

УДК 541.138.3

**ЦВЕТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА
КАК ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ****В. А. Гринберг¹, С. А. Козюхин², В. В. Емец¹, Е. А. Нижниковский³**¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*² *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*³ *Межведомственный научный совет по комплексным проблемам физики, химии
и биологии при Президиуме РАН, Москва, Россия*

E-mail: nizhnikovsky@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.12 г.

Из всех видов возобновляемых источников энергии наиболее привлекательным представляется энергия Солнца, особенно непосредственное ее преобразование в электрическую энергию с помощью фотоэлектрохимических преобразователей энергии. В статье рассмотрен принцип действия фотоэлектрохимических преобразователей энергии и более подробно вопросы замены широко распространенных медиаторов на основе системы йодид/трийодид, обладающих рядом недостатков, на новые редокс-медиаторы на основе комплексов переходных металлов, которые в ближайшем будущем придут на смену традиционной йодид/трийодидной системе.

Ключевые слова: фотоэлектрохимические преобразователи, не содержащие редокс-системы, нанокристаллический диоксид титана.

The solar power is one of the most attractive energy sources from all types of renewable energy sources. Nowadays, the conversion of sunlight to electrical power by using of photoelectrochemical cells is the promising functional approach. In the given article we consider the operation principles of these devices. The issues of possible replacement of widely used mediators on the basis of iodide/triiodide redox electrolyte, possessing a number of shortcomings, on new redox mediators on the basis of transitional metals complexes are discussed. It was shown that these complex compounds are promising mediator systems which will do instead of traditional iodide/triiodide redox electrolyte in the near future.

Key words: photoelectrochemical converters, iodine free redox systems, nano-crystallized titanium dioxide.

ВВЕДЕНИЕ

В начале XXI в. мировая цивилизация столкнулась с необходимостью существенного изменения структуры источников потребляемой энергии, что обусловлено истощением запасов нефти и газа, экологическим кризисом, изменением климата, необходимостью решения проблем безопасности в вопросах снабжения энергией, отсутствием доступа к источникам энергии для трети населения планеты и ожидаемым экономическим ростом развивающихся стран. Все это привело к тому, что в последнее время всё более значительное внимание уделяется развитию нетрадиционных возобновляемых источников энергии (солнечной, ветровой, биомассы, геотермальной, приливов и др.), широкое использование которых не приведет к нарушению экологического баланса Земли.

Из всех видов возобновляемых источников энергии наиболее привлекательной представляется энергия Солнца, особенно непосредственное ее преобразование в электрическую энергию с помо-

щью фотоэлектрических преобразователей энергии. Согласно прогнозам в XXI в. темпы развития солнечной энергетики будут наибольшими среди всех альтернативных источников энергии, и статистические данные говорят об этом. За последние 2–3 десятилетия прирост производства солнечных элементов (СЭ) в мире составил в среднем примерно 25% в год, при этом стоимость фотоэлектричества в период с 1990 по 2002 г. снизилась в 15 раз, а объём реализации увеличился более чем в 10 раз – с 48 до 540 МВт/год [1]. По прогнозу Мирового энергетического агентства (IEA), в 2004–2030 гг. производство электроэнергии за счёт возобновляемых источников энергии (ВИЭ) возрастёт втрое, в том числе за счёт солнечной энергетики – в 60 раз, при этом годовой объём рынка фотовольтаических устройств в 2013 г. может достичь €500 млрд.

Надо отметить, что промышленно развитые страны, в первую очередь США, страны ЕС и Юго-Восточной Азии, инвестируют значительные средства в развитие имеющихся и создание новых

фотовольтаических устройств. В среднем государственные инвестиции составляют 0,5 млрд. €/год. Инвестиции крупнейших компаний 3.1–5.3 млрд €/год ($\approx 5\%$ от выручки). В отрасли работают около 70 тыс. исследователей.

Однако несмотря на значительные темпы роста солнечной энергетики, объём вырабатываемой в настоящее время фотовольтаикой электроэнергии мал даже по сравнению с другими источниками возобновляемой энергии. Основным барьером, препятствующим широкому внедрению СЭ, является высокая стоимость фотовольтаической энергии. Чтобы фотовольтаика могла конкурировать с ископаемыми источниками энергии, цена на электроэнергию, производимую солнечными элементами, должна быть снижена примерно в 5 раз [2].

Проблема снижения стоимости производимой электроэнергии определяется, прежде всего, стоимостью материала, из которого изготовлен СЭ, и стоимостью технологического процесса его производства. Основным материалом для изготовления солнечных элементов в настоящее время является кристаллический кремний. Однако такой материал достаточно дорог. Для удешевления СЭ их зачастую изготавливают из отходов микроэлектронного производства. Однако масштабы необходимого исходного материала для микроэлектроники и солнечной энергетики совершенно несопоставимы. В связи с бурным развитием солнечной энергетики в последние несколько лет микроэлектроника уже не справляется в полной мере с обеспечением возрастающих потребностей в кристаллическом кремнии. Таким образом, актуальной в настоящее время является разработка новых методов формирования дешёвых СЭ с пониженным содержанием или отсутствием кристаллического кремния, обладающих высокой эффективностью преобразования и обеспечивающих низкую стоимость вырабатываемой электроэнергии.

Решение проблемы понижения стоимости вырабатываемой фотовольтаикой электроэнергии возможно как за счёт повышения эффективности фотопреобразования, так и понижения стоимости производства солнечных элементов. В связи с этим повышенный интерес в настоящее время вызывают цветосенсибилизированные ячейки или фотоэ-

лектрохимические преобразователи (ФЭХП).

Впервые подобные устройства, использующие сенсибилизаторы на основе координационных соединений рутения, появились в конце прошлого века. Одним из первооткрывателей таких СЭ принято считать М. Гретцеля [3], в связи с чем эти устройства часто называют «ячейками Гретцеля». Их преимущества связаны, прежде всего, с использованием относительно простых и недорогих технологий, оборудования и материалов, отсутствием кремния в конструкции. Важно, что в таких СЭ процессы генерации фотоносителей и их разделение физически разделены и происходят в разных материалах.

Максимальная величина КПД = $11.0 \pm 0.3\%$ для подобных СЭ получена на ячейке площадью 1 см^2 . Для модульных СЭ площадью 26.48 см^2 КПД = $9.9 \pm 0.4\%$ [4]. При этом стоимость подобных СЭ примерно на 60% меньше по сравнению с конструкциями, которые используют другие материалы, в частности кремний. Уже достигнутые на сегодняшний день высокая эффективность преобразования и низкая стоимость вызывают пристальный интерес к таким СЭ со стороны промышленных кругов. Несомненным достоинством фотоэлектрохимических ячеек является малый срок окупаемости – от 1 до 2 лет, и малые ежегодные расходы на поддержание работоспособности – не более 1% от суммы инвестиций.

ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ФЭХП

Цветосенсибилизированная ячейка может быть представлена в виде многослойной сэндвич-структуры, в которой полупроводниковый электрод из TiO_2 , покрытый сенсибилизатором на основе комплексного соединения (КС), сформирован на стеклянной подложке с нанесённым на нее слоем прозрачного проводящего оксида. Противоположным электродом является проводящий слой на другой стеклянной подложке, на который, как правило, осаждается тонкая пленка платины. Пространство между двумя электродами заполнено электролитом, чаще всего жидким, с медиатором, например на основе системы I_3^-/I^- . На рис. 1 представлена конструкция ячейки.

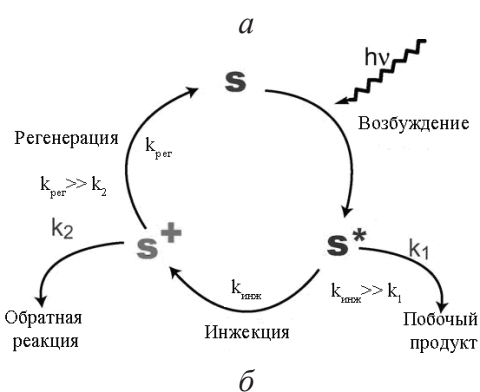
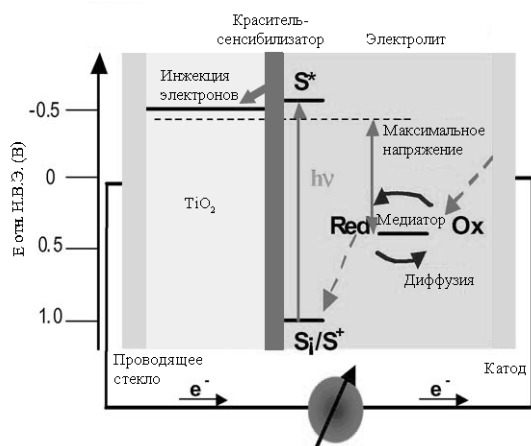


Рис. 1. Конструкция и принцип действия СЭ на основе цветосенсибилизированной ячейки (а) и каталитический цикл молекулы сенситизатора при освещении (б) по [3]

Принцип действия состоит в том, что в результате оптического поглощения сенситизатор переходит в возбуждённое электронное состояние, при этом он может инжектировать электрон в зону проводимости полупроводника. После передачи электрона полупроводнику сенситизатор переходит в окисленное состояние и может быть восстановлен в результате захвата электрона от донора электронов, в качестве которого выступает редокс-пара I_3^-/I^- . Электроны из зоны проводимости полупроводника собираются на электроде, далее проходят через внешнюю цепь и поступают на противоположный электрод, где принимают участие в обратной реакции восстановления окислительно-восстановительного компонента. Максимальное достигаемое напряжение определяется разницей между положением уровня Ферми полупроводника при освещении и окислительно-восстановительным потенциалом редокс-пары. Величина фототока зависит от спектральных, окислительно-восстановительных свойств сенситизатора, эффективности инжекции заряда и

структурных свойств полупроводникового электрода, определяющих эффективность сбора электронов и их перевода во внешнюю цепь, а также эффективности катодного электрокатализатора.

Таким образом, все основные характеристики СЭ такой конструкции, включая эффективность преобразования, стоимость конструкции и вырабатываемой энергии, стабильность параметров, определяются технологией получения и свойствами целого ряда функциональных материалов, а именно полупроводникового электрода, сенситизатора на основе КС, окислительно-восстановительного компонента (медиатора) и катода – электрокатализатора. Ранее нами было показано, что, используя сенситизаторы на основе КС рутения и нанокристаллический TiO_2 , приготовленный по технологии высокотемпературного гидролиза дигидроксо-диактатотитаната (IV) аммония, можно улучшить характеристики СЭ [5]. Поскольку важным звеном также является медиаторная система, то ниже обозначены подходы к решению проблемы медиатора при работе ФЭХП.

МЕДИАТОРНЫЕ СИСТЕМЫ

Несмотря на ряд преимуществ ФЭХП с медиатором на основе системы I_3^-/I^- , обеспечивающих быструю регенерацию сенситизатора (в масштабах наносекундного времени), эта система не идеальна по ряду причин: первой причиной следует назвать ее высокую коррозионную активность, что приводит к разрушению элементов солнечных модулей (особенно серебряных сеток на поверхности проводящего композита, снижающих омические потери за счёт снижения сопротивления проводящего композита), вторая причина – сильная абсорбция видимого света, что снижает эффективность ФЭХП, третья причина – для обеспечения редокс обратимости необходимо применение дорогостоящих платиновых катодов – катализаторов. Низкий редокс-потенциал системы I_3^-/I^- не позволяет повысить напряжение на ФЭХП. Все вышеназванные причины заставляют искать другие редокс-системы, не уступающие по характеристикам системе на основе йодид/трийодид, но в то же время лишённые указанных недостатков

Одной из первых публикаций, посвящённых альтернативе обычно используемой в ФЭХЯ

редокс-системе I_3^-/I^- , по-видимому, является работа [6], где в качестве редокс-медиаторов предложены металлоорганические комплексы, в частности полипиридиновые комплексы кобальта, которые были достаточно эффективны в качестве переносчиков электронов на сенсибилизатор. Вслед за этой работой опубликован патент [7], где более подробно описаны характеристики Co(II)-комплексов.

Все представленные комплексы имеют подобные УФ-спектры. Каждый из них имеет слабую адсорбционную полосу с центром при 440–450 нм. Лигандная π - π^* -область находится в

интервале 350–380 нм для всех лигандов. Наиболее интенсивное поглощение для кобальт трис-третбутил-терпиридин катиона $Co(tTbterpy)_3^{2+}$ (коэффициент экстинкции) $\epsilon_{450} = 1.410^3$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Все другие комплексы в области $\epsilon_{440-450}$ имеют значения приблизительно на порядок меньше. Для сравнения иодная система I_3^- имеет $\epsilon_{440-450} = 2 \cdot 10^3$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Поэтому, исключая комплекс $Co(tTbterpy)_3^{2+}$, который имеет близкое значение величины поглощения к иоду, остальные комплексы значительно в меньшей степени поглощают видимый свет при сходных концентрациях. Структуры полипиридинных комплексов Co(II) и соот-

