

ساخت کاتد دمای پایین با زیرلایه کروم برای سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

فاطمه بهروزنژاد^۱ | نیما تقوی‌نیا^{۲*}

۱. دانشگاه صنعتی شریف، پژوهشکده علوم و فناوری نانو
۲. دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده فیزیک

چکیده

یکی از چالش‌های مهم در حوزه‌ی سلول‌های خورشیدی نانوساختاری، ساخت الکتروود با استفاده از فرآیندهای دمای پایین است تا علاوه بر کاهش پیچیدگی و هزینه‌ی ساخت، بتوان در ادامه از آن‌ها برای ساخت سلول‌های خورشیدی انعطاف پذیر استفاده کرد. در این پژوهش، کروم لایه نشانی شده به روش الکتروشیمیایی، به عنوان زیرلایه‌ی کاتد معرفی شده است. بیشتر بودن میدان الکتریکی روی لبه‌ها و نقص‌های ایجاد شده روی این زیرلایه، هنگام لایه نشانی پلاتین به روش الکتروشیمیایی، باعث توزیع یکنواخت تر نانوذرات پلاتین روی سطح الکتروود و در نتیجه افزایش سطح مؤثر آن می‌شود. با استفاده از این کاتد، علاوه بر امکان ساخت در دمای پایین، امکان ساخت در ابعاد بزرگ نیز ایجاد می‌شود (به دلیل مقاومت سری کم فلز کروم در مقایسه با زیرلایه‌ی FTO). در نهایت، اثر استفاده از کروم به عنوان زیرلایه‌ی کاتد با اثر استفاده از آن به عنوان زیرلایه‌ی فوتوآند در بازدهی و محدودیت‌های ساخت، مقایسه و بررسی شده است. با استفاده از این کاتد دمای پایین در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، بازدهی ۹/۴۹٪ به طور میانگین به دست آمد.

واژگان کلیدی: سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، لایه‌نشانی

الکتروشیمیایی، مقاومت انتقال بار، مقاومت سری،

نانوذرات پلاتین

اگر چه گزارش‌های منتشر شده در سطح بین‌المللی، درباره‌ی بررسی بازدهی سلول‌های خورشیدی با مساحت کم (در حد 1 cm^2 یا 25 cm^2) است، در مرحله‌ی کاربردی، فرآیندها و فناوری‌هایی کارآمد هستند که قابلیت استفاده در ابعاد بزرگ با هزینه و پیچیدگی‌های ساخت کم را داشته باشند. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به دلیل کمینه بودن پیچیدگی و هزینه‌ی ساخت در مقایسه با همه‌ی انواع سلول خورشیدی (به ویژه سلول‌های خورشیدی سیلیکونی) و نیاز نداشتن به فناوری‌های لایه نشانی در خلأ که هم پرهزینه هستند و هم قابلیت ساخت در ابعاد بزرگ را از سازنده می‌گیرند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. سلول خورشیدی رنگدانه‌ای شامل یک فوتوآند و کاتد است که به طور معمول با یک پلیمر ترمو پلاست از هم فاصله می‌گیرند و بین آن‌ها با الکترولیت که به طور متداول دارای جفت اکسایشی-کاهشی $I_3^- - I^-$ است، پر می‌شود. ساختار متداول فوتوآند، یک زیر لایه‌ی رسانای شفاف است که روی آن لایه‌ی نازکی از نانوذرات سینتر شده‌ی تیتانیا (یا روی دی اکسید) قرار دارد و مولکول‌های رنگدانه روی آن جذب سطحی شده‌اند. ساختار رایج کاتد، یک زیرلایه‌ی رسانای شفاف است که نانوذرات پلاتین روی آن به روش لایه نشانی تجزیه‌ی حرارتی ایجاد می‌شوند.

