

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИИ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.997
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2020 Issue: 06 Volume: 86

Published: 30.06.2020 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



N. Kh. Ibrayev

E.A. Buketov Karaganda State University
Professor

E.V. Seliverstova

E.A. Buketov Karaganda State University
Senior Research Fellow

A.E. Sadykova

E.A. Buketov Karaganda State University
Specialist

G.S. Omarova

E.A. Buketov Karaganda State University
PhD student

PLASMON-ENHANCED DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS BASED ON GRAPHENE OXIDE-TiO₂ NANOCOPPOSITE

Abstract: The plasmonic effect of Ag nanoparticles (NPs) on the photovoltaic parameters of dye-sensitized solar cells based on the graphene oxide-TiO₂ nanocomposite material was studied. It has been shown that the efficiency of solar cells increases upon addition of Ag NPs to the cell's working electrode. The growth in cell efficiency is associated both with an increase in the light-collecting ability of the solar cell, and due to an improvement in the charge-transport properties of semiconductor films in the presence of graphene oxide and plasmon NPs.

Key words: solar cells, nanocomposite, graphene oxide, titanium dioxide, localized plasmon resonance, Ag nanoparticles.

Language: Russian

Citation: Ibrayev, N. K., Seliverstova, E. V., Sadykova, A. E., & Omarova, G. S. (2020). Plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells based on graphene oxide-TiO₂ nanocomposite. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 06 (86), 586-591.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-06-86-109> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2020.06.86.109>

Scopus ASCC: 2500.

ПЛАЗМОН-УСИЛЕННЫЕ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА ОКСИД ГРАФЕНА-TiO₂

Аннотация: Изучено влияние плазмонов наночастиц (НЧ) Ag на фотовольтаические параметры сенсibilизированных красителем солнечных ячеек на основе нанокomпозитного материала оксид графена-TiO₂. Показано, что эффективность работы солнечных ячеек увеличивается при добавлении плазмонных НЧ Ag в рабочий электрод ячейки. Рост КПД ячейки связан как с ростом светособирающей способности солнечной ячейки, так и за счет улучшения зарядо-транспортных свойств полупроводниковых пленок в присутствии оксида графена и плазмонных НЧ.

Ключевые слова: солнечные ячейки, нанокomпозит, оксид графена, диоксид титана, локализованный плазмонный резонанс, наночастицы Ag.

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.997
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

Введение

Сенсибилизированные красителем солнечные ячейки (DSSC) – одна из основных технологий, которая предлагает потенциал для снижения затрат на производство фотоэлектрической электроэнергии. За последние 20 лет интерес к этой технологии весьма возрос как со стороны академических, так и коммерческих организаций. В течение этого периода достигнут значительный прогресс относительно состава материалов не только для повышения эффективности устройства, но и для повышения стабильности и технологичности производства.

В настоящее время ведется работа по улучшению свойств DSSC ячеек, при этом можно выделить ряд ключевых направлений, таких как синтез новых красителей-сенсибилизаторов, модификация электродов сьема и создание безплатиновых электродов, а также поиск оптимальных материалов для рабочих полупроводниковых электродов. Наиболее распространенным материалом для нанесения рабочего электрода являются широкозонные оксидные полупроводники. Например, ZnO, SnO и TiO₂.

При исследовании зарядо-транспортных свойств пленок на основе указанных полупроводников авторами работы [1, с. 5158] показано, что для ZnO и SnO₂ инжекция электрона от сенсибилизатора имеет существенную медленную компоненту, длящуюся от десятков до сотен пикосекунд, в то время как для TiO₂ процесс переноса электрона происходит за несколько пикосекунд. Эти результаты хорошо согласуются с общей эффективностью инжекции электронов, которую определяли из фотовольтаических параметров солнечных ячеек. Авторы пришли к выводу, что среди изученных полупроводников TiO₂ обладает максимальной подвижностью носителей заряда, что обуславливает его широкое использование в фотовольтаике.