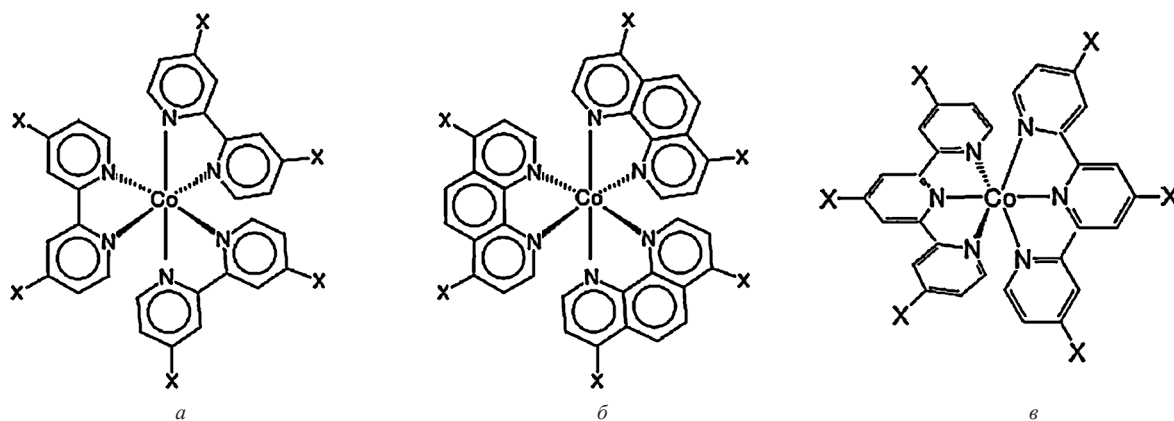


Рис. 2. Структуры полипиридинных комплексов Co(II): а – X =Трет-бутил и Ди-трет-бутил(ДТВ), Метил и Ди-метилбутил (DMB), Н и бипиридин (bpy); б – X = Н и фенантролин (phen); в – X = Трет-бутил и трис-третбутил-терпиридин (tTbterpy), Этил и трис-этил-терпиридин(tEterpy) [12]

ветствующие обозначения лигандов приведены на рис. 2.

Оказалось, что электрохимические характеристики этих комплексов зависят от природы материала электрода. На золотом электроде 4,4'-замещенные полипиридиновые Co(II)-комплексы ведут себя вполне обратимо, что подтверждается формой ЦВА (рис. 3). На стеклоуглероде и платине эти комплексы ведут себя квазиобратимо, что указывает на то, что перенос электрона происходит с конечной скоростью и коэффициент переноса α значительно превышает 0.5. Другими словами, электровосстановление комплекса Co(II) происходит значительно быстрее, чем соответствующее окисление Co(II)-частиц.

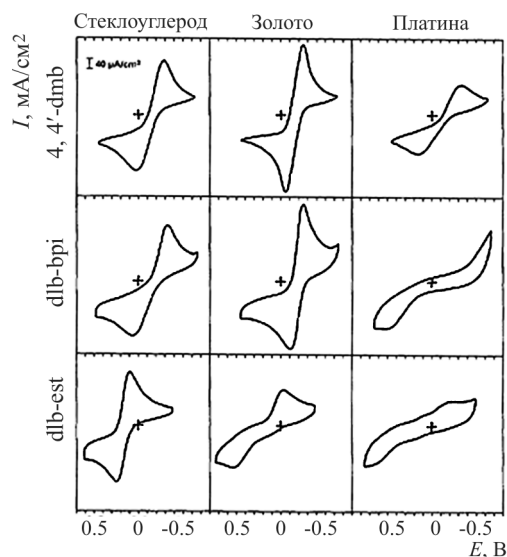


Рис. 3. ЦВА комплексов Co(II) на различных электродах-катализаторах [7]

Таким образом, как видно из рис. 3, большую роль в выборе катода играют его электрокаталитические свойства. Вольтамперометрические измерения показывают, что выбор платинового электрода для медиаторной системы $I_3^-/3I^-$ вполне оптимален, в то время как для комплексов кобальта платина не применима, так как редоксповедение последних на платине необратимо. Наоборот, в то время как углеродный электрод является плохим катализатором для электрохимических трансформаций редокспары $I_3^-/3I^-$, то такой материал фотокатода вполне приемлем для кобальтовой системы.

Как видно из рис. 4, комплекс кобальт дитрет-бутил катион $Co(DTB)_3^{2+}$ абсолютно электрохимически инертен на проводящей подложке фотоанода из индий-олово оксида (ИТО), что подтверждает важную роль материала электрода, на которой происходит специфическое взаимодействие между электрокатализатором и электроактивными частицами, и изменяет активационный барьер для осуществления гетерогенного электронного переноса.

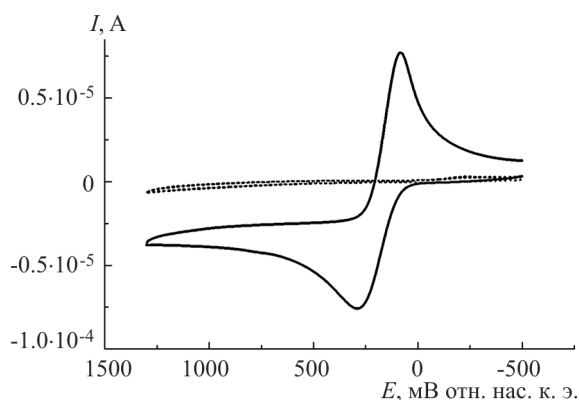


Рис. 4. ЦВА $10^{-3}M$ комплекса $Co(DTB)_3^{2+}$ в АН на фоне $0.1M$ Bu_4NPF_6 , записанные на стеклогуглероде (сплошная линия) и на ИТО (пунктирная линия) [6]

Следует отметить, что проводящее стекло и в случае редокс-системы $I_3^-/3I^-$ также не электроактивно [8]. Характеристики ФЭХЯ сильно зависят от состава электролита и области поглощения света соответствующим сенсibilизатором и характеризуются так называемым показателем эффективности превращения энергии света в фото-

ток (IPCE [%]). Для IPCE получено следующее уравнение [9]:

$$IPCE [\%] = 1240[\text{эВ}\cdot\text{нм}] \cdot J_{\text{кз}}[\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}] / \lambda[\text{нм}] \times \Phi[\text{мВт}\cdot\text{см}^{-2}] \cdot 100,$$

где $J_{\text{кз}}$ – плотность тока короткого замыкания для монохроматического освещения, λ – длина волны, Φ – мощность монохроматического освещения. Таким образом, IPCE характеризует отношение мощности получаемой электрической энергии к мощности падающего света при фиксированной длине волны.

Как видно из рис. 5, наибольшая эффективность наблюдается для медиаторной системы $0.25M$ LiI/ $0.025M$ I_2 и составляет 80%, в то время как при использовании комплексов кобальта наибольшая фотоактивность $\sim 50\text{--}55\%$ наблюдается для комплексов $Co(tTbterpy)_3^{2+}$ и $Co(DTB)_3^{2+}$. Таким образом, как видно из рис. 5, фотоэффективность комплексов в сильной степени зависит от положения и природы лигандов в составе комплексов кобальта.

