

УДК 66.048.6-542.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ СОЛНЕЧНОЙ ЯЧЕЙКИ**Т. Н. Патрушева¹, Г. И. Сухова², Е. П. Гришина¹, Е. А. Чудинов², А. С. Попов¹, А. В. Рыженков¹**¹*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*²*Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия*

E-mail: Pat55@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.13 г.

Исследованы свойства солнечных ячеек с квазитвёрдыми электролитами на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) с добавкой ионной жидкости. Сделаны попытки повышения проводимости электролита введением жидкого литиевого электролита.

Ключевые слова: солнечная батарея, квазитвёрдый электролит, проводимость.

Properties of Dye Solar Cells with quasi solid electrolytes based on PEG have been investigated. The attempts to enhance the electrolyte conductivity was made with Li electrolyte introduction.

Key words: dye solar battery, quasi solid electrolytes, conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие солнечной энергетики сдерживается высокой стоимостью монокристаллического кремния, а также недостаточной эффективностью дешёвых оксидных солнечных батарей. При этом возможность более масштабного изготовления солнечных элементов с красителем, их свойство работать в условиях естественного освещения и в тени делает их весьма перспективными в качестве возобновляемых источников энергии [1]. Оксидные солнечные ячейки, генерирующие фотоэдс, содержат в своём составе электролит, который предназначен для переноса заряда между фотоактивным материалом и коллектором светового тока. Составы электролитов не отличаются разнообразием, и до настоящего времени для повышения их эффективности требуются дополнительные исследования.

Одной из важных задач повышения эффективности оксидных солнечных элементов является поиск и разработка электролитов, обеспечивающих перенос носителей заряда в ячейке, при этом переход к полимерным и твёрдым электролитам обеспечит компактность солнечной ячейки и возможность её длительной работы.

В настоящее время наиболее эффективные оксидные солнечные элементы содержат органический жидкий электролит, помещённый между пористым анодом из оксида полупроводника и платинированным катодом в виде тонких плёнок, нанесённых на прозрачные оксидные электроды на стекле [2]. Жидкие электролиты являются агрессивными средами для красителя и приводят к разгерметизации ячейки. Поэтому целесообразно заменить жидкие электролиты твёрдыми полимерными электролитами.

Большое внимание к таким квазитвёрдым электролитам обусловлено тем, что синтетические полимеры обладают высокой коррозионной стабильностью, позволяют на их основе создавать электрохимические системы с достаточно высокими энергетическими характеристиками, облегчённой конструкции, экологически чистые, безопасные, более дешёвые для самого разного функционального назначения. Полимеры с эквивалентной массой 900–1000 г/экв могут медленно растворяться в этаноле, диметилформамиде и других растворителях. Это свойство является важным, поскольку даёт возможность получать на поверхности электродов различных электрохимических систем тонкие плёнки твёрдого полимерного электролита путём нанесения раствора и выпаривания растворителя при небольшом нагревании. Электроды с тонким слоем обычно относят к классу химически модифицированных электродов, т. е. на их поверхности нанесены молекулярно организованные химические системы, предназначенные для целенаправленного изменения электрохимических, каталитических или оптических свойств электродов. Для модификации электродной поверхности полимерами используют адсорбционные, химические, электрохимические способы. Толщину электродного покрытия можно изменять по мере необходимости (от микронов до нанометров).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Чаще всего понятие «электролит» относят к жидким растворам и расплавам веществ, хотя давно известны многие твёрдые вещества, обладающие ионной проводимостью. Твёрдыми полимерными

ми электролитами (ТПЭ) называют вещества, имеющие полимерное строение, причём в состав полимеров входят функциональные группы, способные к диссоциации с образованием катионов или анионов, направленное движение которых внутри структуры полимера обуславливает его ионную проводимость.

