

УДК 541.13+541.14

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТО-АНОДА НА ОСНОВЕ TiO_2 /КРАСИТЕЛЯ N719 В СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНОМ ЭЛЕМЕНТЕ И АНАЛИЗ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК¹

© 2020 г. М. Антуш^{a, *}, С. А. Григорьев^{b, **}, В. М. А. Эль Руби^{a, c}, П. Мийе^a

^aУниверситет Париж-Сакле, Орсе, 91405 Франция

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^cУниверситет Бени-Суэйф, Бени-Суэйф, 62511 Египет

*e-mail: manuel.antuch-cubillas@ensta-paris.fr

**e-mail: grigoriev_sa@nrcki.ru

Поступила в редакцию 31.12.2019 г.

После доработки 08.02.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

Солнечные батареи, сенсibilизированные красителями, — это перспективные фотовольтаические системы для преобразования видимого света в электрическую мощность (постоянный ток). До настоящего времени было затрачено много усилий для того, чтобы оптимизировать компоненты ячейки и достичь максимальной эффективности преобразования мощности; в литературе описано много экспериментальных исследований в этой области. Однако, не всегда ясно, какие условия освещения благоприятны для повышения эффективности преобразования и какие факторы лимитируют общую кинетику солнечных батарей, сенсibilизированных красителями. В настоящей работе были использованы три различных светоизлучающих диода для того, чтобы охарактеризовать функционирование модельной солнечной батареи, сенсibilизированной красителем, в различных условиях освещения. С использованием методов спектроскопии электрохимического импеданса и спектроскопии фотонапряжения с модуляцией интенсивности светового потока получена подробная характеристика динамики микроскопических процессов, протекающих при функционировании солнечной батареи, сенсibilизированной красителем. Микроскопические параметры скорости, связанные с рекомбинацией и переносом зарядов, определены по отдельности при различных плотностях мощности света. Полученные результаты показывают, что динамика рекомбинации и переноса заряда в солнечной батарее, сенсibilизированной красителями, зависит от мощности света, но не зависит от энергии фотонов, эмитируемых светоизлучающим диодом. Проанализировано соотношение между зависящей от длины волны эффективностью конверсии падающих фотонов в ток и плотностью мощности фотонами с длиной волны 594 нм, эмитированными светоизлучающим диодом, являющейся определяющим фактором, способствующим повышению тока короткого замыкания и, следовательно, повышению эффективности. Обсуждаются наилучшие условия освещения, требующиеся для получения максимальной мощности от солнечной батареи, сенсibilизированной красителями.

Ключевые слова: фотоэлектрохимия, солнечные батареи, сенсibilизированные красителями, фотоэлектрод, спектроскопия фотоэлектрохимического импеданса, спектроскопия фотонапряжения с модуляцией интенсивности светового потока

DOI: 10.31857/S0424857020100023

ВВЕДЕНИЕ

Солнечные батареи, сенсibilизированные красителями, возникли, как подлинно практическая альтернатива для фотовольтаического генерирования электроэнергии. Уже в ближайшее

время они могут внести свой вклад в диверсификацию мировой энергетической матрицы. Ряд компаний, например, Solaronix [1], GreatCell Solar [2] (бывш. Dyesol) и XEGGER [3] направляют свои усилия на расширение рынка фотовольтаических применений и установок с солнечными батареями, сенсibilизированными красителями. Например, они встроили технологию солнечных батарей в современные строения с учетом де-

¹ Статья посвящена памяти выдающегося электрохимика Владимира Сергеевича Багоцкого, 100-летний юбилей которого отмечается в 2020 г.

коративных целей. Ожидается, что продукция этих инновационных приборов вырастет до масштаба 1000000 $\text{м}^2/\text{год}$ [4]. Большая часть солнечных батарей, sensibilizированных красителями, содержит рабочий фотоанод, обыкновенно изготовленный из мезопористого полупроводникового материала (в типичном случае, TiO_2) с частицами нанометрового размера. Этот слой фотоанода sensibilizирован в результате адсорбции монослоя красителя, который поглощает свет в видимой области спектра. Будучи возбужден видимым светом, краситель способен инжектировать заряд в зону проводимости полупроводника, затем электроны диффундируют в нем, пока не достигнут коллектора, и далее переносятся по внешней цепи и достигают катода (называемого также **контактом к тыльной поверхности** солнечной батареи). На катоде эти электроны восстанавливают окисленную форму электролита (в типичном случае — это окислительно-восстановительная система I_3^-/I_2), затем восстановленная форма электролита диффундирует к рабочему фотоаноду, где реагирует, регенерируя краситель. Принцип работы солнечной батареи, sensibilizированной красителем, схематически изображен на рис. 1.

С точки зрения исследователя в области фундаментальной электрохимии, огромное количество результатов, направленных на повышение эффективности и срока службы солнечных батарей, sensibilizированных красителями (т.е., на химическую оптимизацию компонентов солнечной батареи), уже опубликовано в научной литературе [5–16]. В сущности говоря, солнечные батареи, sensibilizированные красителями, предназначены для использования не только на открытом воздухе для преобразования прямого солнечного света в электричество, но они также весьма полезны и в помещении, где могут использоваться рассеянный искусственный свет, чтобы питать небольшие устройства, такие как мобильные телефоны или планшеты. Соответственно, необходимо определить, какой тип искусственного освещения наиболее благоприятен для улучшения эффективности преобразования мощности в этих устройствах. К сожалению, насколько нам известно, не существует ясных рекомендаций, касающихся влияния состава света на работу солнечной батареи; неизвестно, какой эффект это может оказать на механизм реакции. Поэтому в настоящей работе мы поставили перед собой задачу определить, каковы наилучшие эксплуатационные условия для солнечной батареи при искусственном освещении и почему. Мы решали эту задачу, изучая работу модельной солнечной батареи и анализируя ее эксплуатационные характеристики методами импеданса и фотоэлектрохимическими методами с модулированной интенсивностью освещения. Мы сфокусировали внимание на модельной солнечной

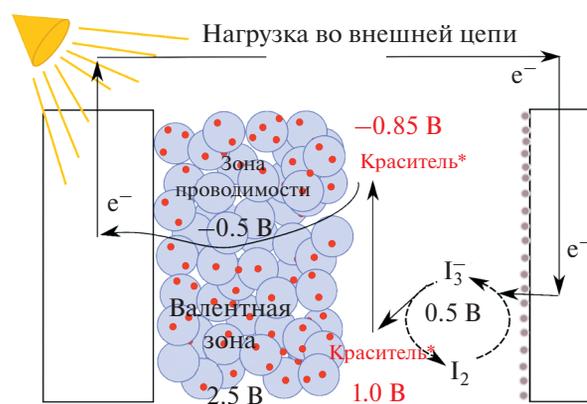


Рис. 1. Схематическое изображение солнечной батареи, sensibilizированной красителем, во время ее работы; показаны различные уровни энергии.