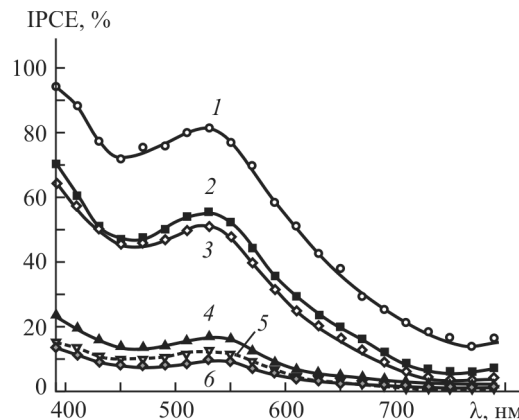


Рис. 5. Фотоактивность N3, адсорбированного на нанокристаллическом TiO_2 для различных медиаторных систем [12]. N3 – Ru(II) комплекс – цис-ди(изотиоцианато)-бис(2,2'-бипиридин-4,4'-ди-карбоновая кислота) рутений(II). 1 – I^-/I_3^- ; 2 – $Co(tTbterpy)_3^{2+}$; 3 – $Co(DTB)_3^{2+}$; 4 – $Co(phen)_3^{2+}$; 5 – $Co(tEterpy)_3^{2+}$; 6 – $Co(DMB)_3^{2+}$

Следовательно, наблюдается четкая корреляция между редоксповедением и природой и положением лигандного окружения центрального атома. Установлено, что время регенерации окисленного сенсibilизатора N3 (рис. 6) (катион N3 наблюдается при 480 nm) как в присутствии

$\text{Co}(\text{DTB})_3^{2+}$, так и при регенерации иодид-ионом составляет $\tau_{2/3} = 0.35$ мкс, что свидетельствует об одинаковой скорости регенерации [10].

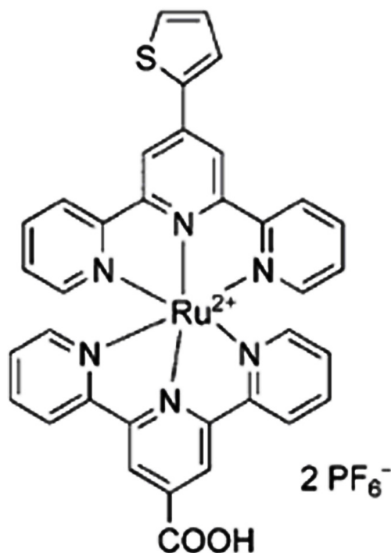


Рис. 6. Структура рутениевого сенсибилизатора

Установлено, что скорость регенерации сенсибилизатора иодид-ионом зависит от природы противоиона при иодид-ионе. Добавление иона Li^+ в раствор приводит к увеличению скорости регенерации, т.е. уменьшению времени регенерации ($\tau_{2/3} = 0.12$ мкс). В то время как уменьшения времени регенерации N3 -ионом $\text{Co}(\text{DTB})_3^{2+}$ при добавлении иона Li^+ не наблюдается. Авторы связывают увеличение скорости регенерации N3 с увеличением концентрации иодид-иона на поверхности фотоанода вследствие увеличения положи-

тельного заряда за счёт адсорбции/интеркаляции Li^+ на поверхности фотоанода [10]. В то же время, поскольку ионы лития непосредственно не участвуют в ускорении регенерации сенсибилизатора, улучшение характеристик ФЭХЯ ($J_{\text{кз}}$, $U_{\text{рц}}$ – напряжение разомкнутой цепи) следует искать в контроле паразитных процессов рекомбинации фотогенерируемых электронов с окисленным сенсибилизатором и медиатором.

Таким образом, представленные данные указывают на то, что хотя редокс-медиаторы на основе комплексов кобальта менее эффективны, чем редокс-система на основе I_3^-/I^- , но их простота и коммерческая доступность делают их перспективными для использования в ФЭХЯ. Несмотря на более медленную регенерацию сенсибилизатора и быструю рекомбинацию с фотоинжектированными электронами, эти паразитные процессы могут быть подавлены соответствующим подбором состава электролита (введение в электролит катионов Li^+ , Mg^+ , третбутил-пиридин) и введением объёмных заместителей в координационную сферу или сенсибилизатора или медиатора. Медленный электронный перенос является внутренней характеристикой полипиридиновых кобальтовых комплексов [11]. Были предприняты попытки увеличить скорость электронного переноса на сенсибилизатор [12, 13]. С этой целью авторы [12, 13] предложили ввести в систему, содержащую кобальтовый редокс-медиатор, ко-медиатор в виде системы $\text{Fe}(\text{II})$ - и $\text{Fe}(\text{III})$ -диметил-бипиридин $\text{Fe}(\text{dmb})^{2+}/\text{Fe}(\text{dmb})^{3+}$ или $\text{Fe}(\text{II})$ - и $\text{Fe}(\text{III})$ -диметил-оксибипиридин $\text{Fe}(\text{dmob})^{2+}/\text{Fe}(\text{dmob})^{3+}$ (рис. 7).

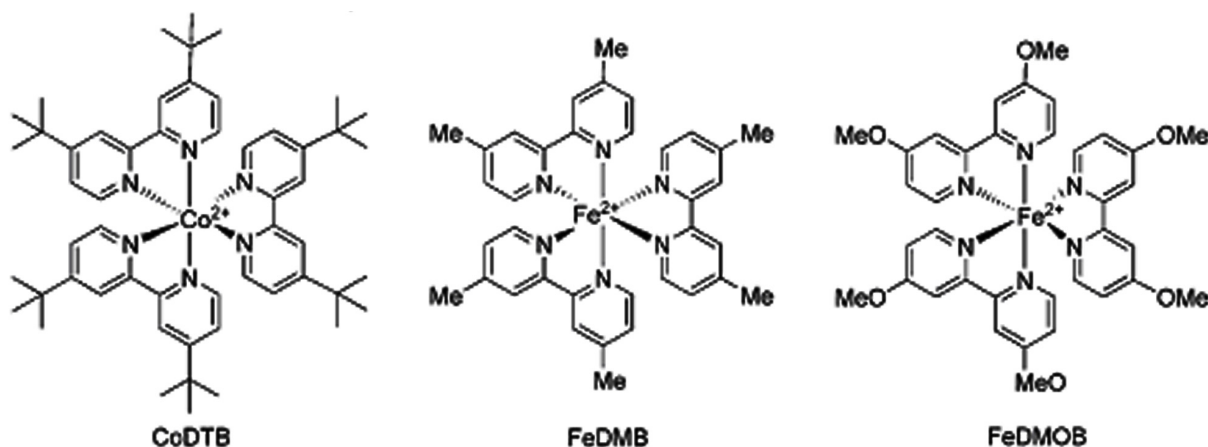


Рис. 7. Структуры медиатора и ко-медиатора [12]

Железосодержащий ко-медиатор даёт возможность ускорить перенос электрона и, таким образом, кинетику регенерации сенсibilизатора, благодаря небольшой внутрисферной реорганизации энергии. Редокс-потенциалы ($E_{1/2}^{3+/2+}$) FeDMB и FeDMOB составляют 0.85 и 0.75В относительно н.к.э. соответственно. Потенциал полуволны для CoDTB равен 0.22 В, и при этом редокс-потенциал Ru²⁺ комплекса равен 1.2 В отн. н.к.э.

Редокс-потенциалы железных комплексов являются оптимальными для регенерации фотоокисленного сенсibilизатора. Окисленный ко-медиатор Fe(dmb)³⁺ или Fe(dmob)³⁺ может быть быстро перехвачен CoDTB²⁺, предотвращая прямую рекомбинацию заряда на поверхности диоксида титана [12]. Соответствующая схема процесса с участием ко-медиатора на основе железа приведена на рис. 8.