Например, наиболее широко известный представитель ТПЭ — «Nafion», который представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные к обмену с внешней средой электростатически связанными катионами [3]. Ионная проводимость этого ТПЭ обусловлена движением катионов, поэтому подобные электролиты получили название катионных или (по аналогии с ионообменными смолами) катионообменных. Величину проводимости (скорость транспорта заряда) принято оценивать через коэффициент диффузии заряженных частиц. Например, скорость диффузии ионов натрия в мембране составляет $1 \cdot 10^{-6}$ см³/с, что сравнимо с коэффициентом диффузии этих ионов в концентрированном водном растворе хлорида натрия.

В качестве матрицы для полимерных электролитов применяли поливинилпиридин (ПВП), который состоит из углеродных полимерных цепей, имеющих функциональные пиридиновые группы, способные электростатически или координационно связывать анионы (относится к группе анионообменных) [3]. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) также состоит из полимерных цепей полиэтилена с гидроксильными функциональными группами. В матрице ПЭГ кристаллические области представляют собой сферы, состоящие из многих пластинок (чешуек), названных сферулитами.

Для электролитов на основе ПЭГ проблемой является высокая вязкость. Существенное повышение проводимости может быть получено, если ввести в полимер низковязкую ионную жидкость, которая действует как пластификатор, уменьшая плотность матрицы ПЭГ-полимера. Сообщалось [4] о применении в солнечной ячейке мембранного полимера (ПЭГ:KI:I₂) с низковязкой ионной жидкостью, т. е. 1-этил, 3-метилимидозолом и 3-флюорометилсульфамиллидом с вязкостью 34 сПз при комнатной температуре, показавшего при комнатной температуре проводимость, равную $8.8 \cdot 10^{-3}$ См/см. Если для чистого ПЭГ проводимость составляет 10^{-9} См/см, то при введении добавки к ПЭГ:KI:I₂ её величина достигает в условиях окружающей среды $8.82 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Из-за добавки ионной жидкости уменьшается размер сферулитов, в то же время аморфная об-

ласть увеличивается. Добавка низковязкой жидкости уменьшает плотность ПЭГ. Сообщалось также [5], что для проводимости ионов всегда предпочтительны аморфные области, что приводит к улучшению механизма передачи заряда в устройстве и, следовательно, к увеличению эффективности работы ячейки. Повышение эффективности работы солнечной ячейки с электролитом обусловлено лучшей проводимостью в мембранах и низкой плотностью матрицы полимерного электролита с добавкой ионной жидкости.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды оксидной солнечной ячейки были изготовлены экстракционно-пиролитическим методом [6], который позволяет нанести плёночные электроды на масштабные поверхности, что важно для изготовления солнечных элементов на стеклянных фасадах зданий. Экстракционно-пиролитический метод [7] отличается тем, что рабочие растворы для нанесения плёнок получают экстракцией металлов из растворов неорганических солей, которые смешивают в заданной стехиометрии после уточнения концентрации металлов в каждом экстракте. При этом имеется возможность использования дешёвого вторичного сырья. Полученные стабильные прекурсоры наносят на стеклянные подложки и переводят их в твёрдое состояние оксида путём термической обработки на воздухе.

Проводящие плёнки InSnO были получены на стекле после циклического нанесения 10 слоёв экстрактов с последующим пиролизом каждого слоя при 600 °С в течение 3 минут. Толщина плёнки была оценена расчётом расклинивающего давления на основании поверхностного натяжения раствора и составляла 300 нм. Размер зерна в плёнке составил 10 нм. Сопrotивление полученных плёнок составляло 0.7–1 кОм.

Фотоактивный слой TiO₂ на стекле, покрытом проводящим слоем InSnO, также был нанесён экстракционно-пиролитическим методом. Проведённый рентгенофазовый анализ плёнок показал, что плёнки TiO₂ имеют зернистую структуру с размером зёрен 30–50 нм.

В качестве красителя использовали экстракт рутения. Исследования процесса адсорбции красителя на фотоактивном слое в течение 2–24 часов показали, что для пропитки достаточно нанесения раствора с последующим высушиванием в течение 2 часов.

