بیست و دومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هشتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۶ تا ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴، دانشگاه یزد

مطالعه و بررسی اثر محیط‌های مختلف نانوذرات نقره بر عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با نقاط کوانتومی

فاطمه دوست حسینی[۱و۲]، عباس بهجت[۱و۲] و سکینه هاشمی زاده[۱و۲]

[۱] گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد
[۲] گروه پژوهشی فوتونیک مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد

چکیده - در این تحقیق نانوذرات نقره در دو محیط مختلف (آب و گلیسرول) سنتز شدند و در ساختار فوتوآند سلول خورشیدی حساس‌شده با نقاط کوانتومی بصورت FTO/TiO_2/CdS/Ag بکار برده شدند. نانوذرات نقره با روش لایه‌نشانی چرخشی روی فیلم TiO_2 حساس‌شده با نقاط کوانتومی لایه‌نشانی شد. بازده تبدیل توان حدود۱/۸۸٪ برای سلول با ساختار FTO/TiO_2/CdS/Ag NPs /Polysulfid/CoS بدست آمد که مربوط به نانوذرات نقره سنتز شده در آب بود. این بازده حدود ۰/۸۸٪ بیشتر از بازده سلول مرجع FTO/TiO_2/CdS/Polysulfid/CoS می‌باشد. محلول کلوییدی نانوذرات نقره با محیط ۱۰۰٪ آبی دارای ذرات بزرگتری نسبت به محلول با محیط ۱۰۰٪ گلیسرول است. افزایش قابل توجهی در چگالی جریان و بازده سلول‌هایی که دارای نانوذرات نقره با سایز بزرگتر هستند، مشاهده شد. پیش‌بینی می‌شود این افزایش جذب نور به دلیل پراکندگی ذرات بزرگتر وایجاد مسیر موثر انتقال الکترون است.

کلید واژه- نقاط کوانتومی، روش سیلار، نانوذرات فلزی، پلاسمون سطحی

Performance of CdS Quantum Dots Sensitized Solar Cells Equipped by Two kind of Ag Nanoparticles in Different Media

Fatemeh Doosthosseini[1,2], Abbas Behjat[1,2] , Sakineh Hashemizadeh[1,2]

[1] Atomic and Molecular Group, Faculty of Physics, Yazd University
[2] Photonics Research Group, Engineering Research Center, Yazd University

Abstract- In this paper, silver (Ag) nanoparticles (NPs) were synthesized in different solutions (e.g. water and glycerol) and applied in an FTO/TiO2/CdS/Ag photoanode structure in quantum dot-sensitized solar cells. The successive ionic layer adsorption and reaction method (SILAR) was used for deposition of CdS quantum dots on the TiO_2 films. Then, thin layers of Ag NPs were coated by the spin-coating method. The power conversion efficiency (PCE) of about 1.88% was achieved for the FTO/TiO2/CdS/Ag NPs /Polysulfid/CoS cell structure, where Ag NPs were synthesized in a water solution. This PCE was about 88% higher than that of the FTO/TiO2/CdS/Polysulfid/CoS, or the reference cell, structure (i.e.1.00%). Colloidal liquid of Ag NPs with no glycerol (100% water) contains larger Ag NPs but has the smallest particle size in 100% vol glycerol. An enhancement was observed in the current density and the cell efficiency of solar cell samples equipped with larger-size Ag NPs. It seems an increase in the absorption of light due to scattering by lager size Ag NPs, results in improved cell performance.

