

افزایش بازده سلول های خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از نانوبلورهای طلای پلاسمونیک با پوشش TiO_2 و SiO_2

لیلا شعبانی، احمد محمدی*، تهمنه جلالی

گروه فیزیک، دانشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه خلیج فارس بوشهر، بوشهر، ایران

چکیده: در این پژوهش، سنتز نانوذرات پلاسمونیک به روش انحلال شیمیایی و در سه مرحله انجام گرفت. سپس به بررسی نانوساختارهای هسته-پوسته Au@TiO_2 و Au@SiO_2 پرداخته شده است. این نانوذرات به عنوان فوتوآند در سلول های خورشیدی رنگدانه ای (DSSCs) استفاده شدند. پارامترهایی مانند جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و بهره تبدیل سلول خورشیدی رنگدانه ای مورد بررسی قرار گرفت. سلولی که در آن از Au@TiO_2 که با لیگاند مرکاپتو استیک اسید سنتز شده، استفاده شده است، بیشترین کارایی را دارد. علت این امر، افزایش اثر میدان نزدیک در نانوساختارهای هسته-پوسته طلا و ایجاد جریان نوری تقویت شده ناشی از پلاسمونیک پیش بینی شده است.

واژگان کلیدی: جذب، پلاسمون سطحی، نانوساختار Au@SiO_2 ، نانوساختار Au@TiO_2 .

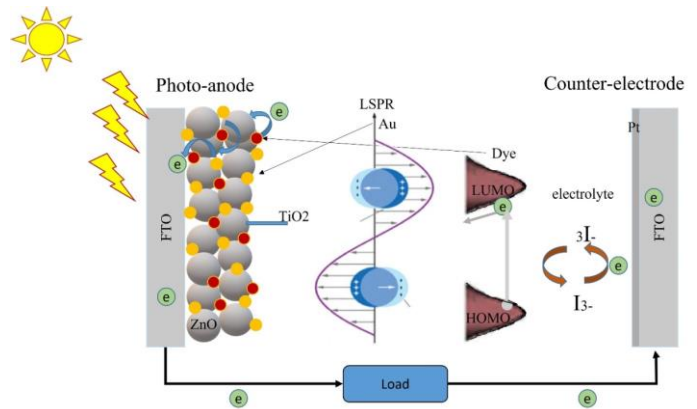
mohammadi@pgu.ac.ir

نسبت به زاویه تابش نور خورشید، انعطاف پذیری بالا، سبکی، ساخت و تولید آسان، تنوع در رنگ بندی، عدم دارا بودن اثرات زیست محیطی، مورد مطالعه بسیاری از محققان قرار گرفته اند [۴]. سلول های خورشیدی رنگدانه ای از یک فوتوآند از جنس نیم رسانا مانند TiO_2 ، ZnO ، SnO_2 و $[\text{Nb}_2\text{O}_5]$ [۵] و الکترودهای شفاف، رنگدانه های طبیعی و مصنوعی، حلال ها و محلول الکترولیت تشکیل شده اند. بهینه سازی هر جزء می تواند در افزایش بهره تبدیل انرژی این سلول ها نقشی مهمی ایفا کند. سلول رنگدانه ای از یک فوتوآند تشکیل شده است که روی آن یک لایه از نیم رسانا TiO_2 لایه نشانی می شود. سپس یک لایه از مولکول های رنگدانه روی نیم رسانا قرار می گیرد و الکترودهای شفاف به عنوان زیر لایه استفاده می شود، که روی آن یک لایه پلاتین لایه نشانی می شود. نوری که به آند سلول تابیده می شود، باعث برانگیخته شدن الکترون های نوار ظرفیت به نوار رسانش می شود. به دلیل کوچک بودن گاف نوری مولکول های رنگدانه از

۱- مقدمه

فناوری ساخت سلول های خورشیدی در سال های اخیر رشد فوق العاده ای داشته است. سلول های خورشیدی سیلیکونی یا دیگر سلول های خورشیدی مبتنی بر نیم رساناهای معدنی با وجود بازدهی بالا، بسیار گران قیمت هستند. همچنین فرایند ساخت آن ها نیازمند دماهای بالا و محیط بسیار تمیز می باشد [۱]. بنابراین سلول های خورشیدی آلی یک جایگزین امیدوارکننده هستند. تاریخچه فناوری فتوولتائیک بر پایه ی نیم رساناهای آلی به قرن ۲۰ برمی گردد [۲]. پیشرفت های اخیر نانو فناوری و استفاده از رنگدانه های مختلف، بهره ی سلول خورشیدی رنگدانه ای را تا ۱۲٪ افزایش داده است [۳]. اگرچه بازده سلول های خورشیدی رنگدانه ای نسبت به سلول های خورشیدی سیلیکونی پایین تر است اما به دلیل مزایای فراوان از جمله حساسیت کمتر این سلول ها

نیمرسانا TiO_2 که گاف نواری آن بزرگ تر است استفاده می شود. در این سلول از نیمرسانای دی اکسید تیتانیوم استفاده می شود که الکترون های برانگیخته را از رنگدانه به الکتروود انتقال می دهد. در نهایت طی یک چرخه، انتقال الکترون به محلول الکتروولیت صورت می گیرد (شکل ۱).