батарее, изготовленной из коммерчески доступных и убедительно охарактеризованных материалов (TiO_2 и краситель N719) с тем, чтобы сконцентрировать усилия на анализе ее работы, а не на разработке и оптимизации устройства. Преимущество использования такой известной системы заключается в том, что имеется большое количество экспериментальных данных [17, 18], делающих эту батарею стандартизированным объектом. Для этого исследования мы использовали три различных светоизлучающих диода (в дальнейшем — светодиод). Все они имели различные световые мощности и распределения энергии фотонов. Интуитивно можно было бы предположить, что чем ярче светодиод, тем больше он подходит для того, чтобы максимизировать производство электричества. Наш подробный кинетический анализ показал, что это не так; он позволил нам объяснить, почему хорошее соответствие между энергией падающих фотонов и поглощением света красителем является определяющим фактором при максимизации выходной мощности солнечной батареи при ее работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Солнечная батарея, sensibilizированная красителем

Фотоанод нашей солнечной батареи был приготовлен путем осаждения прозрачной пленки нанодисперсного $n\text{-TiO}_2$ толщиной 10 $\mu\text{м}$ (средний размер частиц приблизительно 17 нм [19]) на “проводящее” стекло — допированный фтором оксид олова (FTO) на поверхности стеклянной пластинки. Затем этот слой диоксида титана sensibilizировали, адсорбируя на его поверхности *цис*-диизоцианато-бис(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилато) рутений(II) бис(тетрабутиламмоний) — коммерческий краситель, называемый

N719 [20]. Противоелектродом служил цилиндр из платинированного стеклоуглерода. Электролит—ионная жидкость, смесь иодистого 1-этил-3-метилимидозолия, йодистого 1,3-диметилимидозолия и 1-этил-3-метилимидозолия тетрацианобората, с добавкой алкилбензимидазола и окислительно-восстановительной системы иодид—трийодид (~160 мМ) [21]. Батарея была запечатана с помощью периферийного витонового уплотнительного кольца и закрыта черной оболочкой, в которой была оставлена активная (освещаемая) поверхность площадью 8 мм². В этих экспериментах не использовался электрод сравнения.

Фотоэлектрохимия

Фотоэлектрохимические характеристики солнечной батареи исследовали в двухэлектродной конфигурации (без электрода сравнения), используя потенциостат Modulab Solartron Analytical, модель 2100A. Эксперименты проводили, используя предметно-ориентированный оптический испытательный стенд (Thorlabs Inc., DC2100). В качестве источника света применяли три различных светодиода (характеристики которых будут детализированы в разделе “Результаты и обсуждение”) [22]: (1) янтарно-желтый (шифр M590L3; номинальная длина волны 590 нм; выходная мощность 160–170 мВт); (2) холодный белый (MCWHL5; выходная мощность 800–840 мВт); (3) теплый белый (MWWHL4; выходная мощность 570–640 мВт). Эмиссионный спектр каждого светодиода вначале был измерен на оптоволоконном спектрометре Avantes Starline, модель Avaspec-204L-USB2-BB-50; он сравнивался с номинальным эмиссионным спектром, предоставленным производителем светодиодов (Thorlabs, см. рис. S1–S3), для того чтобы убедиться в адекватной работе испытательного стенда и светодиодов и для повышения точности измерений. Во время этих экспериментов плотность световой мощности (мВт/см²) каждого светодиода подбиралась между нулем и максимальной плотностью световой мощности. Это делалось на основе электрических измерений, а именно подгонкой источника мощности, используемого для запуска эмиссии светодиода (а не изменением расстояния между светодиодом и солнечной батареей); таким образом устанавливался процент от максимальной плотности мощности. Плотность световой мощности (в мВт/см²) измеряли калиброванным кремниевым детектором, сопряженным с оптическим испытательным стендом (Thorlabs Inc). Детектор размещали на том же расстоянии, что и солнечную батарею, поэтому плотность световой мощности, получаемая солнечной батареей, была измерена точно, как функция длины волны излучения. Анализ по методу спектроскопии фотоэлектрохимического импеданса проводили в условиях разо-

мкнутой цепи, при различных условиях освещения. Фитинг экспериментальных спектров фотоэлектрохимического импеданса выполняли с использованием известных моделей [23], воплощенных в программе Matlab R2014b с собственным кодом. Анализ по методу спектроскопии с модулированной интенсивностью света проводили в условиях разомкнутой цепи при частотах модуляции от 1 кГц до 0.0502 Гц при различных уровнях освещенности (детали будут даны ниже). Амплитуда колебаний силы света всегда поддерживалась на уровне 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные фотовольтаические характеристики при различных условиях освещения

На рис. 2а сравниваются нормированные спектры эмитированного света для трех использованных в настоящей работе светодиодов. Эти спектры нормированы на максимальную плотность мощности каждого светодиода для того, чтобы облегчить сравнение (значения интегральной мощности даны в экспериментальном разделе). Их индивидуальные характеристики заметно различаются. У янтарно-желтого светодиода узкая эмиссионная полоса, простирающаяся приблизительно от 560 до 620 нм, с центром при 594 нм. С другой стороны, у холодного белого и теплого белого светодиодов состав света более неоднородный. У холодного белого светодиода две главных полосы, одна узкая, расположенная при 439 нм, другая шире, асимметричная, при 549 нм. У теплого белого светодиода узкая эмиссионная полоса при 448 нм и широкая асимметричная, при 630 нм, простирающаяся от 460 до 760 нм. В табл. 1 сведены характеристики всех трех светодиодов.

