

ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ با استفاده از ساختارهای کروی و نانوحفره TiO_2

یادداشت فنی

مهرداد حسین پور دهکردی^۱، جعفر شهریور قوزوللو^۲، سعید نیک بین^{۳*} و حنیف کازرونی^۴

^۱ دانشگاه کاشان - گروه شیمی فیزیک

^۲ دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران - دانشکده مهندسی معدن و مواد

^۳ دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز - باشگاه پژوهشگران جوان

^۴ دانشگاه صنعتی امیرکبیر - دانشکده مهندسی شیمی - گرایش بایوتکنولوژی

تاریخ ثبت اولیه: ۹۳/۲/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۵/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۶/۱۷

چکیده

در این تحقیق به بررسی ساختارهای جدید تیتانیوم دی‌اکسید برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه پرداخته شده است. ساختارهای تیتانیوم دی‌اکسید به روش هیدروترمال سنتز شده و در حین سنتز، به صورت مستقیم بر روی زیرلایه نشانده شده است. دو ساختار کروی متفاوت سنتز گردیده است که یکی از این ساختارها دارای ابعاد میکرومتری و حفره‌های نانومتری است و ساختار دیگر قطری در حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر دارد. روش ساخت این سلول‌ها عمدتاً ساده بوده و تکرارپذیری آنها اثبات شده است. روش لایه‌نشانی به کار برده شده برای نانوذرات در این تحقیق نیز روش الکتروفورز است که نیازمند تجهیزات پیچیده‌ای نیست. به علاوه در روند لایه‌نشانی نانوذرات از تکنیک‌های خاصی برای بهبود سطح لایه‌ها استفاده شده است. همچنین سنتز ساختارها با استفاده از مواد ارزان و فرآیندهای بعضاً با طراحی ساده می‌باشد. مورفولوژی ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شده است و ساختار کریستالی ساختارها نیز با استفاده از الگوی XRD مشخص شده است. بازدهی به دست آمده برای DSSCs بترتیب حدود ۳/۸ و ۶/۱ درصد بوده است.

کلمات کلیدی: تیتانیوم دی‌اکسید، الکتروفورز، حساس شده با رنگ، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

Fabrication of Dye sensitized solar cell by spherical and Nano pore TiO_2 structure

M. Hossein pour¹ J. Shahrivar² S. Nikbin^{3*} H. Kazerooni⁴

¹Department of Chemistry, University of Kashan, Iran

²Department of Materials, University of Amir Kabir, Iran

³Young Researchers and Elite Club, Iran

⁴Department of Chemistry engineering, University of Amir Kabir, Iran

Abstract

The present work studies new proposed formation of Titanium Dioxide for fabricating Dye sensitized solar cells, (DSSCs). Titanium Dioxide was synthesized by hydrothermal method. Deposition of the layers performed with electrophoretic method. In addition, materials used to synthesis are inexpensive. Two structures have been synthesized in different spheres of nanometer dimensions with diameter in rang 400-500 nm and the other with nano pore in rang 20-50 nm. The efficiencies of these Cells are reliable and repeatable. Morphologies and crystal structures were studied by Scanning electron microscopy and XRD pattern respectively. The obtained power conversion efficiencies for DSSCs sensitized with these processes were 3.8 and 6.1 percent respectively.

shear stresses in TGO layer were also calculated and the results show these stresses are 35% lower than micro ones. Modeling results validates long life time of nano-structured coatings.

Keywords: coating, thermal barrier, nano-structured, modeling.