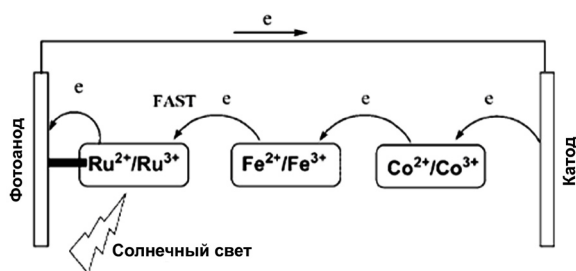


Рис. 8. Роль ко-медиатора на основе железа в ускорении регенерации фотоокисленного сенсibilизатора [12]

Было показано, что время регенерации сенсibilизатора $\tau_{2/3} = 7$ нс системой иод-йодид и $\tau_{2/3} = 9$ нс в смеси FeDMB/ CoDTB соответственно. В работе [14] было показано, что в отсутствие восстановленных форм медиатора существует только один путь рекомбинации окисленного сенсibilизатора с фотоинжектированными электронами. В присутствии восстановленных форм медиатора время жизни окисленного сенсibilизатора увеличивается, поскольку часть электронов становится недоступной для прямой рекомбинации. Таким образом, соответствующим дизайном ФЭХЯ можно значительно улучшить её характеристики и при этом использовать некоррозионноактивный медиатор. Одновременно можно преодолеть диффузионные ограничения Co(II)-электролитов, изменяя химическую природу медиатора или толщину электролита и модифицируя подложку

из диоксида титана. Существенные улучшения характеристик ФЭХЯ были достигнуты в [10] (IPCE(%) = 70, $\lambda = 540$ нм) при использовании серии одноэлектронных внешнесферных кобальт-бипиридных редокс-пар при нанесении ультратонких слоев алюминия на наночастицы TiO₂. Время жизни электронов (τ_n) и их транзитное время (τ_d) для ФЭХЯ на основе Co[(Me₂bpy)₃]^{3+/2+}- и Co[tBu₂bpy]₃^{3+/2+}-редокс-медиаторов определено в [15] и показано, что τ_n немного выше, чем τ_d для Co[(Me₂bpy)₃]^{3+/2+}, но τ_n незначительно меньше, чем τ_d для Co[tBu₂bpy]₃^{3+/2+}. В работе [16] в качестве медиаторных систем были исследованы различные комплексы Co и было показано, что среди исследованных соединений наиболее эффективный – одноэлектронный редокс-медиатор на основе комплекса [Co(dbip)₂](ClO₄)₂. Было установлено, что, несмотря на низкую скорость регенерации сенсibilизатора, увеличение фотовольтаических характеристик было достигнуто благодаря наличию стерических и электростатических эффектов. Степень превращения энергии света в фототок достигала 80% в видимой области спектра, а КПД составил 8% при интенсивности освещения 100 мВт·см⁻². Структура медиатора представлена на рис. 9.

Предпринимались попытки увеличить напряжение разомкнутой цепи ФЭХЯ (U_{pc}). С той целью необходимо увеличить редокс-потенциал медиаторной системы и приблизить его к редокс-потенциалу сенсibilизатора. Считается, что одноэлектронные редокс-реагенты, например, ферроцены, мало пригодны в качестве медиаторов [12]. Хотя такие частицы быстро восстанавливают окисленный сенсibilизатор, эти системы также имеют существенную темновую активность, благодаря облегчённому восстановлению их окисленных форм электронами проводимости TiO₂. Это приводит к снижению U_{pc} и снижению в эффективности разделения зарядов [17, 18]. В то же время, как нам кажется, такие выводы требуют дополнительной проверки. Так, в работе [19] при использовании в качестве медиатора ферроцена достигнуты очень хорошие характеристики ФЭХЯ при использовании органического сенсibilизатора на основе свободного от металла смешанного

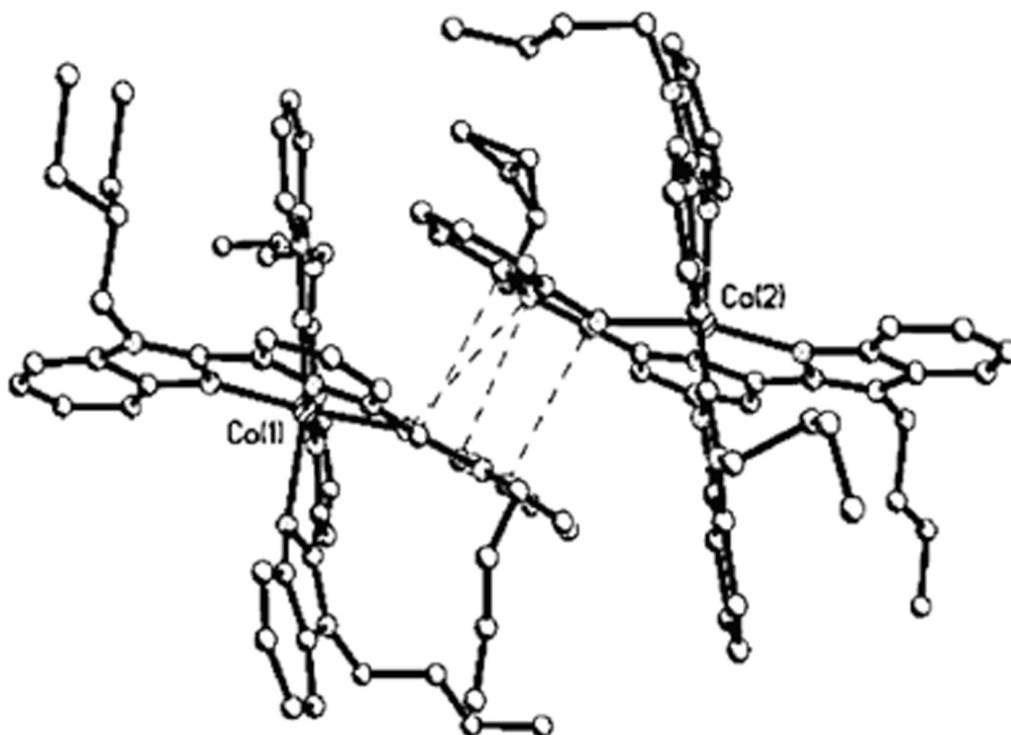


Рис. 9. Квазицентросимметричная пара кристаллографически независимых $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dbbip})_2]^{2+}$ ионов [12]

модифицированного производного полиазабензол-политиофена (Carbz-РАНТДТТ) (рис. 10).

