

Раздел III. Электроника и экология

УДК 621.383

С.П. Малюков, А.В. Саенко

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

Представлена разработанная численная модель сенсibilизированного красителем солнечного элемента на основе диоксида титана (TiO_2) для построения его теоретических вольт-амперной и вольт-ваттной характеристик, а также определения его основных фотоэлектрических параметров, таких как плотность тока короткого замыкания, напряжение холостого хода, максимальная плотность мощности и коэффициент полезного действия. Разработанная численная модель основана на системе стационарных одномерных дифференциальных уравнений непрерывности, описывающих генерацию, рекомбинацию и перенос носителей заряда (электронов и ионов) в структуре нанопористый TiO_2 , сенсibilизирующий краситель и окислительно-восстановительный электролит. В данную модель включены выражения для расчета коэффициента поглощения солнечного излучения от пористости структуры пленки TiO_2 , плотности потока фотонов в спектральном диапазоне поглощения молекул красителя и последовательного сопротивления в солнечном элементе от его топологических размеров. Решение дифференциальных уравнений модели осуществлялось при граничных условиях, соответствующих трем основным режимам работы солнечного элемента. В результате проведенного численного моделирования получено, что теоретические фотоэлектрические характеристики и параметры исследуемого солнечного элемента полностью согласуются с представленными экспериментальными данными.

Солнечный элемент; фотозлектрод TiO_2 ; численная модель; фотоэлектрические характеристики.

S.P. Malyukov, A.V. Saenko

DEVELOPMENT MODEL OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

The developed numerical model of dye-sensitized solar cell based on titanium dioxide (TiO_2) to build its theoretical current-voltage and power-voltage characteristics and determine its basic photovoltaic parameters such as short-circuit current density, open circuit voltage, maximum power density and conversion efficiency. Developed a numerical model based on a system of stationary one-dimensional differential equations of continuity, describing the generation, recombination, and transport of charge carriers (electrons and ions) in the structure of nanoporous TiO_2 , a sensitizing dye and the redox electrolyte. In this model included expressions for calculation of the coefficient of absorption solar radiation on the porosity of the film structure TiO_2 , the photon flux density in the spectral absorption of the dye molecules and the sequence of resistance in a solar cell on its topological dimension. Solution of differential equations of the model was carried out with the boundary conditions corresponding to the three basic modes of operation of the solar cell. As a result of numerical simulation found that the theoretical characteristics and photovoltaic solar cell parameters investigated are fully consistent with the presented experimental data.

Solar cell; TiO_2 photoelectrode; numerical model; photovoltaic characteristics.

В настоящее время растущая потребность в электроэнергии и представления о глобальном потеплении привели к повышению интереса к возобновляемым источникам энергии. Преобразование солнечной энергии является одной из технологий, которые смогут заменить использование различных видов ископаемого топлива.

Традиционные солнечные элементы преимущественно на основе кремния слишком дороги для использования в повседневной жизни, поэтому интенсивно исследуются более дешевые альтернативные технологии, такие как фотоэлектрохимические sensibilizированные красителями солнечные элементы (СКЭС) на основе диоксида титана (TiO_2). Данные солнечные элементы впервые появились в 1991 г. [1] и представляют собой важный класс фотоэлектрических устройств. Усиленные исследования в области материаловедения и технологии (проведение экспериментов, разработка теории и моделирование) позволили повысить эффективность этих недорогих устройств до 10–11 % [2, 3]. Дальнейшее исследование и понимание функционирования СКЭС на основе TiO_2 невозможно без разработки их более детализированных физико-математических моделей [4–7], связывающих параметры материала компонентов СКЭС с фотоэлектрическим поведением элемента в целом, поскольку структура данных солнечных элементов является довольно сложной.