Keywords: Quantum dots, SILAR method, Metal nanoparticles, Surface plasmon

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

مقدمه

رشد مداوم نیاز به انرژی و مصرف سریع سوخت‌های فسیلی موجب می‌شود تا بشر به دنبال منابع انرژی تجدیدپذیر باشد که انرژی خورشیدی مناسب ترین کاندید در این زمینه است. در راستای تلاش برای بهبود بازده سلول‌های خورشیدی توجه زیادی به این امر شده است تا هزینه سلول برای کاربردهای گسترده کاهش یابد. سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با نقاط کوانتومی (QDSSCs) به عنوان تکنولوژی فوتوولتاییک نسل سوم ظاهر شدند که شاخه‌ای از سلول‌های خورشیدی حساس-شده با رنگدانه (DSSCs) هستند[۱] . نقاط کوانتومی نسبت به رنگدانه چندین مزیت دارند: اثرات کوانتش سایز که اجازه می‌دهد تا پاسخ طیف خورشیدی تنظیم شود. بعلاوه نقاط کوانتومی نسبت به اکثر رنگدانه‌ها آلی ضریب جذب بالاتری دارند، بنابرین می‌توان از الکترودهای متخلخل نازک‌تری در مقایسه با الکترودهای حساس‌شده با رنگدانه استفاده کرد و پی برده شده‌است که نقاط کوانتومی این توانایی را دارند تا حامل‌های بار چندگانه را با یک فوتون تولید کنند [۲].

ساز و کار QDSSCs بسیار شبیه به DSSCs است. فوتوالکترود این سلول‌ها از یک نوع نیمرسانای نانوساختار متخلخل (مانند نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم) که با یک لایه نقطه کوانتومی جاذب نور پوشیده شده، تشکیل شده‌است . از روش SILAR برای لایه‌نشانی نقاط کوانتومی بهره گرفته شده است. از آنجایی که کاربرد الکترولیت یدید/تری یدید در QDSSCs مناسب نیست، از الکترولیت پلی سولفید استفاده شده است و الکترود مخالف بر پایه CoS در نظر گرفته شد که به آسانی با روش SILAR آماده می‌شود که جایگزین مناسبی برای الکترود پلاتین است که به میزان زیادی هزینه کل سلول را کاهش می‌دهد[۳] .

مواد مورد استفاده در آزمایش

شیشه اکسید قلع آلاییده‌شده با فلوئور با مقاومت ۱۵اهم بر سانتی‌متر (FTO) به عنوان زیرلایه در فوتوالکترود و الکترود مقابل، خمیر نانوذرات دی-اکسید تیتانیوم با اندازه‌های۲۰ نانومتر به عنوان انتقال-دهنده الکترون و ٤٠٠ نانومتر به عنوان پراکنده‌کننده نور، کادمیوم نیترات ٤آبه (Cd(NO3)2.4H2O) و سدیم سولفید ۹آبه (Na2S. 9H2O) برای سنتز نقاط کوانتومی کادمیوم سولفید (CdS) ، کبالت استات (Co(acetate)2) و سدیم سولفید ۹آبه (Na2S. 9H2O) برای آماده سازی الکترود مخالف کبالت سولفید (CoS)، گوگرد (S) ، سدیم سولفید ۹آبه (Na2S. 9H2O) و پتاسیم کلرید (KCl) برای تهیه الکترولیت پلی سولفید، متانول خالص و آب دی یونیزه و نیترات نقره (silver nitrate)، سدیم سیترات (sodium citrate) و گلیسرول (glycerol).

