

بررسی اثر روش لایه نشانی دیاکسید تیتانیوم (TiO_2) بر عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه (DSSC)

فرشته مومنی^{۱*}، مهرداد کاشفی تربتی^۲

۱- کارشناس ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران

*fereshteh.momeni@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۹/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۲/۱۰)

چکیده

جزء اصلی در یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه (DSSC) فتوالکترود است که شامل زیرلایه‌ی پوشیده شده با یک اکسید نیمه رسانا می‌باشد. در این تحقیق اثر دو روش لایه نشانی دکتر بلید و پوشش‌دهی چرخشی بر عملکرد و بازده DSSC مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که در روش پوشش‌دهی چرخشی، تخلخل و جذب رنگدانه کمتر از روش دکتر بلید است، اما به علت ایجاد یک پوشش کم ترک و پیوسته بازده DSSC بیشتر از روش دکتر بلید است.

واژه‌های کلیدی:

سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه، روش دکتر بلید، روش پوشش‌دهی چرخشی.

۱- مقدمه

جلب کرده‌اند [۶]. اولین DSSC در سال ۱۹۹۱ توسط گرتزل و ارگان ساخته شد [۷]. یک DSSC از یک فتوالکترود شامل زیرلایه پوشش داده شده با اکسید نیمه رسانا با گاف انرژی زیاد و الکترود مقابله شامل زیرلایه پوشش داده شده با یک کاتالیزگر (معمولًا پلاتین) ساخته می‌شود که فضای بین دو الکترود با الکتروولیت حاوی زوج ریداکس (معمولًا زوج آیدید-تری آیدید) پر می‌گردد [۸]. اکسید نیمه رسانایی که معمولاً استفاده می‌شود دیاکسید تیتانیوم (TiO_2) با گاف انرژی $3/1\text{eV}$ است که نور را در ناحیه‌ی فرابنفش جذب می‌کند اما نسبت به نور مرئی شفاف است [۹-۱۰]. بنابراین یک تک لایه از رنگدانه به

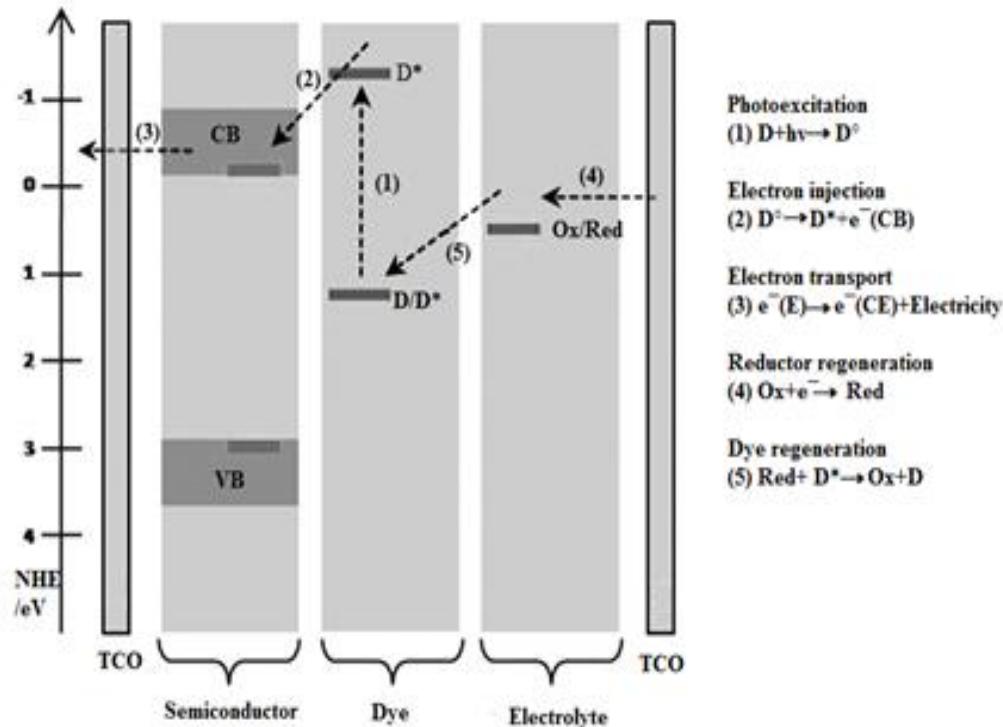
رشد جمعیت جهان و صنعتی شدن آن، نیاز به انرژی الکتریکی را روز به روز افزایش می‌دهد. محدود بودن منابع سوخت‌های فسیلی و مشکلات مربوط به دفع زیاله‌های هسته‌ای و خطرات نیروگاه‌های اتمی سبب شده‌اند تا بشر به دنبال جایگزینی برای این منابع انرژی برای تولید الکتریسیته باشد [۴-۶]. انرژی خورشید که منع رایگان، پاک و تجدیدپذیر انرژی به شمار می‌رود، از طریق سلول‌های خورشیدی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. تبدیل نور خورشید به الکتریسیته اثر فتوولتایک نامیده می‌شود [۵]. در میان سلول‌های خورشیدی مختلف، سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه^۱ (DSSC) به خاطر بازده بالا، فرآیند ساخت آسان و هزینه‌ی تولید کم توجه زیادی را به خود

