



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



ساخت فتوآند نانو متخلخل TiO_2 مورد استفاده در سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه به روش رسوب دهی الکتروفورتیک و بررسی فاصله بین الکترودها در فرآیند الکتروفورتیک بر خواص فتوولتائیک سلول حاصل

سامان صفوی، علی مشرقی و مهدیه سلمان

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز

چکیده- روش رسوب دهی الکتروفورتیک، یک روش موثر برای ساخت فتوآند نانو متخلخل TiO_2 مورد استفاده در سلول های خورشیدی حساس شده با رنگینه محسوب می گردد. در این تحقیق فیلم نانو متخلخل TiO_2 با رسوب دهی الکتروفورتیک نانوذرات TiO_2 بر روی شیشه اکسید شفاف رسانا تولید گردید. در حین فرآیند فاصله بین دو الکترود متغییر انتخاب گردید. فتوآند حاصل توسط محلول پایه اتانولی مرکروکرم حساس گردید. خواص فتوولتائیک سلول حاصل تحت نور لامپ زنون بررسی شد. مشاهده گردید با کاهش فاصله بین دو الکترود ضخامت پوشش افزایش و جریان مدار کوتاه و بازده سلول افزایش می یابد اما ولتاژ مدار باز کاهش می یابد.

کلید واژه- روش رسوب دهی الکتروفورتیک، سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه، لایه نانو متخلخل TiO_2

Fabrication of nanoporous TiO_2 layer as a photoanode of dye-sensitized solar cells and investigating the effect of distance between electrodes on the photovoltaic performance of solar cells

Saman Safavi, Ali Mashreghi and Mahdijeh salmani¹

Material Science and Engineering Department, Shiraz University of Technology

Abstract- Electrophoretic deposition method is one of the processes used to prepare nanoporous TiO_2 photoanode for dye sensitized solar cells. In this paper, nanoporous TiO_2 film was deposited on transparent conducting oxide substrate. During the process various distances between electrodes were chosen. Photoanode was sensitized by merckochrom solution. Photovoltaic properties of resultant solar cell were investigated under irradiation of xenon lamp. It was observed that with decreasing the distance between two electrodes, thickness of the film, short circuit current and efficiency increased, but open circuit voltage decreased.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, Electrophoretic deposition method, Nanoporous TiO_2 thick film

۱- مقدمه

سلول های خورشیدی حساس شده با رنگینه به عنوان سلول های خورشیدی ارزان قیمت در سال ۱۹۹۱ توسط اوراگان وگراتزل به عرصه ظهور رسید [۱]. این سلول ها از سه قسمت عمده تشکیل شده است؛ فوتوآند، الکترولیت و الکتروود شمارنده. فوتوآند یک فیلم ضخیم نانو متخلخل اکسید تیتانیوم بوده که سطح آن توسط مولکول های رنگینه پوشانده شده است. برای ساخت فوتوآند عمدتاً از نانو ذرات TiO_2 استفاده می شود. تحت تابش نور، فوتون های نور به مولکول های رنگینه برخورد کرده و با برانگیخته کردن یک الکترون رنگینه فوتون جذب می شود. الکترون برانگیخته شده به باند رسانش اکسید تیتانیوم تزریق شده و در شبکه نانو متخلخل اکسید تیتانیوم نفوذ کرده و به سطح شیشه اکسید رسانای شفاف (TCO یا Transparent conducting oxide) می رسد. از آنجا نیز الکترون ها وارد مدار خارجی شده و در نهایت به الکتروود شمارنده منتقل می گردند. مولکول های رنگینه اکسید شده توسط یون I^- موجود در الکترولیت احیا شده و یون I_3^- ایجاد می گردد. یون I_3^- نیز با گرفتن یک الکترون از شمارنده به یون I^- احیا می گردد [۲]. یکی از روش های ساخت لایه نانو متخلخل TiO_2 بر روی TCO روش پوشش دهی الکتروفروریتیک است [۳-۵]. این روش شامل تهیه یک سوسپانسیون پایدار از نانوذرات TiO_2 باردار و سپس لایه نشانی نانوذرات بر روی الکتروود با بار مخالف است. این روش شامل دو مرحله است؛ ۱) مهاجرت نانوذرات باردار به سمت الکتروود با بار مخالف تحت میدان الکتریکی و ۲) فرآیند رسوب دهی نانو ذرات TiO_2 بر روی TCO. از جمله پارامترهای تاثیرگذار در این روش هدایت الکتریکی محلول، پتانسیل زتا و غلظت سوسپانسیون و همچنین پارامترهای مربوط به فرآیند رسوب گذاری مانند زمان، ولتاژ، جریان الکتریکی و فاصله بین الکتروودها می باشد. هدف از انجام پژوهش حاضر بررسی تاثیر فاصله بین دو الکتروود در حین فرآیند الکتروفروریتیک بر روی پوشش حاصل و خواص فوتوولتائیک سلول ساخته شده می باشد.