شکل ۱. شمایی از عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای با ذرات نانوپلاسمونیک

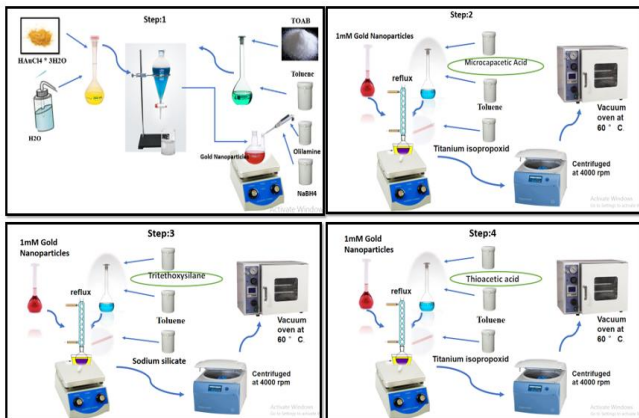
یکی از روش های موثر جهت گیراندازی نور در سلول های خورشیدی رنگدانه‌ای بهره گیری از خاصیت پلاسمونیک می باشد [۶]. فلزات دارای این خاصیت شامل طلا، نقره، مس و آلومینیم می باشند. در چند دهه گذشته، پلاسمون سطحی به یک رهیافت مهم به منظور افزایش بازده سلول خورشیدی تبدیل شده است [۷]. تحقیقات اولیه در سال ۱۹۵۰ بر روی پلاریتون پلاسمون سطحی در نانوذرات پلاسمونیک شروع شد [۲]. به جفت‌شدگی الکترون های آزاد روی سطح فلز با شدت امواج الکترومغناطیسی خارجی که در فصل مشترک فلز و دی الکتریک انتشار می یابد، پلاریتون پلاسمون سطحی گویند [۸]. در صورتی که بسامد نور فرودی با بسامد پلاسمون سطحی نانو ذرات فلزی یکسان باشد، تشدید پلاسمون سطحی موضعی (LSPR) اتفاق می افتد. شدت پلاریتون پلاسمون سطحی به عواملی مثل شکل، اندازه، جنس، ثابت دی الکتریک فلز و ثابت دی الکتریک محیط اطراف بستگی دارد [۹]. برخلاف مواد غیرآلی (معدنی) که پیوند نوع p-n دارند و در آنها نانو ساختارهای فلزی فعال برای پراکنده شدن نور به لایه جذب کننده فوتون استفاده می شود، نانوذرات فلزی به طور مستقیم در ساختار سلول های خورشیدی رنگدانه‌ای باعث افزایش جذب در سلول می شود و این عمل از طریق

جفت‌شدگی با میدان نزدیک رخ می دهد [۱۰]. صرف نظر از پیشرفت قابل توجه حاصل از ترکیب نانوذرات فلزی در لایه فعال سلول های خورشیدی رنگدانه‌ای، دانشمندان با برخی چالش ها روبه رو هستند. برای غلبه بر این مسئله، پیشنهاد می شود که نانوذرات فلزی با یک پوسته دی الکتریک نازک عایق بندی شود. چنین نانوذراتی را به اصلاح دی الکتریک @ فلز گویند. به دلیل خاصیت جالب توجه و کاربردهای گسترده‌ای که این مواد در زمینه های مختلف دارند، توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. از جمله کاربردهای آن می توان به استفاده از آنها در زمینه کاتالیزور [۱۱]، الکترونیک [۱۲] و غیره اشاره کرد. علت این امر کاهش واکنش پذیری، کاهش مصرف مواد گران بها، اصلاح سطح و پایداری آنهاست [۱۳]. پس در بیشتر سلول های رنگدانه‌ای، برای محافظت از نانوذره در مقابل خوردگی و جلوگیری از فرایند باز ترکیبی از یک لایه پوششی از جنس نیمرسانا بر روی نانوذرات استفاده می شود. این پوسته دی الکتریک هم چنین می تواند از تجمع نانوذرات و اختلال در مورفولوژی ماده فعال جلوگیری کند [۱۴]. چن و همکاران گزارش کردند که هسته فلزی اثر تشدید پلاسمون سطحی را القا می کند در حالی که پوسته دی الکتریک پراکندگی خوبی از نانوذرات ایجاد می کند [۱۵]. لی و همکاران [۱۶] نشان دادند که ترکیب نانوذره پوشیده شده با TiO_2 در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای باعث افزایش جذب مولکول های رنگدانه می شود. لایه پوششی استفاده شده معمولاً از نیمرسانایی مانند TiO_2 ، SiO_2 ، ZnO ، Al_3O_2 و غیره می باشد [۱۷]. در این پژوهش نانوذرات $Au@TiO_2$ و $Au@SiO_2$ با لیگندهای مختلف سنتز شدند. سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب نوری بلورهای نانوپلاسمونیک بررسی شد. همچنین طیف جذب مخلوط نانوذرات و دی اکسید تیتانیوم با رنگدانه‌ی N719 با همین دستگاه بررسی شد. همچنین تاثیر جنس پوسته در میزان بهره سلول بررسی شد. سپس نانو ذرات سنتز شده برای ساخت سلول های خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSC) مبتنی بر TiO_2 مورد استفاده قرار گرفتند. سرانجام عملکرد فتوولتاییک DSSC با اندازه گیری منحنی جریان-ولتاژ مورد بررسی قرار گرفت.