DSSC دارد [۱۴]. برای به دست آوردن بازده بالا در DSSC لازم است لایه‌ی اکسید تیتانیوم مساحت سطح بالایی داشته باشد، یعنی میزان تخلخل‌های آن زیاد باشد، زیرا سبب جذب بیشتر مولکول‌های رنگدانه و به تبع آن افزایش نور برداشت می‌شود [۱۵]. علاوه بر این اتصال خوب بین نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و چسبندگی خوب آن‌ها به زیرلایه، به منظور کاهش بازترکیب الکترون‌های تولید شده توسط نور با تری‌آیدید موجود در الکترولیت و اطمینان از هدایت الکتریکی خوب ضروری است [۱۶]. بنابراین روش لایه نشانی خمیر دی‌اکسید تیتانیوم به علت تاثیرگذاری بر میزان تخلخل‌ها و همچنین اتصال نانوذرات به زیرلایه، اثر زیادی بر بازده DSSC دارد. در این تحقیق دو روش لایه نشانی دکتر بلید و پوشش‌دهی چرخشی به منظور بررسی تاثیرگذاری هر یک بر بازده DSSC با هم مقایسه شدند.

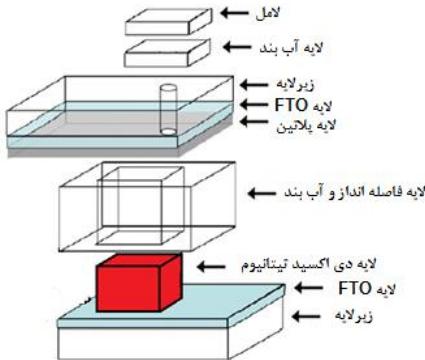
سطح نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم متصل می‌شود که می‌تواند نور را در ناحیه‌ی مرئی جذب کند. وقتی نور خورشید به DSSC می‌تابد رنگدانه اکسید شده و یک الکtron به نوار رسانش اکسید نیمه رسانا تزریق می‌کند. رنگدانه‌ی اکسید شده توسط یون‌های آیدید (I^-) احیا می‌شود. تری آیدید (I_3^-) حاصل از اکسید شدن آیدید نیز در الکترود مقابل پلاتینی احیا می‌شود [۱۱]. شکل (۱) دیاگرام انرژی و واکنش‌های یک DSSC را نشان می‌دهد [۱۲]. بازده یک DSSC با استفاده از رابطه‌ی (۱) به دست می‌آید [۱۳]:

$$\eta = J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF / P_{in} \quad (1)$$