۲- روش انجام آزمایش

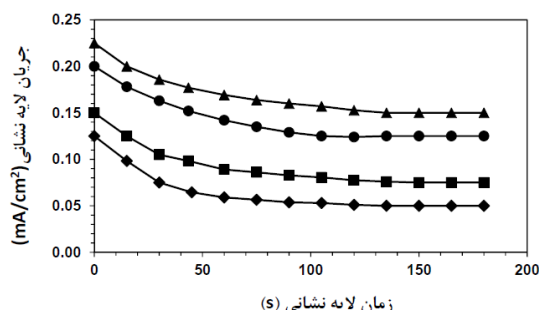
برای ساخت سوسپانسیون از روش ارائه شده در مرجع ۶

استفاده شد. ابتدا با افزودن نانو ذرات TiO_2 (۲/۴ گرم بر لیتر) و استیل استون (۱/۲ میلی لیتر بر لیتر) به ایزوپروپیل الکل و هم زدن به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی، سوسپانسیون حاصل شد. سپس در ظرفی مجزا محلول باردار کننده با افزودن ید (۸۰ میلی گرم بر لیتر)، استون (۶ میلی لیتر بر لیتر) و آب (۳ میلی لیتر بر لیتر) به ایزوپروپیل الکل بدست آمد. با افزودن محلول باردار کننده به سوسپانسیون به نسبت حجمی ۲ به ۳ محلول سوسپانسیون مناسب برای فرآیند الکتروفروریتیک به دست آمد. سپس سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۰ دقیقه توسط پروب همگن ساز آلتراسونیک فرآوری گردید. فرآیند لایه نشانی نانو ذرات TiO_2 بر روی شیشه TCO با پوشش اکسید قلع تزریق شده با فلوئور (fluorine doped Tin oxide یا FTO) انجام گرفت. بدین ترتیب، در حین فرآیند الکتروفروریتیک FTO به عنوان کاتد و یک ورقه فولاد ضد زنگ به عنوان آند در نظر گرفته شد. فرآیند الکتروفروریتیک تحت ولتاژ ۳۰ ولت و به مدت زمان ۱۸۰ ثانیه صورت پذیرفت. فاصله بین الکتروودها در حین فرآیند متغیر و مقادیر ۵، ۸، ۱۳ و ۱۹ میلی متر انتخاب گردید. سپس، پوشش تشکیل شده پس از خشک شدن در دمای محیط درون کوره در دمای ۴۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۰ دقیقه تف جوشی گردید. ضخامت پوشش ها توسط یک ریزسنج با دقت ۱ میکرومتر اندازه گیری گردید. پوشش نانو متخلخل حاصل درون محلول پایه اتانولی مرکروکروم (۰/۵ میلی مولار) به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور گردید. الکتروود شمارنده از تجزیه حرارتی محلول پایه اتانولی $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بر روی یک قطعه FTO ساخته شد. پلاتین حاصل به عنوان کاتالیزور در تبدیل I_3^- به I^- عمل می کند. الکترولیت از حل کردن ۰/۳ مولار LiI و ۰/۳ مولار I_2 درون استونیتریل حاصل شد. منحنی جریان-ولتاژ سلول تحت نور لامپ زنون با توان نوردهی برابر با ۸۳/۵ میلی وات بر سانتی متر مربع روی سطح سلول اندازه گیری گردید. بازده سلول خورشیدی (η) از رابطه زیر محاسبه می گردد:

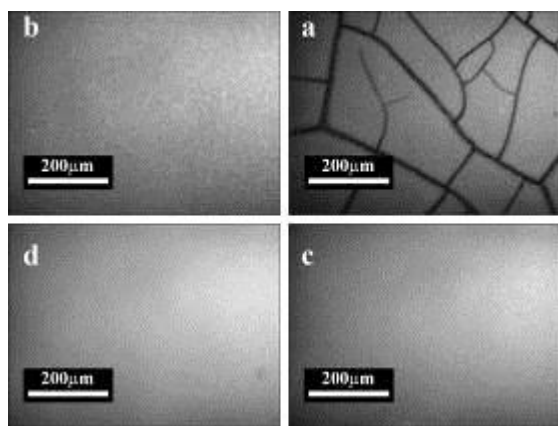
$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه بالا I_{sc} جریان مدار کوتاه، V_{oc} ولتاژ مدار باز،

الکتروُد در فرآیند الکتروفوریتیک بیشتر باشد، پوشش غیر یکنواخت تری به دست می آید. غیر یکنواخت تر شدن میدان الکتریکی بین دو الکتروُد با افزایش فاصله بین دو الکتروُد می تواند دلیل این امر باشد.



