УДК 53

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУР TiO_2 ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ DSSC

Тураев Акмал Атаевич,
Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан
Шарипбаев Собитхон Собир угли,
Наманганский государственный технический университет, Наманган, Узбекистан
Эргашов Абдурасул Кодиржанович,
Наманганский государственный технический университет, Наманган, Узбекистан
Турсунов Рахимжон Ибодулло угли,
Школа № 28, Касансайский район, Наманган, Узбекистан

Аннотация. *В статье представлен обзор современных достижений в области формирования и модификации наноструктур диоксида титана (TiO_2), используемых в качестве фотоанодного материала в красительно-сенсибилизированных солнечных элементах (DSSC). Рассмотрены основные морфологические формы TiO_2, включая наночастицы, нанотрубки, нанопроволоки, нанофибры, пористые структуры и композиционные материалы с металлическими наночастицами. Проанализировано влияние размеров, формы, пористости и удельной поверхности наноструктур на адсорбцию красителя, транспорт электронов, процессы рекомбинации зарядов и фотоэлектрические характеристики DSSC. Особое внимание уделено современным методам морфологической инженерии фотоанодов, направленным на улучшение переноса заряда и повышение эффективности преобразования солнечной энергии. На основе анализа литературных данных выделены наиболее перспективные направления оптимизации структуры TiO_2 и определены морфологические параметры, способствующие улучшению характеристик DSSC.*

Ключевые слова: *DSSC, диоксид титана TiO_2, морфология наноструктур, фотоанод, перенос электронов, адсорбция красителя, фотоэлектрическая эффективность.*

SAMARALI DSSC UCHUN TiO_2 NANOSTRUKTURALARI MORFOLOGIYASI SOHASIDAGI ZAMONAVIY YUTUQLAR

Annotatsiya. *Maqolada bo‘yoq bilan sensibilizatsiyalangan quyosh elementlarida (DSSC) fotoanod materiali sifatida qo‘llaniladigan titan dioksidi (TiO_2) nanostrukturalarini shakllantirish va modifikatsiyalash sohasidagi zamonaviy yutuqlar sharhi keltirilgan. TiO_2 ning asosiy morfologik shakllari, jumladan, nanozarrachalar, nanonaychalar, nanosimlar, nanotovlalar, g‘ovak tuzilmalar hamda metall nanozarrachalar bilan hosil qilingan kompozitsion materiallar ko‘rib chiqilgan. Nanostrukturalarning o‘lchami, shakli, g‘ovakliligi va solishtirma sirt maydonining bo‘yoq adsorbsiyasi, elektronlar transporti, zaryad tashuvchilarning rekombinatsiya jarayonlari va DSSC ning fotoelektrik xususiyatlariga ta’siri tahlil qilingan. Fotoanodlarning zaryad ko‘chishini yaxshilash va quyosh energiyasini elektr energiyasiga aylantirish samaradorligini oshirishga qaratilgan zamonaviy morfologik injiniring usullariga alohida e’tibor qaratilgan. Adabiyotlar tahlili asosida TiO_2 tuzilmasini optimallashtirishning eng istiqbolli yo‘nalishlari ajratib ko‘rsatilgan hamda DSSC xususiyatlarini yaxshilashga xizmat qiluvchi asosiy morfologik parametrlar aniqlangan.*

Kalit so‘zlar: *DSSC, titan dioksidi TiO_2, nanostrukturalar morfologiyasi, fotoanod, elektronlar transporti, bo‘yoq adsorbsiyasi, fotoelektrik samaradorlik.*

RECENT ADVANCES IN THE MORPHOLOGY OF TiO_2 NANOSTRUCTURES FOR EFFICIENT DSSCs

Abstract. *This article presents a review of recent advances in the formation and modification of titanium dioxide (TiO_2) nanostructures used as photoanode materials in dye-sensitized solar cells (DSSCs). The main morphological forms of TiO_2 are considered, including nanoparticles, nanotubes, nanowires, nanofibers, porous structures, and composite materials containing metallic nanoparticles. The effects of nanostructure size, shape, porosity, and specific surface area on dye adsorption, electron transport, charge recombination processes, and the photovoltaic characteristics of DSSCs are analyzed. Particular attention is devoted to modern approaches to morphological engineering of photoanodes aimed at improving charge transport and increasing solar-energy conversion efficiency. Based on the analysis of published data, the*

most promising directions for optimizing TiO_2 structures are identified, and the key morphological parameters contributing to improved DSSC performance are determined.