در رابطه‌ی قبل، J_{sc} ، V_{oc} و P_{in} به ترتیب چگالی جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و توان ورودی هستند. طبیعت و مورفولوژی لایه‌ی TiO_2 تاثیر زیادی بر بازده



شکل (۱): دیاگرام انرژی و واکنش‌ها در یک DSSC



شکل (۲): اجزای DSSC و ترتیب قرار گرفتن آن‌ها

۳-۲- روش‌های مشخصه‌یابی سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه

ضخامت لایه دی اکسید تیتانیوم توسط دستگاه اندازه گیری مختصات (CMM, baces 3D) اندازه گیری شد. طیف جذب فرابنفش - مرئی توسط دستگاه طیف‌سنج فرابنفش - مرئی (agilent8453) به دست آمد. واجذبی رنگدانه‌ی جذب شده به وسیله‌ی فتوالکترودها به مدت ۲ ساعت در محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم در مخلوط آب و اتانول (با نسبت مساوی) صورت پذیرفت. مشخصات جریان - ولتاژ تحت تابش استاندارد (AM1.5) با استفاده از پتانسیواستات (palmsens) اندازه گیری شد. مورفولوژی لایه دی اکسید تیتانیوم نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO 1450VP (35 KV) بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

روش لایه نشانی TiO_2 اثرات زیادی بر ویژگی‌های لایه‌ی ایجاد شده و در نتیجه بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای دارد. برای بررسی اثر روش ساخت لایه TiO_2 روی بازده DSSC، از روش پوشش‌دهی چرخشی و دکتر بلید برای ایجاد لایه‌های با ضخامت مساوی استفاده شد. سپس دو روش از لحظه ریزساختار، مقدار جذب رنگدانه و بازده سلول مبتنی بر هر کدام مقایسه شدند. مشخصات هر کدام از این دو نمونه در جدول (۱) آمده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

برای ساخت سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه از زیرلایه با پوشش اکسید هادی شفاف از نوع FTO با ابعاد cm ۱/۵cm×۱/۵ (TEC-15, Dyesol) ۵۳۵ (solaronix N719)، الکتروولیت استاندارد بر پایه ید، پودر دی اکسید تیتانیوم P25 (Aerosil, Japan)، ترایتون ۱۰۰-X (applichem) به منظور پراکنده کردن نانوذرات TiO_2 در خمیر، استیل استون (Merck) به منظور نگه داشتن نانوذرات TiO_2 در حالت کلوئیدی، اتانول (Merck)، تراکلرید تیتانیوم (Hopkin & Williams) و هیدروکسید سدیم استفاده شد.

۲-۲- ساخت سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه

برای تهیه خمیر TiO_2 ۲ گرم پودر P25 با ۸ میلی لیتر اتانول، ۰/۸ میلی لیتر استیل استون و ۰/۱ میلی لیتر ترایتون ۱۰۰-X به مدت ۴۸ ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد [۱۷]. دو فتوالکترود با روش دکتر بلید [۱۸] و پوشش دهنده چرخشی (۲۴) ثانیه - ۱۷۰ rpm - Modern technology Development (S.C.S.86) تهیه و سپس در دمای $45^{\circ}C$ تف جوشی شدند. مساحت لایه دی اکسید تیتانیوم در تمام فتوالکترودها، ۰/۲۵ سانتیمتر مربع بود. فتوالکترودهای سرد شده در کوره مجدداً تا دمای $70^{\circ}C$ گرم شدند و به مدت ۲۰ ساعت در محلول رنگدانه قرار گرفتند. برای ساخت الکترود مقابل با پوشش پلاتینی، یک قطره محلول ۵ میلی مولار H_2PtCl_6 روی زیرلایه هادی با دو سوراخ به منظور تزریق الکتروولیت، لایه نشانی و سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دمای $460^{\circ}C$ تف جوشی شد. فتوالکترود و الکترود مقابل توسط یک لایه چسب دو طرفه به هم متصل شدند. الکتروولیت از طریق سوراخ‌های موجود در الکترود مقابل به فضای بین دو الکترود تزریق شد. سپس سوراخ‌ها توسط یک تکه چسب دو طرفه و لامل بسته شدند تا از خروج و تبخیر الکتروولیت جلوگیری شود. ترتیب و نحوه قرار گرفتن اجزای DSSC در شکل (۲) نشان داده شده است.