Спектр поглощения красителя, адсорбированного на наночастицах TiO₂, не измерялся (такие измерения отнюдь не тривиальны, так как количество красителя, используемого в солнечной батарее, весьма ограничено), но нормированный спектр поглощения красителя N719 [24] также приведен на рис. 2а для сравнения. Этот краситель поглощает свет в УФ-области, но это не дает вклада в ток солнечной батареи, потому что ни один светодиод, использованный в настоящей работе, не эмитирует УФ-света (поэтому TiO₂ не дает вклада в ток солнечной батареи). Очевидно, что этот краситель может поглощать лишь часть света, испускаемого каждым светодиодом, причем из этого графика трудно предугадать, какой из светодиодов даст наибольшую эффективность преобразования. Следует ожидать, что для получения максимальных тока и эффективности преобразования фотонов в электроны необходимо добиться правильного сочетания ненормирован-

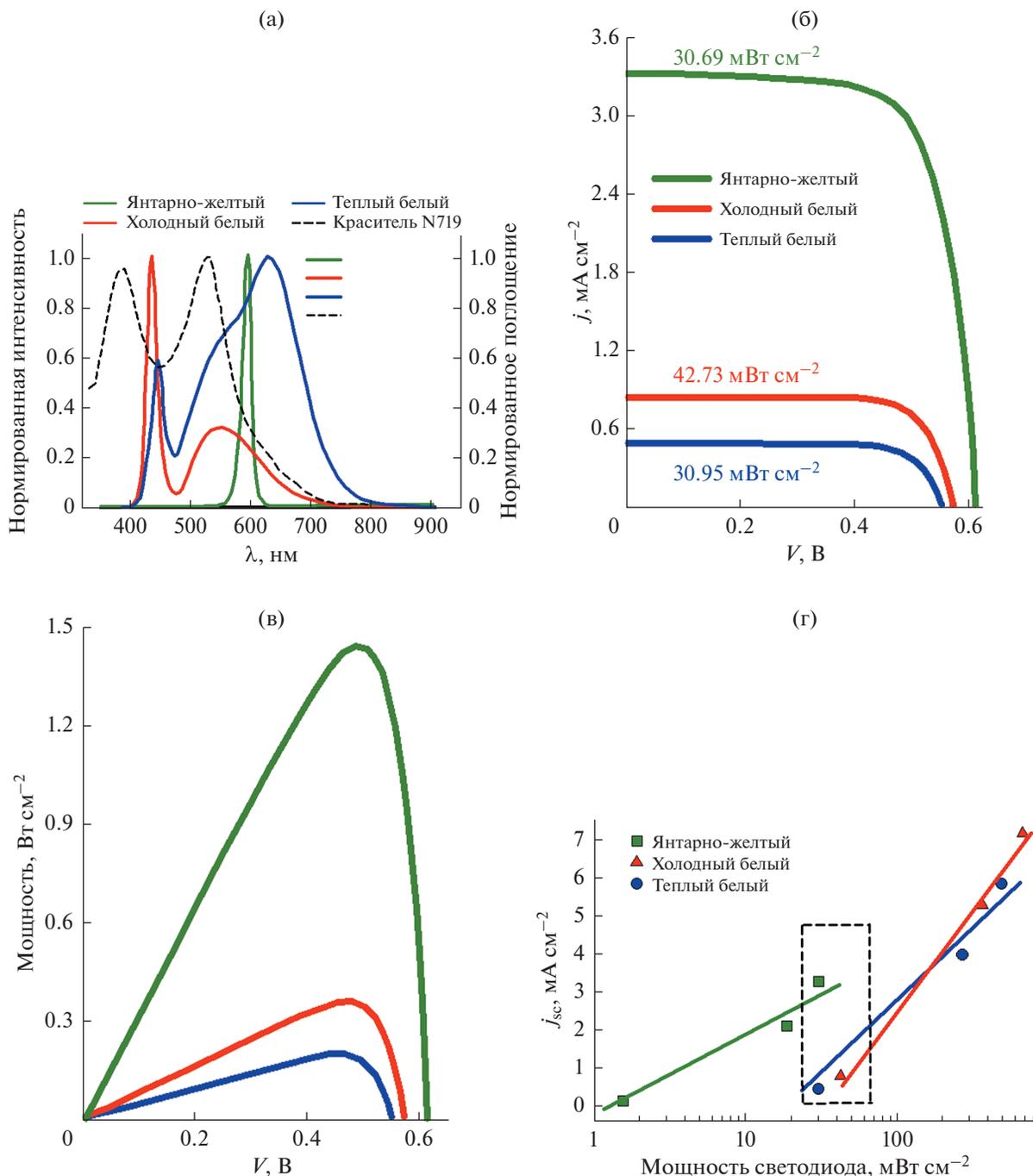


Рис. 2. (а) Нормированные спектры излучения светодиодов, использованных в настоящей работе; кривые (б) плотность тока—напряжение и (в) плотность мощности—напряжение при различных условиях освещения; (г) зависимость плотности тока короткого замыкания от световой мощности для различных светодиодов.

ного эмиссионного спектра светодиода и ненормированного спектра поглощения красителя.

