**Н. В. Голубко<sup>1</sup>, Ю. Е. Рогинская<sup>1</sup>, А. Е. Озимова<sup>2</sup>, Д. Ю. Годовский<sup>2</sup>, Д. Ю. Паращук<sup>2,а</sup><sup>1</sup> *Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова.  
Россия, 105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1.12.*<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>а</sup> paras@physics.msu.ru*

Статья поступила 20.07.2012, подписана в печать 17.10.2012.

В области фотоэлектрохимических солнечных элементов (ФСЭ) актуальна задача снижения температуры термической обработки фотоанода на основе наночастиц диоксида титана (TiO<sub>2</sub>). Для решения этой задачи в работе было использовано полимерное неорганическое связующее на основе TiO<sub>2</sub>. Применение данного полимерного связующего, полученного путем частичного гидролиза полибутилтитаната либо метилцеллозольвата титана, снижает температуру обработки слоев диоксида титана до 150–180 °С, что позволяет изготавливать ФСЭ на гибких полимерных подложках. Получены образцы ФСЭ с КПД до ~1%.

*Ключевые слова:* солнечные батареи, фотоэлектрохимические солнечные элементы, диоксид титана, неорганическое полимерное связующее.

УДК: 535.8. PACS: 82.90.+j.

**Введение**

Первые высокоэффективные тонкопленочные солнечные элементы, состоящие из перколирующих сеток жидкого электролита и покрытого красителем наночастиц диоксида титана, разработали Б. О'Риган и М. Гретцель [1]. Фотоэлементы такого типа называют фотоэлектрохимическими солнечными элементами (ФСЭ), или ячейками, сенсбилизированными органическими красителями [2, 3].

Фотоанод ФСЭ выполнен в виде перколирующих наночастиц широкозонного полупроводника (обычно TiO<sub>2</sub>), на поверхность которых необходимо нанести монослой поглощающего вещества (органический краситель, полупроводниковые квантовые точки и др.) Оптимальная толщина фотоанода приблизительно составляет 10 мкм, а оптимальный размер наночастиц поглощающего слоя составляет примерно 15–20 нм. Процесс изготовления фотоанода ФСЭ обычно требует спекания при высокой температуре (выше 400 °С) для достижения структуры в виде перколирующих наночастиц, образующих электрический контакт между собой и с прозрачной подложкой. Технология высокотемпературного спекания, используемая для изготовления ФСЭ, ограничивает выбор подложек для ФСЭ жесткими прозрачными материалами, например стеклом.

С другой стороны, разработка солнечных элементов на тонких и гибких подложках, в частности полимерных, имеет особую важность по следующим обстоятельствам. Во-первых, возможны новые конструкции и приложения солнечных элементов в виде навесов, тентов, гибких мобильных источников питания для портативной электроники и т. д. Во-вторых, замена жесткой подложки гибким материалом может существенно снизить вес ФСЭ, а следовательно, и себестоимость

производства и установки. Наконец, гибкие подложки позволяют реализовать технологию массового рулонного производства, что должно существенно снизить себестоимость солнечных элементов.

Ранее использовались различные методы для нанесения нанокристаллических слоев TiO<sub>2</sub> на поверхность полимерных пленок, например на покрытый оксидом индия-олова (ITO) полиэтиленнафталатный или полиэтилентерефталатный (ПЭТФ) материал при температурах, не превышающих 300 °С. Так, слои TiO<sub>2</sub> наносили на ITO/ПЭТФ с помощью центрифугирования, ракельного ножа или электрофореза. Эффективность ФСЭ, полученных на пластиковой подложке данными методами нанесения пленок TiO<sub>2</sub>, достигает в лучшем случае 5–6%. В работе [4] показано, что ФСЭ можно получать на гибких подложках путем низкотемпературного отжига (100 °С) коллоидных пленок TiO<sub>2</sub> при отсутствии органического поверхностно-активного вещества. Синтез коллоидных частиц TiO<sub>2</sub> проводили по методике [5], использующей гидролиз изопропилата титана и последующее автоклавирувание при 230 °С. Таким способом можно получать частицы диоксида титана со структурой анатаза при спекании пленок даже при 100 °С. Технологию центрифугирования использовали для нанесения коллоидного раствора на подложки немедленно после его фильтрации, а последующее спекание пленок проводили в течение 24 ч на воздухе. Недостатком этого способа является получение неоднородных пленок (с толщиной около 0.5 мкм и недостаточной адгезией к поверхности подложки) вследствие невозможности соблюдения однородный размер частиц при получении диоксида титана путем неконтролируемого гидролиза.