В данной работе представлена разработанная численная модель СКЭС на основе TiO_2 , позволяющая построить стационарные теоретические вольт-амперную и вольт-ваттную характеристики солнечного элемента, а также определить его основные фотоэлектрические параметры, такие как плотность тока короткого замыкания, напряжение холостого хода, фактор заполнения, коэффициент полезного действия (КПД) и точку максимальной плотности мощности. В модель включена полученная зависимость коэффициента поглощения света от пористости структуры фотоэлектрода TiO_2 , а также выражения для расчета последовательного сопротивления от топологических параметров элемента (длины и ширины фотоактивной области) и для расчета плотности потока фотонов в диапазоне поглощения молекул красителя.

На рис. 1 представлена схема моделируемого СКЭС на основе TiO_2 . Фотоэлектрод элемента состоит из однородной нанокристаллической пористой структуры TiO_2 , толщиной d и пористостью p , на поверхности которой адсорбированы поглощающие солнечное излучение молекулы красителя. Структура фотоэлектрода пропитана окислительно-восстановительным электролитом, содержащим пару иодид/трийодид (I^-/I_3^-). Данная структура расположена на стеклянной подложке с прозрачным проводящим слоем (ТСО), где граница раздела ТСО/ TiO_2 принималась за $x = 0$ и моделировалась как идеальный омический контакт. Граница раздела электролит/ Pt -ТСО в точке $x = d$ описывалась уравнением Батлера-Фольмера электрохимической кинетики. Подвижными зарядами в элементе являются электроны зоны проводимости TiO_2 и ионы I^-/I_3^- в электролите.

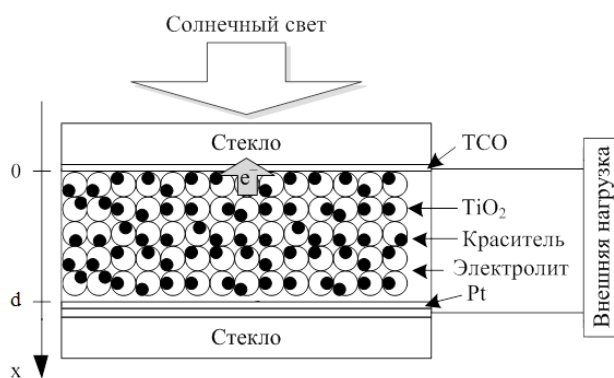


Рис. 1. Схема моделируемого СКЭС на основе TiO_2

Предполагается, что элемент облучается перпендикулярно его фотоэлектроду. Возбуждение валентных электронов в TiO_2 отсутствует из-за большой ширины запрещенной зоны, а каждый поглощенный красителем фотон приводит к генера-

ции одного электрона, который инжектируется в зону проводимости TiO_2 . Кроме того, основным механизмом рекомбинации генерированных электронов в элементе является рекомбинация электронов зоны проводимости TiO_2 с ионами I_3^- в электролите. Возможность пренебрежения дрейфовым переносом носителей заряда объясняется малым размером наночастиц TiO_2 .

С учетом предыдущих допущений генерацию, транспорт и рекомбинацию носителей заряда в предлагаемой модели СКЭС можно описать с помощью системы стационарных одномерных дифференциальных уравнений непрерывности для электронов в TiO_2 и ионов I^-/I_3^- в электролите [4, 8–9]:

$$\begin{cases} D_{e^-} \frac{d^2 n_{e^-}(x)}{dx^2} + G_{e^-}(x) - R_{e^-}(x) = 0, \\ D_{\text{I}^-} \frac{d^2 n_{\text{I}^-}(x)}{dx^2} + G_{\text{I}^-}(x) - R_{\text{I}^-}(x) = 0, \\ D_{\text{I}_3^-} \frac{d^2 n_{\text{I}_3^-}(x)}{dx^2} + G_{\text{I}_3^-}(x) - R_{\text{I}_3^-}(x) = 0, \end{cases} \quad (1)$$

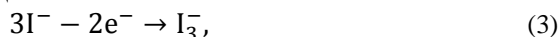
где D_i – коэффициенты диффузии носителей заряда, n_i – концентрации носителей заряда, x – координата согласно рис. 1. Первое слагаемое представляет собой диффузионное изменение концентрации носителей заряда в элементе объема, а второе и третье слагаемые – скорости генерации и рекомбинации носителей заряда соответственно.

