



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



ساخت و مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه برپایه‌ی فوتوآند فلزی استیل ضد زنگ

سارا صالحی طالقانی، محمدرضا زمانی میمیان

دانشکده‌ی فیزیک دانشگاه علم و صنعت ایران، نارمک، تهران

چکیده - بکارگیری زیرلایه‌های کم هزینه، سبک و انعطاف پذیری همچون پلیمرها و فلزات در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه، تولید انرژی را به طور چشم گیری مقرون به صرفه خواهد کرد. در این پژوهش ساخت سلول‌های حساس شده به رنگدانه با بکارگیری استیل ضد زنگ نوع ۳۰۴ (StSt۳۰۴) به عنوان زیرلایه مورد آزمایش قرار گرفته و سپس با تعیین مشخصه‌های جریان-ولتاژ عملکرد این نوع سلول در مقایسه با سلول‌های دارای زیرلایه‌های شیشه‌ای پوشانده شده توسط اکسید قلع دوپ شده با فلئوئور (FTO) مورد بررسی قرار گرفته است. چگالی جریان و ولتاژ مدار باز سلول ساخته شده با زیرلایه‌ی استیل به ترتیب برابر با 8.61 mA/cm^2 و 0.65 V و بازده آن نیز 3.01% است.

کلیدواژه: سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه، فوتوآند فلزی، استیل ضد زنگ

Fabrication and Characterization of Dye Sensitized Solar Cells based on Stainless Steel photoanodes

Sara Salehi Taleghani, Mohammadreza Zamani Meymiyan

Department of Physics-Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran

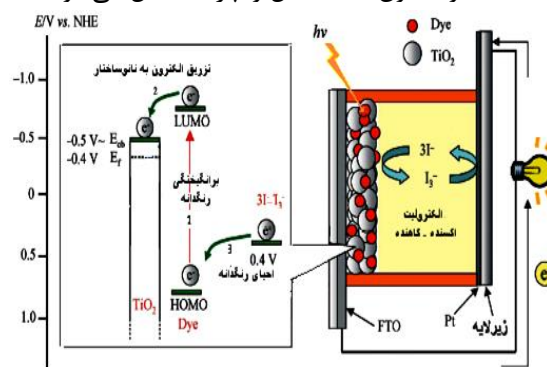
Abstract - Cost reduction of materials and methods used in the manufacturing of dye sensitized solar cells and shift from batch processing to roll-to-roll manufacturing are the main issues which make the use of flexible substrate necessary. In this work, we have used Stainless Steel type 304 (StSt304) sheets as substrate of DSSCs by using photovoltaic parameters J-V curve of these cell comparing to that one with FTO rigid glass photoanode were obtained. The current density and open circuit voltage of this cell have measured respectively 9.61 mA/cm^2 and 0.65 V and the efficiency of 3.01% have been obtained. The result shows great potential of these photoanodes.

Keywords: Dye Sensitized Solar Cells, Metallic Photoanode, Stainless Steel.

مقدمه

در میان منابع تأمین انرژی، خورشید منبعی رایگان، پاک و عاری از اثرات مخرب زیست محیطی به شمار می‌رود. طرح سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه (DSSC) که متعلق به نسل سوم از سلول‌های فوتوولتائیک هستند، در سال ۱۹۸۸ توسط مایکل گرتزل ارائه شد. این سلول‌های نانو ساختار مدل شبیه‌سازی شده‌ای از عمل فتوسنتز در گیاهانند که توانایی جذب نور و تبدیل انرژی فوتون به انرژی الکتریکی را دارند. در شکل (۱) ساختار یک DSSC نشان داده شده که شامل بخش‌های زیر است: زیرلایه‌های شیشه‌ای پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف (TCO)، نانوساختار متخلخل اکسیدهای نیم‌رسانا (به طور معمول دی اکسید تیتانیوم (TiO_2))، رنگدانه‌های حساس به نور (Dye)، الکترولیت اکسایش-کاهش (معمولاً شامل زوج $I^- - I_3^-$) و کاند لایه نشانی شده با یک لایه ی کاتالیستی مانند پلاتین.