هنگام تابش نور به سلول، الکترون از بالاترین تراز پر شده‌ی رنگدانه^۲ به پایین تراز پرنشده‌ی آن^۳ برانگیخته و به به نوار هدایت نیمه هادی مورد نظر تزریق می‌شود و بنابراین بخش بزرگ‌تری از طیف در ناحیه‌ی جذب سلول قرار می‌گیرد. یون‌های اکسایشی-کاهشی داخل الکترولیت با سطح انرژی کمی بالاتر از سطح انرژی بالاترین تراز اشغال شده‌ی رنگدانه نقش انتقال

۱ مقدمه

انرژی خورشید، انرژی پاک، ارزان، در دسترس و تجدیدپذیر است که در مساحت زیاد ولی با چگالی کم به سطح زمین می‌رسد. چالش مهم در حوزه‌ی سلول‌های خورشیدی تبدیل این انرژی به انرژی الکتریکی با بیش‌ترین بازدهی و کم‌ترین هزینه است.

1. Redox
2. Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)
3. Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)

تا علاوه بر کاهش مقاومت سری سلول، امکان لایه نشانی روی زیرلایه ها و فویل های ارزان قیمت تر از FTO را برای ما ایجاد کند.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

از لایه ی نازک کروم به ضخامت ۲۰۰ نانومتر و لایه ی رسانای شفاف FTO روی شیشه، به عنوان زیرلایه ی رسانا برای لایه نشانی کروم به روش الکتروشیمیایی استفاده شد. محلول مورد استفاده برای لایه نشانی کروم شامل کرومیک اسید (۲۱۰ gL⁻¹-Merck) و CrO₃ (۲/۸ gL⁻¹-Merck) در آب بدون یون بود.

از خمیر نانوذرات 20 نانومتری تیتانیا (شریف سولار) برای ایجاد لایه ی جاذب رنگدانه ی N719 (Dyesol) استفاده شد. محلول های پلاتین استفاده شد. مورفولوژی سطح لایه ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری (VEGA-TESCAN) بررسی شد. نمودار چگالی جریان- ولتاژ سلول های ساخته شده با استفاده از شبیه ساز طیف خورشید (Sharif Solar SIM-1000) و پتانسیواستات (Palmsens) اندازه گیری شد.

روش آزمایش

لایه نشانی کروم به روش الکتروشیمیایی و با استفاده از سیستم دو الکترودی (الکترو سرب به عنوان الکترو د مقابل) انجام شد. هنگام لایه نشانی محلول در حمام آب با دمای ۳۸ °C قرار داده شد و چگالی جریان لایه نشانی ۲۵ mA cm² قرار داده شد.

کروم به عنوان زیرلایه ی فوتوآند

برای لایه نشانی لایه ی متراکم تیتانیا از سل یک درصدوزنی تیتانیا در آب و از روش لایه نشانی چرخه ای استفاده شد. از آن جا که می خواهیم لایه ی متراکم تیتانیم دی اکسید، قبل از تشکیل لایه ی کروم اکسید روی سطح کروم لایه نشانی شود، به محض این که لایه ی کروم راروی صفحه ی دستگاه لایه نشانی چرخشی قرار دادیم قبل از این که لایه به طور کامل پخش شود، سطح آن را با سل آمورف یا سل کریستالی پوشاندیم. زمان چرخش ۴۰ ثانیه، سرعت آن ۵۵۰۰ rpm و زمان رسیدن به این سرعت ۲۰ ثانیه تعیین شد. خمیر تیتانیا به روش دکتربلید لایه نشانی شد. لایه ها در دمای ۴۷۰ °C در airgun به مدت ۳۰ دقیقه سینتر شدند.

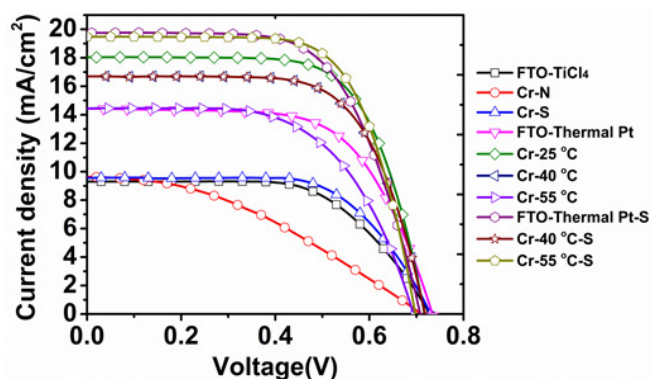
حفره از این تراز به الکترو د مقابل را دارند و به این ترتیب چرخه ی سلول کامل می شود [۱].