Проведено нанесение слоя частиц полупроводника

### Параметры образцов

Номер образца	Линкер	TiO <sub>2</sub> , мас.%	Параметры отжига	Краситель	I <sub>кx</sub> , мА/см <sup>2</sup>	V <sub>кx</sub> , В	FF, %	КПД, %
1	30.65 мас.% Ti(OBu) <sub>4</sub>	4.72	150°C (15 мин) 250°C (15 мин)	Ru 520 DN	0.7	0.48	56	0.19
2	Ti(OBu) <sub>4</sub> + + 1.2 Ti(OS <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	4.48	150°C (15 мин) 250°C (30 мин)	Ru 520 DN	2.7	0.6	59	0.96
3	30.65 мас.% Ti(OBu) <sub>4</sub>	5.51	150°C (15 мин)	Ru 620 1НЗТВА	0.2	0.33	47	0.031

на проводящие пластмассы и уплотнение слоя частиц для получения механически устойчивой электропроводящей пористой наноструктурированной пленки при комнатной температуре [6]. Морфологию пленки из наночастиц TiO<sub>2</sub>, которая важна как для механической долговечности пленки, так и для связности частиц TiO<sub>2</sub>, можно улучшить добавлением небольшого количества наночастиц TiO<sub>2</sub>, играющих роль клея между более крупными частицами [7]. Наконец, TiO<sub>2</sub> можно химически соединять мостиками с помощью подходящих связующих молекул [8].

В настоящей статье предлагается метод получения тонких пленок с хорошими механическими свойствами при относительно низких температурах [9]. Связывание частиц TiO<sub>2</sub> при низких температурах обеспечивается использованием полимера на основе раствора бутилата титана в бутаноле либо метилцеллозольвата титана, либо их смеси. Эти полимеры, обладающие хорошими пленкообразующими, связующими и клейкими свойствами, обыкновенно называют полимерными связующими или полилинкерами. Полученные пленки TiO<sub>2</sub> исследованы в составе образцов ФСЭ.

### 1. Методика исследования и образцы

Для приготовления растворов-предшественников для нанесения тонкопленочного композитного материала использовали бутилат титана Ti(OS<sub>2</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> и метилцеллозольват титана Ti(OS<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, полученные электрохимическим методом [10]. Соответствующие спирты, *n*-бутанол и метилцеллозольват марок «чда», с содержанием воды 0.1–0.5 мас.% абсолютировали кипячением над алкоголями магния и алюминия в течение 5–8 ч, доводя конечные значения содержания влаги до 0.005–0.01 мас.%. Алкоголяты титана растворяли в абсолютированных спиртах до получения растворов с концентрацией 30 мас.%. Растворы бутилата титана и метилцеллозольвата титана смешивали в равном мольном соотношении. Частичный гидролиз алкоголятов проводили растворами воды в соответствующем спирте с концентрацией до 17 мас.%, при этом мольное соотношение (*h*) вода–алкоголят составляло  $0 \leq h \leq 1$ .

Диоксид титана, содержащий 99.7% TiO<sub>2</sub> и имеющий кристаллическую структуру анатаза с размером частиц не более 25 нм (Aldrich), добавляли к полученному раствору алкоголята титана в количестве 3–6 мас.%, перемешивали с помощью магнитной мешалки до получения однородной суспензии. Рабочие

составы смесей растворов алкоголятов с наночастицами TiO<sub>2</sub> приведены в таблице.