مساحت سطح ویژه و میزان تخلخل افزایش می‌باید [۲۰]. بنابراین با توجه به مساوی بودن ضخامت و مساحت لایه TiO_2 در هر دو روش می‌توان نتیجه گرفت در نمونه‌ی D.B.Et میزان تخلخل و حفرات بیشتر است. در پوشش‌دهی چرخشی، خمیر به صورت فشرده روی زیرلایه پخش می‌شود. تبخیر حلال در خال چرخش با سرعت زیاد، سبب کاهش میزان تخلخل می‌شود. شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از سطح دو نمونه را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۴-الف) می‌توان دید نمونه‌ی ساخته شده به روش دکتر بلید در بزرگنمایی $\times 1000$ دارای ترک‌های فراوان، عمیق و طویل است. اما برخلاف آن در نمونه‌ی ساخته شده به روش پوشش‌دهی چرخشی در همین بزرگنمایی (شکل ۴-ت) ترک‌ها بسیار کمتر هستند. عمق و طول این ترک‌ها هم نسبت به ترک‌های موجود در لایه TiO_2 ساخته شده با روش دکتر بلید کمتر است.

جدول (۱): مشخصات نمونه‌های تهیه شده به روش دکتر بلید و پوشش‌دهی

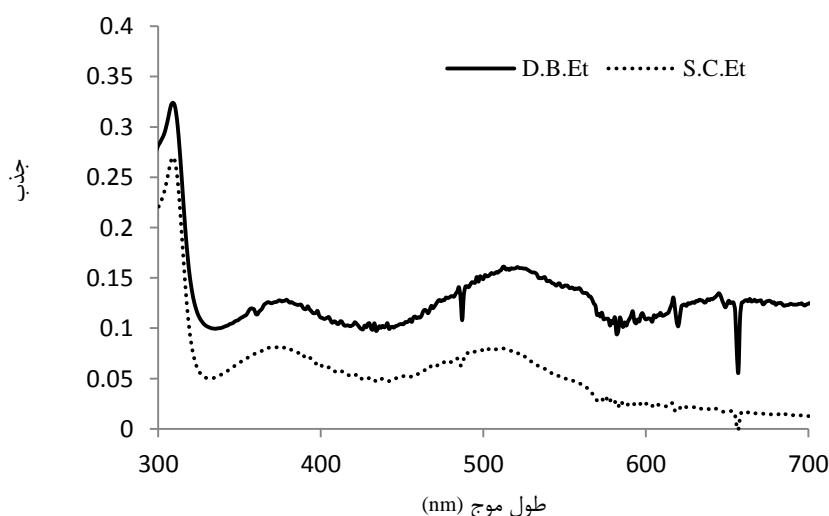
چرخشی

نام نمونه	روش لایه نشانی	ضخامت	دماهی تف جوشی
D.B.Et	دکتر بلید	$11 \pm 1 \mu\text{m}$	450°C
S.C.Et	پوشش‌دهی چرخشی	$11 \pm 1 \mu\text{m}$	450°C

شکل (۳) طیف جذب دو نمونه را نشان می‌دهد. برای تعیین مقدار رنگدانه‌ی جذب شده از قانون بی‌یر- لمبرت استفاده شد [۱۹]. این قانون حالتی را بیان می‌کند که غلظت ماده در محلول متناسب با جذب است:

$$\text{جذب} = \text{طول سلول} \times \text{غلظت} \times \text{ضریب استهلاک نور}$$