В настоящее время существует несколько подходов для улучшения зарядо-транспортных и фотоэлектрических показателей пленок TiO₂. Например, легирование полупроводника ионами металлов, допирование плазмонными наночастицами (НЧ) и наноструктурами, полупроводниковыми квантовыми точками сенсибилизация металлокомплексами и органическими красителями, создание гетеропереходов, синтез композитных материалов [2, с. 242; 3, с. 910; 4, с. 323; 5, с. 2227; 6, с. 10878].

При синтезе композитных материалов на основе диоксида титана весьма часто используют углеродные наноструктуры. Углерод является одним из наиболее распространенных химических элементов. Углеродные материалы, которые включают графит, алмазы, фуллерены,

углеродные нанотрубки и графен хорошо известны уже долгое время.

Графен и его производные с sp² гибридизацией широко используются в энергетике и материалах окружающей среды [2, с. 243], таких как сохранение солнечной энергии [3, с. 911], фотовольтаика [4, с. 325], фотоэлектрохимическая [5, с. 2227] и фотокаталитическая [7, с. 132; 8, с. 10871; 9, с. 16292] генерация водородородного/углеводородного топлива и фотокатализ органических загрязнений.

В работах [10, с. 355; 11, с. 221] было показано, что шириной запрещенной зоны графена можно управлять, изменяя не только размеры его листов, но и варьируя степень окисления графена. Графен с поверхностными кислородсодержащими группами называют оксидом графена. Оксид графена и его модификации, в отличие от графена, является более удобным материалом для исследователей, поскольку его легко получить, а также использовать в практических целях.

Например, наноккомпозитные структуры ОГ-полупроводник обладают улучшенными оптическими, фотокаталитическими и фотодетектирующими свойствами по сравнению с исходными материалами. В работах [12, с. 398; 13, с. 12503; 14, с. 1337] было показано, что добавление оксида графена или восстановленного оксида графена в полупроводник приводит к увеличению как электротранспортных, так и адсорбционных параметров наноккомпозитов, что выражается в росте их фотокаталитической активности и фотодетектирующей способности по сравнению с диоксидом титана без добавки оксида графена.

В настоящей работе исследовано влияние плазмонного эффекта НЧ Ag на фотовольтаические параметры DSSC ячеек на основе наноккомпозитного материала оксид графена-TiO₂.

Наноккомпозитный материал на основе оксида графена и диоксида титана был получен гидротермальным методом, согласно методике, подробно описанной в работах [12, с. 400; 13, с. 12504]. Для приготовления был использован GO (SLGO, Cheaptubes) и TiO₂ (d>21 нм, 99,7%, Sigma Aldrich), деионизованная вода, очищенная при помощи системы очистки воды AquaMax), этанол (безводный). Все реагенты были аналитически чистыми и использовались без дополнительной очистки. Концентрация GO в наноккомпозите составляла 0,5 мас%, по отношению к TiO₂.

Для подготовки и сборки солнечных ячеек использовались стеклянные подложки, покрытые слоем FTO. На поверхность FTO наносился блокинг-слой TiO₂ из водного раствора TiCl₄. Для формирования блокинг-слоя подложки помещали

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.997
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

в подготовленный раствор на 30 минут при 70 °С. Затем их извлекали и сушили 15 минут при 120 °С.

Пасты на основе чистого TiO₂ или нанокompозита TiO₂-GO наносили на подготовленные ложки методом докoр-блейдинг и поэтапно отжигали до 450 °С. После этого поверх пленки наносили еще один блокинг-слой. Толщина пленок, определенная методом СЭМ, составляла 8-10 мкм. Солнечные ячейки были сенсублизованы рутениевым красителем N719 (Sigma Aldrich). Далее отдельно готовили платиновые электроды на поверхности FTO. Платина наносилась электролитическим методом из этанольного раствора H₂PtCl₆ (Sigma Aldrich). На завершающей стадии производилась сборка ячеек по стандартной методике, предложенной в работе [15, с. 4615].