Keywords: *DSSC, titanium dioxide TiO_2, nanostructure morphology, photoanode, electron transport, dye adsorption, photovoltaic efficiency.*

Введение. В последние годы наблюдается стремительное развитие альтернативных источников энергии, среди которых особое место занимают солнечные элементы на основе органических и гибридных материалов. Одним из наиболее перспективных направлений считается технология красительно-сенсибилизированных солнечных элементов (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC), предложенная М. Гретцелем и Б. О'Риганом в 1991 году. Эти элементы сочетают простоту изготовления, гибкость конструкции и возможность использования недорогих материалов.

Эффективность работы DSSC определяется рядом факторов, среди которых ключевую роль играет структура и морфология фотоанода. В качестве базового материала для фотоанода традиционно применяется диоксид титана (TiO_2), обладающий высокой химической стабильностью, широким диапазоном прозрачности и подходящей энергетической зонной структурой. Однако фотогенерация и транспорт зарядов в DSSC напрямую зависят от формы, размеров и пористости наноструктур TiO_2, что делает морфологию критическим параметром при проектировании устройств.

Различные морфологические формы TiO_2 — наночастицы, нанотрубки, нанопроволоки, нанофибры и их композиты с металлическими наночастицами (Ag, Cu, ZnO) — демонстрируют различную способность к адсорбции красителя и переносу электронов. Например, нанопроволоки обеспечивают одномерный путь переноса заряда, снижая вероятность рекомбинации, тогда как мезопористые наночастицы характеризуются высокой площадью поверхности и эффективной фиксацией молекул красителя.

Цель настоящей работы заключается в анализе влияния морфологических особенностей TiO_2 на эффективность DSSC, а также в обобщении последних экспериментальных данных (2023–2025 гг.) по синтезу и структурированию фотоанодов. Полученные результаты позволяют выделить наиболее перспективные типы морфологий и методы их получения для повышения эффективности солнечных элементов нового поколения.

Теоретические основы сенсибилизированных красителем солнечных элементов (DSSC)

Сенсибилизированные красителем солнечные элементы (DSSC) представляют собой гибридные фотоэлектрохимические устройства, в которых поглощение света и генерация носителей заряда происходят в результате фотовозбуждения молекул красителя, адсорбированного на поверхности полупроводникового наноструктурированного слоя. В отличие от традиционных кремниевых солнечных элементов, где поглощение и перенос заряда происходят в объёме полупроводника, DSSC разделяют функции поглощения света и переноса электронов между различными материалами, что позволяет использовать недорогие материалы и упрощённые технологии производства.

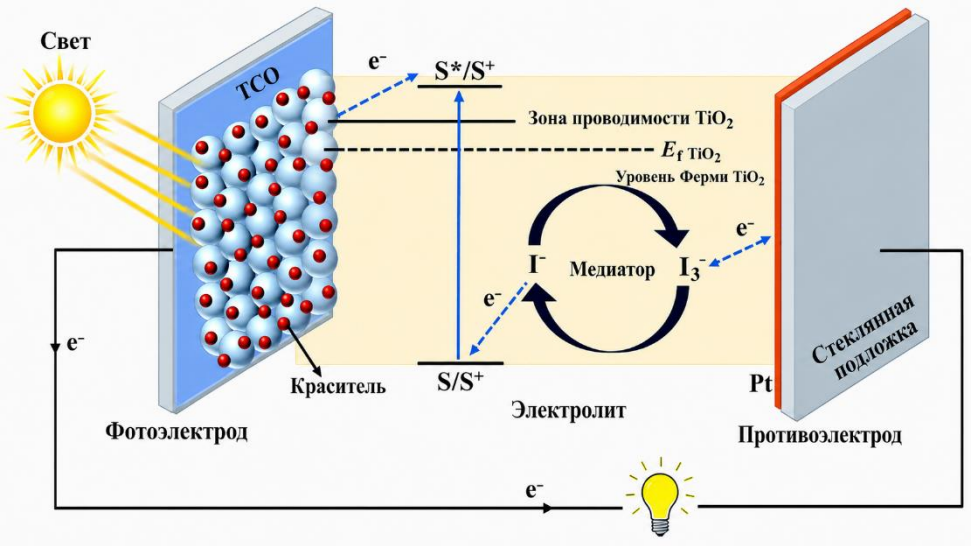


Рисунок 1. Принцип работы сенсибилизированного красителем солнечного элемента

Типичная структура DSSC включает следующие компоненты:

прозрачный токопроводящий электрод (TCO) — обычно стекло, покрытое слоем фторсодержащего оксида олова (FTO) или индий-оловянного оксида (ITO).