Несмотря на различия в максимальной мощности наших трех светодиодов, все же можно привести их плотность мощности к некоторому близкому значению (в области 20–70 мВт см⁻²), регулируя мощность питающего их источника

постоянного тока. На рис. 2б и 2в показаны типичные кривые, соответственно, ток—напряжение и мощность—напряжение, измеренные на солнечной батарее с использованием всех трех светодиодов. Эти опыты проводили при близких плотностях мощности освещения. Самые большие плотности тока и электрическая выходная мощность солнечной батареи получены с янтар-

Таблица 1. Фотовольтаические характеристики модельной использованной в настоящей работе солнечной батареи, сенсibilизированной красителем, при различных условиях освещения

Светодиод	Мощность света, мВт/см ²	j_{sc} , мА/см ²	V_{oc} , В	P_{max} , мВт/см ²	FF	η , %
Янтарно-желтый	30.69	3.29	0.61	1.44	0.72	4.69
Холодный белый	42.73	0.82	0.56	0.35	0.77	0.83
Теплый белый	30.95	0.47	0.54	0.19	0.77	0.63

но-желтым светодиодом — тем самым, у которого минимальная оптическая плотность мощности на входе (см. рис. 2в и табл. 1). С этим светодиодом наблюдается наибольшая эффективность преобразования фотонов в ток. На рис. 2г представлен график плотности тока короткого замыкания j_{sc} как функция плотности мощности падающего света. Для каждого светодиода экспериментально измеренная величина j_{sc} изменяется по линейному закону с логарифмом плотности мощности падающего света, но наклоны прямых различаются. В используемом диапазоне мощностей именно янтарно-желтый светодиод дает наибольший ток (при более высоких плотностях мощности ситуация может измениться). Эти результаты можно объяснить по-разному: (1) возможно, динамика рекомбинации и переноса зарядов в солнечной батарее различаются из-за различий в составе падающего света, или (2) характеристики поглощения видимого света рабочим электродом $TiO_2/N719$ могут быть определяющим фактором, который объясняет рост тока короткого замыкания солнечной батареи при освещении янтарно-желтым светодиодом. Поэтому цель настоящей работы — проанализировать механизм переноса заряда, определяющий эксплуатационные характеристики солнечной батареи, сенсibilизированной красителем, как функцию источника света, и установить, может ли спектр эмитированного света светодиода влиять на механизм реакции и, если да, то каким образом. С целью выяснить роль источника света на кинетику солнечной батареи, сенсibilизированной красителем, мы предприняли тщательное исследование динамики рекомбинации и переноса зарядов в такой батарее, используя методы спектроскопии фотоэлектрохимического импеданса и спектроскопии с модулированной интенсивностью освещения. Результаты этих исследований представлены в двух следующих разделах.

Исследование характеристик солнечной батареи, сенсibilизированной красителем, методом спектроскопии фотоэлектрохимического импеданса

В методе спектроскопии фотоэлектрохимического импеданса батарея освещается светом постоянной интенсивности, и на нее накладывается

синусоидальное возмущение напряжения малой амплитуды с варьируемой частотой. Измеряется соответствующий синусоидальный сигнал тока. Импеданс анализируют с помощью передаточной функции Z по уравнению:

$$Z = \frac{\tilde{V}}{\tilde{I}}, \quad (1)$$

где \tilde{V} — синусоидальное напряжение на батарее, а \tilde{I} — синусоидальный сигнал тока.

На рис. 3а и 3б представлены типичные экспериментальные спектры фотоэлектрохимического импеданса, измеренные на нашей солнечной батарее. В координатах Найквиста при высоких, средних и низких частотах наблюдаются три отдельных полуокружности, расположенные в ряд вдоль оси действительных сопротивлений [23]. Полуокружность, наблюдаемую при высоких частотах, следует отнести за счет быстрого переноса заряда на платинированном тыльном контакте (противоэлектроде); ее моделируют, используя простую эквивалентную электрическую аналогию $R_{Pt}C_{Pt}$, где R_{Pt} и C_{Pt} соединены параллельно друг другу. Вторая полуокружность, наблюдаемая при средних частотах, относится к рекомбинации носителей заряда. В некоторых случаях можно наблюдать диффузию электронов сквозь нанопористый TiO_2 (в этих случаях в координатах Найквиста наблюдается прямая линия, и эту часть спектра моделируют трансмиссионной линией [25, 26]). В исследуемой в настоящей работе области потенциалов этого не наблюдалось, поэтому рекомбинационная полуокружность опять-таки моделируется простой $R_{Rec}C_{\mu}$ -цепью, где R_{Rec} — сопротивление рекомбинации, а C_{μ} — химическая емкость рабочего электрода. Последняя (низкочастотная) полуокружность отвечает замедленной диффузии окислительно-восстановительной пары в растворе электролита, которую моделируют согласно следующему уравнению [27, 28]:

$$Z = R_d \frac{\text{th} \left[(i\omega/\omega_d)^{1/2} \right]}{(i\omega/\omega_d)^{1/2}}, \quad (2)$$

где i — мнимая единица, R_d — сопротивление, связанное со скоростью диффузии в электролите частиц, переносящих дырки, а ω_d — характеристическая частота диффузии.