Наночастицы (НЧ) Ag синтезированы методом лазерной абляции мишени серебра в этаноле второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера (SOLAR LQ215, λ_{ген}=532 нм, τ=7 нс, ν=20 Гц). Согласно данным СЭМ они имеют сферическую форму. Концентрация НЧ серебра в рабочем растворе составила C_{Ag}=2·10⁻¹¹ моль/л. Средний диаметр НЧ определен методом динамического рассеяния света с помощью анализатора Nanosizer 90S (Malvern) и равен 24±5 нм. Наночастицы добавляли в готовые пасты

полупроводника, концентрация НЧ Ag была равна 10⁻¹¹, 10⁻¹² и 10⁻¹³ моль/л.

Морфология поверхности и микроструктура полученного композита была исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Mira 3MLU (Tescan). Спектры комбинационного рассеяния (КР) зарегистрированы с помощью конфокального микроскопа Confotec MR520 (Sol Instruments) с лазерным возбуждением на длине волны 632,8 нм.

Фотовольтаические параметры определяли при освещении ячеек светом ксеноновой лампы с мощностью излучения 100 мВт/см² на измерительном комплексе Cell Tester Model#CT50AAA (Photo Emission Tech., Inc., США). По полученным значениям напряжения холостого хода U_{хх}, тока короткого замыкания I_{кз} и фактора заполнения FF определяли значение КПД – η ячеек. Для анализа данных, полученных на импедансметре Z500PRO, использовалась программа ZView 3.2b и эквивалентная электрическая схема.

Исследование структурных свойств синтезированных нанокompозитов (рис. 1) показало, что при гидротермальном синтезе оксид графена равномерно распределяется по объему полупроводника.

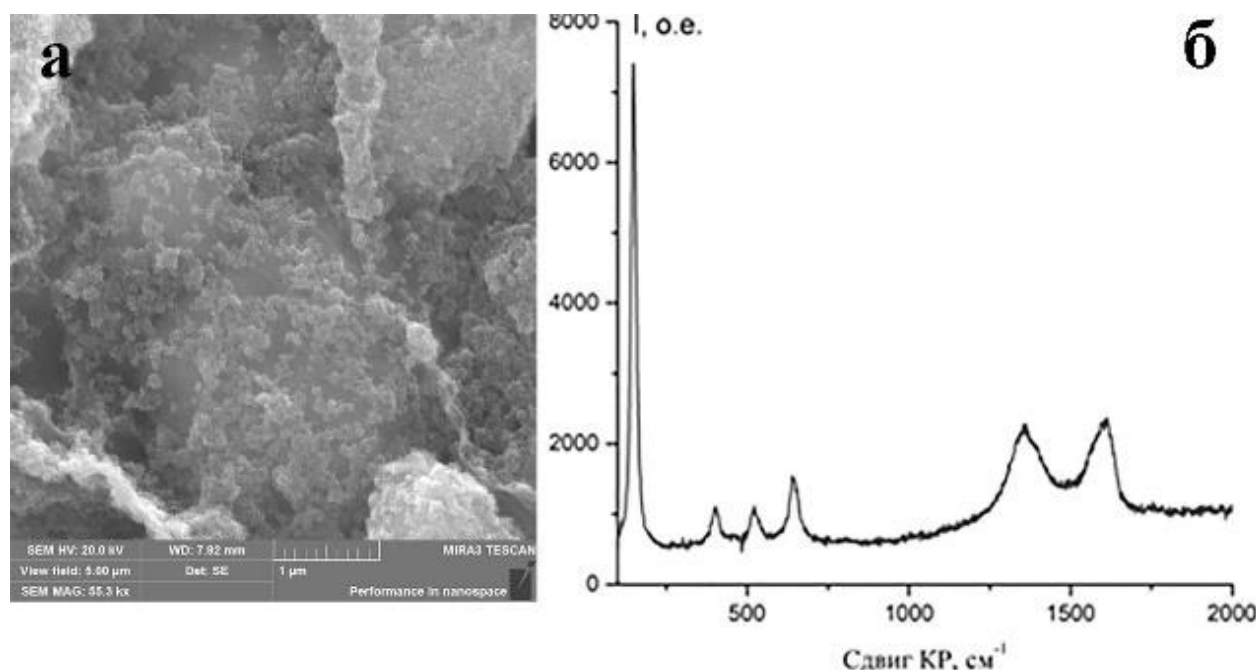


Рисунок 1 – СЭМ-изображение нанокompозита (а) GO-TiO₂ и его КР спектры (б).