Неотъемлемой частью модели является также диффузионное уравнение переноса для плотности электронного тока в пленке TiO_2 по направлению к ТСО [8–9]:

$$J = qD_{e^-} \frac{dn_{e^-}(x)}{dx}, \quad (2)$$

где J – плотность тока (A/cm^2), q – заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

Каждый поглощенный солнечным элементом фотон приводит одновременно к инжекции электрона в зону проводимости TiO_2 и регенерации молекул красителя в соответствии с химической реакцией



согласно которой результирующая генерация ($G_{e^-} - R_{e^-}$) двух электронов в элементе сопровождается генерацией одного иона I_3^- и рекомбинацией трех ионов I^- :

$$(G_{e^-} - R_{e^-}) = -\frac{2}{3}(G_{\text{I}^-} - R_{\text{I}^-}) = 2(G_{\text{I}_3^-} - R_{\text{I}_3^-}). \quad (4)$$

Решение дифференциальных уравнений (1) осуществлялось при следующих граничных условиях, соответствующих трем основным режимам работы СКЭС и трем типам носителей заряда:

– режим короткого замыкания:

$$\begin{cases} n_{e^-}(0) = n_{e^-}^0; & \frac{dn_{e^-}(d)}{dx} = 0; \\ \frac{dn_{\text{I}^-}(0)}{dx} = 0; & \int_0^d n_{\text{I}^-}(x) dx = n_{\text{I}^-}^0 d; \\ \frac{dn_{\text{I}_3^-}(0)}{dx} = 0; & \int_0^d n_{\text{I}_3^-}(x) dx = n_{\text{I}_3^-}^0 d. \end{cases} \quad (5)$$

– режим холостого хода:

$$\begin{cases} \frac{dn_{e^-}(0)}{dx} = 0; & \frac{dn_{e^-}(d)}{dx} = 0; \\ \frac{dn_{\text{I}^-}(0)}{dx} = 0; & \int_0^d n_{\text{I}^-}(x) dx = n_{\text{I}^-}^0 d; \\ \frac{dn_{\text{I}_3^-}(0)}{dx} = 0; & \int_0^d n_{\text{I}_3^-}(x) dx = n_{\text{I}_3^-}^0 d. \end{cases} \quad (6)$$

– рабочий режим:

$$\begin{cases} \frac{dn_{e^-}(0)}{dx} = \frac{J_{\text{внут}}}{q D_{e^-}}; & \frac{dn_{e^-}(d)}{dx} = 0; \\ \frac{dn_{I^-}(0)}{dx} = 0; & \int_0^d n_{I^-}(x) dx = n_{I^-}^0 \cdot d; \\ \frac{dn_{I_3^-}(0)}{dx} = 0; & \int_0^d n_{I_3^-}(x) dx = n_{I_3^-}^0 \cdot d. \end{cases} \quad (7)$$

В режиме короткого замыкания и холостого хода граничные условия для ионов I^- и I_3^- аналогичны рабочему режиму.

Поглощение фотонов адсорбированными на поверхности TiO_2 молекулами красителя приводит к генерации электронов и их инжекции в зону проводимости TiO_2 . Скорость генерации электронов в уравнениях системы (1) определялась с помощью закона Бугера-Ламберта, связывающего поглощение света со свойствами материала, через который проходит свет [7]:

$$G_{e^-} = \eta_{\text{инж}} \alpha (1 - T) \Phi e^{-\alpha x}, \quad (8)$$

где $\eta_{\text{инж}}$ – коэффициент инжекции электронов из возбужденных молекул красителя в зону проводимости TiO_2 , T – коэффициент отражения от фронтальной поверхности (стекло-ТСО), α – коэффициент поглощения сенсibilизированной красителем пористой пленки TiO_2 , Φ – плотность потока фотонов в спектральном диапазоне поглощения молекул красителя.