² metal@dielectric

¹ Localized Surface Plasmon Resonance

۲- مواد و روش ساخت



شکل ۲. مراحل سنتز هسته-پوسته ($Au@TiO_2$ و $Au@SiO_2$). مرحله اول سنتز نانوذره طلا. مرحله دوم سنتز هسته-پوسته ($Au@TiO_2$) با استفاده از مرکاپتواسید استیک، مرحله سوم سنتز هسته-پوسته ($Au@SiO_2$) با استفاده از تری متوکسی سیلان، مرحله چهارم سنتز هسته-پوسته ($Au@TiO_2$) با تایواسید استیک، مرحله پنجم سنتز هسته-پوسته ($Au@TiO_2$) با تری مرکاپتو پروپانویک اسید و مرحله ششم ساخت خمیر این نانوذرات.

تتراکلروآئوریک اسید سه آبه ($HAuCl_4.3H_2O$)، تیتانیوم ایزوپروکساید ($(C_2H_6O)_4Ti_4$) و اولیل آمین (P_4) از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. بقیه مواد از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین شیشه FTO، خمیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و خمیر تیتانیوم دی اکسید پراکنده ۳۰۰ نانومتری و رنگدانه N719 از سولارشریف خریداری شده است. نانوذرات پلاسمونیک که در ساختار سلول خورشیدی به کار گرفته می شود با روش انحلال شیمیایی و در طی سه فاز سنتز گردید. تمامی مراحل واکنش ها تحت یک فضای گاز نیتروژن انجام شد.

۲-۱- فاز اول، سنتز نانوذرات طلا

در مرحله اول ابتدا نانو ذره طلا با پوششی از اولیل آمین سنتز شد. به این صورت که ابتدا ماده تترا کلرو آئوریک اسید سه آبه با فرمول شیمیایی $HAuCl_4.3H_2O$ با غلظت ۱۰ میلی مولار در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر ۳ بار یونیزه، حل شد. سپس ماده تترا اوکتیل آمونیوم برومید با نام اختصاری TOAB با ۵۰ میلی لیتر تولوئن (به عنوان حلال) حل شد. در ادامه هر دو محلول ساخته شده داخل کیف دکانتور ریخته شد. به دلیل اینکه آب چگالی بالاتری نسبت به تولوئن دارد به سمت پایین کشیده می شود و پس از اینکه همه پیش سازهای طلا به فاز تولوئن منتقل شد به آرامی فاز آب جدا شد. به پیش ماده Au-TOAB مقدار ۱/۶۵ میلی لیتر اولیل آمین اضافه شد و تحت گاز نیتروژن همزده شد و بعد از ۱۰ دقیقه در حالی که محلول با دور تند روی همزن مغناطیسی در حال چرخش می باشد، مقدار ۰/۲۸۶ گرم سدیم بور هیدرید با فرمول شیمیایی $NaBH_4$ با آب مقطر به حجم ۱۵ میلی لیتر رسانده شد و به صورت قطره قطره به محلول واکنش قبلی اضافه شد. این ماده به عنوان احیاکننده و به منظور تشکیل نانوذره طلا به واکنش اضافه می شود. واکنش بعد از ۳۸ ساعت چرخش تحت گاز هیدروژن به رنگ قرمز عمیق درآمد که نشان دهنده تشکیل نانو ذرات طلا می باشد (شکل ۲).