Частицы TiO₂ агломерируют вдоль поверхностных дефектов и складок листов оксида графена (рис. 1а).

В КР спектре нанокompозита GO-TiO₂ проявляются полосы, характерные как для TiO₂ – в диапазоне от 140 до 650 см⁻¹, так и для оксида

графена – в области 1300 – 1600 см⁻¹. В частности, в спектре TiO₂ анизотропной формы регистрируются Eg пики около 148 и 644 см⁻¹, и B1g пик на 520 см⁻¹. В длинноволновом регионе D-полоса GO около 1330 см⁻¹, которая характеризует степень дефектности графена и G-полоса центрирована

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
 ISI (Dubai, UAE) = 0.829
 GIF (Australia) = 0.564
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
 ПИНЦ (Russia) = 0.126
 ESJI (KZ) = 8.997
 SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
 PIF (India) = 1.940
 IBI (India) = 4.260
 OAJI (USA) = 0.350

около 1600 см^{-1} . Отношение интенсивностей I_D/I_G равно 0,84.

Далее были измерены вольт-амперные и фотовольтаические характеристики солнечных

ячеек на основе TiO_2 и нанокompозита GO-TiO_2 (табл. 1).

Таблица 1. Фотовольтаические параметры солнечных ячеек на основе нанокompозита GO-TiO_2 с плазмонными НЧ Ag

Образец	$I_{\text{кз}}$, мА/см^2	$U_{\text{хх}}$, мВ	FF	КПД, %
TiO_2	7,1	643	0,45	2,08
GO-TiO_2	6,24	619	0,56	2,18
GO-TiO_2 +Ag 10^{-11}	1,42	376	0,38	2,00
GO-TiO_2 +Ag 10^{-12}	1,41	522	0,42	2,32
GO-TiO_2 +Ag 10^{-13}	2,08	530	0,47	2,52

Из данных табл. 1 видно, что для солнечных ячеек на основе нанокompозита GO-TiO_2 зарегистрировано более высокое значение КПД по сравнению с чистым TiO_2 . Прирост значения при этом происходит преимущественно за счет увеличения фактора заполнения солнечной ячейки.

С добавлением плазмонных НЧ в пористую пленку полупроводника наблюдается дальнейшее увеличение эффективности преобразования света солнечной ячейкой. При этом максимальное

увеличение фотовольтаических параметров зарегистрировано для минимальной концентрации НЧ Ag – $C_{\text{Ag}}=10^{-13}$ моль/л – в 1,2 раза по отношению к чистому TiO_2 и в 1,16 раза по отношению к нанокompозитным ячейкам. Дальнейший рост концентрации НЧ Ag не только не увеличивает, но уменьшает КПД подготовленных солнечных ячеек.

При изучении спектральной чувствительности солнечных ячеек были получены данные, показанные на рис. 2.

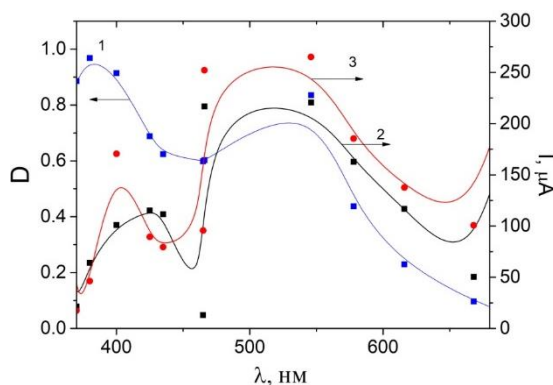


Рисунок 2 – Спектр поглощения красителя (1) и спектральная чувствительность (2, 3) солнечных ячеек на основе нанокompозита GO-TiO_2 (2) с плазмонными НЧ Ag (3).