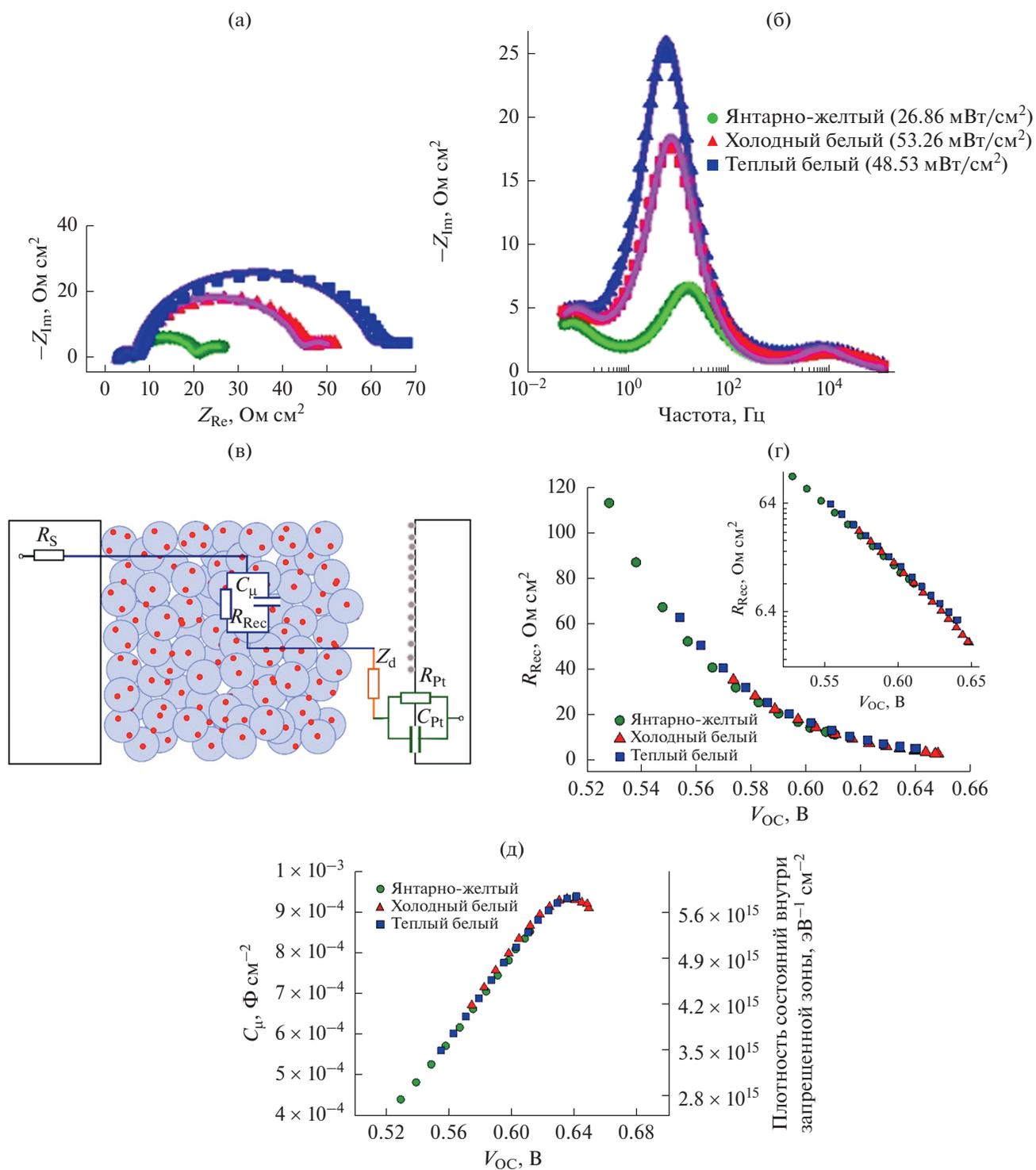


Рис. 3. (а) График Найквиста и (б) график Боде для спектров импеданса, записанных с различными светодиодами (символы – экспериментальные данные; сплошные линии – наилучший фитинг); (в) эквивалентная схема, использованная в анализе экспериментальных данных по импедансу, наложенная на схематическое изображение солнечной батареи для того, чтобы ярче проиллюстрировать вклад каждого компонента солнечной батареи в спектры фотоэлектрохимического импеданса; (г) рекомбинационное сопротивление, полученное из данных спектроскопии фотоэлектрохимического импеданса, (д) химическая емкость и плотность состояний внутри запрещенной зоны, полученные из данных спектроскопии фотоэлектрохимического импеданса.

На рис. 3в показана эквивалентная электрическая схема, использованная для фитинга экспериментальных данных спектроскопии фотоэлектродного импеданса, отнесенных к поперечному сечению солнечной батареи. В дополнение к сказанному выше, в высокочастотном пределе экспериментальных спектров фотоэлектродного импеданса наблюдалось небольшое сопротивление ($R_S = 3.3 \text{ Ом см}^2$), включенное последовательно. Диодная форма кривых плотность тока–напряжение (рис. 2б) указывает на то, что резистивные (омические) потери не являются определяющими в нашей солнечной батарее. Рисунки S4 и S5 показывают, что диффузия в электролите и процесс переноса заряда на противоэлектроде существенно не зависят от типа светодиода, использованного в эксперименте. Конечно, в этом нет ничего удивительного, поскольку ни одно из этих явлений не имеет места в фотоактивной части устройства. Анализ рекомбинационного сопротивления и химической емкости оказался более информативным, он дает ясное представление о процессах, протекающих в рабочем электроде, чувствительном к видимому свету, в ходе его функционирования. Поведение сопротивления R_{Rec} (его значения, полученные наилучшим фитингом, как функция напряжения разомкнутой цепи) показано на рис. 3г. Согласно уравнению (3) [23], это рекомбинационное сопротивление R_{Rec} есть функция нескольких факторов:

$$R_{\text{Rec}} = \frac{k_B T}{q \beta j_0} \exp(-q \beta V_F / k_B T), \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, q – элементарный заряд, j_0 – плотность темнового тока диода; $V_F = V_{\text{app}} - jR_S$, где V_{app} – разность потенциалов между обоими электродами солнечной батареи, jR_S – омическое падение напряжения в батарее, а β – порядок реакции рекомбинации. Омическое падение в батарее можно оценить, взяв наивысшее значение плотности тока короткого замыкания из таблицы; таким образом, $jR_S = 3.29 \times 10^{-3} \text{ А см}^{-2} \times 3.3 \text{ Ом см}^2 \approx 0.01 \text{ В}$. Скорость рекомбинации моделируется в соответствии с эмпирической моделью, описываемой следующим уравнением [23, 29]:

$$v_{\text{Rec}} = k_{\text{Rec}} n^\beta, \quad (4)$$

где v_{Rec} – скорость рекомбинации, а n – концентрация электронов в слое $\text{TiO}_2/\text{краситель}$. Следует отметить, что определение β из наклона графика зависимости $\ln R_{\text{Rec}}$ от V_{app} не затруднено омическим падением напряжения. Найденные значения β равняются 0.71, 0.73 и 0.82 для, соответственно, янтарно-желтого, холодного белого и теплого белого светодиодов. Этот параметр несколько выше для теплого белого светодиода, чем

для двух остальных. Таким образом, как для янтарно-желтого, так и для холодного белого светодиодов порядок реакции рекомбинации одинаков, что важно. Динамика рекомбинации не отличается сколько-нибудь существенно, что может объяснить заметный рост эффективности при использовании янтарно-желтого светодиода.