در هر دو الکترو د، دو مورد محدود کننده وجود دارد، مورد اول استفاده از زیرلایه های رسانای شفاف است. برای مثال برای فوتوآند، به دلیل عبور نور از این زیرلایه برای رسیدن به ماده ی جاذب نور، نیاز است که شفافیت آن بیشینه باشد، بنابراین باید ضخامت لایه ی FTO کمینه باشد، اما این کاهش ضخامت باعث افزایش مقاومت سری سلول و اتلاف به ویژه در سلول و ماژول با ابعاد بزرگ می شود. مورد محدود کننده ی دوم، نیاز به دمای بیش از ۴۰۰ °C برای ساخت این الکترو دها است که علاوه بر افزایش پیچیدگی ساخت، امکان ساخت روی زیرلایه های پلیمری انعطاف پذیر مثل PET^۱ و PEN^۲ را سلب می کند. بنابراین در این پژوهش به دنبال استفاده از فرآیندهای لایه نشانی در دمای پایین، لایه نشانی زیرلایه و نانو ذرات پلاتین به روش الکتروشیمیایی هستیم.

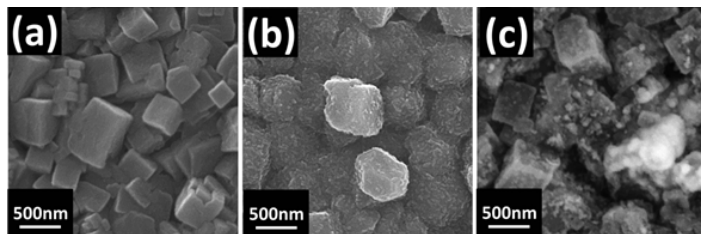
مشکل دیگر استفاده از FTO لایه نشانی شده روی شیشه، قیمت بالای آن است که بخش عمده ی قیمت سلول را در بر می گیرد [۲]. جایگزین کردن این زیرلایه با زیرلایه های ارزان قیمت فلزی، به دلیل خورنده بودن الکترو لیت بر پایه ی ید، با چالش مواجه است چرا که الکترو لیت بر پایه ید، بسیار خورنده است و با بسیاری از فلزات مانند نقره [۳]، طلا [۳]، آلومینیوم [۳] [۴]، مس [۵ و ۴]، روی [۶] و آهن [۶]، پالادیم [۷] و همچنین آلیاژهایی مثل استیل کربنی [۶] و اکنش می دهد. در مورد فلز نیکل و استیل زنگ نزن مشکل خوردگی بحث برانگیز است [۸ و ۵-۱۱]. فلز تیتانیم در این الکترو لیت پایدار است و به صورت لایه ی نازک لایه نشانی شده به روش اسپاترینگ [۱۲-۱۴]، توری و ورقه ی نازک [۱۵] به عنوان زیرلایه در این سلول ها مورد استفاده قرار گرفته است، اما تیتانیم قیمت بالایی دارد و از نظر صرفه ی اقتصادی مناسب نیست. مشکل دیگر استفاده از فلز زیاد بودن جریان تاریک در مواردی است که فلز به عنوان زیرلایه ی فوتوآند استفاده می شود. همچنین آب بندی سلول با زیرلایه ی فلزی دشوار است.

در این مقاله فلز کروم به عنوان فلزی که در الکترو لیت خورنده ی بر پایه ی ید این سلول ها پایدار است [۱۶، ۱۵] به عنوان زیرلایه برای الکترو د سلول خورشیدی رنگدانه ای معرفی می شود

تشکیل لایه‌ی اکسیدی پکیده روی سطح کروم، مانع بازترکیب الکترون‌های کروم فلزی با یون‌های I_3^- داخل الکترولیت و در نتیجه کاهش ولتاژ مدار باز شده است. نکته‌ی قابل توجه این است که در صورتی که لایه‌ی متراکم چند ده نانومتری تیتانیا روی زیرلایه‌ی کروم لایه نشانی نشود، ضریب پراکنندگی و در نتیجه بازدهی به دلیل زیاد شدن مقاومت سری سلول (عکس شیب نمودار جریان-ولتاژ در ولتاژ مدار باز سلول) به میزان قابل توجهی کم می‌شود. این امر نشان می‌دهد که وجود لایه‌ی تیتانیا متراکم روی سطح کروم، ضخیم شدن لایه‌ی اکسیدی کروم روی سطح در فرآیند حرارت دهی در دمای بیش از $400^\circ C$ را کند می‌کند. تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح کروم لایه نشانی شده به روش الکتروشیمیایی و لایه‌ی متراکم تیتانیا روی آن در شکل (۲) نمایش داده شده است.