برای رشد پوسته در اطراف نانوذرات طلا و تولید نانو هسته-پوسته طلا-تیتانیوم دی اکسید، ابتدا محلول نانوذره که در مرحله قبل سنتز شد به غلظت ۱ میلی مولار رسانده شد. سپس مرکاپتو استیک اسید تهیه شده با غلظت ۱۰ میلی مولار در حلال تولوئن به نانوذرات طلا تولید شده در مرحله قبل اضافه شد. عامل اسیدی، هسته از جنس نانوذرات طلا را از پوسته ای به جنس تیتانیوم دی اکسید جدا می کند. علاوه بر این، با اضافه کردن ماده حاوی تیتانیوم به محلول قبل با پیوندهایی که عامل اکسیژن دار اسیدی با تیتانیوم برقرار می کند، در نهایت پوسته ای از جنس دی اکسید تیتانیوم در اطراف نانوذرات طلا ایجاد می شود. پس از آنکه محلول نانوذرات طلا به محلول مرکاپتو استیک اسید اضافه شد، محلول به مدت ۲۴ ساعت روی استیرر همزده شد. سپس مقدار ۸۰ میکرو لیتر تیتانیوم ایزوپروکساید به محلول قبل اضافه شد. واکنش بر روی همزن مغناطیسی در دمای جوش حلال (تولوئن) یعنی در دمای ۱۱۱ درجه سانتی گراد و به مدت ۷ ساعت رفلاکس شد. سپس، رسوب به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۴۰۰۰ در ثانیه سانتریفیوژ شد. در نهایت این کار ۴ مرتبه با همین دور و زمان برای شستشو با اتانول تکرار شد. در آخر، نمونه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در داخل اون خلاء خشک شد (شکل ۲).

۲-۲- فاز دوم، سنتز نانوذرات $Au@TiO_2$

¹Fluorine-doped Tin Oxide

در مراحل بعد، ۳-مرکاپتو پروپانویک اسید و تایو استیک اسید جایگزین مرکاپتو استیک اسید در روش بالا شدند و نانوذرات هسته-پوسته $Au@TiO_2$ تولید شدند (شکل ۲).

۲-۳- فاز سوم، سنتز نانوذرات $Au@SiO_2$

برای سنتز این نانو هسته-پوسته مشابه فاز دوم عمل شد. ابتدا ۱ میلی لیتر از نانوذرات تولید شده در فاز اول برداشته و با تولوئن به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. سپس ۶۰ میکرو لیتر تری متوکسی سیلان با تولوئن به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد. سپس دو محلول فوق با یکدیگر مخلوط شده و به مدت یک ساعت تحت گاز نیتروژن روی همزن مغناطیسی همزده شد. بعد از این مرحله ۱۰ میکرو لیتر سدیم سیلیکات به محلول در حال همزدن اضافه شد و در دمای جوش تولوئن یعنی ۱۱۱ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت رفلاکس شد. نمونه پس از اتمام رفلاکس سانترفیوژ شد. سپس رسوب بدست آمده، سه مرتبه با اتانول شستشو داده شد. در آخر، نمونه ها به مدت ۲ روز در آن خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت (شکل ۲).

۲-۴- تهیه خمیر نانوذرات هسته-پوسته

به منظور تهیه خمیر نانوذرات، نسبت وزنی مقدار نانوذرات به خمیر تیتانیوم دی اکسید مشابه با مقالات قبلی ۰/۷ نسبت وزنی انتخاب شد [۱۸]. مقدار نانوذره و خمیر با توجه به این نسبت برداشته شد. ابتدا ۰/۱ گرم خمیر تیتانیوم دی اکسید برداشته شد و کاملاً در اتانول حل شد. پس از آن ۰/۷ گرم از نانو هسته-پوسته ساخته شده در فاز دوم و سوم به آن اضافه شد. در ظرف حاوی نمونه با درپوش بسته شده و به مدت ۴۸ ساعت داخل حمام فراصوت قرار گرفته بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفت (مواد همزمان با سونیکه شدن چرخشده می شوند). این کار به منظور یک دست شدن مواد نانو هسته-پوسته در خمیر انجام شد. پس از خارج کردن نمونه ها، اتانول درون خمیر با استفاده از هیتر بخار شد (شکل ۲).

۲-۵- مراحل ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای

به منظور لایه نشانی خمیر نانوذرات و خمیر تیتانیوم دی اکسید، ابتدا مراحل شستشو شیشه های زیر لایه FTO انجام شد. سپس