Из рисунка видно, что кривые спектральной чувствительности солнечных ячеек близки по форме к кривой поглощения рутениевого комплекса, где проявляется две полосы с максимумами около 380 и 530-550 нм. В присутствии НЧ Ag наблюдается рост фотоотклика солнечной ячейки, что может быть результатом роста абсорбционной способности красителя благодаря плазмонному эффекту. Аналогичный результат наблюдался и в работе

[16, с. 833] для солнечных ячеек с НЧ ядро/оболочка.

Кроме того, были изучены электрофизические свойства солнечных ячеек (табл. 2) по годографам импеданса, на основе которых были оценены следующие параметры по методике работы [12, с. 398]: R_k – сопротивление переноса заряда, связанное с рекомбинацией электрона и дырки, R_w – сопротивление электронному транспорту в пленке GO-TiO_2 , $k_{\text{эфф}}$

Impact Factor:	ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
	ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
	GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.997	IBI (India) = 4.260
	JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350

– эффективная скорость рекомбинации носителей заряда и $\tau_{\text{эфф}}$ – эффективное время жизни электрона.

Таблица 2. Электрофизические параметры солнечных ячеек на основе нанокompозита GO-TiO₂ с плазмонными НЧ Ag

Образец	R _k , Ом	R _w , Ом	K _{эфф} , с ⁻¹	$\tau_{\text{эфф}}$, мс
TiO ₂	222,28	31,219	51,767	1,9
GO-TiO ₂	46,045	23,688	138,94	7,2
GO-TiO ₂ +Ag	130,09	28,639	268,31	3,7

Как видно из данных, добавление GO в пленку TiO₂ приводит к уменьшению сопротивления, связанного с рекомбинационными процессами. Однако этот параметр вырос почти в 3 раза при добавлении НЧ Ag. Также для нанокompозитных пленок как с добавкой плазмонных НЧ, так и без них уменьшается сопротивление R_w, характеризующее зарядо-транспортные характеристики исследуемых пленок. Величина времени жизни носителей заряда в нанокompозитных пленках при этом значительно выросла – также почти в 3 и 2 раза для пленок GO-TiO₂ и GO-TiO₂+Ag (C_{Ag}=10⁻¹³ моль/л), соответственно, по сравнению с чистым TiO₂. Это значит, что большая часть фотогенерированных носителей заряда в солнечных ячейках будет достигать электрода съема, избегая захвата ловушками и рекомбинационных процессов.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что эффективность работы солнечных ячеек можно увеличить как при использовании нанокompозитного материала на основе оксида графена и диоксида титана, так и при добавлении плазмонных НЧ Ag в рабочий электрод ячейки. Рост КПД ячейки при этом связан как с ростом светособирающей способности солнечной ячейки, так и за счет улучшения зарядо-транспортных свойств полупроводниковых пленок в присутствии оксида графена и плазмонных НЧ. Кроме того, в присутствии плазмонных НЧ возможно усиление электрического поля внутри графеновой компоненты нанокompозита, что приводит к повышенной подвижности носителей заряда [14, с. 1337; 17, с. 458].

Благодарности

Данная работа выполнена в рамках научно-исследовательского гранта BR05236691, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

Авторы благодарят Жумабекова А.Ж. за консультации при проведении импедансных измерений и обсуждении полученных результатов.