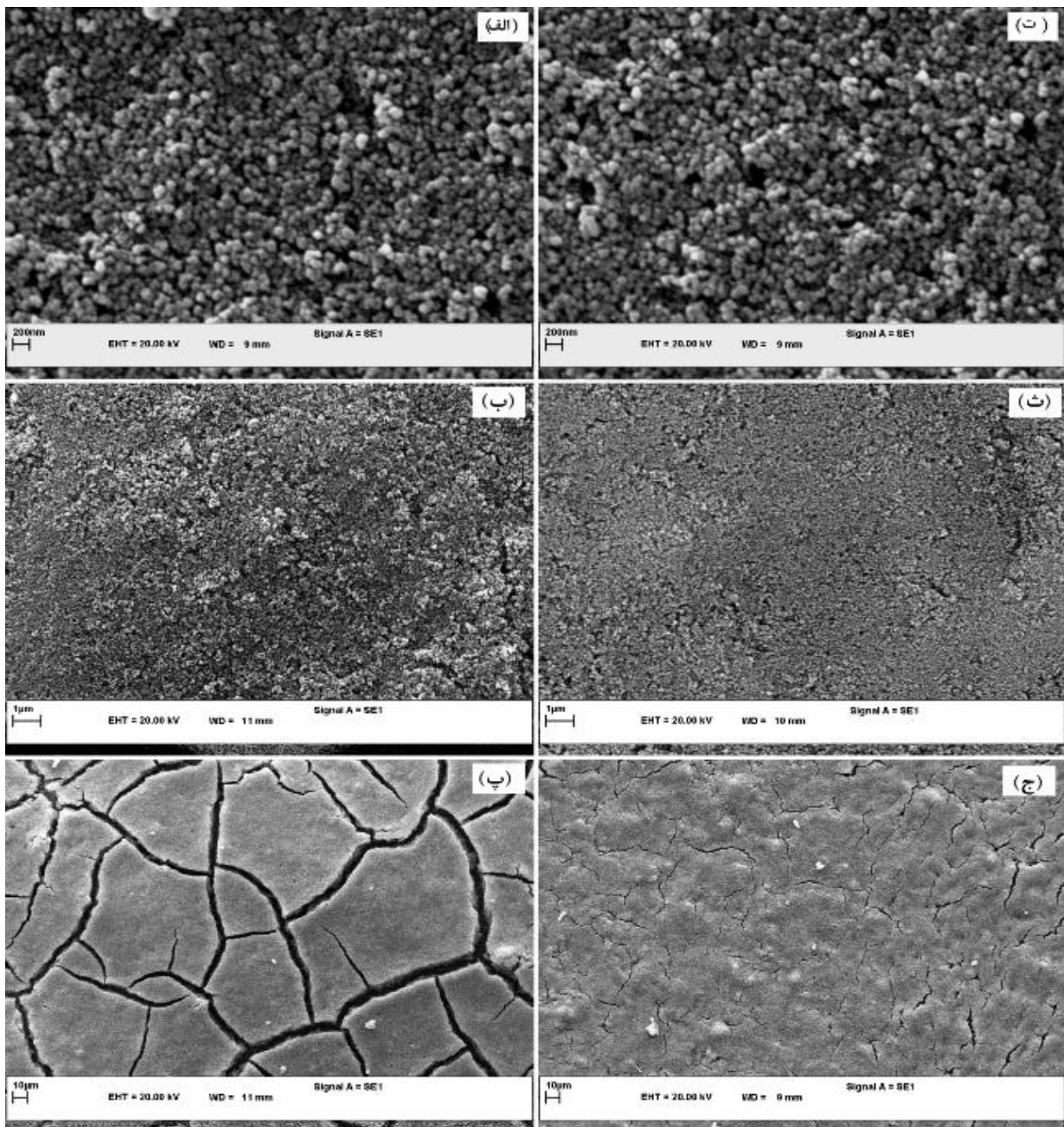
مقدار رنگدانه‌ی جذب شده توسط هر نمونه در جدول (۲) آمده است. می‌توان دید مقدار رنگدانه‌ی جذب شده توسط نمونه D.B.Et ($16/9 \times 10^{-8}$ مول برسانیمتر مربع) دو برابر مقدار رنگدانه‌ی جذب شده توسط نمونه S.C.Et ($8/45 \times 10^{-8}$ مول برسانیمتر مربع) است. مقدار رنگدانه‌ی جذب شده با افزایش