خمیر ساخته شده توسط روش دکتر بلید [۲۰] روی شیشه های زیر لایه، لایه نشانی شد. برای این منظور، ابتدا، چند قطره اتانول به منظور یک دست شدن لایه روی شیشه ریخته شد. همچنین برای اینکه همه سلول ها تحت شرایط یکسان باشند، خمیر نانوذرات ساخته شده هم زمان با هم لایه نشانی شد. سپس همگی به مدت ۶ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد، درون کوره قرار داده شدند. پس از خارج کردن آنها، شیشه های لایه نشانی شده به مدت ۲ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شوند. پس از اینکه خمیر نانوذرات دو مرتبه بر روی شیشه مورد نظر لایه نشانی شد، خمیر TiO_2 پراکنده^۲ با اندازه حدود ۳۰۰ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. از این خمیر به منظور کاهش بازتاب، درون سلول استفاده شد که تاثیر زیادی در میزان جذب فوتون ها، جلوگیری از بازتاب و همچنین عدم بازترکیبی درون سلول دارد. این خمیر همانند روش قبل لایه نشانی شد و مجدد دو تا سه قطره اتانول به منظور یکنواخت شدن لایه و استحکام بیشتر روی شیشه لایه نشانی شده ریخته شد. سپس شیشه های تهیه شده زیر درپوش و در دمای محیط قرار گرفت تا خشک شود. سپس شیشه های که لایه نشانی شده بود با برنامه دمایی زیر در کوره قرار گرفت. ۶ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد، ۱۰ دقیقه در دمای ۳۲۵ سانتی گراد، ۱۰ دقیقه در دمای ۳۷۵ درجه سانتی گراد، ۱۵ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد و ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد (شکل ۳). سپس الکترودهای لایه نشانی شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول رنگدانه N719 قرار گرفتند. از الکترودهای فوق به عنوان فوتوآند استفاده شد. همچنین فوتوکاتد با لایه نشانی یک قطره پلاتین بر روی شیشه FTO ساخته شد. در نهایت با روی هم قرار دادن و آب بندی کردن فوتوآند و فوتوکاتد و تزریق الکترولیت دیدید/تری دیدید، سلول تهیه شد

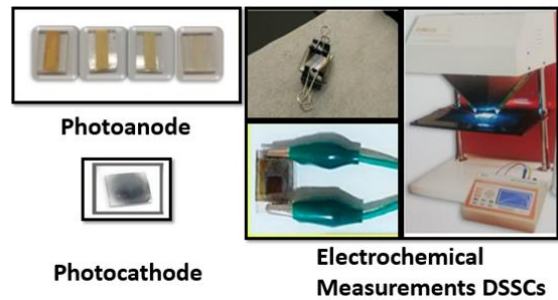
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف جذبی نانوساختارها

ساختار هسته ای فلزی با پوسته نیم رسانا با استفاده از سنتز سه

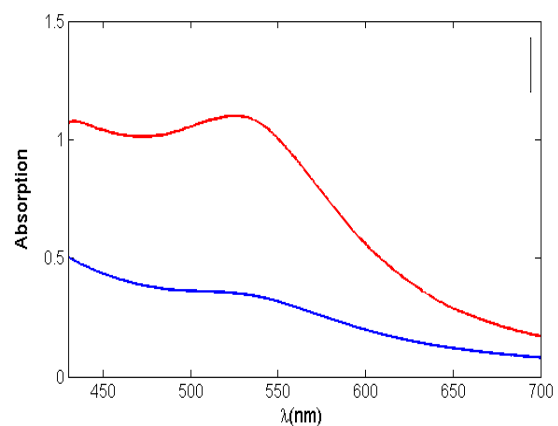
¹ Doctor blade

² Scatter



شکل ۳. اجزای سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، فوتوآند و فوتوکاتد و سلول نهایی

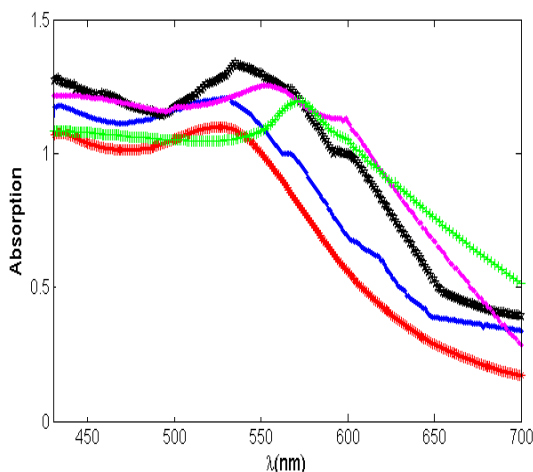
مرحله‌ای که شامل کاهش یون‌های فلزی، اتصال لیگاند روی سطح نانوذرات طلا و هیدرولیز تیتانیوم ایزوپروپوکساید و سدیم سیلیکات به ترتیب به عنوان پیش ماده TiO_2 و SiO_2 هستند، تهیه شدند. پس از سنتز نانوذرات طلا در مرحله اول واکنش طیف UV-Vis با دستگاه اسپکتروفوتومتر گرفته شد (شکل ۴). نمودار شکل ۴ طیف جذب نانوذره طلا بعد از گذشت ۱۸ و ۳۴ ساعت همزدن را نشان می‌دهد. قله نمودار در طول موج ۵۲۷ نانومتر قابل مشاهده است. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان همزدن مکان قله تغییری نمی‌کند اما جذب افزایش می‌یابد و نمودار تیزتر می‌شود که نشان می‌دهد غلظت نانوذرات طلا با افزایش زمان همزدن افزایش می‌یابد. همچنین با گذشت زمان همزدن، رنگ نانوذره طلا به قرمز عمیق‌تر میل می‌کند.