На рис. 3д мы приводим значения химической емкости C_μ (которую называют также емкостью поверхностных состояний [30] или емкостью захвата [31]). Эта величина непосредственно связана с плотностью состояний внутри запрещенной зоны ($g(E_F)$), присутствующих на полупроводниковых границах раздела, в соответствии со следующим уравнением [23, 30, 31]:

$$C_\mu = qg(E_F). \quad (5)$$

Как пример для сравнения, упомянем, что количество состояний внутри запрещенной зоны, найденное в настоящей работе для TiO_2 , близко к значению, приведенному [30] для чистой поверхности BiVO_4 , и приблизительно в шесть раз выше, чем значение, определенное для гематита [31]. На рис. 3д показано хорошо выраженное Гауссово распределение химической емкости, следовательно, и плотности состояний внутри запрещенной зоны. Перекрытие C_μ (следовательно, и $g(E_F)$) для трех различных светодиодов показывает, что количество поверхностных состояний привязано к характеристикам границы раздела $\text{TiO}_2/\text{краситель}$. Поэтому использование все возрастающей мощности освещения лишь сканирует дополнительные срезы уже ранее существовавших поверхностных состояний внутри запрещенной зоны.

Исследование характеристик солнечной батареи методом спектроскопии с модулированной интенсивностью освещения

Еще глубже проникнуть в суть динамики изучаемой системы удалось с помощью анализа по методу спектроскопии с модулированной интенсивностью освещения. В этих экспериментах солнечную батарею поддерживали в условиях разомкнутой цепи и освещали светом постоянной интенсивности, на которую наложены небольшие колебания. Это генерирует колебания фотонапряжения, которые анализируют с помощью передаточной функции H (определяемой по нижеследующему уравнению):

$$H = \frac{\tilde{V}_{\text{ph}}}{\tilde{\Phi}}, \quad (6)$$

где \tilde{V}_{ph} и $\tilde{\Phi}$ – это, соответственно, колебания фотонапряжения и колебания интенсивности света. На рис. 4а и 4б показаны типичные экспериментальные спектры, полученные с модулированной

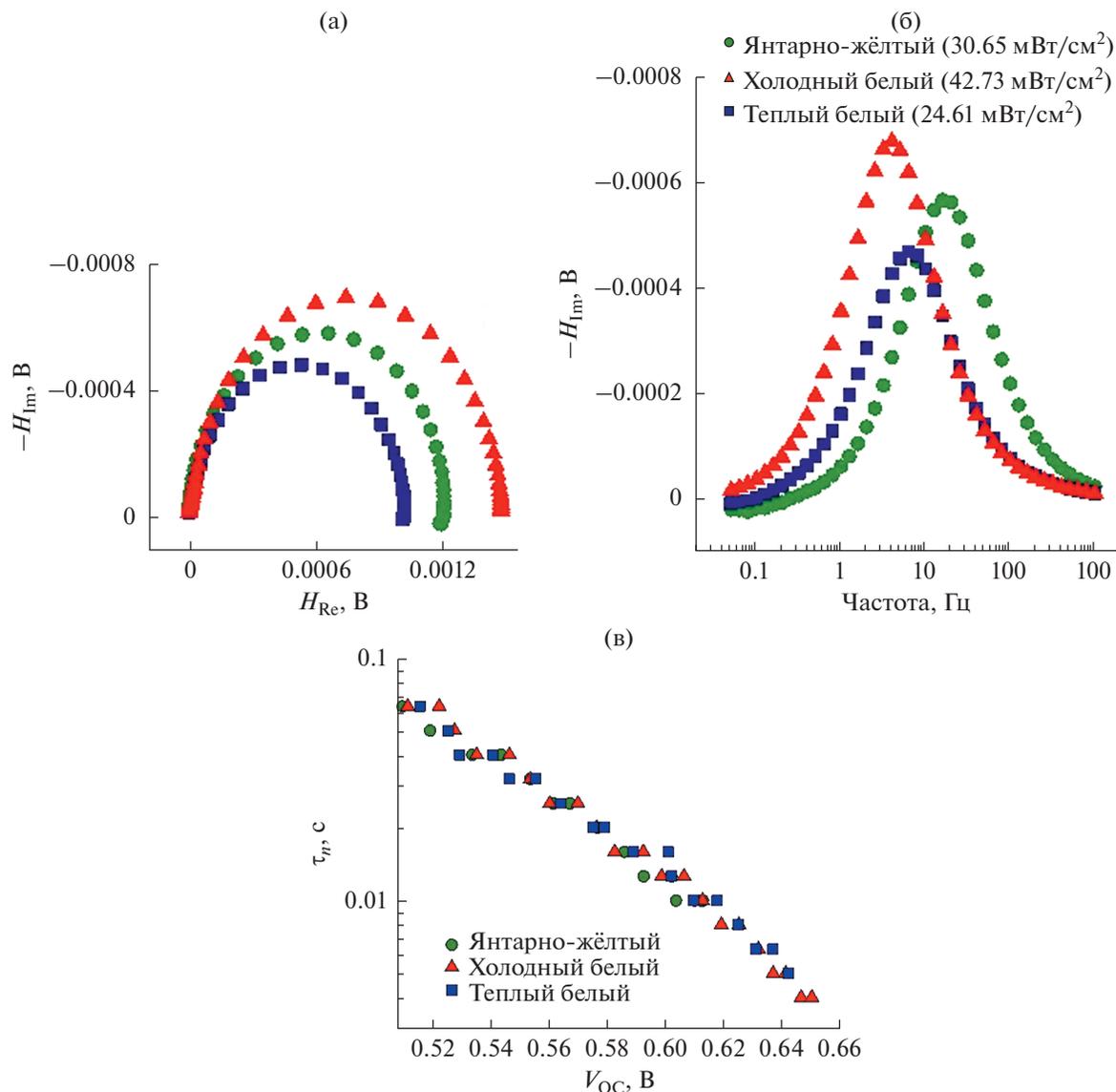


Рис. 4. (а) График Найквиста и (б) график Боде для типичных спектров с модулированной интенсивностью освещения, записанных с различными светодиодами; (в) время жизни электрона, по данным спектроскопии с модулированной интенсивностью освещения.