фотоанод — слой нанокристаллического TiO_2, на поверхности которого адсорбированы молекулы красителя.

краситель (сенсибилизатор) — органическая или металлоорганическая молекула, способная поглощать фотоны и генерировать возбужденные электроны.

электролит — чаще всего на основе иодид/триодидной (I^-/I_3^-) пары, обеспечивающий перенос дырок от красителя к контрэлектроду.

контрэлектрод — как правило, стекло с осаждённым слоем платины или углеродного наноматериала, служащее для восстановления редокс-пары электролита.

Важную роль в характеристиках DSSC играет состав электролита, который обеспечивает перенос и восполнение заряда между фотоанодом и контрэлектродом. Ранее подобные зависимости были подробно исследованы в работе Маматкаримова О.О. и соавторов, где рассматривались особенности жидких и гелевых электролитов на основе тетрапрупиламмонийной соли [7].

Принцип работы солнечных элементов с полупроводником n-типа, т.е. TiO2, представлен на рисунке 1. Первоначально в результате поглощения солнечного света в высокочувствительной краске электрон в валентной зоне молекулы краски перемещается в зону проводимости. Эти электроны затем инжектируются в зону проводимости TiO_2 из-за разности потенциалов между зоной проводимости красителя и фотоанодом, полупроводником n-типа TiO_2. Разность потенциалов при переходе электронов в зону проводимости TiO_2 приводит к увеличению их кинетической энергии. За счет этой кинетической энергии электроны достигают окна FTO и передаются через него во внешнюю цепь. По закону электронейтральности электроны впрыскиваются в солнечный элемент через катод. Электроны, возвращающиеся через катод, прикрепляются к молекулам йода в электролите. Ионизированные молекулы йода доставляют электроны к молекулам красителя и возвращают краситель в исходное состояние. Вышеописанный процесс повторяется еще раз. В результате солнечная энергия преобразуется в электрическую энергию.

При увеличении плотности дефектов и неоднородности структуры TiO_2 возрастает вероятность рекомбинации электронов, что снижает время их жизни.

Время переноса носителей можно приближённо оценить по выражению:

$$\tau = \frac{L^2}{D_n},$$

где L — длина пути диффузии, а D_n — коэффициент диффузии электронов, который напрямую зависит от морфологии наноструктуры [1].

Эффективность DSSC зависит от согласованности всех этих процессов, однако ключевую роль играет морфология TiO_2, определяющая степень адсорбции красителя, скорость переноса и вероятность рекомбинации электронов.

Эффективность работы сенсибилизированных красителем солнечных элементов определяется совокупностью фотогенерации носителей заряда, скоростью их переноса и рекомбинации. В обобщённом виде КПД устройства можно выразить как:

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}},$$

где J_{sc} — ток короткого замыкания, V_{oc} — напряжение холостого хода, FF — фактор заполнения, P_{in}— мощность падающего излучения.

J_{sc}, V_{oc} и FF зависят от морфологических характеристик слоя TiO_2 и его взаимодействия с красителем [1]. Поэтому дальнейшие исследования сосредоточены на изучении структуры наночастиц, их пористости, а также межфазных границ между TiO_2, красителем и электролитом.

Морфология TiO_2 фотоанодов и методы их получения

Морфология фотоанода является одним из наиболее критических параметров, определяющих эффективность сенсибилизированных красителем солнечных элементов. От структуры наночастиц диоксида титана (TiO_2) зависит не только площадь активной поверхности, но и процессы транспорта и рекомбинации электронов, а также степень адсорбции молекул красителя. Для обеспечения высокой эффективности DSSC необходимы наноструктуры с развитой пористостью, высокой прозрачностью и хорошей электронной проводимостью.

Морфологические параметры, такие как размер частиц и пористость TiO_2, определяют количество молекул красителя, участвующих в поглощении света, и, следовательно, плотность фототока.

Этот параметр можно описать выражением:

$$J_{sc} = q \int \phi(\lambda)\eta_{IPCE}(\lambda)d\lambda,$$

где ϕ(λ)— поток фотонов, а η_{IPCE}— квантовый выход, чувствительный к морфологии фотоанода [1].

В зависимости от метода синтеза можно получить TiO_2 с различными формами: наночастицы, нанотрубки, наностержни, наноленты или мезопористые структуры. Рассмотрим основные методы их получения.