Полученные суспензии наносили на подложки с проводящим слоем оксидов индия-олова (ИТО) размером 1.5 × 1.5 см методом центрифугирования при вращении подложки со скоростью 500–3000 об/мин. Таким образом наносили 10–15 слоев с промежуточным высушиванием каждого слоя при 70°C в течение 5–10 мин (или отжигом при 150°C в течение 15 мин). По окончании нанесения весь тонкопленочный композитный материал закрепляли обжигом на воздухе в интервале температур 150–250°C в течение 30–60 мин.

Толщина каждого из слоев, измеренная профилометром Dektak, была около 1 мкм, таким образом, оценка толщины пленки составляет 10–15 мкм. Полученные пленки исследовали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6490 LV.

Затем их сенсibilizировали раствором красителей на основе рутения Ru-520DN либо RU-602DN-1НЗТВА (Solaronix) в смеси CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>CN с объемным отношением 1:1 в течение 12 ч.

Образцы ФСЭ готовили следующим образом. Противоелектрод ФСЭ на основе платины получали из материала Platisol (Solaronix), который наносили с помощью кисточки. Его высушивали при 100°C в течение 10 мин, а затем отжигали при 400°C в течение 5 мин. Рабочий электрод (пропитанная сенсibilizатором пленка диоксида титана), промывали абсолютным этанолом и высушивали феном. Противоелектрод промывали дистиллированной водой или этанолом и высушивали феном. Далее между рабочим электродом и противоелектродом помещали рамку из тефлоновой пленки, затем электроды прижимали и их торцы герметизировали двухкомпонентным клеем Amosil 4 (Solaronix). Затем в зазор между электродами заливали электролит на основе редокс-пары I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> Iodolyte AN-50 (Solaronix). Рабочая площадь образцов ФСЭ составляла величину около 1 см<sup>2</sup>.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли с помощью прецизионного источника-измерителя Keithley 2400 при освещении излучением солнечного имитатора (Newport 96000) со спектром AM1.5G при интенсивности 100 мВт/см<sup>2</sup>. Мощность имитатора контролировали болометрическим детектором. КПД образцов получали из произведения  $I_{кx}U_{кx}Fz$ , где  $I_{кx}$  — ток короткого замыкания,  $U_{кx}$  — напряжение холостого хода,  $Fz$  — фактор заполнения ВАХ.

## 2. Результаты и обсуждение

Метилцеллозольват титана  $Ti(OC_2H_4OCH_3)_4$  более устойчив к процессам гидролиза и конденсации по сравнению с полибутилтитанатом, описанным в патенте компании Koparka [8]. Это можно объяснить присутствием в молекуле хелатных циклов (образованных атомами кислорода, принадлежащими к эфирным группам, а не только гидроксильными атомами кислорода).

Тот факт, что процесс олигомеризации, вызванный реакцией  $Ti(OC_2H_4OCH_3)_4$  и молекул растворителя, имеет равновесный характер и что молекулярная сложность значительно уменьшается по сравнению с алкоголями, можно объяснить участием эфирных атомов кислорода в координации атомов металлов. Олигомеризация происходит в результате хелатообразования группами OR (координационная полимеризация). Примером такого процесса может служить образование гибридных органически-неорганических материалов в реакции с сильными хелатообразователями (например, наночастицы оксидов металлов и метакрилаты), создающее структуру «лесной орех», в которой ядро оксида металла внедрено в полимерную органическую оболочку.

Данный способ оптимален для получения гибридных композитов со структурой и текстурой полимерных органических матриц (а также гибридного композита) в зависимости от исходного соотношения вода/алкоголят и хелат/алкоголят в реакции [11]. Варьируя соотношение реагентов, можно получать материалы, состоящие из сшитой сетки наночастиц, или оболочечные структуры, в которых материалы полимерного связующего образуют оболочку на поверхности наночастиц  $TiO_2$ , изменяя фотоэлектронные и механические свойства гибридных пленок на основе наночастиц  $TiO_2$  и метилцеллозольвата титана.