References:

1. Tiwana, P., Docampo, P., Johnston, M.B. (2011). Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂ and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells // *ACS Nano*, V. 5, pp. 5158–5166.
2. Kamat, P.V. (2011). Graphene-based nanoassemblies for energy conversion // *J. Phys. Chem. Lett.*, V. 2, pp. 242–251.
3. Wang, D.H., Choi, D.W., Li, J., Yang, Z.G., Nie, Z.M., & Kou, R. (2009). Self-assembled TiO₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-Ion insertion // *ACS Nano*, V. 3, pp. 907–914.
4. Wang, X., Zhi, L., & Muellen, K. (2008). Transparent, Conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells // *Nano Lett.*, V. 8, pp. 323–327.
5. Ng, Y.H., Lightcap, I.V., Goodwin, K., Matsumura, M., & Kamat, P.V. (2010). To what extent do graphene scaffolds improve the photovoltaic and photocatalytic response of TiO₂ nanostructured films // *J. Phys. Chem. Lett.*, V. 15, pp. 2222–2227.
6. Li, Q., Guo, B.D., Yu, J.G., Ran, J.R., Zhang, B.H., Yan, H.J., & Gong, J.R. (2011). Highly

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
PIHII (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.997
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

- efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets // *J. Am. Chem. Soc.*, V. 133, pp. 10878-10884.
- Ozer, L.Y., Garlisi, C., Oladipo, H., Pagliaro, M., Sharief, S.A., Yusuf, A., Almheiri, S., & Palmisano, G. (2008). Inorganic semiconductors-graphene composites in photo(electro)catalysis: synthetic strategies, interaction mechanisms and applications // *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.*, V. 33, pp.132-164.
 - Zhang, Z., Wang, C., Zakaria, R., & Ying, Y. (1998). Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts // *J. Phys. Chem.: B*, V. 102, pp.10871-10878.
 - Dubey, P.K., Tripathi, P., Tiwari, R.S., Sinha, A.S.K., & Srivastava, O.N. (2014). Synthesis of reduced graphene oxide-TiO₂ nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energ.*, V. 39, pp.16282-16292.
 - Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., & Yang, B. (2015). The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective // *Nano Research.*, V. 8, № 2, pp. 355–381.
 - Tian, P., Tang, L., Teng, K.S., & Lau, S.P. (2018). Graphene quantum dots from chemistry to applications // *Mater. Today Chem.*, V. 10, pp. 221-258.
 - Zhumabekov, A. Zh., Ibrayev, N. Kh., & Seliverstova, E. V. (2020). Photoelectric properties of a nanocomposite derived from reduced graphene oxide and TiO₂ // *Theor. Exp. Chem.*, V. 55, №. 6, pp. 398-406.
 - Ibrayev, N., Zhumabekov, A., Ghyngazov, S., & Lysenko, E. (2019). Synthesis and study of the properties of nanocomposite materials TiO₂-GO and TiO₂-rGO // *Mat. Res. Expr.*, V. 6, № 12, pp. 125036(1-6).
 - Seliverstova, E.V., Ibraev, N. H., & Zhumabekov, A.Zh. (2020). Influence of Ag nanoparticles on photodetecting properties of TiO₂/graphene oxide nanocomposite // *Optics and spectroscopy*, In press, doi: [10.21883/OS.2020.09.49875.135-20](https://doi.org/10.21883/OS.2020.09.49875.135-20).
 - Ito, S., Murakami, T.N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M.K., & Grätzel, M. (2008) Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10% // *Thin Solid Films*, V. 516, pp. 4613–4619.
 - Afanasyev, D.A., Ibrayev, N.Kh., Serikov, T.M., & Zeinidenov, A.K. (2016) Effect of the titanium dioxide shell on the plasmon properties of silver nanoparticles // *Russ. J. Phys. Chem. A*, V. 90, pp. 833–837.
 - Echtermeyer, T.J., Britnell, L., Jasnós, P.K., Lombardo, A., Gorbachev, R.V., Grigorenko, A.N., Geim, A.K., Ferrari, A.C., & Novoselov, K.S. (2011). Strong plasmonic enhancement of photovoltage in graphene // *Nat. Commun.* V. 2, pp. 458(1-5).

Impact Factor:	ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
	ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИИ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
	GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.997	IBI (India) = 4.260
	JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350
