

07:09

## **Преобразование солнечного света в ячейках с сенсibilизированным красителем на основе модифицированных кобальтом и иттрием нанотрубок TiO<sub>2</sub>**

© Н.С. Шабанов<sup>1,2</sup>, А.Б. Исаев<sup>1,¶</sup>, Ф.Ф. Оруджев<sup>1</sup>, Э.К. Мурлиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Аналитический центр коллективного пользования ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

¶ E-mail: abdul-77@yandex.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2017 г.

Исследовано преобразование солнечного света в ячейках, сконструированных на основе сенсibilизированных эозином, допированных кобальтом и иттрием нанотрубок TiO<sub>2</sub>. Установлено, что допирование ионами металлов приводит к смещению края поглощения диоксида титана в длинноволновую область для Со и в коротковолновую для Y. Показано, что эффективность преобразования солнечного света зависит от ширины запрещенной зоны полупроводника анода и достигает наибольших значений для диоксида титана, допированного иттрием (4.4%), в отличие от чистого TiO<sub>2</sub>, для которого она составляет 4.1%.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.02.45463.16779

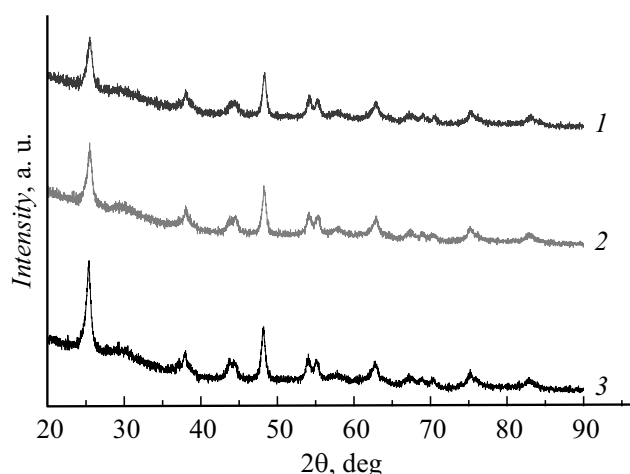
Преобразователи солнечной энергии на основе мезопористого TiO<sub>2</sub>, сенсibilизированного красителем, имеют множество преимуществ по сравнению с кремниевыми солнечными элементами [1]. Первые сведения о преобразователях на основе сенсibilизированного красителем нанокристаллического TiO<sub>2</sub> появились в 1991 г. в работе [2]. После этого было проведено большое количество исследований для повышения эффективности ячеек на основе TiO<sub>2</sub>, сенсibilизированного красителем [3].

Диоксид титана в форме анатаза в настоящее время является наиболее используемым полупроводником, что связано с его доступ-

ностью, дешевизной, экологичностью и химической стойкостью [4]. В настоящее время большинство исследований по улучшению полупроводниковых свойств  $\text{TiO}_2$  связано с изменением его опико-электронных характеристик для улучшения поглощения видимого света и увеличения фотокаталитической активности [5]. Для этого применяют допирование различными металлами и неметаллами [6]. Последние исследования в области использования сенсibilизированного красителем  $\text{TiO}_2$  в качестве анодного материала в фотовольтаических преобразователях связаны с увеличением его ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) [7], поскольку при уменьшении ШЗЗ стабильность ячеек уменьшается из-за фотокаталитического окисления красителя. В работе [8] сообщается о возможности контроля рекомбинации электронно-дырочной пары путем внедрения  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  в узлы кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  до 2%. Исходя из этого в настоящей работе нами исследована эффективность преобразования солнечной энергии в ячейке, сенсibilизированной эозинем Y, с использованием допированных иттрием и кобальтом нанотрубок  $\text{TiO}_2$  в качестве анодного материала и графеновых нанохлопьев в качестве катодного материала.