На рис. 1 приведены изображения образцов  $TiO_2$ , полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии. На изображении видно наличие пор на поверхности с характерным размером порядка 20–50 нм. Отметим, что пропитка слоев диоксида титана красителем дает интенсивно окрашенные слои, сравнимые с аналогичными слоями, полученными при высокотемпературном спекании анатаза. Следовательно, можно заключить, что полимерное связующее способствует получению системы пор, размером 20–50 нм, пронизывающих весь слой диоксида титана, при низких температурах отжига. Таким образом, полимерное связующее способствует возникновению биперколяционной сетки электролита, с одной стороны, и диоксида титана с монослоем красителя — с другой стороны, необходимых для получения высокоэффективных ФСЭ.

Необходимо отметить, что морфология слоев, полученных при использовании полимерного связующего, принципиально отличается от слоев, полученных высокотемпературным отжигом кристаллов анатаза. В первом случае нанокристаллы связаны между собой полимерными мостиками, образованными неорганическим полимером  $-R-Ti-O-Ti-R-$  (возможно, имеющим органические боковые группы), в то время как во втором случае нанокристаллы анатаза соединяются так называемыми «шейками», образуя при спекании кристаллитов.

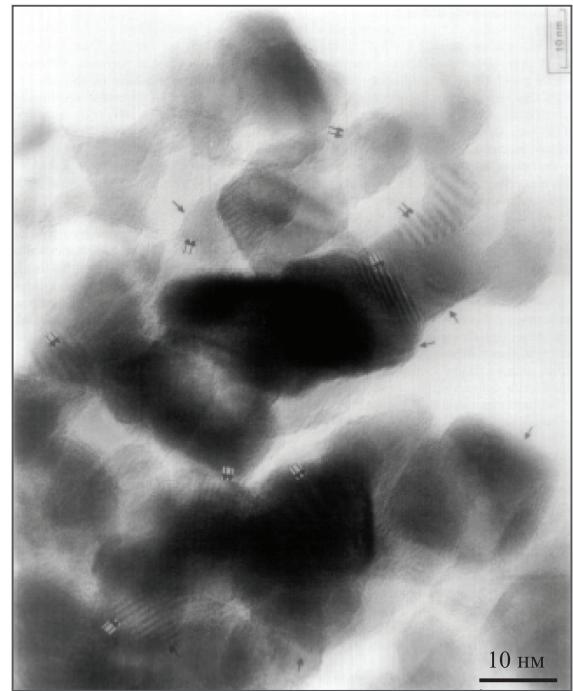


Рис. 1. Изображение образца 2, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

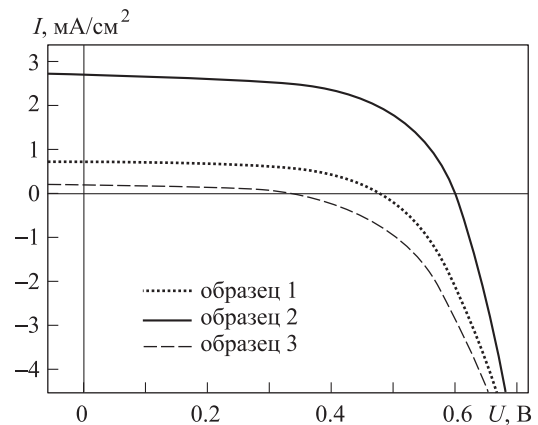


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образцов ФСЭ (см. таблицу)

Был приготовлен ряд образцов многослойных пленок  $TiO_2$  с последующей пропиткой красителями Ru-520DN или RU-602DN-1H3TBA. ВАХ наиболее удачных образцов ФСЭ при освещении солнечным имитатором приведены на рис. 2. Результаты измерений сведены в таблицу. Видно, что наиболее высокие фотоэлектрические параметры, т. е. ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и фактор заполнения показывает образец 2, полученный с использованием смеси метилцеллозольвата титана и бутилата титана в качестве полилинкера. Величина напряжения холостого хода около 0.6 В является типичной для ФСЭ при использовании йодного электролита на основе редокс-пары  $I^-/I_3^-$ , а достаточно высокий фактор заполнения указывает на корректность процедуры приготовления образцов ФСЭ. Значительные величины тока короткого замыкания указывают на эффективный электронный транспорт в пленочной структуре на основе

диоксида титана, полученной при помощи неорганического полимера. Следовательно, электронный транспорт по цепочкам –Ti–O–Ti–, соединяющим частицы диоксида титана, может быть весьма эффективным. Необходимо отметить, что транспорт электронов по цепочкам полимера должен иметь существенно иной характер по отношению к транспорту зарядов в спеченном диоксиде титана, где проводимость ограничена межкристаллитными барьерами. Дальнейшее повышение эффективности образцов ФСЭ с полимерным связующим на основе диоксида титана требует тщательной оптимизации процедуры получения многослойных пленок TiO<sub>2</sub>.