شکل ۴. طیف جذبی UV-Vis نانوذرات طلا بعد از گذشت ۱۸ (آبی) و ۳۴ (قرمز) ساعت همزدن

شکل ۵ طیف جذبی ۵ نوع نانوساختار تهیه شده یعنی نانوذرات طلای اولیه، $Au@SiO_2$ و $Au@TiO_2$ تهیه شده با استفاده از ۳-مرکاپتو پروپانوئیک اسید، تایو استیک اسید و مرکاپتو استیک اسید را در حلال تولوئن نشان می‌دهد. همگی این نانوساختارها دارای پلاسمون سطحی هستند، که از میزان جذب در این نمودار

فعالیت پلاسمونیک نانوهسته-پوسته طلا قابل تأیید است. قله پلاسمون سطحی برای نانوذرات طلا، طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند مرکاپتو استیک اسید، طلا-سیلیسیوم دی‌اکسید با لیگاند تری متوکسی سیلان، طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند تایو استیک اسید و طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند ۳-مرکاپتو پروپانوئیک اسید در تولوئن به ترتیب در ۵۲۶، ۵۴۰، ۵۳۰، ۵۵۸ و ۵۷۳ نانومتر مشاهده شد. برای نانوذره طلا قله در ۵۲۶ نانومتر است و این تغییر در پیک پلاسمون در ۴ نوع نانوهسته-پوسته دیگر به پوسته دی‌الکتریک اطراف نانوهسته طلا و همچنین ضخامت پوسته نسبت داده می‌شود. علاوه بر این ضریب شکست بالای سیلیسیوم دی‌اکسید و تیتانیوم دی‌اکسید بر جذب پلاسمون سطحی تأثیر می‌گذارد [۱۸].

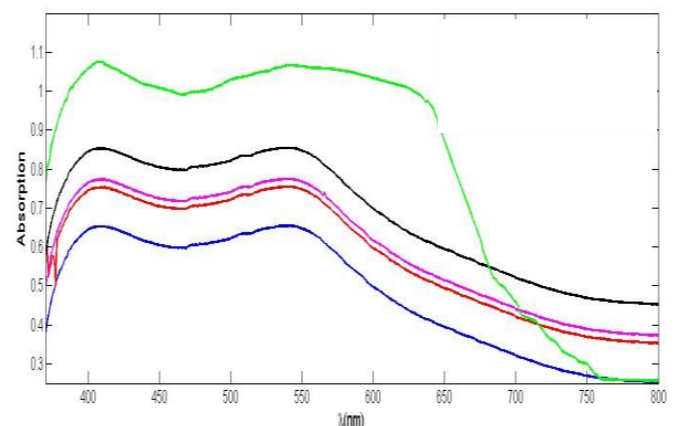


شکل ۵. طیف جذبی نانوساختارهای طلای اولیه (قرمز)، $Au@SiO_2$ (آبی) و $Au@TiO_2$ تهیه شده با استفاده از ۳-مرکاپتو پروپانوئیک اسید (سبز)، تایو استیک اسید (صورتی) و مرکاپتو استیک اسید (مشکی) در حلال تولوئن.

۳-۲- بررسی تأثیر نانوپوسته بر جذب نوری رنگدانه

در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، مولکول‌های رنگدانه روی لایه TiO_2 مزوسکوپي قرار می‌گیرند. به منظور بررسی اثر نانوساختارهای تهیه شده بر عملکرد DSSC، مطابق با مطالعات قبلی [۱۷]، نانوذرات سنتز شده به طور جداگانه با خمیر TiO_2 با نسبت حدود ۰.۷٪ ترکیب شدند. به روش دکتر بلید لایه نشانی TiO_2 و خمیر TiO_2 مخلوط با $Au@TiO_2$ و $Au@SiO_2$ با لیگاندهای مختلف روی الکترودهای شفاف FTO انجام شد. در این کار الکترودهای شفاف لایه نشانی شده با خمیر TiO_2 خالص

به عنوان مرجع قرار گرفت. سپس رنگدانه بر روی الکترودهای تهیه شده بارگذاری شد. پس از بارگذاری رنگدانه روی الکترودهای شفاف مجدداً طیف جذبی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). از طیف جذبی مشخص است که بارگذاری رنگدانه با استفاده از نانوذرات در ساختار هر ۴ الکترودها با موفقیت انجام شده است. با وجود اینکه هر پنج الکترودها در شرایط یکسان و به صورت همزمان و با مقدار رنگدانه یکسان غوطه‌ور شدند ولی به نظر می‌رسد که الکترودهای نانوهِسته-پوسته طلا-سیلیسیوم دی‌اکسید و طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند تایو استیک اسید، اثر قابل توجه تری بر خواص جذب رنگدانه دارند. حتی رنگدانه جذب شده بر روی خمیر تیتانیوم دی‌اکسید حاوی نانوهِسته-پوسته طلا-سیلیسیوم دی‌اکسید جذب بیشتری نسبت به سه الکترودهای دیگر دارد. افزایش در جذب رنگدانه باعث افزایش جذب نور و همچنین افزایش انتقال انرژی می‌شود. این حالت بر اثر جفت‌شدگی میدان نزدیک بین پلاسمون سطحی و حالت برانگیخته مولکول‌های رنگدانه به وجود می‌آید [۱۸].