نحوه عملکرد این سلول‌ها بدین گونه است که رنگدانه‌های جذب شده روی سطح نیم‌رسانای نانو ساختار، با جذب انرژی فوتون‌ها برانگیخته می‌شوند. به علت نزدیکی پائین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده رنگدانه با باند رسانش نیم‌رسانا، الکترون حاصل از این برانگیختگی به نیم‌رسانا تزریق شده و بین نانو ذرات نیم‌رسانا منتقل می‌شود تا به زیرلایه رسیده و سرانجام با عبور از مدار خارجی به کاند برسد. رنگدانه‌ی اکسید شده با گرفتن الکترون از I^- موجود در محلول الکترولیت، احیا شده و به حالت پایه‌ی خود برمی‌گردد. I^- نیز که به I_3^- تبدیل شده است، با انتشار به سمت کاند و گرفتن الکترون از کاند باز احیا شده و به یون I^- تبدیل و چرخه کامل می‌شود [۱].

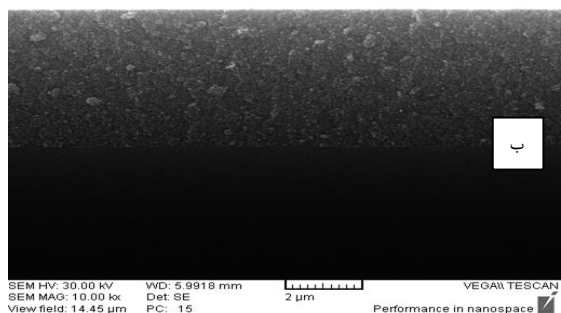
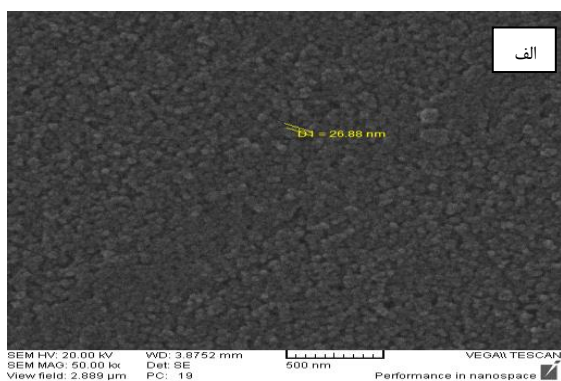


شکل ۱: ساختار DSSC و چرخه الکترون در آن
۱. برانگیختگی رنگدانه، ۲. تزریق الکترون به TiO_2 ، ۳. احیای رنگدانه.

از آنجایی که ۶۰٪ هزینه‌های مواد اولیه‌ی یک DSSC مربوط به زیرلایه‌های شیشه‌ای پوشیده شده با TCO است، جایگزینی آنها با زیرلایه‌های پلیمری و فلزی می‌تواند هزینه‌ها را به طور چشمگیری کاهش دهد. شفافیت پلیمرها و مقاومت الکتریکی بسیار پایین فلزات از دیگر مزایای بکارگیری این زیرلایه‌های انعطاف پذیر است [۲]. البته این زیرلایه‌ها معایبی نیز دارند به طور مثال زیرلایه‌های پلیمری نفوذپذیری بالایی دارند و با جذب رطوبت، پایداری سلول را به مرور زمان کاهش می‌دهند. نشت الکترولیت به خارج از سلول نیز پیامد این نفوذپذیری بالاست. از لحاظ مکانیکی نیز، لایه کاتالیست نشانداده روی این زیرلایه‌ها با کوچک‌ترین تنش‌ی حین آب بندی سلول دچار شکست شده و کارایی خود را از دست می‌دهد. همچنین، به دلیل تحمل دمایی پایین پلیمرها (کمتر از $150^\circ C$)، امکان انجام عملیات حرارتی روی زیرلایه در دماهای بالا وجود ندارد. بنابراین پیوندهای داخلی بین نانوذرات سست تشکیل شده و بازدهی سلول به شدت کاهش می‌یابد [۴]. در مورد زیر لایه‌های فلزی نیز که عمدتاً فویل‌های تیتانیومی، استیل ضد زنگ نوع ۳۰۴، استیل مقاوم در برابر خوردگی ۳۱۶ و فویل‌های مسی و آلومینیومی هستند، مقاومت دمایی زیاد، امکان عملیات حرارتی در دماهای بالا را فراهم می‌کند اما اکسید شدن سطح فلز و خوردگی آن در محلول‌های الکترولیتی یدی، چالش‌هایی در زمینه بازدهی و پایداری سلول ایجاد می‌کند که با لایه نشانی لایه‌های جداکننده، انتخاب فلزات مقاوم در برابر خوردگی و جایگزینی الکترولیت‌های غیرخورنده همچون کمپلکس‌های کبات به عنوان زوج اکسند-کاهنده برطرف خواهند شد [۴]. در ادامه به شرح روش ساخت سلول حساس شده به رنگدانه با فوتوآند فلزی استیل ضد زنگ ۳۰۴ که در برابر خوردگی و تنش مقاوم است و بررسی نتایج مربوط به آن می‌پردازیم.