*عهده دار مکاتبات

۱- مقدمه

متوسط برآورد مصرف انرژی جهان در سال ۲۰۰۰، بیش از ۱۳ TW بود. این عدد با در نظر گرفتن رشد جمعیت و مصرف جهانی انرژی در سال ۲۰۵۰ تقریباً به ۲۸ TW خواهد رسید [۲، ۱]. توجه دانشمندان انرژی در تمام جهان به منابع انرژی جایگزین مثل توربین های بادی، آبی و سلول های خورشیدی جلب شده است. باید خاطر نشان کرد که فناوری فتوولتائیک، مستقیم ترین روش برای تبدیل انرژی خورشیدی به برق، بدون تشعشع دی اکسید کربن یا اثرات گلخانه ای می باشد. مقدار پتانسیل خورشیدی قابل استفاده در حدود ۱۰ TW تخمین زده می شود [۳]. در صورتی که با استفاده از ۱۰ درصد این میزان یعنی ۶۰ TW می توان بر مشکل انرژی پیروز شد. در بین سلول های خورشیدی سلول حساس شده با رنگ با توجه به بازدهی و هزینه ای تمام شده ساخت، مناسب به نظر می رسد. سلول حساس شده با رنگ می تواند یک تکنولوژی مابین دومین و سومین نسل از سلول های خورشیدی باشد. این نوع سلول پتانسیل تبدیل شدن به تکنولوژی نسل سوم را با به کارگیری خواص نانو مواد سازنده آن داراست [۴]. این سلول دارای یک نیم رساناست که از یک آند حساس به نور و یک محلول الکترولیت تشکیل می شود. جذب نور توسط یک ماده ی رنگی سبب برانگیخته شدن الکترون های آن می شود. مولکول های ماده ی رنگی بسیار کوچک هستند، بنابراین برای جذب میزان قابل توجهی از نور خورشید از یک نیمه رسانا به عنوان پایه برای نگه داشتن تعداد زیادی از مولکول های ماده ی رنگی در یک ساختار سه بعدی استفاده می شود. تاریخچه ی حساس سازی با استفاده از ترکیبات رنگی به قرن نوزدهم یعنی زمان اختراع عکاسی بر می گردد. کار ووجل^۱ در برلین بعد از سال ۱۸۷۳ را می توان به عنوان اولین مطالعه ی مهم حساس سازی مواد نیمه رسانا با رنگ بررسی کرد که در آن امولسیون های نقره هالید برای تولید فیلم های عکاسی سیاه و سفید توسط رنگ ها حساس شدند [۵].

استفاده از الکتروود نیم رسانای متخلخل با مساحت سطح بالا به تشکیل الگویی کلی در زمینه های مختلف فتوالکتروشیمی و فتوولتائیک منجر شده است. تلاش برای

گسترش سلول های فتوالکتروشیمیایی که به وسیله ی رنگ حساس شده است، قبلاً هم انجام شده بود [۹-۶]. این تفکر که تنها سطوح نیمه هادی صاف و صیقلی باید در ساخت نیمه رسانا استفاده شود، یک مشکل اساسی بود. تلاش ها برای استفاده از نور بیشتر با به کارگیری لایه های زیادی از رنگ، به کلی ناموفق بود. قبل از ۱۹۹۱ اشاراتی به امکان افزایش ناهموازی سطح نیمه هادی، به منظور این که رنگ بیشتری جذب شود و به طور هم زمان در ارتباط با الکترولیت باشد، شده بود [۱۰، ۱۱]. اما بازده تبدیل نور به الکتریسیته برای این سیستم ها زیر ۱ درصد بود، به علاوه رنگ های استفاده شده در این سلول ها، ناپایدار بودند. در سال ۱۹۸۵ گرتزل^۲ و همکارانش با استفاده از الکتروود تیتانیوم دی اکسید که با استفاده از رنگ سنتزی RuL_3 حساس شده بود، تلاش کردند تا سلولی با بازده بیشتر تولید کنند [۱۲]. اما در سال ۱۹۹۱ گرتزل و ارگان^۳ سلولی با بازده ۷-۸ درصد گزارش کردند که نقطه ی اوجی برای سلول های حساس شده با رنگ بود [۱۳]. این روند با معرفی رنگ مشهور N3 با بازده حدود ۱۰ درصد و همچنین مورفولوژی های جدید از تیتانیوم دی اکسید تسریع یافت [۱۴]. به جای استفاده از نانوذرات، می توان از نانولوله ها، نانومیلیه ها و همچنین ساختارهای کروی و سلسله مراتبی استفاده کرد. در این تحقیق سعی شده تا با سنتز ساختارهای مناسب، عملکرد فتوآند سلول حساس شده با رنگ بهبود داده شود.