شکل ۲: منحنی جریان-زمان لایه نشانی الکتروُد ها در فواصل مختلف. نقاط لوزی، مربعی، دایره ای و مثلثی شکل به ترتیب مربوط به فواصل ۱۹، ۱۳، ۸ و ۵ میلی متری الکتروُد ها می باشند.



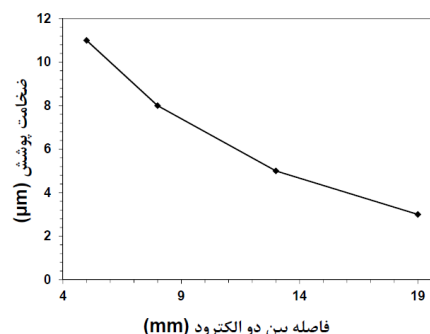
شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ نوری در فواصل ۵، ۸، ۱۳ و ۱۹ میلیمتری الکتروُد ها به ترتیب مربوط به تصاویر a، b، c و d.

همچنین، بررسی های میکروسکوپی سطح پوشش (شکل ۳) نشان داد که در فاصله های کم بین دو الکتروُد، پوشش دچار میکروتُرک های متعدد می گردد. مطابق شکل ۳ مشاهده می گردد که پوشش حاصل از فاصله بین دو الکتروُد برابر با ۵ میلی متر دارای میکروتُرک های بسیار متعددی است. دلیل این امر ضخامت زیاد پوشش حاصل است که در حین خشک شدن و تف جوشی منجر به ترک خوردگی می گردد. در اثر خروج سریع حلال ها و مواد آلی موجود در پوشش در حین خشک شدن و تف جوشی میکروتُرک ایجاد می شود که با کاهش ضخامت پوشش این مشکل برطرف می گردد. ایجاد ترک در پوشش های حاصل از فرآیند الکتروفوریتیک با ضخامت

P توان نور ورودی در واحد سطح (۵/۸۳ میلی وات بر سانتی متر مربع) و FF فاکتور پر شوندگی می باشد.

۱-۲ نتایج و بحث

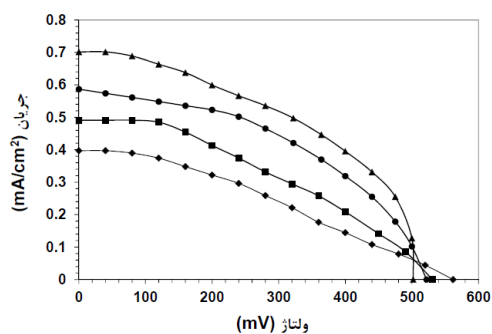
همانطور که ذکر گردید فاصله بین دو الکتروُد آند و کاتد در فرآیند الکتروفوریتیک متغیر انتخاب شد. شکل ۱ ضخامت پوشش حاصل را بر حسب فاصله نشان می دهد.



شکل ۱: منحنی ضخامت پوشش بر حسب فاصله بین دو الکتروُد

همانطور که مشاهده می شود، با کاهش فاصله بین دو الکتروُد ضخامت پوشش افزایش می یابد. دلیل این امر رابطه عکس میان میدان الکتریکی و فاصله میان دو الکتروُد است. از آنجایی که سرعت حرکت نانو ذرات باردار به سمت کاتد نسبت مستقیم با میدان الکتریکی دارد، با کاهش فاصله بین دو الکتروُد سرعت حرکت نانو ذرات باردار به سمت کاتد افزایش می یابد که همین امر سبب افزایش نرخ رسوب گذاری می گردد. با افزایش نرخ رسوب گذاری در یک زمان معین میزان نانو ذرات رسوب کرده و در نتیجه ضخامت پوشش افزایش می یابد. شکل ۲ که منحنی جریان در حین فرآیند الکتروفوریتیک را بر حسب زمان نشان می دهد موید این مطلب است. همانطور که مشاهده می گردد، هر چه فاصله بین دو الکتروُد کمتر باشد مقدار چگالی جریان در فرآیند الکتروفوریتیک افزایش می یابد. که این امر موید حرکت تعداد بیشتری از نانو ذرات باردار به سمت الکتروُد کاتد است. دلیل کاهش جریان با زمان، در منحنی شکل ۲، ایجاد پوشش نارسای TiO_2 بر روی FTO است که به عنوان یک مقاومت عمل کرده و در ولتاژ ثابت جریان عبوری را کاهش می دهد. بررسی چشمی پوشش های تشکیل شده در فواصل مختلف دو الکتروُد نشان داد که هر چه فاصله بین دو

زیاد توسط دیگر محققین نیز گزارش شده است [۷-۳].
منحنی جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی حساس شده با رنگینه در شکل ۴ رسم شده است. با استفاده از این منحنی ها، پارامترهای فتوولتائیک سلول ها محاسبه گردید که نتایج آن در جدول ۱ آمده است.