۱- بخش تجربی

۱-۱- ساخت فوتوآند: ورقه استیل ضد زنگ ۳۰۴ (با ابعاد $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) پرس شده و در حمام اولتراسونیک با استون و اتانول هرکدام به مدت ۵ دقیقه شستشو داده می‌شود. سپس ورقه در محلول آبی $TiCl_4$ با غلظت ۴۰ میلی مولار در دمای $70^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده می‌شود. در مرحله‌ی بعد لایه‌ی نازکی از خمیر TiO_2 [۳] با ضخامت



شکل ۳: تصاویر SEM از لایه‌ی TiO_2 لایه‌نشانی شده روی StSt 304.

(الف) تصویر سطح فیلم نازک. (ب) تصویر سطح مقطع فیلم.

در جدول (۱) پارامترهای مربوط به عملکرد سلول شامل ولتاژ مدار باز (V_{oc})، چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، فاکتور انباشت و بازده بهینه شده برای سلول ساخته شده با زیر لایه‌های FTO در دو حالت تابش نور از سمت کاتد و آند و سلول ساخته شده با استیل ضد زنگ ۳۰۴ جمع آوری شده است.

جدول ۱. مشخصه‌های اندازه گیری شده‌ی سلول با مساحت موثر 0.25 cm^2 تحت تابش 1000 W/m^2 دستگاه شبیه ساز خورشیدی

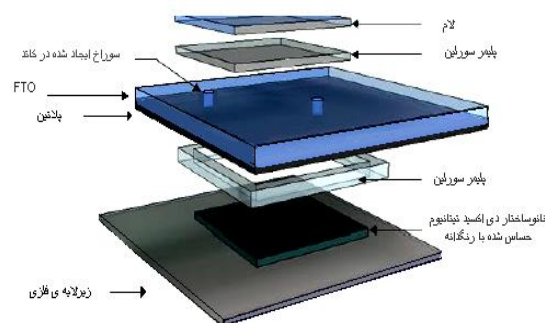
نوع فوتوآند	StSt 304 تابش نور از سمت کاتد	FTO تابش نور از سمت کاتد	FTO تابش نور از سمت آند
$V_{oc}(V)$	۰.۶۵	۰.۷۸۰	۰.۷۹۰
J_{sc} (mA/cm^2)	۸.۶۱	۹.۶۰۷	۱۰.۷۳
فاکتور انباشت	۵۴.۳	۶۴.۴	۶۴.۱
بازده %	۳.۰۹	۴.۸۷	۵.۴۴

همان طور که دیده می‌شود، V_{oc} برای سلول با فوتوآند استیل ضد زنگ کمتر از V_{oc} برای سلول با زیرلایه-ی FTO در شرایط مشابه است. این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش مقاومت الکتریکی زیرلایه‌های فلزی و اکسید شدن سطح استیل پس از عملیات حرارتی در دماهای بالا باشد. تشکیل اکسید آهن (Fe_2O_3) روی زیرلایه در مرز میان استیل و TiO_2 در طول عملیات حرارتی، آلودگی لایه

چند میکرومتر به روش دکتر بلید روی زیرلایه نشاندن شده و در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار داده می‌شود. در مرحله‌ی نهایی، پس از پایین آمدن دما، زیر لایه در محلول ۰.۳ میلی مولار رنگدانه‌ی N-۷۱۹ (شرکت سولارونیکس)، که با اتانول رقیق شده به مدت حداکثر ۲۴ ساعت قرار می‌گیرد.