شکل ۱ نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای سلول‌های خورشیدی با زیرلایه‌ی کروم به عنوان زیرلایه‌ی فوتوآند یا زیرلایه‌ی کروم به عنوان زیرلایه‌ی کاتد. سلول‌های با زیرلایه‌ی FTO روی شیشه (برای هر دو الکتروود) به عنوان شاهد نمایش داده شده‌اند. عناوین اختصاری و شرایط ساخت هر یک از سلول‌ها در جدول شرح داده شده است.



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی از کروم لایه نشانی شده به روش الکتروشیمیایی (a)، لایه نشانی لایه‌ی متراکم چند ده نانومتری تیتانیا روی آن که به عنوان زیرلایه‌ی فوتوآند به کار می‌رود (b) و لایه نشانی پلاتین به روش الکتروشیمیایی روی آن به عنوان کاتد دمای پایین برای سلول خورشیدی رنگدانه‌ای (c).

برای ساخت فوتوآند به روش متداول، ابتدا یک لایه‌ی متراکم تیتانیا با استفاده از عملیات $TiCl_4$ ، لایه نشانی شد و بعد از شست‌وشو با اتانول در دمای $500^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه سینتر شد.

ساخت کاتد به روش تجزیه‌ی حرارتی

روش متداول برای ساخت کاتد، قرار دادن یک قطره محلول $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (۵mM) روی FTO و حرارت دهی تا دمای $450^\circ C$ برای مدت ۲۰ دقیقه است.

ساخت کاتد دمای پایین با زیرلایه‌ی کروم

برای ساخت کاتد دمای پایین، لایه‌های کروم بعد از لایه نشانی و شست‌وشو وارد محلول لایه نشانی پلاتین ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (۳mM) و KNO_3 (۵۰mM)) می‌شوند. لایه نشانی به روش سه الکتروودی، با الکتروود $Ag/AgCl$ به عنوان الکتروود مرجع انجام شد.

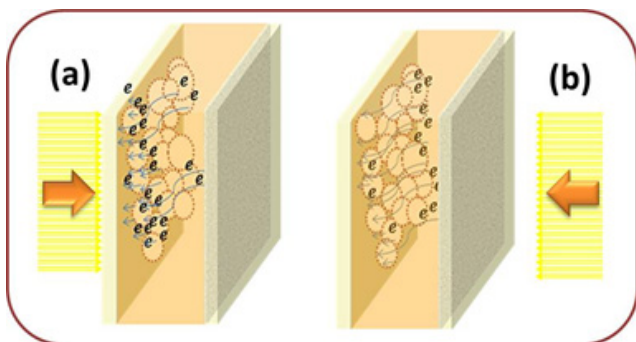
ساخت سلول

کاتد و آند مورد نظر به موازات هم در حالی که لایه‌ی ۶۰ میکرومتری از یک پلیمر ترموپلاست بین آن قرار گرفته (Surlyn) در حرارت $110^\circ C$ به مدت ۲ دقیقه حرارت می‌بیند، الکترولیت Z960 از سوراخ ایجاد شده در کاتد تزریق می‌شود و بعد محل سوراخ بسته می‌شود.