Нанотрубки  $\text{TiO}_2$  были получены методом гидротермального синтеза с последующим отжигом при использовании в качестве прекурсора порошка  $\text{TiO}_2$  марки R-202 (P-02), кристаллизованного в форме рутила [9]. Допирование  $\text{TiO}_2$  ионами Y и Co в количестве 5 mol.% производилось методом пропитки свежеприготовленного порошка титановой кислоты в растворах нитратов иттрия и кобальта. Анод готовился путем нанесения на поверхность ИО-стекла заданного объема пасты, чистого и допированных  $\text{TiO}_2$ . В качестве красителя для пропитки анода использовался эозин Y, поскольку известно, что ячейки, сенсibilизированные красителем эозин Y, обладают наилучшими показателями, чем многие легкодоступные и недорогие синтетические красители [10]. Кроме того, сообщалось, что путем очень легкого манипулирования молекулярной конфигурацией эозина можно управлять эффективностью адсорбции на поверхности  $\text{TiO}_2$  [11], что также является дополнительным фактором, с помощью которого можно управлять эффективностью ячейки.

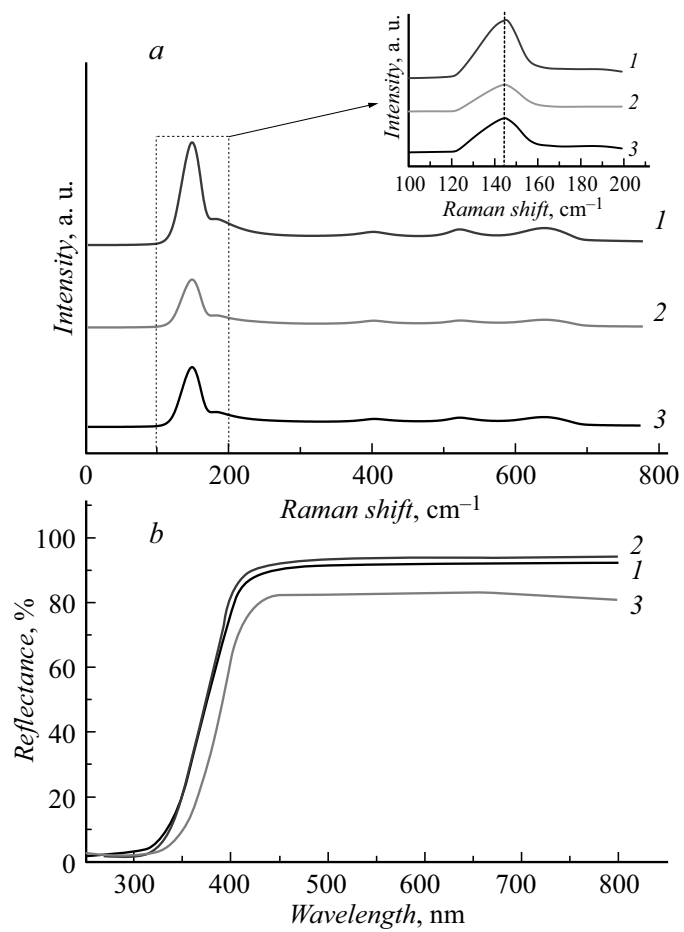
В качестве катода использовался электрод на основе графеновых нанохлопьев, поскольку графен благодаря превосходной электропроводности уменьшает сопротивление переноса заряда ( $R_{ct}$ ). Так, в



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов чистых и допированных нанотрубок  $\text{TiO}_2$ . 1 —  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ , 2 —  $\text{TiO}_2/\text{Y}$ , 3 —  $\text{TiO}_2$ .

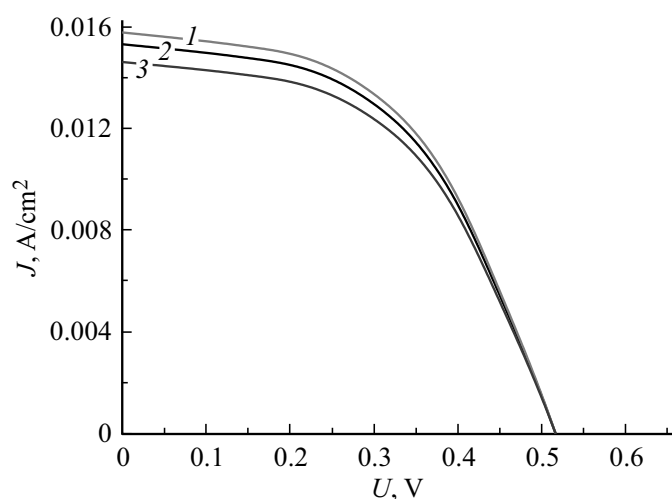
работе [12] было показано, что  $R_{ct}$  термически расслоенных хлопьев графена составляет  $11.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , что сопоставимо с величиной для электродов на основе Pt ( $6.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Коллоидный раствор нанохлопьев графена, полученный согласно [13], наносился на поверхность ПГО-стекла методом центрифугирования (spin-coating) [14] и отжигался при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 10 min для удаления остатков органики.