интенсивностью освещения и построенные, соответственно, в координатах Найквиста и Боде. Тщательная теоретическая обработка данных спектроскопии с модулированной интенсивностью освещения была описана более двадцати лет тому назад [32]. В настоящее время анализ спектров с модулированной интенсивностью освещения – это рутинная операция; минимум мнимого компонента ведет прямо к времени жизни электрона в солнечной батарее, согласно нижеследующему уравнению [33]:

$$\tau_n = (\omega_{\min}(\text{IMVS}))^{-1} = (2\pi f_{\min}(\text{IMVS}))^{-1}, \quad (7)$$

где $\omega_{\min}(\text{IMVS})$ и $f_{\min}(\text{IMVS})$ – это, соответственно, круговая частота и частота модуляции света,

при которой находится минимум мнимой составляющей.

На рис. 4в показана зависимость времени жизни от потенциала разомкнутой цепи. Результаты, полученные со всеми тремя светодиодами, совпадают. Это согласуется с данными анализа методом спектроскопии фотоэлектрохимического импеданса. Так что поведение времени жизни не различается: оно не зависит от использованного светодиода. Можно заключить, что различия в поведении солнечной батареи, сенсibilизированной красителем, не связаны с процессами транспорта или рекомбинации носителей заряда в солнечной батарее при различных условиях освещения светодиодами.

Далее, мы исследовали корреляцию между эмиссионными спектрами светодиодов, использованных в настоящей работе (рис. 2а), и литературными данными по спектрам поглощения и эффективности преобразования света в электричество для рабочего электрода $\text{TiO}_2/\text{N719}$. Плотность тока короткого замыкания связана с этими величинами следующим уравнением [9]:

$$j_{sc} = q \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \eta_{\text{IPCE}}(\lambda) \Phi_{\text{LED}}(\lambda) d\lambda, \quad (8)$$

где Φ_{LED} – поток фотонов от светодиода, η_{IPCE} – эффективность преобразования падающего света в электричество, λ_{\min} и λ_{\max} – минимальная и максимальная длины волны, между которыми эффективность преобразования отличается от нуля. Опубликованные данные говорят о том, что спектр поглощения композита $\text{TiO}_2/\text{N719}$ расположен вблизи 531 нм [34, 35] (рис. 2а), и что эффективность преобразования падающего света в электричество для $\text{TiO}_2/\text{N719}$ отличается от нуля в области 300–800 нм, с хорошо выраженным максимумом около 600 нм, где она достигает приблизительно 65–75% [17, 18, 23]. Согласно уравнению (8), наибольший ток короткого замыкания достигается при наилучшем сочетании двух функций: η_{IPCE} (отличного от спектра поглощения красителя) и Φ_{LED} . Анализ рис. 2б и табл. 1 показывает, что при использовании янтарно-желтого светодиода плотность тока j_{sc} заметно больше; причина этому – хорошее перекрывание спектров света, излучаемого этим светодиодом (рис. 2а), и η_{IPCE} нашего фотоанода. Следовательно, несмотря на тот факт, что холодный белый и теплый белый светодиоды ярче и могут достичь интенсивности излучения солнечного света свыше 1 Солнца (рис. 2г), большое число фотонов пропадает втуне и не дает вклада в получаемую электрическую мощность. Поэтому солнечная батарея выдает большую электрическую мощность при освещении янтарно-желтым светом, так как все эмитированные фотоны имеют подходящую длину волны, близкую к той, при которой величина η_{IPCE} максимальна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проанализировано влияние характера освещения на работу модельной солнечной батареи, сенсibilизированной красителем. Для этой цели использовали три светодиода с различными характеристиками эмитированного света. Вначале была изучена кинетика рекомбинации зарядов методом спектроскопии фотоэлектрохимического импеданса: не было обнаружено какого-либо различия между источниками различного света. Затем была исследована динамика электронного транспорта методом

спектроскопии с модулированной интенсивностью освещения; здесь также поведение времени жизни электрона оказалось одним и тем же, независимо от типа использованного в эксперименте светодиода. В общем и целом, оказалось, что динамика электронного транспорта и рекомбинации в солнечной батарее, сенсibilизированной красителем, не зависит от источника света (т.е., характеристик эмитированного светодиодом света). Кинетика явлений, имеющих место в солнечной батарее, сенсibilизированной красителем, определяется самой этой батареей (т.е., химией границы раздела TiO_2 /краситель, электролитом, тыльным контактом и т.д.), а не типом светового возбуждения. Наивысшие ток короткого замыкания и эффективность преобразования падающего света в электричество были получены при использовании светодиода, спектр эмиссии которого совпадал наилучшим образом со спектром эффективности преобразования для света, падающего на рабочий электрод TiO_2 /краситель.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения о представлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации № 075-15-2019-1847 от 04.12.2019 г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0243).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solaronix website. Режим доступа: <https://www.solaronix.com/>. (Дата просмотра: 20 января 2020 г.).
2. GreatCell Solar website. Режим доступа: <http://www.greatcellsolar.com/>. (Дата просмотра: 20 января 2020 г.).
3. EXEGER website. Режим доступа: <https://exe-ger.com/>. (Дата просмотра: 20 января 2020 г.).
4. De Angelis, F. and Kamat, P., A Conversation with Michael Grätzel, *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, p. 1674.
5. Du, J., Du, Z., Hu, J.-S., Pan, Z., Shen, Q., Sun, J., Long, D., Dong, H., Sun, L., Zhong, X., and Wan, L.-J., Zn–Cu–In–Se Quantum Dot Solar Cells with a Certified Power Conversion Efficiency of 11.6%, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, p. 4201.
6. Wang, H., Gonzalez-Pedro, V., Kubo, T., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Sanehira, Y., Nakazaki, J., and Segawa, H., Enhanced Carrier Transport Distance in Colloidal PbS Quantum-Dot-Based Solar Cells Using ZnO Nanowires, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, p. 27265.
7. Delekar, S.D., Dhodamani, A.G., More, K.V., Dongale, T.V., Kamat, R.K., Acquah, S.F.A., Dalal, N.S., and Panda, D.K., Structural and Optical Properties of Nanocrystalline TiO_2 with Multiwalled Carbon Nanotubes and Its Photovoltaic Studies Using Ru(II) Sensitizers, *ACS Omega*, 2018, vol. 3, p. 2743.