۲-۱- ساخت کاتد: به وسیله‌ی دستگاه لایه نشانی چرخشی چند قطره از محلول ۳ میلی مولار H_2PtCl_6 روی سطح رسانای FTO لایه نشانی شده و در دمای 470°C به مدت ۱۵ دقیقه بازپخت می‌شود.

۳-۱- آب بندی سلول و تزریق الکتrolیت: بنابر شکل (۲)، یک قطعه‌ی بریده شده از پلیمر سورلین با ضخامت ۵۰ میکرومتر (محصول شرکت سولارونیکس) بین کاتد و فوتوآند یاد شده قرار گرفته و در دمای 110°C به مدت ۹۰ ثانیه حرارت داده می‌شود. سرانجام از طریق سوراخ-های ایجاد شده در کاتد، قطره‌ای از محلول الکتrolیت یدی استاندارد درون حوضچه‌ی ایجاد شده به وسیله‌ی سورلین تزریق می‌گردد و سوراخها نیز بسته می‌شوند تا آب‌بندی تکمیل گردد.



شکل ۲: تصویر شماتیک یک DSSC با زیرلایه‌ی فلزی

۲- نتایج و تحلیل ها

در شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به سطح و مقطع فیلم نازک دی اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده روی استیل ضد زنگ دیده می‌شود. همان گونه که در تصویر (الف) دیده می‌شود، لایه یکنواخت بوده و ترک خوردگی در آن مشاهده نمی‌گردد. همچنین، اندازه تقریبی نانو ذرات در حدود ۲۵ نانومتر است. بنابر مقیاس تعیین شده در تصویر (ب) نیز ضخامت تقریبی فیلم نازک ۵.۴ میکرومتر تخمین زده می‌شود.

انتظار می رود در ساختارهای با آند فلزی بازتاب نور از سطح آند غیرشفاف و بازگشت نور به داخل سلول بخشی از این اتلافها را جبران کند، اما طیف بازتابی استیل ضد زنگ قبل و پس از عملیات حرارتی متفاوت است و بازتاب استیل ضد زنگ در محدوده طول موجهای بین ۴۰۰ تا ۵۸۰ نانومتر پس از عملیات حرارتی نسبت به نمونهی حرارت ندیده به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد [۵].

الکترولیت شامل زوج اکسند-کاهندهی $(I^- - I_3^-)$ نیز طول موجهایی را که در محدوده‌ی ۴۵۰ نانومتر قرار دارند، جذب می‌کند و احتمال بازترکیب بار را در این محدوده زیاد می‌کند از اینرو، انتظار می‌رود IPCE برای سلولهای با آند StSt^{۳۰۴} در طول موجهای بیشتر از ۵۸۰ نانومتر نسبت به سلول های مرسوم با الکترودهای FTO بیشتر باشد [۵].

۳- نتیجه‌گیری

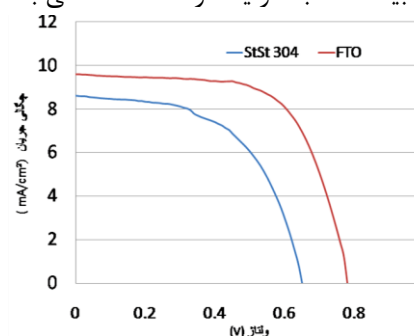
در این پژوهش به ساخت و مشخصه‌یابی سلولهای خورشیدی حساس شده به رنگدانه با زیرلایه‌ی استیل ضد زنگ پرداخته شد. نتایج به دست آمده، مشخصه‌های الکتریکی (ولتاژ و جریان) کمتری را گزارش می‌کنند، اما نزدیکی بازدهی سلول ساخته شده برپایه‌ی این فوتوآنها با سلولهای دارای زیرلایه‌ی FTO، دلیل مناسبی برای اثبات این نظریه است که این زیرلایه جایگزینی مناسب برای زیر لایه‌ی FTO در سلولهای خورشیدی حساس شده به رنگدانه است.