Таким образом, вся ячейка изготавливалась в едином технологическом цикле экстракционно-пиролитическим методом. Для проведения измере-

ний была изготовлена солнечная ячейка с плёночными электродами на стекле с плёнкой InSnO и слоем TiO_2 , окрашенным экстрактом рутения. Противоположным электродом служила плёнка InSnO . Структура солнечной ячейки изображена на рис. 1.

Конструкция включает в себя: фотоанод 1, катод (положительный электрод) 2, электролит 3, а также герметизационные спаи 11. Фотоанод 1 состоит из прозрачной подложки 10, слоя пористого металло-оксидного полупроводника 8, адсорбирующего молекулы красителя, и сформированного поверх полупроводниковой оксидной прозрачной проводящей плёнки 9. На полупроводниковую пористую плёнку 8 адсорбируются молекулы красителя 7, сенсibiliзирующие «губчатый» слой частиц металло-оксидного полупроводника TiO_2 , и затем пористая плёнка 8 пропитывается электролитом 3. Противоположный электрод — катод 2 — в конструкции представляет собой прозрачную подложку 4 со сформированной прозрачной электропроводящей плёнкой 5, отводящей сгенерированную электроэнергию и покрытой тонким слоем платины 6.

Токопроводящее стекло с покрытием TiO_2 , сенсibiliзированным красителем, делили на несколько частей для испытания отдельных образцов электролитов. Таким образом достигалась достаточно хорошая воспроизводимость результатов работы ячейки, производительность которой зависит от сопротивления токопроводящего слоя.

В качестве электролита исследовали полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1500 с добавкой бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr), полученного в Институте химии растворов (г. Иваново) [8]. Такие электролиты имеют электронодонорные группы ($-\text{O}-$), способные к координационным взаимодействиям. Они имеют аморфную структуру и хорошо растворяются в большинстве органи-

ческих растворителей. Было установлено, что добавка ПЭГ: BMImBr при соотношении компонентов 1:3 способствует образованию фазово-устойчивого композита с достаточной ионной проводимостью. При температуре 20°C система показывает электропроводность на уровне 10^{-5} См/см, характерную в этих условиях для большинства твёрдых электролитов [8].

В наших экспериментах проведены исследования работы солнечных ячеек с электролитами на основе ПЭГ с ионной жидкостью BMImBr . Кроме того, проведены исследования электролитов смешанного типа, полученные введением небольшого количества жидкого электролита на основе пропиленкарбоната с перхлоратом лития ($\text{ПК}+1 \text{ M LiClO}_4$), используемого для литиевых источников тока [9, 10]. Исследуемый электролит наносился в виде тонкой плёнки на фотоанод, сенсibiliзированный красителем в условиях окружающей среды.

Изготовленная ячейка присоединялась к миллиамперметру с помощью проводов, припаянных к проводящим электродам InSnO . Проводились измерения светового тока короткого замыкания с использованием сфокусированной лампы мощностью 20 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования солнечных ячеек с различными электролитами представлены в табл. 1, 2. Из табл. 1 видно, что ячейка с соотношением концентраций ПЭГ: BMImBr (1:1) показывает уровень фототока ниже, чем ячейка с соотношением ПЭГ: BMImBr (3:1). Таким образом, для получения эффективного квазитвёрдого электролита требуется небольшая добавка ионной жидкости.