8. Sim, Y.H., Yun, M.J., Cha, S.I., Seo, S.H., and Lee, D.Y., Improvement in energy conversion efficiency by modification of photon distribution within the photoanode of dye-sensitized solar cells., *ACS Omega*, 2018, vol. 3, p. 698.
9. Roelofs, K.E., Herron, S.M., and Bent, S.F., Increased Quantum Dot Loading by pH Control Reduces Interfacial Recombination in Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 8321.
10. Barea, E.M. and Bisquert, J., Properties of Chromophores Determining Recombination at the TiO₂ – Dye – Electrolyte Interface, *Langmuir*, vol. 2013, p. 8773.
11. Jennings, J.R., Li, F., and Wang, Q., Reliable Determination of Electron Diffusion Length and Charge Separation Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, p. 14665.
12. Negi, S.S., Integrated Electronic, Optical, and Structural Features in Pseudo-3D Mesoporous TiO₂-X Delivering Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell Performance, *ACS Omega*, 2018, vol. 3, p. 1645.
13. Sharmoukh, W. Cong, J., Gao, J., Liu, P., Daniel, Q., and Kloo, L., Molecular Engineering of D-D- π -A-Based Organic Sensitizers for Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell Performance, *ACS Omega*, 2018, vol. 3, p. 3819.
14. Bhagavathiachari, M., Elumalai, V., Gao, J., and Kloo, L., Polymer-doped molten salt mixtures as a new concept for electrolyte systems in dye-sensitized solar cells, *ACS Omega*, 2017, vol. 2, p. 6570.
15. Maragani, R., Ansari, M.S., Banik, A., Misra, R., and Qureshi, M., C_s-Symmetric Triphenylamine-Linked Bisthiazole-Based Metal-Free Donor-Acceptor Organic Dye for Efficient ZnO Nanoparticles-Based Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis, Theoretical Studies, and Photovoltaic Properties, *ACS Omega*, 2017, vol. 2, p. 5981.
16. Fernandes, S.S.M. Castro, M.C.R., Pereira, A.I., Mendes, A., Serpa, C., Pina, J., Justino, L.L.L.G., Burrows, H.D., and Raposo, M.M.M., Optical and Photovoltaic Properties of Thieno[3,2-b]thiophene-Based Push-Pull Organic Dyes with Different Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Omega*, 2017, vol. 2, p. 9268.
17. Sun, Y., Onicha, A.C., Myahkostupov, M., and Castellano, F.N. Viable Alternative to N719 for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, vol. 2, p. 2039.
18. Li, H., Hong, W., Cai, F., Tang, Q., Yan, Y., Hu, X., Zhao, B., Zhang, D., and Xu, Z., Au@SiO₂ nanoparticles coupling co-sensitizers for synergic efficiency enhancement of dye sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 24734.
19. Titanium dioxide. Режим доступа: <http://shop.solaronix.com/ti-nanoxide-t-sp.html>. (Дата просмотра: 15 января 2020 г.).
20. Ruthenium dye N719. Режим доступа: <http://shop.solaronix.com/ruthenizer-535-bistba.html>. (Дата просмотра: 20 января 2020 г.).
21. Electrolyte. Режим доступа: <http://shop.solaronix.com/mosalylte-tde250>. (Дата просмотра 20 января 2020 г.).
22. Thorlabs LEDs. Режим доступа: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=2692. (Дата просмотра: 20th January 2020).
23. Fabregat-Santiago, F., Garcia-Belmonte, G., Mora-Sero, I., and Bisquert, J., Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, p. 9083.
24. Lee, Y., Jang, S.-R., Vittal, R., and Kim, K.-J., Dinuclear Ru(II) dyes for improved performance of dye-sensitized TiO₂ solar cells, *New J. Chem.*, 2007, vol. 31, p. 2120.
25. Bisquert, J., Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer, *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, p. 325.
26. Bisquert, J. Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., Ferriols, N.S., Bogdanoff, P., and Pereira, E.C., Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO₂ Nanoporous in Aqueous Solution, publ.2000, 2287. <https://doi.org/10.1021/jp993148h>
27. Fabregat-Santiago, F. Bisquert, J., Palomares, E., Otero, L., Kuang, D., Zakeeruddin, S.M., and Grätzel, M., Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, p. 6550.
28. Hauch, A. and Georg, A., Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 3457.
29. Bisquert, J. and Mora-Seró, I., Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the Diffusion Length, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 1, p. 450.
30. Antuch, M., Millet, P., Iwase, A., and Kudo, A., The role of surface states during photocurrent switching: Intensity modulated photocurrent spectroscopy analysis of BiVO₄ photoelectrodes, *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, vol. 237, p. 401.
31. Klahr, B., Gimenez, S., Fabregat-Santiago, F., Hamann, T., and Bisquert, J., Water oxidation at hematite photoelectrodes: The role of surface states, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 4294.
32. Schlichthörl, G., Huang, S.Y., Sprague, J., and Frank, A.J., Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, p. 8141.
33. Krüger, J., Plass, R., Grätzel, M., Cameron, P.J., and Peter, L.M., Charge Transport and Back Reaction in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: A Study Using Intensity-Modulated Photovoltage and Photocurrent Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, p. 7536.
34. De Angelis, F., Modeling materials and processes in hybrid/organic photovoltaics: From dye-sensitized to perovskite solar cells, *Acc. Chem. Res.*, 2014, vol. 47, p. 3349.
35. De Angelis, F., Fantacci, S., Mosconi, E., Nazeeruddin, M.K., and Grätzel, M., Absorption Spectra and Excited State Energy Levels of the N719 Dye on TiO₂ in Dye-Sensitized Solar Cell Models, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, p. 8825.