Было продемонстрировано, что характеристики ФЭХЯ при использовании в качестве медиаторной системы Fc/Fc^+ превышают соответствующие характеристики при использовании в качестве медиаторной системы коррозионно активной си-

стемы I_3^-/I^- , а КПД достигает 7.5% при использовании в качестве сенсибилизатора не содержащий металла органический Carbz-РАНТДТТ. В работе [20] развивается новый перспективный класс коррозионно неактивных модифицированных NiIII/NiIV бис(дикарболидных) комплексов и производных NiIII/NiIV бис(дикарболидных) комплексов,

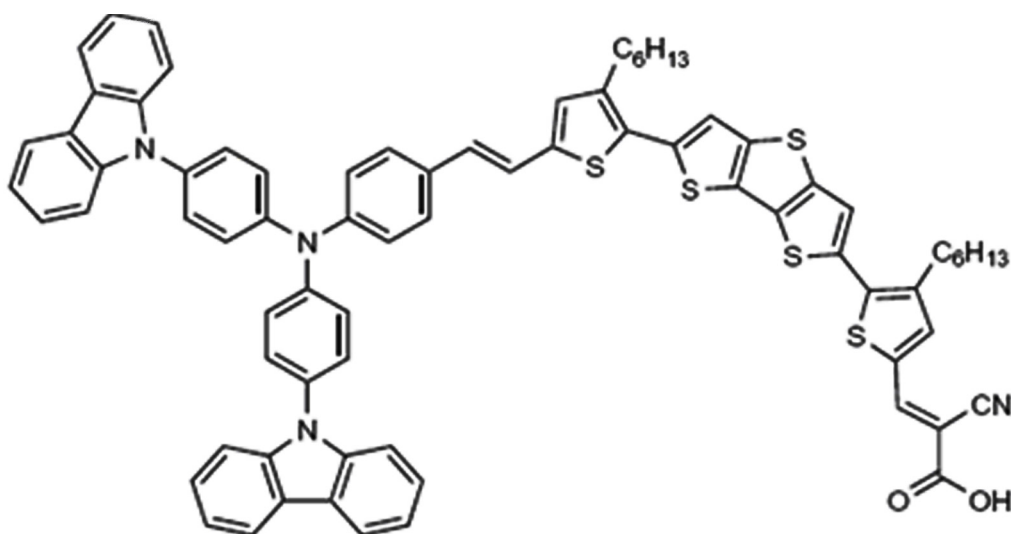


Рис. 10. Структура органического сенсибилизатора Carbz-РАНТДТТ [12]

содержащих электронодонорные и электроноакцепторные группы (рис. 11, 12). Важной характеристикой ранее синтезированных NiIII/NiIV бис(дикарболидных) комплексов является их быстрая редокс-трансформация [21]. В добавление к низкой коррозионной активности NiIII/NiIV бис(дикарболидных) комплексов и других металлоценовых систем они характеризуются хорошими скоростями массопереноса и регенерации сенсбилизатора, что свидетельствует о быстром переносе электрона на сенсбилизатор [21]. Показано, что такие редокс-системы, а особенно комплексы *5 f/6f* (рис. 11 и 12) приводят к высоким значениям $U_{\text{рц}} = 850$ мВ, что значительно выше, чем типично наблюдаемые величины в системах I_3^-/I^- ФЭХЯ [22].

На рис. 13 представлены потенциалы полуволн синтезированных редокс систем на основе NiIII/NiIV бис(дикарболидных) комплексов в зависимости от величин констант Гамета–Тафта. Видно, что наибольшие значения редокс потенциалов у производных, содержащих электроноакцепторные трифторметильные заместители – CF₃.

На рис. 13 представлены потенциалы полуволн синтезированных редокс-систем на основе NiIII/NiIV бис(дикарболидных) комплексов в зависимости от величин констант Гамета – Тафта. Видно, что наибольшие значения редокспотенциалов – у производных, содержащих электроноакцепторные трифторметильные заместители – CF₃.

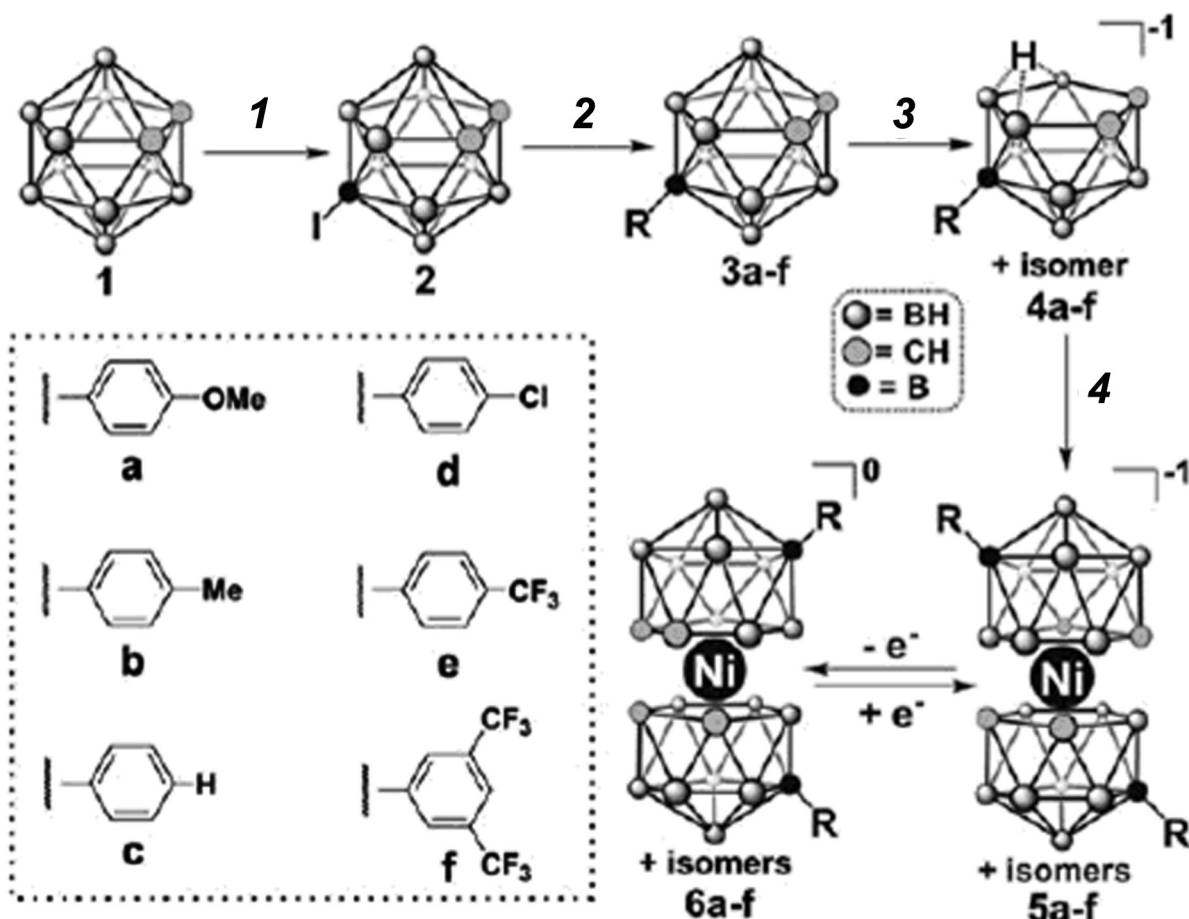


Рис. 11. Схема получения комплексов [20]: 1 – I₂, CH₂Cl₂, 6 ч, 95%; 2 – RMgBr, диэтиловый эфир, 10 мол.% [Pd(PPh₃)Cl₂], T_{комн.}, 3 дня, 67–75%; 3 – EtOK, EtOH, флегма, 12 ч, 98%; 4 – 40%-ный водный раствор NaOH, водный раствор NiCl₂ 6H₂O, затем воздух, 65–80% (окисление) *in situ* водного FeCl₃, 5 мин (восстановление) MeOH, NaBH₄, 10 мин, 95%