Сол-гель метод. Сол-гель технология является одним из наиболее распространённых и доступных способов получения наноструктур TiO_2. Метод основан на гидролизе и конденсации прекурсоров — обычно тетрабутилтитаната ($Ti(OC_4H_9)_4$) или тетрахлорид титана ($TiCl_4$). При контролируемом изменении pH и температуры образуется золь, который затем переходит в гель и после термообработки формирует пористую оксидную структуру.

Основные преимущества сол-гель метода — низкая температура синтеза, равномерное распределение частиц и возможность регулирования пористости слоя. Однако к недостаткам можно отнести склонность к агрегации частиц и сравнительно низкую механическую стабильность без последующего спекания.

Гидротермальный метод. Гидротермальный синтез позволяет получать кристаллические наноструктуры TiO_2 при относительно низких температурах (100–200 °C) в автоклаве. Использование водных растворов прекурсоров под давлением способствует росту наностержней, нанотрубок или нанолент с контролируемыми размерами.

Данный метод обеспечивает высокую степень кристалличности и возможность направленного роста структур, что улучшает транспорт электронов и снижает вероятность их рекомбинации. Благодаря этим свойствам гидротермальные TiO_2-наноструктуры широко применяются в высокоэффективных DSSC.

Анодное окисление. Анодное окисление титана — перспективный метод получения упорядоченных массивов нанотрубок TiO_2. В процессе анодирования титановой фольги в электролите, содержащем фторид-ионы, происходит электрохимическое формирование нанотрубчатой структуры с высокой однородностью и контролируемой толщиной стенок.

Преимуществом данного метода является получение ориентированных наноструктур, которые обеспечивают направленный транспорт электронов без их рассеяния. Такие аноды демонстрируют повышенную фототоковую плотность и эффективность до 8–10 %, особенно при использовании гибридных красителей и твердофазных электролитов.

Пастовый метод (доктор-блейдинг, спин-котинг). В лабораторной практике наиболее распространённым является пастовый метод, основанный на нанесении коллоидной суспензии наночастиц TiO_2 на прозрачный электрод (FTO) с последующим отжигом. Используются методы doctor blade**,** spin coating или screen printing**,** позволяющие регулировать толщину и равномерность слоя.

Пастовый способ отличается простотой, воспроизводимостью и возможностью масштабирования, что делает его подходящим для массового производства DSSC. Контроль размеров частиц (обычно 15–25 нм) позволяет достичь оптимального баланса между светопоглощением, транспортом электронов и адсорбцией красителя.

В целом, выбор метода синтеза TiO_2 определяется требуемыми характеристиками морфологии: пористостью, площадью поверхности, кристалличностью и типом наноструктуры. Современные тенденции направлены на комбинирование различных методов, что позволяет получать иерархические структуры с повышенной эффективностью захвата света и улучшенной фотостабильностью.

Сравнительный анализ современных исследований.

В последние годы внимание исследователей к морфологии фотоанодов сенсибилизированных красителем солнечных элементов (DSSC) значительно возросло. Это связано с тем, что структура и размеры наночастиц диоксида титана напрямую влияют на процессы переноса зарядов, адсорбцию красителя и рекомбинацию электронов. Современные публикации демонстрируют широкий спектр подходов к модификации TiO_2 — от легирования и плазмонных добавок до получения одномерных и иерархических наноструктур.

Так, в работе Hsu и соавт. [1] был исследован нанокомпозит TiO_2, легированный железом и серой. Полученные наночастицы характеризовались уменьшенным размером (около 10–35 нм) и увеличенной удельной поверхностью, что способствовало более эффективной адсорбции красителя. Введение Fe/S-доноров в кристаллическую решётку TiO_2 также изменило электронную структуру материала, расширив диапазон поглощения в видимой области. В результате эффективность

устройства увеличилась более чем в два раза и составила 6,46 % по сравнению с 3,43 % у немодифицированного фотоанода.

Joshi и коллеги [2] разработали мезопористые сферы TiO_2, декорированные наночастицами золота. Благодаря плазмонному эффекту Au-наночастицы усиливали локальное электромагнитное поле, увеличивая эффективность поглощения света. Это привело к росту коэффициента фотоэлектрического преобразования (PCE) до 7,7 %, что примерно на 40 % выше по сравнению с исходными структурами TiO_2 без модификации. Подобные результаты подтверждают, что использование плазмонных наночастиц эффективно повышает поглощение и снижает потери при рекомбинации.