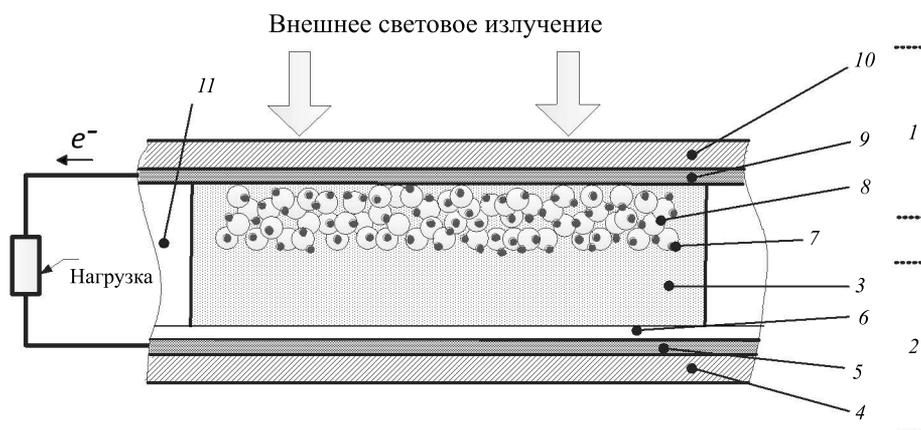


Рис. 1. Модель солнечной ячейки состава $\text{InSnO}/\text{TiO}_2/\text{Ru}$ -экстракт-электролит- InSnO на стекле

Таблица 1

Зависимость тока короткого замыкания оксидной солнечной ячейки от состава электролита

Электролит, соотношение компонентов		Световой ток короткого замыкания, мА/см ²
ПЭГ:ВМImBr	1 М LiClO ₄ в ПК, мл	
1:1	—	0.04
3:1	—	0.10
3:1	0.01	0.20
3:1	0.02	0.30
3:1	0.03	0.24

Таблица 2

Значения фототока короткого замыкания в оксидных ячейках без красителя и с красителем

Электролит, соотношение			Плотность тока, мА/см ² Ti ₂ ZnO ₄ (без красителя)	Плотность тока, мА/см ² Ti ₂ ZnO ₄ + Ru (с красителем)
ПЭГ	ВМImBr	ПК + 1 М LiClO ₄		
3	1	0.01	0.0375	0.200
3	1	0.02	0.0285	0.500
3	1	0.03	0.0210	0.375
Раствор ПК 1 М LiClO ₄			0.0200	0.400

Жидкий электролит ПК+1 М LiClO₄ достаточно хорошо зарекомендовал себя при использовании для литиевых источников тока. Его проводимость достигает $6 \cdot 10^{-2}$ См/см [9, 10]. Кроме того, жидкий электролит на основе пропиленкарбоната хорошо смешивается с ПЭГ и ионной жидкостью, а также не является коррозионно активным. Для получения композитного электролита жидкий электролит ПК+1 М LiClO₄ был добавлен в электролит ПЭГ:ВМImBr (3:1) в соотношении 3:0.01, 3:0.02 и 3:0.03, т. е. к 3 г полимерного электролита добавляли 0.01–0.03 мл жидкого электролита. Добавление жидкости практически не изменило вязкости и консистенции полимерного электролита, но значительно повлияло на его проводимость (см. табл. 1).

Прибавление ионной жидкости LiClO₄ к композиту ПЭГ:ВМImBr (3:1) приводит к увеличению тока короткого замыкания в три раза до некоторого предела. Добавление ионной жидкости в объёме 0.03 мл снижало значение фототока. Таким образом, повышение проводимости квазитвёрдого электролита было достигнуто при добавлении 0,02 мл жидкого электролита к 3 г полимерного электролита ПЭГ:ВМImBr (3:1).

В результате для оптимальной работы солнечной ячейки предложен квазитвёрдый электролит состава ПЭГ:ВМImBr:(1М LiClO₄ в ПК) в соотношении 3:1:0.02.

На рис. 2 представлены потенциодинамические кривые ячейки с электролитом на основе ПЭГ с добавлением ионной жидкости при скорости развёртки 10 мВ/с.