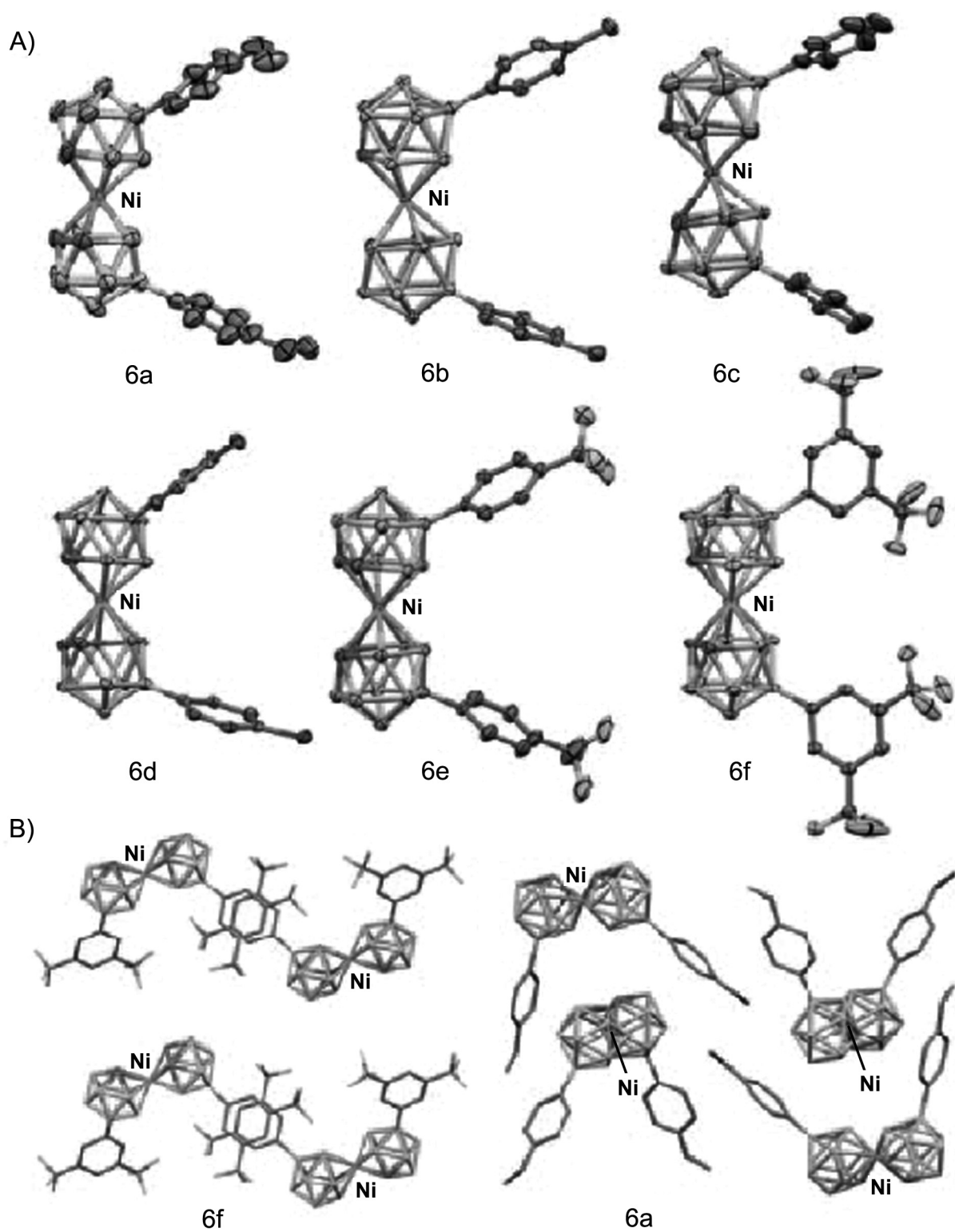


Рис. 12. Структура комплексов. Положение никеля обозначено символом элемента [20]

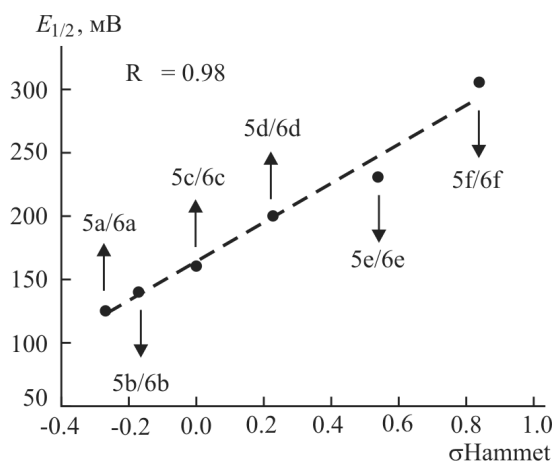


Рис. 13. Редокс-потенциалы никелевых комплексов [15]

МЕДИАТОРЫ НА ОСНОВЕ Cu(I)-КОМПЛЕКСОВ

В работе [10] представлен ряд медиаторных систем на основе медных комплексов. Cu(I)/Cu(II)-координационные соединения могут быть привлекательны, благодаря тому, что Cu(I)-комплексы окисляются в октаэдральные или тригонал-бипирамидальные [23–25] Cu(II)-частицы и наоборот. В [10] показано, что комплексы Cu(I) с пиридиновыми и хинолиновыми лигандами могут быть использованы в ФЭХЯ. Структура синтезированных комплексов представлена на рис. 14.

В таблице приведены электрохимические свойства синтезированных соединений.