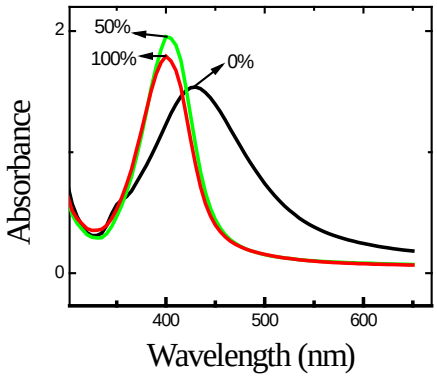
آماده‌سازی محلول‌ها وساخت سلول

برای ساخت فوتوآند از شیشه لایه‌نشانی شده با اکسید قلع آلاییده شده با فلورین با مقاومت ۱۵اهم (FTO) به عنوان زیرلایه استفاده شد، سپس FTOها در محلول‌های آب دی‌یونیزه، استون و اتانول به ترتیب هرکدام به‌مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک شستشو داده‌شد و پس از خشک‌شدن زیرلایه‌ها در کوره با دمای ۸۰ درجه، روی آن با خمیر دی‌اکسیدتیتانیوم ۲۰nm با روش دکتر بلید لایه‌نشانی شد و در کوره با دمای ۱۲۰ درجه به مدت یک ساعت پخت داده‌شد[۴]. روش دکتر بلید یک نوع روش غلطکی است که در آن زیرلایه موردنظر (FTO) را با چسب اسکاچ به سطح زیرین می‌چسبانیم، سپس خمیر دی‌اکسیدتیتانیوم را روی آن قرار داده و با استفاده از میله شیشه‌ای پهن می‌کنیم. در این روش حرکت یکنواخت میله شیشه‌ای برای ایجاد سطح یکنواخت بسیار مهم می-باشد. سپس خمیر دی‌اکسیدتیتانیوم ۴۰۰nm روی آن به عنوان پراکنده‌گر با همین روش لایه‌نشانی شد و در کوره الکتریکی افقی در دمای ۵۰۰ درجه به مدت نیم ساعت بازپخت داده شد، پس از سردشدن نمونه‌ها تا دمای ۸۰ درجه آن‌ها را از کوره خارج کردیم.

سپس پیش‌ماده‌های کاتیونی و آنیونی را جهت سنتز نقاط کوانتومی کادمیوم سولفید آماده کردیم که به ترتیب محلول آبی ۰/۵ مولار کادمیوم نیترات و محلول آبی ۰/۵ مولار سدیم سولفید هستند. فوتوآندها را به مدت ۱ دقیقه داخل محلول کادمیوم نیترات غوطه‌ور کرده، سپس آن ها را بیرون آورده و با آب دی یونیزه شسته و در دمای محیط خشک می‌کنیم. بار دیگر نمونه‌ها را داخل محلول سدیم سولفید به مدت ۱ دقیقه قرار داده و دوباره آن‌ها را شسته و خشک می‌کنیم، به این مراحل یک سیکل سیلار

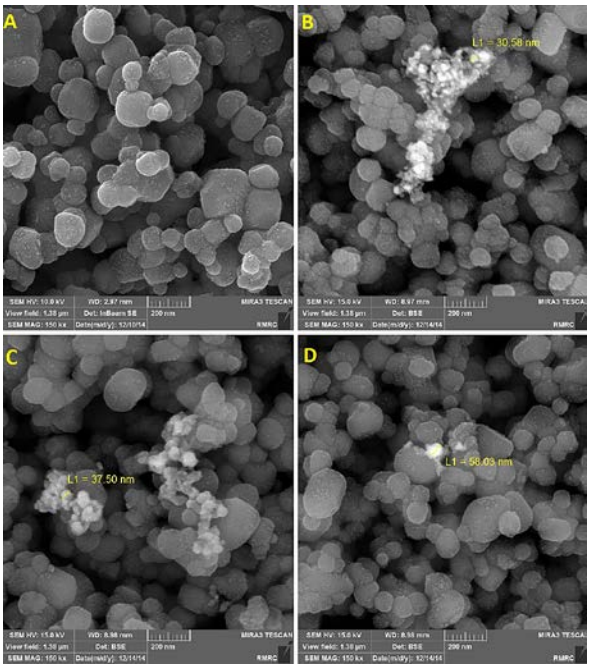
می‌گویند. سایز نقاط کوانتومی رسوب‌گذاری‌شده می‌تواند با تعداد سیکل‌های غوطه‌وری کنترل شود. این روش چنان طراحی شده است سایز ذرات در یک تک لایه در طی یک سیکل غوطه‌وری افزایش می‌یابد. می‌توان با تکرار چند بار آزمایش، سیکل بهینه را به دست آورد که به ازای آن بازده بیشینه می‌شود [۵]. در این کار سیکل بهینه ۱۰ به دست آمد. منظور از سیکل بهینه، تعداد دفعاتی است است که در آن چگالی جریان، ولتاژ مدارباز و در نتیجه بازده سلول بیشینه است.