۲- نحوه ی آزمایش

کلیدی مواد استفاده شده در سنتز ساختارها و همچنین ساخت سلول های خورشیدی از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچ گونه خالص سازی استفاده شده است.

¹. Gratzel

². $RuL_3(L = 2,2'$ -bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)

³. O'Regan

¹ H. W. Vogle

۲-۱- سنتز ساختارهای تیتانیوم دی اکسید

۲-۱-۱- ساختارهای کروی با حفره‌های نانو

در ابتدا حدود ۴ میلی‌لیتر TiCl_4 در Butoxide در ۲۲ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ حل شد، این مخلوط به عنوان ظرف شماره ۱ در نظر گرفته شد. در ظرف دیگر حدود ۰/۴ گرم CTAB را در حدود ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده، این مخلوط به عنوان ظرف شماره ۲ در نظر گرفته شد. تحت استیر شدید ظرف ۲ به ظرف ۱ اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حال چرخش رها شد. حدود ۱۰ میلی‌مول اوره به این مخلوط اضافه شد. در نهایت ۳۰ میلی‌لیتر از این محلول درون اتوکلاو ریخته شد و به آن حدود ۶۰ میلی‌لیتر اتیلن‌گلیکول و حدود ۵ سی‌سی اتیلن دی‌آمین اضافه شد. دمای آن در حدود ۱۴۰ درجه‌ی سانتیگراد و مدت زمان واکنش ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. برای لایه‌نشانی این ساختارها بر روی زیرلایه کافیسیت زیرلایه را به صورت مورب درون اتوکلاو قرار دهیم.

۲-۱-۲- ساختارهای کروی با سطوح صاف

برای سنتز ساختارهای کروی با سطوح نسبتاً صاف از روشی دومارحله‌ای استفاده شده است که شامل یک مرحله هیدرولیز پیش‌ماده‌ی تیتانیومی است که با استفاده از مواد کنترل ساختار سرعت این واکنش کاهش داده شده است. جزئیات این سنتز در ادامه شرح داده خواهد شد.

حدود ۶/۰ گرم اوکتادسیل‌آمین^۱ با استفاده از حمام اولتراسونیک در حدود ۵۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد. به محلول ۱ میلی‌لیتر پتاسیم کلرید ۱ مولار اضافه شد سپس در حدود ۰/۵ میلی‌لیتر تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید با استفاده از سرنگ و در مدت ۱۵ دقیقه به این مخلوط افزوده شد. این مخلوط در حدود ۱۸ ساعت به صورت ساکن رها شد و پس از آن رسوب به دست آمده با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ جدا شده و با اتانول شسته شد.

در ادامه حدود ۰/۲ گرم از پیش‌ماده‌ی بالا را درون ۲۰ سی‌سی آب و ۲۰ سی‌سی اتانول دیسپرس کرده و ۳ سی‌سی آمونیاک به آن اضافه شد. مخلوط حاضر درون یک اتوکلاو ۸۰

سی‌سی قرار داده شد. اتوکلاو درون آونی با دمای ۱۴۰ درجه به مدت ۲۰ ساعت قرار داده شد. یون‌های کلر به صورت محلول باقی می‌ماند که می‌توان آن را با استفاده از محلول $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ جدا نمود و در نهایت محصول توسط دستگاه سانتریفیوژ جدا شده و با آب و اتانول شسته می‌شود. سپس در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