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов чистых и допированных иттрием и кобальтом нанотрубок  $\text{TiO}_2$ . По характерным дифракционным пикам при  $2\theta = 25.35, 37.8, 48.05^\circ$  видно, что межплоскостные расстояния нанотрубок диоксида титана соответствуют межплоскостным расстояниям анатаза для плоскостей (101), (004) и (200) [15]. Допирование нанотрубок диоксида титана иттрием ( $\text{TiO}_2/\text{Y}$ ) и кобальтом ( $\text{TiO}_2/\text{Co}$ ) не приводит к изменению картины дифракционных пиков. Это свидетельствует о том, что происходит гомогенное включение иттрия и кобальта в кристаллическую решетку. Интенсивности пиков  $\text{TiO}_2/\text{Y}$  ниже, чем у чистого  $\text{TiO}_2$ , что связано с наличием легированных ионов в кристаллической решетке диок-



**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния (*a*) и диффузного отражения (*b*) для образцов чистых и легированных нанотрубок  $\text{TiO}_2$ . 1 —  $\text{TiO}_2$ , 2 —  $\text{TiO}_2/\text{Y}$ , 3 —  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ .

сида титана. Ионы иттрия и кобальта могут замещать ионы  $\text{Ti}^{4+}$  в ячейке  $\text{TiO}_2$ . На основе рассчитанных по уравнению Шеррера [16] значений размеров кристаллитов и параметров ячеек для чистых



**Рис. 3.** Нагрузочная вольт-амперная характеристика изготовленного образца фотоэлектрохимической ячейки. 1 —  $\text{TiO}_2/\text{Y}$ , 2 —  $\text{TiO}_2$ , 3 —  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ .

и допированных иттрием и кобальтом нанотрубок  $\text{TiO}_2$  установлено, что допирование приводит к увеличению параметров кристаллической решетки и уменьшению размеров кристаллитов, поскольку ионные радиусы иттрия и кобальта отличаются от ионного радиуса титана.

Результаты исследования спектров комбинационного рассеяния, представленные на рис. 2, а, также показали, что  $\text{TiO}_2$  кристаллизован в фазе анатаза, так как выделяются три пика, соответствующие дважды вырожденным колебательным модам оптических фононов  $E_{g1}$  ( $144 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_{g2}$  ( $195 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_{g3}$  ( $637 \text{ cm}^{-1}$ ), и два пика невырожденных колебательных мод оптических фононов  $2 B_{g1}$  ( $394 \text{ cm}^{-1}$  и  $513 \text{ cm}^{-1}$ ) [17]. Спектры комбинационного рассеяния для диоксида титана, допированного ионами иттрия и кобальта, представлены пиками, соответствующими характерным для анатаза модам, однако наблюдается заметное снижение интенсивности пика  $E_g$  ( $144 \text{ cm}^{-1}$ ). По мнению авторов [18,19], такой эффект объясняется уменьшением размеров кристаллитов и изменением стехиометрии исходных компонентов. При

Эффективность преобразования солнечной энергии в фотовольтаическом преобразователе

Образец	$J_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$U_{oc}$ , V	FF, %	PCE, %
TiO <sub>2</sub>	15.32	0.52	63	4.1
TiO <sub>2</sub> /Y	15.79	0.52	63	4.4
TiO <sub>2</sub> /Co	14.62	0.52	62	4.0

этом частоты колебательных мод становятся дисперсионно-зависимыми, что и приводит к уменьшению интенсивности полос рамановского рассеяния. Следовательно, внедрение допирующих элементов в структуру диоксида титана приводит к снижению его кристалличности за счет увеличения дефектов кристаллической решетки, обусловленных различием размеров ионов титана и замещающих его иттрия и кобальта, что также согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Для исследования электронной структуры и оптических свойств допированных иттрием и кобальтом нанотрубок TiO<sub>2</sub> были получены спектры диффузного отражения в УФ- и видимой области (рис. 2, *b*). В работе [20] с помощью расчетов по теории функционала плотности установлено, что анатаз является полупроводником с непрямым разрешенным межзонным переходом. Исходя из этого дальнейшее определение оптической ШЗЗ проводилось согласно [21]. Рассчитанные значения для образцов TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Y, TiO<sub>2</sub>/Co составляли 3.30, 3.35, 3.15 eV соответственно.