شکل (۳): طیف جذب فراینش-مرئی نمونه‌های S.C.Et و D.B.Et

جدول (۲): مقدار رنگدانه‌ی جذب شده توسط نمونه‌های S.C.Et و D.B.Et

مقدار رنگدانه جذب شده (مول بر سانتیمتر مربع)	جذب در طول موج 512nm	نام نمونه
$16/9 \times 10^{-8}$	۰/۱۶۰۸۷۹	D.B.Et
$8/45 \times 10^{-8}$	۰/۰۸۰۲	S.C.Et



شکل(۴): تصویر میکروسکوب الکترونی رویشی از الف، ب و پ نمونه های ساخته شده با روش دکتر بلید و ت، ث و ج نمونه های ساخته شده به روش پوشش دهی چرخشی در بزرگنمایی های مختلف

مقدار ولتاژ مدار باز نیز در نمونه‌ی S.C.Et (۰/۷۱ V) نسبت به نمونه‌ی D.B.Et (۰/۷۵ V)، ۰/۴ ولت بیشتر است. این امر می‌تواند با توجه ساختار دو لایه‌ی ایجاد شده با دو روش مختلف توجیه شود. در لایه‌ی ایجاد شده به روش دکتر بلید ترک‌های فراوان و عمیق می‌توانند سبب افزایش مکان‌های بازترکیب بار شوند که ولتاژ مدار باز را کاهش می‌دهد [۲۳].

برای به دست آوردن فاکتور پرشدگی زیاد، مقاومت سری باید تا اندازه‌ی ممکن کوچک و مقاومت شنت در حد ممکن بزرگ باشد [۲۴]. مقاومت شنت به صورت شیب منحنی جریان-ولتاژ در نقطه‌ی جریان مدار کوتاه و مقاومت سری به صورت عکس شیب منحنی در نقطه‌ی ولتاژ مدار باز تعریف می‌شوند. مقدار فاکتور پرشدگی در نمونه‌ی D.B.Et نسبت به S.C.Et، به علت کمتر بودن مقاومت سری ۰/۴ بیشتر است.

جدول (۳): مشخصات فتوولتائیک نمونه‌های S.C.Et و D.B.Et

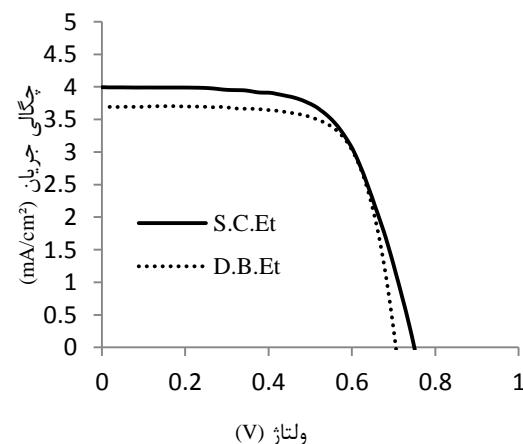
نام نمونه	J_{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η(%)
D.B.Et	۳/۶۹	۰/۷۱	۰/۷۲	۱/۸۸
S.C.Et	۳/۹۹	۰/۷۵	۰/۶۸	۲/۰۳

بازده سلول خورشیدی مبتنی بر فتوالکترود ساخته شده با روش S.C.Et که نسبت مستقیم با حاصلضرب چگالی جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز و فاکتور پرشدگی دارد [۱۳]، در نمونه‌ی S.C.Et نسبت به نمونه‌ی D.B.Et ۰/۱۵ درصد بیشتر است.