۳ نتایج و بحث

از آن‌جا که نور باید از یک الکتروود (فوتوآند یا کاتد) وارد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای شود، مجازیم که زیرلایه‌ی یکی از الکتروودها را فلزی کنیم. از آن‌جا که نیاز است نانوذرات نیمه هادی جاذب رنگدانه (تیتانیا یا روی دی اکسید) به هم سینتر شده باشند و همچنین پلیمر ایجاد کننده‌ی تخلخل در لایه به طور کامل حذف شود، حرارت دهی تا دمای بالاتر از $400^\circ C$ مورد نیاز است. بنابراین برای سلول‌های خورشیدی انعطاف پذیر که امکان حرارت دهی تا این دما وجود ندارد بهتر است زیرلایه‌ی فوتوآند فلزی باشد. به دلیل تشکیل یک لایه‌ی نانومتری متراکم اکسیدی روی سطح کروم، این قلز در الکترولیت بر پایه‌ی ید پایدار است بنابراین در این مقاله از فلز کروم استفاده شده است. در شکل (۱) نمودار چگالی جریان-ولتاژ این سلول‌ها نمایش داده شده است.

• در ساختار معمول، نور از سمت فوتوآند وارد سلول می‌شود (شکل (a-۴))، همان طور که در شکل نمایش داده شده است بخش قابل توجهی از نور در نزدیکی سطح FTO جذب و باعث تزریق الکترون از رنگدانه به تیتانیا می‌شود. اما در ساختاری که زیرلایه ی فوتوآند فلزی است، نور بعد از عبور از الکترولیت به فوتوآند می‌رسد و بخش عمده ی آن در جایی از لایه ی تیتانیا که از فوتوآند دورتر است جذب و به لایه ی تیتانیا تزریق می‌شود، بنابراین در این حالت، الکترون ها باید مسیر بیشتری را برای رسیدی به مدار خارجی طی کنند (شکل (b-۴)) و در صورتی که نانوذرات تیتانیا اتصال خوبی به هم نداشته باشند، اتلاف زیاد خواهد بود.

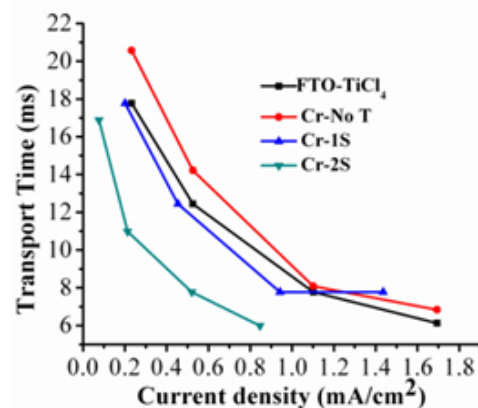


شکل ۴ طرحواره ای از سلول خورشیدی در تابش از سمت فوتوآند (a) و از سمت کاتد (b): در حالت اول، به طور متوسط الکترون های تزریق شده به لایه ی تیتانیا، مسیر کم تری را تا رسیدن به زیرلایه ی FTO و مدار خارجی باید طی کنند. در صورتی که اتصال نانوذرات تیتانیا به هم ضعیف باشد، اتلاف در حالت b قابل توجه خواهد بود.

بنابراین در موردی که فقط فلزی بودن یکی از زیرلایه ها مورد نظر باشد و ساخت سلول های انعطاف پذیر مورد نظر نباشد، برای کمینه کردن اتلاف بهتر است زیرلایه ی کاتد فلزی شود. برای کاهش مقاومت انتقال بار روی سطح کاتد، لایه نشانی پلاتین بلافاصله بعد از لایه نشانی کروم انجام شد. برای ساخت کاتد در دمای پایین، از لایه نشانی پلاتین به روش الکتروشیمیایی به جای روش تجزیه ی حرارتی استفاده شد.

برای لایه نشانی الکتروشیمیایی پلاتین، محلول لایه نشانی با غلظت کم (3mM) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ مورد استفاده قرار گرفت تا رشد نانوذرات آهسته تر باشد و از رشد ناگهانی جلوگیری شود. نوع نمکی که به عنوان انتقال دهنده ی میدان الکتریکی در محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد تعیین کننده ی مورفولوژی سطحی

در شکل (۳) مشاهده می‌کنید که استفاده از سل تیتانیا برای لایه نشانی لایه ی متراکم روی سطح کروم (به عنوان جایگزینی برای عملیات TiCl_4) باعث انتقال سریع تر الکترون ها به مدار خارجی شده است. اگر چه با استفاده از لایه نشانی لایه ی متراکم تیتانیا، ضریب پراکندگی به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد ولی چگالی جریان و بازدهی سلول با حد بهینه ی به دست آمده برای سلول های خورشیدی رنگدانه ای فاصله دارد.