۲-۲- ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده با

رنگ

۲-۲-۱- ساخت فتوآند

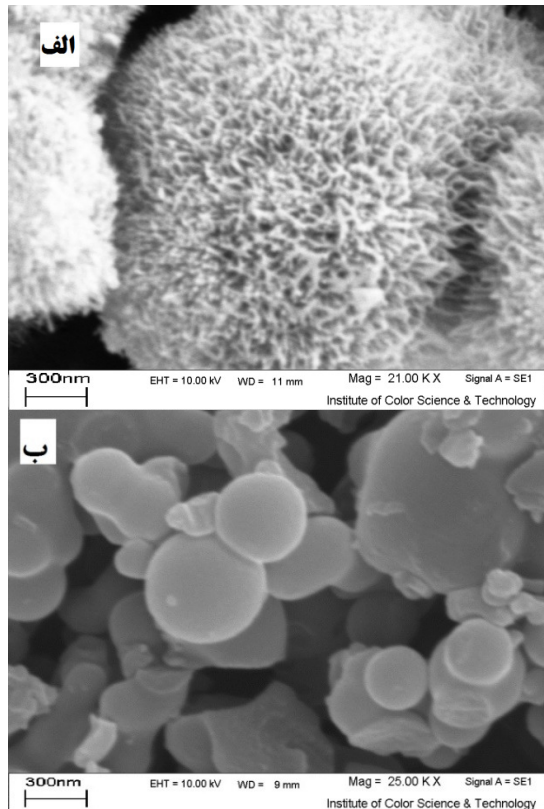
در ابتدا لایه‌ی نانومتری فشرده از تیتانیوم دی‌اکسید با استفاده از محلول ۴۰ میلی‌مولار TiCl_4 بر روی FTO نشانده شد. این زیرلایه درون اتوکلاو حاوی پیش‌ماده‌ی تیتانیومی قرار داده شد تا لایه‌ای از تیتانیوم دی‌اکسید بر روی آن ایجاد شود. در مرحله‌ی بعد فیلم کلسینه می‌شود سپس با استفاده از سوسپانسیون از تیتانیوم دی‌اکسید تجاری P25 که از ترکیب حلال‌هایی چون اتانول، استون و آب به دست می‌آید و همچنین تکنیک الکتروفورز لایه‌ای از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید بر روی سطح لایه‌ی قبلی نشانده شد. سوسپانسیون متشکل از ۵۰ سی‌سی اتانول، ۳ سی‌سی استون و ۱ سی‌سی آب می‌باشد که با استفاده از اندکی ید باردار شده است. ولتاژ تنها متغیر قابل کنترل می‌باشد که در حدود ۱۰ ولت تنظیم شده است. سپس زیرلایه‌ی مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۰/۳ میلی‌مولار از رنگ N719 قوطه‌ور شد. در شکل (۱) زیر تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم لایه‌نشانی شده با روش الکتروفورز نشان داده شده است.

۲-۲-۲- ساخت کاتد

یک محلول ۰/۰۱ مولار از H_2PtCl_6 با حل کردن مقدار مناسبی از H_2PtCl_6 در اتانول، آماده می‌شود و یک قطره از محلول حاضر بر روی شیشه‌ی سوراخ شده‌ی FTO ریخته می‌شود، البته به گونه‌ای که محلول به صورت یکنواخت روی سطح آن پخش شود سپس در دمای ۴۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌گیرد.

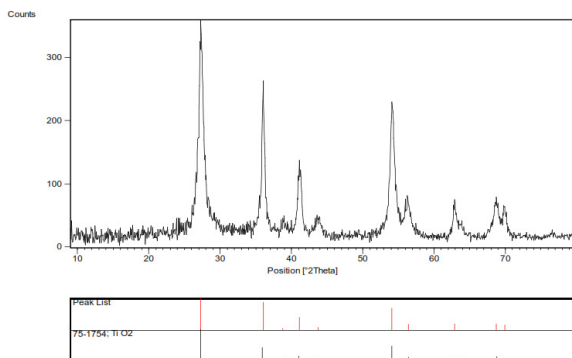
^۱ Octadecylamin

جهت تشکیل الگوهای کروی تا حدودی نتیجه بخش بوده است.

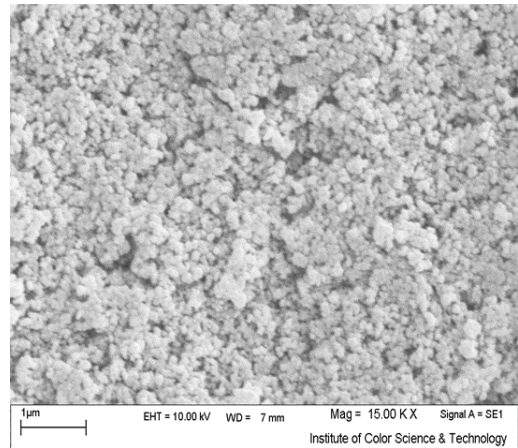


شکل ۲. قسمت الف) تصویر SEM ساختارهای کروی با حفره‌های نانو. قسمت ب) تصویر SEM ساختارهای کروی با سطوح صاف.