۴- نتیجه‌گیری

بررسی اثر روش لایه نشانی TiO₂ بر عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه نشان می‌دهد در روش پوشش دهنی چرخشی به علت فشرده‌تر بودن پوشش، میزان تخلخل و جذب رنگدانه کمتر است، اما به وجود آمدن پوشش کم ترک و کاهش بازترکیب بار در این روش نسبت به روش دکتر بلید، سبب افزایش چگالی جریان مدار کوتاه و بازده بیشتر می‌شود.

منحنی‌های جریان- ولتاژ مربوط به دو روش لایه نشانی مختلف در شکل (۵) و مقادیر آنها در جدول (۳) نشان داده شده است. بر اساس این منحنی‌ها، مقدار چگالی جریان مدار کوتاه نمونه‌ی D.B.Et، ۰/۳ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع بیشتر از نمونه‌ی S.C.Et است. همانطور که قبل ام ذکر شد یکی از عوامل موثر بر جریان مدار کوتاه مقدار رنگدانه‌ی جذب شده توسط لایه TiO₂ است. اما بر اساس شکل (۳) می‌توان دید که مقدار رنگدانه‌ی جذب شده توسط نمونه‌ی D.B.Et بیشتر از نمونه‌ی S.C.Et است. بنابراین انتظار می‌رود چگالی جریان مدار کوتاه آن هم بیشتر باشد، در حالیکه نتایج حاصل از اندازه‌گیری مشخصات جریان- ولتاژ خلاف این موضوع را نشان می‌دهد. در اینجا باید تاثیر ساختار لایه TiO₂ را هم در نظر گرفت. در شکل (۴) به وضوح می‌توان دید که لایه TiO₂ ساخته شده با روش دکتر بلید دارای ترک‌های فراوان و عمیق است. اما برخلاف آن لایه ساخته شده با روش پوشش دهنی چرخشی ترک‌های کمتر و کم عمق تری دارد. وجود ترک‌های عمیق، طویل و فراوان می‌تواند سبب تماس بیشتر الکتروولیت و زیرلایه FTO و احیای یون‌های تری‌آیدید موجود در آن به وسیله‌ی الکترون‌های تزریق شده به FTO شود [۲۱]. علاوه بر این وجود ترک‌های عمیق و طولانی می‌تواند از انتقال الکترون‌ها در لایه TiO₂ جلوگیری کند [۲۲].