شکل ۳ زمان انتقال الکترون ها در لایه ی تیتانیا به ضخامت ۳.۵ میکرومتر که با استفاده از آنالیز IMPS اندازه گیری شده است. لایه ی متراکم تیتانیا در مورد زیرلایه ی FTO به روش عملیات TiCl_4 و در مورد کروم با یک بار (Cr-1S) و دوبار (Cr-2S) لایه نشانی سل تیتانیا (یک درصد وزنی) به روش لایه نشانی چرخشی ایجاد شده و در مقایسه با سلول با زیرلایه ی کروم برای فوتوآند و بدون لایه ی متراکم.

از جمله دلایل کم بودن چگالی جریان می‌توان موارد زیر را نام برد.

• نور از سمت کاتد وارد سلول می‌شود، بنابراین بخشی از آن به وسیله ی نانوذرات پلاتین روی لایه ی FTO و همین طور الکترولیت بین دو الکتروود، قبل از رسیدن به فوتوآند جذب می‌شود. همچنین امکان استفاده از لایه ی پراکنده گر تیتانیا در پشت لایه ی شفاف وجود ندارد.

• به دلیل این که یون های کلر موجود در محلول TiCl_4 می‌توانند با کروم واکنش دهند، از عملیات TiCl_4 دوم که باعث غیرفعال کردن باندهای آویزان روی سطح نانوذرات تیتانیا و اتصال بهتر آن ها به هم می‌شود نمی‌توان استفاده کرد و عملیات دیگری را باید جایگزین کرد.



و نرخ جاروب ولتاژ قابل کنترل است. وقتی پتانسیل از ۰٫۲ ولت کم تر می‌شود، Pt(IV) به Pt(II) و بعد به پلاتین فلزی کاهش می‌یابد. همان طور که پتانسیل منفی تر می‌شود (کم تر از حدود ۰٫۶- ولت) نرخ کاهش Pt(II) به پلاتین فلزی) به سرعت افزایش می‌یابد و نانوذرات پلاتین تشکیل می‌شوند (شکل (۵)).

در پتانسیل‌هایی که اندکی از قله‌ی کاتدی کم تراست، جریان با نفوذ یون‌ها در عرض ناحیه‌ی تهی به سطح الکتروکترول کنترل می‌شود. این سیستم، سیستم

نفوذ کنترل است و هسته‌هایی که روی سطح تشکیل شده‌اند

بزرگ تر می‌شوند. در واقع این

مزیت روش لایه نشانی چرخه

ای نسبت به روش‌های لایه

نشانی جریان ثابت و ولتاژ

ثابت است که در هر چرخه

هم هسته‌زایی و هم رشد

رخ می‌دهد. در دماهای لایه

نشانی بالاتر، جریان قله بزرگ

تر است و نرخ هسته‌زایی به

طور قابل ملاحظه‌ای افزایش

می‌یابد. چگالی ذرات لایه

نشانی شده با افزایش تعداد

چرخه‌ها افزایش می‌یابد. در

لایه نشانی الکتروشیمیایی

با ولتاژ ثابت، هسته‌زایی در ابتدای زمان لایه نشانی تشکیل

می‌شود و در لحظات بعدی فرآیند رشد رخ می‌دهد. اما در لایه

نشانی به روش چرخه‌ای در هر چرخه، هسته‌زایی جدید رخ

می‌دهد. همچنین نانوذرات روی سطح زیرلایه، توزیع یکنواخت

تری دارند و به ندرت به هم می‌چسبند. به طور متوسط چگالی

نانوذرات در لایه‌های مکعب‌های کروم بیشتر است. دلیل این امر،

قوی تر بودن میدان الکتریکی در لایه‌ها و مکان‌های تیز است.