شکل ۶ طیف جذبی الکترودهای لایه نشانی شده با خمیر TiO_2 خالص (آبی)، خمیر TiO_2 مخلوط با لیگاند های ۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید (بنفش)، تایو استیک اسید (سبز) و مرکاپتو استیک اسید (قرمز) و خمیر TiO_2 مخلوط با Au@SiO_2 (مشکی) بعد از قرار گرفتن در رنگدانه N719.

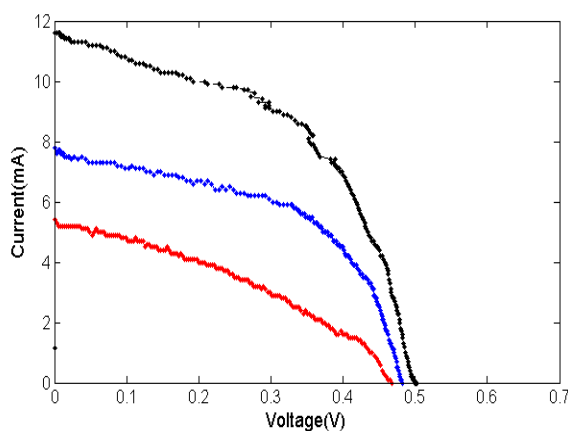
۳-۳- بررسی عملکرد DSSC تهیه شده

اگر اثر تشدید پلاسمون سطحی عامل افزایش جذب باشد باید بتوان این تاثیر را در طیف فوتوجریان الکترودهای DSSC نیز مشاهده کرد. پس از ساخت سلول‌ها و بستن مدار با استفاده از دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی مدل NanoSAT-IIIS-210، افزایش بازده سلول خورشیدی با استفاده از الکترودهای تهیه

شده، مشاهده شد. این آزمایشات چندین بار تکرار شد تا از صحت تغییرات مشاهده شده اطمینان حاصل شود. جریان و ولتاژ مشاهده شده هر چند اندک، می‌تواند به اثر تشدید پلاسمون سطحی نسبت داده شود. پارامترهای بدست آمده از منحنی جریان-ولتاژ برای فوتوآندهای شامل خمیر نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم و طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند مرکاپتو استیک اسید، طلا-سیلیسیوم دی‌اکسید با لیگاند مرکاپتو استیک اسید، طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند تایو استیک اسید و طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند ۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید در جدول ۱ آورده شده اند. همچنین منحنی جریان-ولتاژ برای سه سلول تهیه شده از نانوذرات خالص TiO_2 ، Au@TiO_2 با لیگاند مرکاپتو استیک اسید و لیگاند ۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید در شکل ۷ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصه‌های سلول خورشیدی تهیه شده با استفاده از نانوهِسته-پوسته‌های مختلف

نوع نانو ساختار	جریان (میلی آمپر)	ولتاژ (میلی ولت)	فاکتور تبدیل (%)	بهره
TiO_2 خالص	۵٫۰۴	۴۶۷	۰٫۴۱	۵٫۶۷
Au@TiO_2 (مرکاپتو استیک اسید)	۱۴٫۳۲	۷۲۱	۰٫۶۳	۸٫۲۶
Au@SiO_2 (تری متوکسی سیلان)	۷٫۸	۴۸۲	۰٫۸۵	۶٫۳۴
Au@TiO_2 (۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید)	۱۱٫۲۰	۵۰۲	۰٫۵۶	۷٫۲۶
Au@TiO_2 (تایو استیک اسید)	۷٫۸	۴۸۲	۰٫۵۸	۶٫۳



شکل ۷. نمودار جریان-ولتاژ برای سه نوع سلول تهیه شده با نانوذرات خالص TiO_2 (قرمز)، Au@TiO_2 با لیگاند مرکاپتو استیک اسید (مشکی) و لیگاند ۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید (آبی) با دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی.