### Заключение

Таким образом, полимерное связующее на основе частично гидролизованного метилцеллозольвата титана и полибутилата титана, образующее неорганический (либо гибридный) полимер типа –Ti–O–Ti–, позволяет спекать слои диоксида титана при температурах ниже 200 °С и получать образцы ФСЭ с КПД, сравнимыми с традиционными пленками, приготовленными из нанокристаллов анатаза диоксида титана и отожженными при температурах 450–500 °С. Полученные результаты открывают возможность разработки ФСЭ на полимерных подложках (полиэтилентерефталат, полиэтиленнафталат).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госконтракт № 16.513.11.3133) и компании «LG Chem» (Корея).

### Список литературы

1. O'Regan B., Gratzel M. // Nature 1991. **353**. P. 737.
2. Паращук Д.Ю., Кокорин А.И. // Росс. хим. журн. 2008. **52**. С. 107.
3. Нечаев М.С., Паращук Д.Ю. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 6. С. 67.
4. Pichot B.F., Pitts J.R., Gregg B.A. // Langmuir. 2000. **16**. P. 5626.
5. Zaban A., Ferrere S., Sprague J., Gregg B.A. // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 55.
6. Lindstrom H., Holmberg A., Magnusson E. et al. // Nano Lett. 2001. **1**. P. 97.
7. Miyasaka T., Kijitori Y. // J. Electrochem. Soc. 2004. **151**. P. 1767.
8. Патент WO03065472 (A2). Konarka Co.
9. Озимова А., Голубко Н., Рогинская Ю. и др. // Патентная заявка RU2011131289. 2011.
10. Шрейдер В.А., Туревская Е.П., Козлова Н.И., Турова Н.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. **8**. С. 1687.
11. Cans C.H.M., Elven L.P.M. van, Herk A.M. van, German A.L. // Brit. Polymer J. 1989. **21**. P. 133.

### Dye sensitized solar cells with the use of polymer titanium dioxide

N. V. Golubko<sup>1</sup>, Yu. E. Roginskaya<sup>1</sup>, A. E. Ozimova<sup>2</sup>, D. Yu. Godovsky<sup>2</sup>, D. Y. Paraschuk<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> L. Ya. Karpov Institute of Physical Chemistry, Vorontsovo Pole 9, Moscow 105064, 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>paras@physics.msu.ru.

An urgent task in the field of sensitized solar cells (DSSC) is to decrease the temperature of thermal annealing of titanium dioxide photoanode. In this work, we use a titania based polymer as organic «polylinker», which allows low temperature annealing. This polylinker, which is obtained by means of partial hydrolysis of titanium polybutyltitanate or titanium 2-methoxyethoxide allowed us to decrease the annealing temperature of titanium dioxide down to 150–180 °С. This permits the manufacture of DSSC on flexible polymer substrates. DSSC samples with efficiency of energy conversion up to 1% are obtained.

**Keywords:** solar cells, dye sensitized solar cells, inorganic polymer, titanium dioxide.

PACS: 82.90.+j.

Received 20 July 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2013).

### Сведения об авторах

1. Голубко Наталья Владимировна — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 917-39-03; e-mail: golubko@cc.nifhi.ac.ru.
2. Рогинская Юлианна Еремеевна — канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 916-20-70; e-mail: rogin@cc.nifhi.ac.ru.
3. Озимова Анастасия Евгеньевна — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-22-28; e-mail: ozimova@mail.ru.
4. Годовский Дмитрий Юльевич — докт. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 721-11-70, godovsky@polly.phys.msu.ru.
5. Паращук Дмитрий Юрьевич — докт. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-22-28, e-mail: paras@physics.msu.ru.