تعداد زیادی جایگاه رشد (ledge, kink و ledge-kink) روی لایه‌ها

وجود دارد که باعث رشد یکنواخت تر نانوذرات هنگام فرآیند لایه

نشانی می‌شود. برای بررسی و مقایسه‌ی عملکرد کاتدهای ساخته

شده با این روش، روی زیرلایه‌ی کروم لایه نشانی شده به روش

الکتروشیمیایی و روی FTO، از سلول‌های خورشیدی رنگدانه

لایه است. برای جلوگیری از ایجاد خوردگی در سطح فلز کاتد، از نمک‌های دارای کلر مانند KCl استفاده نشد و از نمک KNO_3 استفاده شد. هدف، ایجاد مورفولوژی از پلاتین روی سطح است که باعث ایجاد بیشترین فعالیت الکتروکاتالیستی با مصرف کمینه مقدار پلاتین شود. بنابراین از لایه نشانی چرخه‌ای برای لایه نشانی پلاتین استفاده شد.

جدول ۱ ویژگی‌های مشخصه‌ی سلول‌های ساخته شده با کاتدهای Cr-Pt در دمای ۴۰°C و ۵۵°C در مقایسه با Pt-FTO با پلاتیم لایه نشانی شده به روش تجزیه‌ی حرارتی، فوتونها دارای پراکنده‌گر تیتانیا با سایز ۲۵۰-۱۵۰ نانومتر هستند.

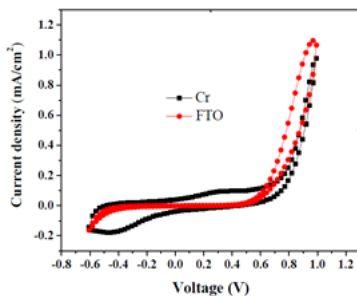
عنوان نمونه	توضیح	نوع لایه نشانی پلاتین	سمت ورود نور به سلول	Jsc (mAcm ⁻²)	Voc (V)	FF	η (%)
FTO-TiCl ₄	هر دو زیرلایه FTO هستند. از عملیات TiCl ₄ استفاده شده است. حرارت دهی ۳۰ دقیقه در ۴۷۰°C	تجزیه‌ی حرارتی روی FTO	کاتد	۹/۳	۰/۷۳	۰/۶۱	۴/۲
Cr-N	زیرلایه‌ی فوتوناند کروم است و لایه‌ی متراکم تیتانیا ندارد. حرارت دهی ۳۰ دقیقه در ۴۷۰°C	تجزیه‌ی حرارتی روی FTO	کاتد	۹/۶	۰/۷۱	۰/۳۸	۲/۶
Cr-S	زیرلایه‌ی فوتوناند کروم است و لایه‌ی متراکم تیتانیا روی آن لایه نشانی شده است. حرارت دهی ۳۰ دقیقه در ۴۷۰°C	تجزیه‌ی حرارتی روی FTO	کاتد	۹/۶	۰/۷۲	۰/۶۴	۴/۵
FTO-Thermal Pt	سلول با ساختار متداول، بدون پراکنده‌گر	تجزیه‌ی حرارتی روی FTO	فوتوناند	۱۴/۴۲	۰/۷۳۵	۰/۶۳	۶/۶۹
Cr-25°C	کاتد دمای پایین با زیرلایه‌ی کروم	الکتروشیمیایی در ۲۵°C	فوتوناند	۱۴/۴۳	۰/۶۹۵	۰/۵۹	۶/۲۳
Cr-40°C	کاتد دمای پایین با زیرلایه‌ی کروم	الکتروشیمیایی در ۴۰°C	فوتوناند	۱۸/۰۳	۰/۷۱۵	۰/۶۸	۸/۷۷
Cr-55°C	کاتد دمای پایین با زیرلایه‌ی کروم	الکتروشیمیایی در ۵۵°C	فوتوناند	۱۶/۷	۰/۷۲۰	۰/۶۷	۷/۹۹
FTO-Thermal Pt-S	سلول با ساختار متداول- در ساختار فوتوناند از پراکنده‌گر استفاده شده است.	تجزیه‌ی حرارتی روی FTO	فوتوناند	۱۹/۷۵	۰/۷۱۰	۰/۶۳۰	۸/۸۳
Cr-40°C-S	کاتد دمای پایین با زیرلایه‌ی کروم- در ساختار فوتوناند از پراکنده‌گر استفاده شده است.	الکتروشیمیایی در ۴۰°C	فوتوناند	۱۹/۹۳	۰/۷۰۵	۰/۶۷۸	۹/۵۲
Cr-55°C-S	کاتد دمای پایین با زیرلایه‌ی کروم- در ساختار فوتوناند از پراکنده‌گر استفاده شده است.	الکتروشیمیایی در ۵۵°C	فوتوناند	۱۹/۴۷	۰/۶۹۵	۰/۶۸۲	۹/۲۳