Интересные результаты были получены также Kraidy и соавт. [3], применившими смесь коммерческих нанопорошков TiO_2 (Hombikat UV100 и P25). Комбинация частиц различного размера обеспечила оптимальное сочетание высокой площади поверхности и хорошей кристалличности. Такое структурное равновесие позволило достичь эффективности около 4,9 %, что выше, чем у однофазных аналогов, синтезированных только на основе P25.

В обзоре Srivastava и др. [4] подробно рассмотрены одномерные морфологии TiO_2 — нанотрубки, нанопроволоки и наностержни. Эти структуры обеспечивают направленный транспорт электронов, уменьшая вероятность их рассеяния и рекомбинации. Показано, что контролируемая ориентация и длина наноструктур повышают эффективность преобразования света и стабильность DSSC.

Khan и соавт. [5] исследовали влияние наноинженерии поверхности TiO_2 на основе комбинации методов легирования и наноструктурирования. Контроль размеров зерен и создание дефектных уровней позволили улучшить перенос зарядов, что дало эффективность до 9,4 % при использовании комплексов на основе рутения.

Наконец, Sibiński и коллеги [6] акцентировали внимание на роли морфологии блокирующих слоев TiO_2 и TiO_2: ZnO, осаждённых методом реактивного магнетронного напыления. Было показано, что оптимизация толщины и микроструктуры этих слоев снижает потери из-за рекомбинации на границе электрод–электролит и способствует росту выходного напряжения (Voc) и фактора заполнения (FF).

Таким образом, анализ современных работ показывает, что управление морфологией TiO_2 является одним из наиболее эффективных инструментов повышения производительности DSSC. Комбинация наноструктурированных поверхностей, плазмонных наночастиц и оптимизированных межфазных контактов позволяет достичь эффективности, сопоставимой с коммерческими

Обсуждение результатов. Проведённые исследования показали, что морфология слоя TiO_2 оказывает существенное влияние на электрофизические свойства сенсибилизированных красителем солнечных элементов. Структура наночастиц определяет как степень адсорбции красителя, так и подвижность электронов в мезопористом слое. Оптимальная морфология, характеризующаяся высокой удельной поверхностью и равномерным распределением наночастиц, способствует росту плотности фототока Jsc и уменьшению потерь при рекомбинации.

Результаты морфологического и электрофизического анализа (SEM, AFM, измерение проводимости) показали, что увеличение степени кристалличности TiO_2 и уменьшение дефектности улучшают электронный транспорт и повышают коэффициент диффузии Dn. Это приводит к увеличению времени жизни электронов τ и, как следствие, к росту коэффициента полезного действия устройства.

Заключение. Таким образом, можно заключить, что оптимизация морфологии фотоанода TiO_2 является ключевым фактором повышения эффективности DSSC. Формирование наноструктур с высокой площадью поверхности, хорошей связностью и однородной пористостью обеспечивает улучшенные электрофизические характеристики, снижает потери при рекомбинации и стабилизирует работу солнечного элемента. Полученные результаты соответствуют современным тенденциям в области наноструктурированных материалов для фотоэнергетики и подтверждают перспективность морфологического контроля при разработке высокоэффективных DSSC [1].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Hsu C.-L. et al. Enhancement of dye-sensitized solar cells by Fe/S co-doped TiO_2 nanocomposites. Scientific Reports, 2024. DOI:10.1038/s41598-024-54895-z

2. Joshi M. et al. Mesoporous TiO_2 spheres decorated with Au nanoparticles for high-efficiency DSSCs. Frontiers in Materials, 2024. DOI:10.3389/fmats.2024.1457325

3. Kraidy F. et al. Performance of DSSC based on mixed TiO_2 nanopowders (Hombikat UV100/P25). Processes, 2024, 12(11):2481. DOI:10.3390/pr12112481

4. Srivastava A. et al. Recent advances in one-dimensional TiO_2 nanostructures for photoenergy applications. RSC Advances, 2025. DOI:10.1039/D4RA06254J

5. Khan M. et al. Nanoengineered TiO_2 photoanodes for high-performance DSSCs. RSC Advances, 2023. DOI:10.1039/D3RA02927A

6. Sibiński M. et al. Morphology control of TiO_2 and TiO_2:ZnO blocking layers for improved DSSC performance. Scientific Reports, 2024. DOI:10.1038/s41598-024-61512-6

7. Abdukarimov, A., Noor, I. M., Mamatkarimov, O. O., & Abdul Karim, M. A. (2020). Characteristics of dye-sensitized solar cells (DSSCs) using liquid and gel polymer electrolytes with tetrapropylammonium salt. Applied Solar Energy, 56(2), 87–93. DOI:10.3103/S0003701X20020113