شکل (۵): منحنی جریان- ولتاژ نمونه‌های S.C.Et و D.B.Et

- formulation paste and their photovoltaic performance”, Solar Energy, Vol. 86, pp. 2654–2664, 2012.
- [10] M. Grätzel & A. J. McEvoy, “Principles and Applications of Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells (DSC)”, Laboratory for Photonics and Interfaces, ICMB-FSB, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland, Asian J. Energy Environ., Vol. 5, Issue 3, pp. 197-210, 2004.
- [11] M. Grätzel, “Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized mesoscopic solar cells”, C. R. Chimie, Vol. 9, pp. 578–583, 2006.
- [12] L. Moreira Gon, V. Bermudez, H. A. Ribeiroa & A. M. Mendes, “Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future”, Energy Environ. Sci, Vol. 1, pp. 655–667, 2008.
- [13] Zh. Wei, “Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells with Enhanced Energy Conversion Efficiency”, Ph.D. Thesis, National university of Singapore, 2011.
- [14] K. J. Hwang, S. J. Yoo, S. H. Jung, D. W. Park, S. Kim & J. W. Lee, “Synthesis and Characterization of Nanostructured Titania Films for Dye-Sensitized Solar Cells”, Bull. Korean Chem. Soc, Vol. 30, No. 1, pp. 172-176, 2009.
- [15] G. J. Yang, C. J. Li, S. Q. Fan & J. C. Gao, “Influence of pore structure on ion diffusion property in porous TiO_2 Coating and photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells”, Surface & Coatings Technology, Vol. 205, pp. 3205–3210, 2011.
- [16] H. Chang, H. T. Su, W. A. Chen, K. D. Huang, S. H. Chien, S. L. Chen & C. C. Chen, “Fabrication of multilayer TiO_2 thin films for dye-sensitized solar cells with high conversion efficiency by electrophoresis deposition”, Solar Energy, Vol. 84, pp. 130–136, 2010.
- [17] C. S. Chou, F. C. Chou, Y. G. Ding & P. Wu, “The effect of ZnO-coating on the performance of a dye-sensitized solar cell”, Solar Energy, Vol. 86, pp. 1435–1442, 2012.
- [18] C. Lun Yu, “Titanium Dioxide Thick Film Printing Paste For Dye Sensitized Solar Cell”, Case Western Reserve University, 2011.
- ## ۵- تشرک و قدردانی
- نویسنده‌گان از همکاری پژوهشکده‌ی هوا- خورشید دانشگاه فردوسی مشهد به خاطر در اختیار گذاشتن بخشی از امکاناتشان تشرک و قدردانی می‌نمایند.
- ## ۶- مراجع
- [1] D. I. Klaus Petritsch, “Organic Solar Cell Architectures”, Ph. D. Thesis University of Cambridge, United Kingdom, 2000.
 - [2] Z. Yu, “Liquid Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells”, Ph.D. Thesis, KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology Stockholm, 2012.
 - [3] J. Minutillo, B. Lundgren, J. Lane & J. Widera, “Development of TiO_2 Nanoparticle-Based Solar Cells”, Adelphi University, Garden City, 2007.
 - [4] M. SOKOLSKÝ & J. CIRÁK, “Dye-Sensitized Solar Cells: Materials and Processes”, Acta Electrotechnica et Informatica, Vol. 10, No. 3, pp. 78–81, 2010.
 - [5] S. Wenger, “Strategies to Optimizing Dye-Sensitized Solar Cells: Organic Sensitizers, Tandem Device Structures and Numerical Device Modeling”, Ph. D. Thesis University of Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne, Suisse, 2010.
 - [6] S. Ito, T. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. Nazeeruddin & M. Grätzel, “Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%”, Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 4613–4619, 2007.
 - [7] B. O'Regan & M. Grätzel, “A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films”, Nature, Vol. 353, pp. 737–740, 1991.
 - [8] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide & L. Han, “Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 25, pp. L638–L640, 2006.
 - [9] M. R. Mohammadi, R. R. M. Louca, D. J. Fray & M. E. Welland, “Dye-sensitized solar cells based on a single layer deposition of TiO_2 from a new

- overall performance of dye-sensitized solar cells”, *Electrochimica Acta*, Vol. 59, pp. 75- 80, 2012.
- [23] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin & M. Grätzel, “Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%”, *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 4613-4619, 2008.
- [24] Ch. Noumising Sao, “Dye-Sensitized Solar Cells Based on Perylene Derivatives”, Ph.D. Thesis, Kassel University, 2009.
- [19] S. Agarwala, “Nano structured Metal-Oxide Materials for Dye-Sensitized Solar Cells”, Ph.D. Thesis, National university of Singapore, 2011.
- [20] A. El Tayya, “Dye-sensitized solar cell: parameters calculation and model integration”, *Journal of Electron Devices*, Vol. 11, pp. 616-624, 2011.
- [21] A. Tolvanen, “Characterization and Manufacturing Techniques of Dye-Sensitized Solar Cells”, Master’s Thesis, Helsinki University of Technology, 2003.
- [22] J. Wan, Y. Lei, Y. Zhang, Y. Leng & J. Liu , “Study on TiO₂ photoelectrode to improve the
- ۶ - پی نوشت

[1] Dye-sensitized solar cells