Величина коэффициент поглощения сенсibilизированного красителем пористого TiO_2 рассчитывалась с помощью полученного в [10-11] выражения:

$$\alpha = 3 \cdot \varepsilon \cdot \ln 10 \cdot (1 - p) \cdot \frac{S_{TiO_2} \cdot \delta_{кр}}{l \cdot w \cdot d} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{N \Delta S}{4 \pi r^3} \right), \quad (9)$$

где ε – десятичным молярным коэффициентом поглощения (л/(моль·см)), d – толщина пленки TiO_2 , l – длина пленки TiO_2 , w – ширина пленки TiO_2 , r – радиус наночастицы TiO_2 , $\delta_{кр}$ – концентрации молекул красителя на ровной поверхности в виде монослоя, S_{TiO_2} – общая площадь поверхности пленки TiO_2 , N – координационное число частицы, показывающее сколько контактов имеет одна частица с соседними в зависимости от пористости, ΔS – уменьшение площади поверхности одной частицы в результате контакта между двумя частицами.

Плотность потока фотонов в спектральном диапазоне поглощения молекул красителя рассчитывалась согласно следующему выражению, полученному на основе закона Планка излучения абсолютно черного тела:

$$\Phi = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} C \left(\frac{R_S}{r_0} \right)^2 \left(\frac{2\pi c}{\lambda^4} \frac{F}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) d\lambda, \quad (10)$$

где C – коэффициент равный 0,75, отражающий влияние атмосферы Земли на плотность потока мощности солнечного излучения, R_S – радиус Солнца ($6,96 \cdot 10^8$ м), T – температура поверхности Солнца (5780 К), r_0 – среднее расстояние от Земли до Солнца ($1,5 \cdot 10^{11}$ м), F – коэффициент затенения, λ – длина волны (нм).

Скорость рекомбинации электронов с ионами I_3^- определялась с помощью соотношения Больцмана из теории полупроводников [8, 9]:

$$R_{e^-} = \frac{n_{e^-}(x) - n_{e^-}^0}{\tau_{e^-}}, \quad (11)$$

где n_{e^-} – неравновесная концентрация электронов в TiO_2 (см⁻³), τ_{e^-} – время жизни избыточных электронов, $n_{e^-}^0$ – равновесная (темновая) концентрация электронов в TiO_2 , соответствующая одинаковому положению уровня Ферми в TiO_2 и окислительно-восстановительного потенциала ионов в электролите.

При протекании тока в электрохимическом элементе (режим короткого замыкания, рабочий режим) возникает перенапряжение на противэлектроде, вызванное медленностью реакции переноса заряда, в данном случае при восстанов-

лении ионов Γ^- . Граница электролит/Pt-TCO является электрохимическим полу-элементом, поэтому её можно описать с помощью уравнения Батлера-Фольмера, связывающего плотность электродного тока (плотность тока, возвращаемая в элемент через противозлектрод) с перенапряжением η_{Pt} и концентрацией носителей заряда вблизи поверхности противозлектрода ($n_{\Gamma^-}(d)$ и $n_{I_3^-}(d)$) элемента:

$$J_{внеш} = J_0 \left[\frac{n_{I_3^-}(d)}{n_{I_3^{xx}}(d)} e^{\frac{\beta q \eta_{Pt}}{kT}} - \frac{n_{\Gamma^-}(d)}{n_{\Gamma^{xx}}(d)} e^{\frac{-(1-\beta)q \eta_{Pt}}{kT}} \right], \quad (12)$$

где J_0 – плотность обменного тока (A/cm^2), β – коэффициент симметрии, $n_{I_3^{xx}}(d)$ и $n_{\Gamma^{xx}}(d)$ – концентрацией носителей заряда вблизи поверхности противозлектрода в режиме холостого хода (принято за равновесное состояние, так как в режиме холостого хода ток не течет). Уравнение (12) показывает, что плотность электродного тока при электрохимической реакции в точке $x = d$ экспоненциально увеличивается с возрастанием перенапряжения η_{Pt} .