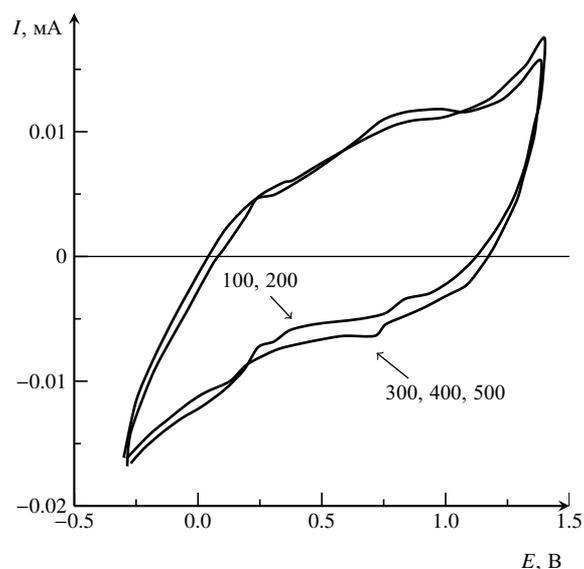


Рис. 2. Вольтамперные кривые солнечной ячейки с электролитом на основе ПЭГ с ПК — LiClO₄. $\nu = 10$ мВ/с. 100–500 — номер цикла

Из рис. 2 видно, что ячейка работает достаточно стабильно вплоть до 500 циклов и токами на ячейке около 0.02 мА.

В составе оксидной солнечной ячейки наиболее дорогим элементом является рутениевый краситель. В нашей работе в качестве красителя использован более дешёвый экстракт рутения. Ведутся поиски красителей, не содержащих металла или естественных красителей, адсорбирующих солнечный свет. Проведены испытания работы солнечной ячейки без красителя и с красителем — экстрактом рутения. Результаты приведены в табл. 2.

Установлено, что оксидный солнечный элемент может работать без красителя, но с красителем значение тока короткого замыкания повышается на порядок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием экстракционно-пиролитического метода изготовлены солнечные ячейки $\text{InSnO-TiO}_2\text{-Ru-краситель-InSnO}$ на подложках из стекла.

2. Исследованы свойства солнечных ячеек с электролитами на основе ПЭГ с ионной жидкостью VMImBr . Установлено, что небольшая добавка ионной жидкости приводит к получению эффективного полимерного электролита на основе ПЭГ. Оптимальное соотношение ПЭГ: VMImBr составляет 3:1.

3. Проведены исследования электролитов смешанного типа, полученных введением небольшого количества жидкого электролита на основе пропиленкарбоната с перхлоратом лития (ПК + 1М LiClO_4). Показано увеличение эффективности работы солнечной ячейки с композитным электролитом в три раза.

4. Установлено, что оксидная солнечная ячейка может работать без красителя. Сенсibilизация

красителем приводит к повышению фототока практически на порядок.

5. В качестве красителя предложен экстракт рутения, который значительно дешевле используемого красителя — комплексной соли рутения, синтез которой достаточно сложен.

6. Ячейка показала достаточно стабильную работу в пределах 500 циклов.

7. Ячейка с рутениевым красителем с электролитами ПЭГ: $\text{VMImBr}:(1\text{M LiClO}_4 \text{ в ПК})$ в соотношении 3:1:0.02 генерировала ток 0.3 мА/см^2 .

8. Исследованный метод получения фотоактивных оксидных плёнок показал свою жизнеспособность, что позволяет считать целесообразным дальнейшее развитие данной темы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патрушева Т. Н. Конструирование и технология оксидных солнечных батарей. Современные технологии микро- и нанoeлектроники. Красноярск : СФУ, 2013.
2. Стецун А. И. // Физика твёрдого тела. 2004. Т. 46, вып. 6. С. 1092–1097.
3. Тимонов А. М. // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6, № 8. С. 69–75.
4. P. K. Singh, K.-W. Kim, H.-W. Rhee // Electrochem. Commun. 2008. Vol. 10. P. 1769–1772.
5. Singh K., Kim K.-W., Park N.-G., Rhee H.-W. // Synthetic Metals. 2008. Vol. 158. P. 590–593.
6. Холькин А. И., Патрушева Т. Н. Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов. М.: Комкнига, 2006.
7. Сухова Г. И., Патрушева Т. Н., Чудинов Е. А., Патрушев В. В. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 1. С. 51–56.
8. Раменская Л. М., Гришина Е. П. // Жур. физ. химии. 2009. Т. 83, вып. 7. С. 1026–1031.
9. Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992.
10. Зингель Э. М., Тимофеева Н. В., Кедринский И. А. Неводные электролиты для литиевых источников тока. Красноярск : СибГТУ, 2001.