همچنین سنتز نانوذرات نقره به این صورت است که، ۵۰ میلی‌لیتر مخلوط آب و گلیسرول به نسبت ۱ به ۱ به هم زده و حرارت داده می شود. پس از افزایش دما، نقره نیترات و یک دقیقه بعد سدیم سیترات به محلول اضافه می‌شود و به مدت ۱ ساعت بهم زده می‌شود و طی واکنش رنگ محلول به آرامی تغییر می‌کند. محلول کلوییدی سنتز شده در یک ظرف شفاف و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود که به مدت چندین ماه پایدار است. با توجه به شکل ۱ که مربوط به منحنی جذب محلول‌های کلوئیدی نانوذرات نقره است، مشاهده می‌شود که پیک جذب یک شیفت قرمز از ۴۰۰ تا ۴۳۰ نانومتر دارد وقتی‌که مقدار گلیسرول از ۱۰۰٪ حجمی به ۰٪ حجمی کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده این موضوع است که محلول دارای ۰٪ گلیسرول (۱۰۰٪ آب) دارای ذرات بزرگتر و محلول ۱۰۰٪ گلیسرول دارای ذرات کوچکتر است. نانوذرات نقره با روش لایه‌نشانی چرخشی روی فوتوآند لایه‌نشانی شده‌اند. سپس کاتد CoS را آماده می‌کنیم که به روش سیلار و با دو پیش ماده کاتیونی و آنیونی کبالت استات و سدیم سولفید انجام می‌شود. الکترولیت مورد استفاده نیز پلی سولفید می‌باشد که در مجاورت نقاط کوانتومی و نانوذرات نقره پایداری شیمیایی قابل قبولی دارد و موجب خوردگی شیمیایی نمی‌شود.



شکل ۱: منحنی جذب UV-Vis کلوئیدهای نقره شامل مقادیر مختلف گلیسرول

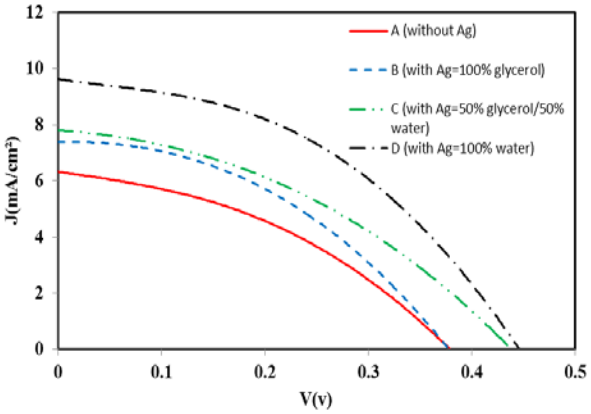
مورفولوژی سطح الکترود TiO2 حساس‌شده با نقاط کوانتومی CdS با و بدون نانوذرات نقره توسط تصاویر الکترونی روبشی گسیل میدانی در شکل۲ نشان داده شده است.



شکل۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به الکترود حساس‌شده با نقاط کوانتومی CdS با و بدون نانوذرات نقره در محیط‌های مختلف a) بدون نانوذرات نقره b) با نانوذرات نقره در محیط ۱۰۰٪ گلیسرول c) با نانوذرات نقره در محیط ۵۰٪ آب و ۵۰٪ گلیسرول d) با نانوذرات نقره در محیط ۱۰۰٪ آب

مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ نمونه ها انجام گردید و چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{SC}) ، ولتاژ مدار باز (V_{OC}) ، فاکتور گنجایش (FF) و بازده تبدیل توان (η) سلول‌ها مشخص شد. شکل۳، منحنی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی

حساس‌شده با نقاط کوانتومی با و بدون نانوذرات نقره با ساختار $FTO/TiO_2/CdS$ و $FTO/TiO_2/CdS/Ag$ است.



شکل ۳: منحنی جریان- ولتاژ نمونه ها با وبدون نانوذرات نقره

ویژگی‌های فوتوولتاییک نمونه‌های ساخته شده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول۱: ولتاژ مدارباز، جریان اتصال کوتاه، فاکتور گنجایش و بازدهی‌های بدست آمده از سلول‌های حساس‌شده با نقاط کوانتومی با و بدون نانوذرات نقره a) بدون نانوذرات نقره b) با نانوذرات نقره در محیط ۱۰۰٪ گلیسرول c) با نانوذرات نقره در محیط ۵۰٪ آب و ۵۰٪ گلیسرول d) با نانوذرات نقره در محیط ۱۰۰٪ آب