همچنین الگوی XRD ساختارهای کروی با سطوح صاف و ساختارهای دارای حفره‌های نانو به ترتیب در شکل (۳) و (۴) گنجانده شده است. الگوی XRD ساختار کروی با حفره‌های نانو با فرم کریستالی آناز و ساختارهای کروی با سطوح صاف با فرم کریستالی روتیل تیتانیوم دی‌اکسید مطابقت می‌کند. منحنی ولتاژ- جریان سلول وابسته به این ساختارها در شکل (۵) و (۶) بترتیب نشان داده شده است.



شکل ۳- الگوی XRD ساختارهای کروی با سطوح صاف.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم لایه نشانی شده شده با روش الکتروفورز

برای اتصال فتوآند و کاتد از یک ترموپلاستیک با قطر ۶۰ میکرومتر استفاده شد. و در مرحله‌ی آخر برای تکمیل سلول الکترولیت پد- تری‌یدید به درون سلول تزریق شد.

۳- نتایج و بحث

یکی از مسائل کلیدی در ساخت سلول‌های حساس شده با رنگ، گسترش الکترودهای تیتانیوم دی‌اکسید با مساحت سطح بالا و قدرت جذب بالای رنگ است. ساختارهای کروی با حفره‌های نانو به خوبی رنگ را جذب نموده و سبب بهبود عملکرد سلول خورشیدی می‌شوند. تصویر SEM این ساختارها در شکل (۲) قسمت الف نشان داده شده است. همانطوری که در این شکل دیده می‌شود حفره‌هایی با قطر تقریبی ۲۰ تا ۵۰ نانومتر در سطح کره‌هایی با ابعاد میکرومتری ایجاد شده است. از راه کنترل استوکیومتری شرایط دمایی و فشاری واکنش می‌توان به ساختارهایی با اندازه‌ی مناسب‌تر و حفره‌های منظم‌تر دست یافت. در مورد سنتز ساختارهای کروی با سطوح صاف نیز استفاده از سورفکتانت مناسب در جهت سنتز قابل کنترل این ماده بسیار موثر خواهد بود. در سنتز این ساختارها از اوکتا دسیل آمین به منظور تجمع ذرات و تشکیل ساختارهای کروی استفاده شده است.

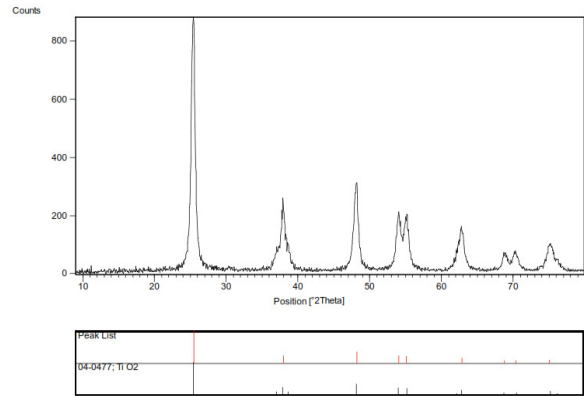
در شکل (۲) قسمت ب تصویر SEM این ساختارها نشان داده شده است. ساختارهای تقریباً کروی نشان داده شده در این تصاویر نشان می‌دهد که استفاده از اوکتا دسیل آمین در