3. S. Ahn, D. Rourke, & W. Park, J. Opt., 18(3), 033001 (2016).
4. E. Palomares, J. Clifford, S> Haque, T. Lutz, & J. Durrant, J. Am. Chem. Soc., 125(2), 475-482. (2013).
5. Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, J. Bisquert, & H. Imai, J. Phys. Chem. B, 110(50), 25210-25221. (2006)
6. S. Wang, D. Borca-Tasciuc, & D. Kaminski, J. of Appl. Phys., 109(7). (2011).
7. H. Atwater, & A. Polman, Nature mat., 9(3), 205-213. (2010).
8. W. Barnes, A. Dereux, & T. Ebbesen, nature, 424(6950), 824-830.(2003).
9. E. Ringe, J. McMahon, K. Sohn, C. Cobley, Y. Xia, J. Huang, R. Van Duyne, The J. Phys. Chem. C, 114(29), 12511-12516. (2010).
10. C. Nahm, H. Choi, J. Kim, D. Jung, C. Kim, J. Moon, B. Park, App. Phys. Lett., 99(25).(2011).
11. S. Balakrishnan, M. Bonder, & G. Hadjipanayis, J. magnet. & mag. Mat., 321(2), 117-122.(2009).
12. L. Lauhon, M. Gudiksen, D. Wang, C. Lieber, nature, 420(6911), 57-61.(2002).
13. S. Kalele, S. Gosavi, J. Urban, & S. Kulkarni, Cur. Sci., 1038-1052. (2006).
14. K. N'konou, L. Peres, & P. Torchio, Plasmonics, 13, 297-303. (2018).

بر اساس اطلاعات جدول ۱، برای سلول شامل نانوساختار $Au@TiO_2$ (۳-مرکاپتو پروپانویک اسید)، جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و بهره تبدیل به ترتیب برابر $11/20$ میلی آمپر، 502 میلی ولت، $0/56$ و $7/26$ درصد محاسبه شد. برای $Au@TiO_2$ (تایو استیک اسید)، جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و بهره تبدیل به ترتیب برابر $7/8$ میلی آمپر، 482 میلی ولت، $0/58$ و $6/34$ درصد محاسبه شد. همچنین برای خمیر نانوذره دی اکسید تیتانیوم بدون نانو هسته-پوسته، جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و بهره تبدیل به ترتیب برابر $5/4$ میلی آمپر، 467 میلی ولت، $0/41$ و $5/6$ درصد محاسبه شد. افزایش کارایی سلول با استفاده از نانوذرات پلاسمونیک هسته-پوسته کاملاً مشخص است. همچنین جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز این سلولها افزایش چشمگیری یافته اند. در مجموع می توان گفت که سلول شماره ۲ یعنی سلولی که در آن از $Au@TiO_2$ (مرکاپتو استیک اسید) استفاده شده است، بیشترین کارایی را دارد.

۴- نتیجه گیری

در این کار، نانو هسته-پوسته طلا با لیگاندهای متفاوت در سلول های خورشیدی رنگدانه ای مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از نانوذرات طلا با ترکیبات خلاقانه می تواند به بهبود جذب در سلول خورشیدی منجر شود. استفاده از نانو ذرات پلاسمونیک مانند طلا باعث افزایش تشدید پلاسمون سطحی نسبت به سایر نانوذرات فلزی می شود و در نتیجه بهره سلول خورشیدی با استفاده از این نانوذرات طلا افزایش می یابد.

مراجع

1. J. Peng, L. Lu, & H. Yang, reviews, 19, 255-274. (2013)
2. H. Kim, S. Nam, J. Jeong, S. Lee, J. Seo, H. Han, & Y. Kim, Korean J. Chem. Eng., 31, 1095-1104. (2014)

15. B. Chen, W. Zhang, X. Zhou, X. Huang, X. Zhao, H. Wang, S. Yang, *Nano En.*, 2(5), 906-915.(2013).
16. Y. Li, Y. Zhou, Y. Wang, R. Zhou, Q. Ling, H. Niu, J. Xu, *Electrochimica Acta*, 293, 230-239.(2019).
17. B. Li, X. Wang, M. Yan, & L. Li, *Mat. Chem. &Phys.*, 78(1), 184-188.(2003).
18. B. Li, X. Wang, M. Yan, & L. Li, *Key Eng. Mat.*, 224, 577-580.(2002).
19. T. Jalali, P. Arkian, Z. Solati, M. Jalali, *M IOP Solid-State Science and Technology. Interfaces* 9(6), 065022.(2020).
20. M. Golshan, et al. *J. Photochem. & Photobio. A: Chemistry* 388, 112191 (2020).



Increasing the efficiency of dye-sensitized solar cells using plasmonic gold nanocrystals with SiO₂ and TiO₂ coating

L. Shabani, A. Mohammadi*, T. Jalali

Department of Physics, Faculty of Science and Nanotechnology, Bushehr Persian Gulf University, Bushehr, Iran

Abstract: In this research, the synthesis of plasmonic nanoparticles was carried out by chemical dissolution method in three steps. Then, Au@TiO₂ and Au@SiO₂ core-shell nanostructures have been investigated. These nanostructures were used as photoanode in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Parameters such as short circuit current, open circuit voltage, fill factor and conversion efficiency of DSSCs were obtained. The cell in which Au@TiO₂ synthesized with mercaptoacetic acid ligand is used, has the highest efficiency. The primary causes of this are the heightened near-field effect of gold nanoparticles (AuNP) and the creation of enhanced photocurrent due to plasmonics.

Keywords: Absorption, Surface plasmon, Au@SiO₂ nanostructure, Au@TiO₂ nanostructure.