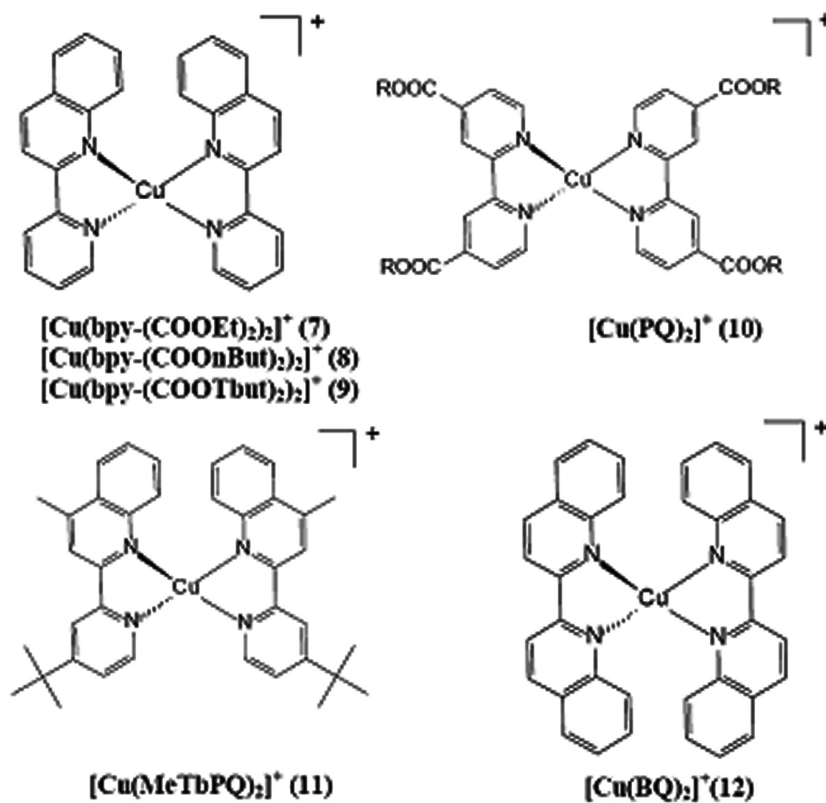


Рис. 14. Структура комплексов, использованных в качестве медиаторов [10]

Электрохимические свойства комплексов [10]

Комплекс	$E_{1/2}$, мВ отн.н.к.э.	Анодный пик, мВ отн.н.к.э.	Катодный пик, мВ отн.н.к.э.	Разница между пиками, мВ
(7)	445	576	214	362
(8)	350	516	187	329
(9)	350	998	-302	1300
(10)	350	410	292	120
(11)	280	342	226	120
(12)	688	750	627	123

Видно, что все синтезированные комплексы подвергаются необратимому окислению-восстановлению, что свидетельствует о замедленном переносе электрона в этих системах.

IPCE комплексов при $\lambda=550$ нм составляет 20–35%, по сравнению с иодной системой, чей IPCE составляет 55%. Фотоэлектрохимические характеристики при освещении монохроматическим светом 510 нм (адсорбционный максимум для сенсибилизатора Z907 на TiO_2) составляют $U_{\text{рц}} = 0.55$; $I_{\text{кз}} = 0.15$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, т.е. $I_{\text{кз}}$ примерно в два раза меньше, чем для иодной системы в тех же условиях испытаний. Однако напряжение разомкнутой цепи в случае медиаторов на основе медных комплексов $U_{\text{рц}} = 0.55$ В примерно на 100 мВ превышает напряжение разомкнутой цепи для иодной системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, следует констатировать, что за последние 10 лет значительное внимание уделяется разработке новых медиаторных редокс-систем на основе металлоорганических комплексов, альтернативных системе иод-йодид [26]. Многие из разработанных систем при соответствующем подборе сенсибилизаторов, нанокристаллических оксидов, катодных материалов как на основе платины, так и на основе других катодов-катализаторов, могут в дальнейшем заменить систему иод-йодид как по скорости регенерации сенсибилизаторов, повышении напряжения на ФЭХЯ, коррозионных свойств, плотностям токов короткого замыкания, так и по другим важным параметрам.

Понимание соотношения между структурой медиатора, редокс свойствами, кинетикой электронного переноса может позволить создать рациональный дизайн новых более эффективных медиаторных систем в будущем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-03-12085 и 12-03-12002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Moriarty P., Honnery D. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 6443–6445.
- Petrova-Koch V., Hezel R. // High-Efficient Low-Cost Photovoltaics. Recent Developments. A. Goetzberger (ed.). Springer, 2009.
- O'Regan B., Gratzel M. // Nature. 1991. Vol. 335. P. 737.
- Green M. et al. // Solar Cell Efficiency Tables (Version 39). Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2012. 20: 12–20 4.
- Козюхин С. А., Гринберг В. А., Баранчиков А. Е. и др. // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 5. С. 1–5.
- Sapp S. A., Elliot C. M., Contado C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 11215.
- Pat. 7.019.138 US / Elliot C. M. et al.; опубл. 28.03.2006.
- Cameron P. J., Peter L. M. // J. Phys. Chem. 2003. Vol. 107. P. 14394.
- Hanbbook of Photovoltaic Science and Engineering / eds. A. Luque, S. Hegedus. John Willey & Sons Ltd, 2003. 673 p.
- Alberto B. C. Photoelectrochemical and photophysical characterization of new molecular photosensitizers and electron transfer mediators for Dye-Sensitized Solar Cells. // PhD thesis, Università degli studi di Ferrara Cazzanti, Silvia, (2009).
- Галлюс З. // Теоретические основы электрохимического анализа. М., 1974.
- Cazzanti S., Caramori S., Argazzi R., Elliot C. M., Bignozzi C. A. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 9996; Cazzanti, Silvia (2009) Photoelectrochemical and photophysical characterization of new molecular photosensitizers and electron transfer mediators for Dye-Sensitized Solar Cells. Tesi di Dottorato, Università degli studi di Ferrara. URL: <http://eprints.unife.it/125/>
- Cazzanti S., Husson J., Beley M., Bignozzi C. A., Argazzi R., Gros Ph. C. // Chem. Eur. J. 2010. Vol. 16. P. 2611.
- Grabulosa A., Martineau D., Beley M., Gros Ph. C., Cazzanti M.S., Caaramori S., Bignozzi C.A. // Dalton Trans. 2009. P. 63.
- Klahr B. M., Hamann T. W. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113 (31). P. 14040.
- Nusbaumer H., Zakeeruddin S. M., Moser J. E., Gratzel M. // Chem. Eur. J. 2003. Vol. 9. P.3756.
- Gregg B. A., Pichot F., Ferrere S., Fields C. L. // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. P. 1422.
- Martinson A. B. F., Hamann T. W., Pellin M. J., Hupp J. T. // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. P. 4458.
- Daeneke T., Kwon T-H., Holmes A. B., Duffny N. W., Bach U., Spiccia L. // Nature Chemistry. 2011. Vol. 3. P. 211.
- Spokoyny A. M., Li T. C., Farha O. K., Machan C. W., Charlotte C. S. L., Marks S. T. J., Hupp J. T., Mirkin C. A. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2010. Vol. 49. P. 5339.
- Li C., Spokoyny A. M., She C., Farha O. K., Mirkin C. A., Marks T. J., Hupp J. T. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 4580.
- Marks T. J., Hupp J. T. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 4580.
- Gratzel M. // Nature. 2001. Vol. 414. P. 338.
- Kroon J. M., Bakker N. J., Smit H. J. P., Liska P., Tham-pi K. R., Wang P., Zakeeruddin S. M., Gratzel M. et al. // Prog. Photovoltaics. 2007. Vol. 1. P. 15.
- Itoh S., Kishikawa N., Suzuki T., Takagi H. D. // Dalton Transaction. 2005. Vol. 6. P. 1066.
- Tian H., Sun L. // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 10592.