شکل ۴: منحنی جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی با فتوآندهای ساخته شده در فواصل مختلف الکترودها در فرآیند الکتروفوریتیک. نقاط لوزی، مربعی، دایره ای و مثلثی شکل به ترتیب مربوط به فواصل ۱۹، ۱۳، ۸ و ۵ میلی متری الکترودها می باشند.

جدول ۱: خواص فتوولتائیک سلول های ساخته شده در فواصل مختلف بین دو الکترودها

فاصله الکترودها (mm)	۱۹	۱۳	۸	۵
جریان مدار کوتاه (mA/cm ²)	۰/۳۹	۰/۴۹	۰/۵۸	۰/۷۰
ولتاژ مدار باز (mV)	۵۶۲	۵۳۱	۵۲۲	۵۰۲
بازده (%)	۰/۰۸	۰/۱۱	۰/۱۶	۰/۱۹
فاکتور پرشوندگی	۰/۳۲	۰/۳۶	۰/۴۴	۰/۴۶

همانطور که مشاهده می گردد، با کاهش فاصله بین دو الکترودها در فرآیند الکتروفوریتیک جریان مدار کوتاه افزایش می یابد. دلیل این امر افزایش ضخامت پوشش نانو متخلخل TiO₂ با کاهش فاصله بین دو الکترودها و در نتیجه جذب مقدار بیشتری مولکول رنگینه توسط آن می باشد. با افزایش رنگینه مقدار بیشتری الکترون برانگیخته و به باند رسانش TiO₂ تزریق شده و جریان مدار کوتاه را افزایش می دهد. با کاهش فاصله بین الکترودها، ولتاژ مدار باز کاهش می یابد. دلیل این امر را می توان با پدیده ترکیب الکترون ها توسط یون I₃ موجود در الکترولیت توضیح داد. در فواصل کم دو الکترودها در فرآیند

الکتروفوریتیک ضخامت پوشش های حاصل زیاد شده و میزان میکروتورک ها در پوشش افزایش می یابد. در اثر ایجاد میکروتورک الکترولیت در تماس مستقیم با FTO قرار گرفته و سبب بازترکیب الکترون های جمع شده روی FTO می گردد. با این حال، به دلیل اثر غالب جریان مدار کوتاه بر اثر ولتاژ مدار باز با کاهش فاصله بین الکترودها در فرآیند الکتروفوریتیک بازده سلول افزایش می یابد.

۳- نتیجه گیری

مشاهده شد که با کاهش فاصله بین دو الکترودها، ضخامت پوشش افزایش می یابد. همچنین در ضخامت های زیاد پوشش میکروتورک هایی مشاهده گردید. همچنین مشاهده شد که با افزایش فاصله بین دو الکترودها، سطح پوشش غیر یکنواخت تر می گردد. با کاهش فاصله بین الکترودها در فرآیند الکتروفوریتیک جریان مدار کوتاه سلول خورشیدی حاصل افزایش و ولتاژ مدار باز کاهش نشان می دهد.

سپاسگزاری

در پایان از بنیاد ملی نخبگان معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری به دلیل حمایت مالی ایشان تشکر و قدردانی می گردد.

مراجع

- [1] O'Regan B., Gratzel M., A low cost high efficiency solar cell on dye-sensitized colloidal TiO₂, *Nature* 353 (1991) 737-739.
- [2] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Petterson H., *Dye-Sensitized Solar Cells*, *chem. Rev.* 110 (2010) 6595-6663.
- [3] Chiu W. -H., Lee K. -M., Hsieh W. -F., *High efficiency flexible dye-sensitized solar cells by multiple electrophoretic depositions*, *J. Power Sources* 196 (2011) 3683-3687.
- [4] Yum J. -H., Kim S. -S., Kim D. -Y., Sung Y. -E., *Electrophoretically deposited TiO₂ photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells*, *J. Photochem and Photobiol. A: Chemistry* 173 (2005) 1-6.
- [5] Bandy J., Zhang Q., Cao G., *Electrophoretic deposition of titanium oxide nanoparticle films for dye-Sensitized solar cell applications*, *Materials Sciences and Applications* 2 (2011), 1427-1431.
- [6] Grinis L., Dor S., Ofir A., Zaban A., *Electrophoretic deposition and compression of titania nanoparticle films for dye-sensitized solar cells*, *J. Photochem and Photobiol. A: Chemistry* 198 (2008) 52-59.
- [7] Hamadani M., Sayahi H., Zolfaghari A. R., *Modified multistep electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticles to prepare high quality thin films for dye-sensitized solar cell*, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 5845-5851.