В режиме короткого замыкания согласно электрической схеме солнечного элемента (рис. 2) величину внешней плотности тока короткого замыкания $J_{внеш}^{кз}$ можно определить следующим образом:

$$J_{внеш}^{кз} = \frac{J_{внут}^{кз}}{1 + \frac{R_{п}}{R_{ш}}}, \quad (13)$$

где $R_{п}$ – последовательное сопротивление в элементе, $R_{ш}$ – шунтирующее сопротивление в элементе.

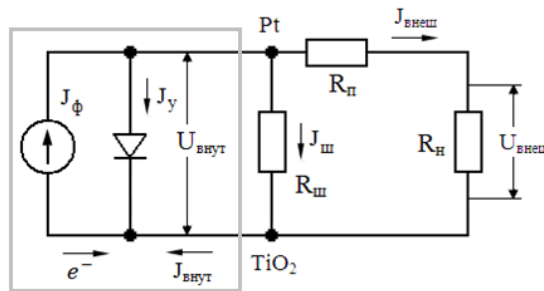


Рис. 2. Электрическая схема реального СКЭС

Величина последовательного сопротивления рассчитывалась в зависимости от топологических параметров элемента:

$$R_{п} = \frac{2R_{п}}{w} \left(\frac{1}{2} + l_c \right), \quad (14)$$

где $R_{п}$ – поверхностное сопротивление пленки TCO, l_c – расстояние, проходимое электронами в пленке TCO от границы пленки TiO_2 до внешнего контакта.

Внутреннее напряжение в СКЭС в рабочем режиме и режиме холостого хода определяется как разница электрохимических потенциалов на границах при $x = 0$ и $x = d$, поэтому её величину можно рассчитать так

$$U_{внут} = \frac{E_F(0) - E_{Redox}(d)}{q}, \quad (15)$$

где E_F – энергия Ферми в TiO_2 и E_{Redox} – энергия окислительно-восстановительного потенциала в электролите. При протекании тока в элементе окислительно-восстановительный потенциал в электролите имеет две составляющие в рабочем режиме: окислительно-восстановительный потенциал в режиме холостого хода (равновесное состояние) и перенапряжение на платиновом противозлектроде. Учитывая этот факт, запишем соотношение для определения энергии окислительно-восстановительного потенциала в электролите в рабочем режиме:

$$E_{\text{Redox}}(d) = E_{\text{Redox}}^{\text{xx}}(d) + \eta \eta_{\text{Pt}}, \quad (16)$$

Тогда в рабочем режиме величина внешнего напряжения на нагрузке будет равна

$$U_{\text{внеш}} = U_{\text{внут}} - U_{\text{п}}, \quad (17)$$

где $U_{\text{п}}$ – падение напряжения на последовательном сопротивлении в элементе.

Система уравнений модели (1), (2), (5)–(7), (12)–(17) СКСЭ решалась численно с использованием метода конечных разностей для определения концентраций носителей заряда в элементе при различных режимах работы, а при построении вольт-амперной характеристики ($J_{\text{внеш}}(U_{\text{внеш}})$) элемента использовались методы простой итерации и половинного деления.

В результате моделирования в системе MatLab с использованием входных параметров из работ [5–7, 12] получены характеристики и параметры СКСЭ на основе TiO_2 , которые представлены на рис. 3 и табл. 1.

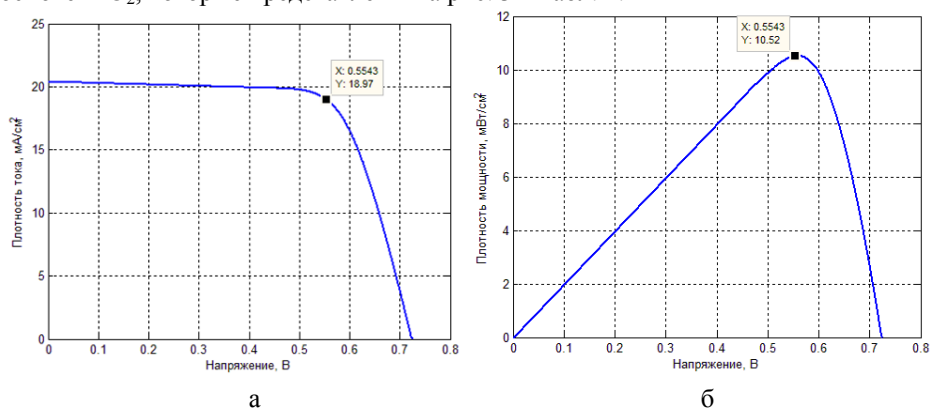


Рис. 3. Вольт-амперная (а) и вольт-ваттная (б) характеристики СКСЭ

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и теоретических (промоделированных) параметров СКСЭ