	V_{OC}(V)	J_{SC}(mA/cm^2)	FF ٪	Eff ٪
a	۰/۳۸	٦/٥٠	۰/٤٠	۱/۰۰
b	۰/۳۸	۷/٤۱	۰/٤۱	۱/۱٦
c	۰/٤٤	۸/۰۰	۰/۳۸	۱/٤۰
d	۰/٤٤	۹/۸۰	۰/٤۲	۱/۸۸

چنانکه مشاهده می‌شود مقدار کمیت‌های J_{SC}, V_{OC} , η برای سلول با ساختار $FTO/TiO_2/CdS/Ag$ نسبت به سلول با ساختار $FTO/TiO_2/CdS$ افزایش می‌یابد که ساختار نخست یه مسیر انتقال موثر الکترون را فراهم می‌کند که ناشی از جمع آوری بار است و این چگالی جریان اتصال کوتاه را بهبود می‌بخشد و از بازترکیب بار توسط کاهش فرآیند انتقال به عقب بین الکترولیت و FTO جلوگیری می‌کند که موجب بهبود ولتاژ مدار باز می‌شود[۶ و ۷].

نتیجه‌گیری

نتایج مشخصه‌یابی (داده‌های جدول) نشان میدهد که وقتی نانوذرات نقره در محیط ۱۰۰٪ آب به روش لایه-نشانی چرخشی بعد از لایه TiO_2 حساس‌شده با نقاط کوانتومی در ساختار سلول قرار می‌گیرد بازده‌ای حدود ۱/۸۸٪ بدست می‌آید که حدود ۰/۸۸٪ بیشتر از بازده سلول مرجع (بدون نانوذرات نقره) (۱/۰۰٪) است. بازده نمونه‌های B (۱۰۰٪ گلیسرول) و C (۵۰٪ گلیسرول) که دارای نانوذرات کوچکتر نسبت به نمونه D هستند، کمتر است. به‌نظر می‌رسد که نانوذرات نقره بزرگتر مسیری را برای انتقال موثر الکترون فراهم می‌کند که موجب افزایش جمع‌آوری بار شده و در نتیجه چگالی جریان اتصال کوتاه افزایش می‌یابد و هم اثر پراکندگی مطلوبی دارند. همچنین از فرآیند بازگشت به عقب بین الکترولیت و زیرلایه FTO جلوگیری می‌کند.

مراجع

[1] Shengyuan Y., Nair S., Peining Zh., Ramakrishna S., “Electrospun TiO2 nanostructures sensitized by CdS in conjunction with CoS counter electrodes: Quantum dot-sensitized solar cells all prepared by successive ionic layer adsorption and reaction”, **Materials Letters.** 76 , 43–46, 2012.

[2] Kim J., Choi H., Nahm Ch., Kim Ch., Nam S., Kang S., Jung R., Kim J., Kang J., Park B., “The role of a $TiCl_4$ Treatment on the performance of CdS quantum dot sensitized solar cells”, **journal of power sources.** 220 , 108-113, 2012.

[3] Jun H K., Cream M A., Arof A K., “Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers”, **Renewable and sustainable energy review.** 22 , 148-167, 2013.

[4] Perera V., Pitigala P., Senevira M., Tennakone K., “A solar cells sensitized with three different dyes”, **Solar energy materials and solar cells.** 86 , 91-98, 2005.

[5] Deng J., Wang M., Song X., Shi Y., Zhang X., “CdS and CdSe quantum dots subsectionally sensitized solar cells using a novel double-layer ZnO nanorod arrays”, **Journal of colloid and interface science.** 388 , 118-122, 2012.

[6] S. H. Kang, J.-Y. Kim, Y. Kim, H. S. Kim, and Y.-E. Sung, “surface modification of stretched TiO2 nanotubed for solid-state dye sensitized solar cells” The Journal of Physical Chemistry C **111** (26), 9614, 2007.

[7] W. Lee, J. Lee, S. K. Min, T. Park, W. Yi, and S.-H. Han, “Effect of single-walled carbon nanotube in PbS/TiO2 quantum dots-sensitized solar cells”Materials Science and Engineering: B **156** (1), 48 , 2009.