На рис. 3 приведены нагрузочные вольт-амперные характеристики фотовольтаической ячейки, изготовленной с использованием образцов TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Y, TiO<sub>2</sub>/Co. Допирование ионами иттрия приводит к увеличению, а допирование ионами кобальта — к снижению плотности тока короткого замыкания по сравнению с величиной для чистого TiO<sub>2</sub>. В таблице приведены основные показатели, характеризующие эффективность фотовольтаической ячейки, фактор заполнения (fill factor) (FF), плотность тока короткого замыкания  $J_{sc}$ , напряжения холостого хода  $U_{oc}$  и эффективность фотопреобразования (PCE).

Как видно из данных таблицы, наибольшая эффективность преобразования солнечного света наблюдается в ячейке с сенсibilизированным красителем на основе легированных иттрием нанотрубок  $\text{TiO}_2$ .

Внедрение в кристаллическую решетку ионов иттрия приводит к расширению среднего размера элементарной ячейки, что способствует увеличению ширины запрещенной зоны. Эффективность преобразования солнечного света в ячейке с использованием  $\text{TiO}_2/\text{Y}$  в качестве анода увеличивается на 0.3%, а при использовании  $\text{TiO}_2/\text{Co}$  уменьшается на 0.1% по сравнению с таковой для чистого  $\text{TiO}_2$ .

## Список литературы

- [1] *Gonçalves L.M., de Zea Bermudez V., Ribeiro H.A., Mendes A.M.* // Energy Environ. Sci. 2008. V. 1. P. 655–667.
- [2] *O'Regan B., Grätzel M.* // Nature. 1991. V. 353. P. 737–740.
- [3] *Xia J., Yanagida S.* // Solar. Energy. 2011. V. 85. P. 3143–3159.
- [4] *Yan J., Zhou F.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 9406–9418.
- [5] *Pelaez M., Nolan N.T.* // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 125. P. 331–349.
- [6] *Roy P., Berger S., Schmuki P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 2904–2939.
- [7] *Liu Q., Zhou Y., Duan Y., Wang M., Lin Y.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 95. P. 48–53.
- [8] *Chandiran A.K., Sauvage F., Etgar L., Graetzel M.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 9232–9240.
- [9] *Захарова Г.С.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 148–153.
- [10] *Al-Kahlout A.M., El-Ghamri H.S., Al-Dahoudi N., El-Agez T.M., Taya S.A., Abdel-Latif M.S.* // Turk. J. Phys. 2015. V. 39. P. 272–279.
- [11] *Zhang F., Shi F., Ma W., Gao F., Jiao Y., Li H., Wang J., Shan X., Lu X., Meng S.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 14659–14666.
- [12] *Kaniyoor A., Ramaprabhu S.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 124308.
- [13] *Vadukumpully S., Paul J., Valiyaveetil S.* // Carbon. 2009. V. 47. P. 3288–3294.
- [14] *Schmidt L.C., Pertegas A., Gonzalez-Carrero S., Malinkiewicz O., Agouram S., Espallargas G.M., Bolink H.J., Galian R.E., Pérez-Prieto J.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 850–853.
- [15] *Dai S., Wu Y., Sakai T., Du Z., Sakai H., Abe M.* // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. P. 1829–1835.
- [16] *Abdullah A.M., Al-Thani N.J., Tawbi K., Al-Kandari H.* // Arab. J. Chem. 2016. V. 9. P. 229–237.

- [17] *Choi H.Ch., Jung Y.M., Kim S.B.* // *Vibrational Spectroscopy*. 2005. V. 37. P. 33–38
- [18] *Swamy V.A., Kuznetsov A., Dubrovinsky L.S., McMillan P.F., Prakapenka V.B., Shen G.Y., Muddle B.C.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 135702 (1–4).
- [19] *Barsani D., Lottici P.* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 912–916.
- [20] *Zhang J., Zhou P., Liu J., Yu J.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 20382–20386.
- [21] *Isaev A.B., Shabanov N.S., Orudzhev F.F., Giraev K.M., Emirov R.M.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. V. 17. P. 4498–4503.