Параметр	Эксперимент [12]	Модель
Плотность тока короткого замыкания	20,53 мА/см ²	20,40 мА/см ²
Напряжение холостого хода	0,721 В	0,724 В
Максимальная плотность мощности	10,43 мВт/см ²	10,52 мВт/см ²
Фактор заполнения	0,704	0,710
КПД	10,4 %	10,5 %

Из табл. 1 видно, что полученные фотоэлектрические параметры СКСЭ на основе TiO_2 хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными в работах [12].

Таким образом, в данной работе разработана численная модель СКСЭ на основе TiO_2 , позволяющая построить стационарные теоретические вольт-амперные и вольт-ваттные характеристики элементов и определить их основные фотоэлектрические параметры. Показано, что результаты численного моделирования СКСЭ согласуются с экспериментальными данными.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *O'Regan B., Gratzel M.* A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. – 1991. – Vol. 353. – P. 737-740.
2. *Gratzel M.* Review Dye-sensitized solar cells // *Journal of Photochemistry and Photobiology: Photochemistry Reviews*. – 2003. – P. 145-153.
3. *Di Wei.* Review Dye Sensitized Solar Cells // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2010. – Vol. 11. – P. 1103-1113.
4. *Marko Topic, Andrej Campa.* Optical and electrical modelling and characterization of dye-sensitized solar cells // *Current Applied Physics*. – 2010. – P. 425-430.
5. *Sodergren S., Hagfeldt A., Olsson J., Lindquist S.E.* Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor-films in photoelectrochemical cells // *J. Phys. Chem.* – 1994. – № 98. – P. 5552-5556.
6. *Onodera M., Ogiya K.* Modeling of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ electrode structure model // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – № 49. – P. 73-77.
7. *Nithyanandam K., Pitchumani R.* Analysis and design of dye sensitized solar cells // *Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference*. – 2010. – P. 1-8.
8. *Степаненко И.П.* Основы микроэлектроники: Учеб. пособие для вузов. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2003. – 488 с.
9. *Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. – М.: Химия, 1990. – 176 с.
10. *Малюков С.П., Саенко А.В.* Моделирование поглощения солнечного излучения плёнкой TiO₂ в сенсibilизированном красителем солнечном элементе // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2010. – № 12 (113). – С. 148-153.
11. *Малюков С.П., Саенко А.В.* Исследование спектра поглощения красителя эозина для применения в солнечных элементах на основе TiO₂ // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2011. – № 4 (117). – С. 98-102.
12. *Anders Hagfeldt and Michael Gratzel.* *Molecular Photovoltaics* // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – P. 269-277.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.И. Жорник.

Малюков Сергей Павлович – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: malyukov@fep.tti.sfedu.ru; 347922, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, корпус «Е»; тел.: 88634371603; кафедра конструирования электронных средств; зав. кафедрой; д.т.н.; профессор; член-корреспондент РАЕН.

Саенко Александр Викторович – e-mail: Aleks@fep.tti.sfedu.ru; кафедра конструирования электронных средств; аспирант.

Malyukov Sergey Pavlovich – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: malyukov@fep.tti.sfedu.ru; 2, Shevchenko street, build. “E”, Taganrog, 347900, Russia; phone: +78634371603; the department of electronic apparatuses design; head of the department; dr. of eng. sc.; professor; corresponding member RANS.

Saenko Alexandr Victorovich – e-mail: Aleks@fep.tti.sfedu.ru; the department of electronic apparatuses design; postgraduate student.