مراجع

- [۱] Gratzel, M., (۲۰۰۳). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Review* ۴, pp. ۱۴۵-۱۵۳.
- [۲] Kalowekamo J, Baker E. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. *Sol Energy* (۲۰۰۹), ۸۳:۱۲۲۴-۱۲۳۱.
- [۳] S. Ito et al; Fabrication of thin film Dye Sensitized Solar Cells with solar to electric power over ۱۰٪; *Thin solid Films* ۵۱۶ (۲۰۰۸)
- [۴] Suresh KannanBalasingam, Man Gu Kang and Yongseok Jun, Metal substrate based electrodes for flexible dye sensitized solar cells: fabrication methods, progress and challenges. *Chem Commun.* ۲۰۱۳, ۴۹, ۱۱۴۵۷-۱۱۴۷۵
- [۵] Jong Hyeok Park, Yongseok Jun, Seung-Yup Lee and Man Gu Kang, Fabrication of an Efficient Dye Sensitized Solar Cell with Stainless Steel Substrate. *Journal of The Electrochemical Society*, ۱۵۵ (۷) F۱۴۵۰-۱۴۹ (۲۰۰۸)

TiO_۲ با آن و ایجاد سد شائکی در مرز مشترک فلز و TiO_۲، انتقال بار به مدار خارجی را محدود کرده و بازدهی سلول را کاهش می‌دهد. با لایه نشانی لایه‌ی نازک ایندیموم قلع اکسید (ITO) روی استیل می‌توان از شدت این اثر کاست [۴]. یکی دیگر از مشکلات سلول ساخته شده نفوذ الکترولیت درون نانو ساختار TiO_۲ و احیای یون های I_3^- از طریق تماس مستقیم با زیرلایه است که باعث ایجاد جریان معکوس و بازگشت جریان به داخل سلول می‌شود و از مقدار جریان نهایی می‌کاهد. برای کنترل و محدود کردن این جریان، لایه‌های جداکننده همچون SiO_x به روش کندوپاش روی زیر لایه استیل قبل از نشاندن TiO_۲، لایه نشانی می‌شود [۴].

شکل (۴) مقایسه‌ای از نمودارهای چگالی جریان - ولتاژ سلولهای ساخته شده با زیر لایه‌ی استیل و FTO است که نور تابیده شده به هر یک از سمت کاتد می‌باشد.



شکل ۴: نمودارهای چگالی جریان برحسب ولتاژ در حالت تابش نور از سمت کاتد

همان طور که در بالا نیز اشاره شد کاهش مشخصه‌های جریان و ولتاژ سلول با آند استیل در مقایسه‌ی با سلول با زیرلایه FTO را شاید بتوان به طور عمده ناشی از ایجاد اکسیدآهن و افزایش مقاومت فلز در برابر عبور جریان در مرز مشترک دانست. این کاهش جریان و ولتاژ به کاهش فاکتور انباشت یا میزان مربع شدگی نمودار منجر شده که به وضوح در شکل (۴) نمایان است. به طور کلی در حالت تابش نور از سمت کاتد، بخشی از پرتوی ورودی با عبور از لایه‌ی کاتالیستی پلاتین پراکنده می‌شود. بخش عمده‌ی دیگری نیز هنگام عبور از لایه‌های توده‌ای الکترولیت دچار اتلافهای اپتیکی می‌شود. این موارد از طریق افزایش احتمال بازترکیب، جریان هر دو نوع سلول ساخته شده را نسبت به حالت تابش نور از سمت آند محدود می‌سازد که در جدول (۱) و شکل ۴ قابل رویت است. گرچه