۴- نتیجه گیری

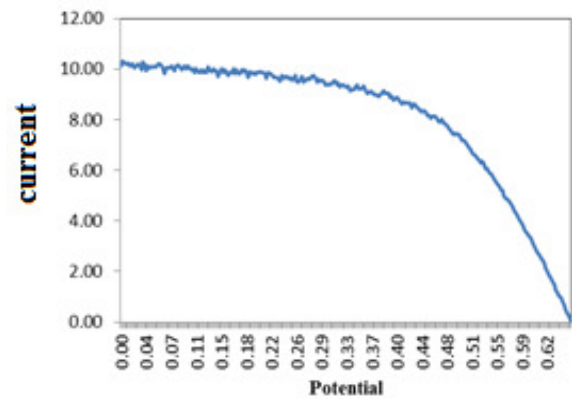
با تامل اندکی در فاکتورهای به دست آمده از سلول وابسته به ساختارهای کروی با حفره‌های نانو می‌توان دریافت که این ساختارها پتانسیل بالایی برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای داشته و نیازمند تلاش‌های بیشتر در زمینه بهبود و خالص‌سازی این مواد است. این ساختارها با داشتن حفره‌های مناسب سبب جذب هرچه بیشتر رنگ شده و چگالی جریان الکترون وابسته به سلول خورشیدی را افزایش می‌دهند. در مقایسه با ساختار کروی با حفره‌های نانو، ساختار دیگر با توجه به قدرت کمتر در جذب رنگ بازدهی کمتری از خود نشان داده است البته هر روش سنتز جدید نیاز به خالص‌سازی و بهینه‌سازی داشته و یکی از عوامل کاهش بازدهی این ساختارها می‌تواند تشکیل آگلومره‌های غیر کروی باشد. در این تحقیق به حداکثر بازدهی ۶/۱۲ درصد برای ساختارهای کروی با حفره‌های نانو و همچنین بازدهی ۳/۸ درصد برای ساختار کروی با سطح صاف دست یافتیم.

مراجع

- Service, R. F. *Science*. 2005, 309, 548-551.
- Potocnik, J. *Science*. 2007, 315, 810-810.
- Schiermeier, Q, Tollefson, J, Scully, T, Witze, A, Morton, O. *Nature*. 2008, 454, 816-822.
- Hagfeldt, A, Boschloo, G, Sun, L, Kloo, L, Pettersson, H. *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595-6663.
- Vogle, H, W, et al. *Chemical News*. 1873, 318-319.
- Graetzel, M. *Nature*. 2001, 414, 338-344.
- McEvoy, A. J, Graetzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1994, 32, 221-227.
- Gerischer, H, Tributsch, H. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1968, 72, 437-445.
- Gerischer, H, Michel-Beyerle, M. E, Rebentrost, F, Tributsch, H. *Electrochim. Acta* 1968, 13, 1509-1515.
- Matsumura, M, Nomura, Y, Tsubomura, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977, 50, 2533-2537.
- Alonso, N, Beley, M, Chartier, P, Ern, V. *Rev. Phys. Appl.* 1981, 16, 5-10.
- O'Regan, B, Graetzel, M. *Nature* 1991, 353, 737-740.
- Desilvestro, J, Graetzel, M, Kavan, L, Moser, J, Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2988-2990.
- Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.

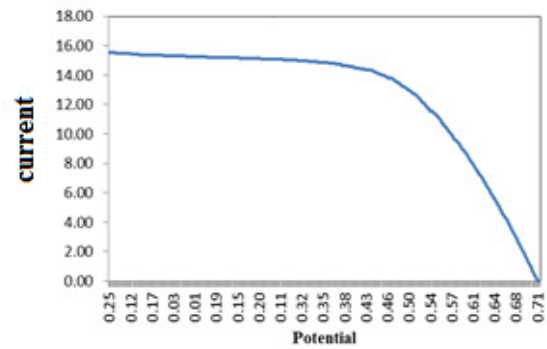


شکل ۴- الگوی XRD ساختارهای کروی با حفره‌های نانو.



شکل ۵- منحنی ولتاژ- جریان سلول با ساختارهای

کروی با سطوح صاف



شکل ۶- منحنی ولتاژ- جریان سلول با ساختارهای

کروی با حفره‌های نانو

همچنین فاکتورهای مربوط به این سلول از داده‌های این

نمودار استخراج و در جدول (۱) گنجانده شده است.

جدول ۱. فاکتورهای سلول وابسته به ساختارهای کروی با سطوح صاف.

ردیف	نام رنگ	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA)	FF (%)	η (%)
۱	N719	۰/۶۵	۱۰/۱۱	۰/۵۰	۳/۸۲
۲	N719	۰/۷۱	۱۵/۵۳	۰/۵۶	۶/۱۲