در روش لایه نشانی الکتروشیمیایی با ولتاژ ثابت، چگالی نانوذرات پلاتین تشکیل شده روی سطح کم است در حالی که سایز آن‌ها بزرگ است. در یک ولتاژ ثابت، وقتی فوق اشباعی در نزدیکی سطح رخ می‌دهد، هسته‌زایی روی سطح آغاز می‌شود. بعد از هسته‌زایی اولیه، غلظت یون‌ها نزدیک سطح از حدی که باعث ایجاد هسته‌زایی شود کم تر می‌شود، بنابراین فرآیند رشد برای هسته‌هایی که قبلاً ایجاد شده‌اند ادامه می‌یابد. برای ایجاد چگالی زیادی از نانوذرات پلاتین روی سطح، به ویژه در این حالت که چگالی پیش ماده در محلول لایه نشانی کم است، لازم است که شرایط لایه نشانی الکتروشیمیایی به گونه‌ای تنظیم شود که حالت فوق اشباعی برای هسته‌زایی‌های بعدی ادامه یابد. در لایه نشانی الکتروشیمیایی به صورت چرخه‌ای، شار یون‌هایی که از توده‌ی ماده به سمت سطح نفوذ می‌کنند با تغییر گام‌های تغییر

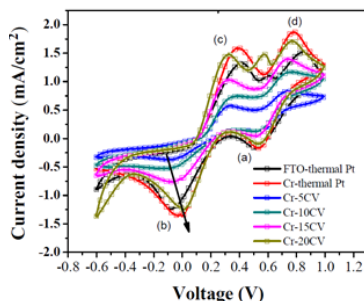
Pt در دماهای 40°C و 55°C به طور قابل ملاحظه ای کم است و در بهترین حالت به 0.27 mA cm^{-2} می‌رسد.

یکی از آنالیزهای متداول برای بررسی کاتد، آنالیز ولتامتری چرخه ای در الکترولیت برپایه ی ید است. شکل (۶) نشان می‌دهد که خود لایه ی Cr و FTO به تنهایی خاصیت کاتالیستی لازم برای احیای I_3^- در الکترولیت بر پایه ی ید سلول خورشیدی رنگدانه‌ای را ندارد.

ولتاموگرام‌های مربوط به کاتدهای Cr-Pt که با ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ چرخه در دمای 25°C لایه نشانی شده‌اند در شکل (۷) نمایش داده شده‌اند.



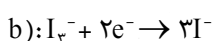
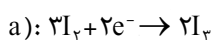
شکل ۶ ولتاموگرام‌های مربوط به لایه‌های کروم و FTO که پلاتین روی آن‌ها لایه نشانی نشده است.



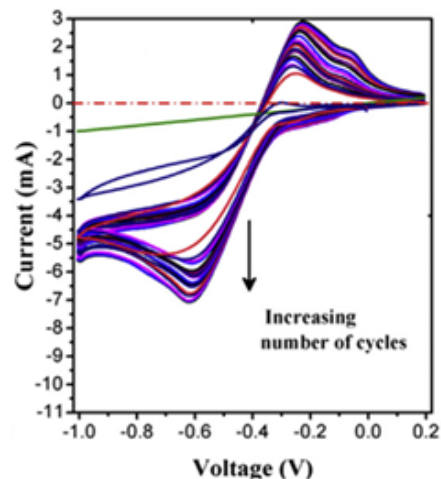
شکل ۷ ولتاموگرام‌های مربوط به کاتدهای Cr-Pt که با ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ چرخه در دمای 25°C لایه نشانی شده‌اند در مقایسه با ولتاموگرام‌های کاتدهای بازبر پایه ی کروم و FTO که پلاتین روی آن‌ها به روش حرارتی لایه نشانی شده است.

واکنش‌هایی که در هر يك از قله‌ها رخ می‌دهند عبارت‌اند از:

قله‌های جریان کاتدی

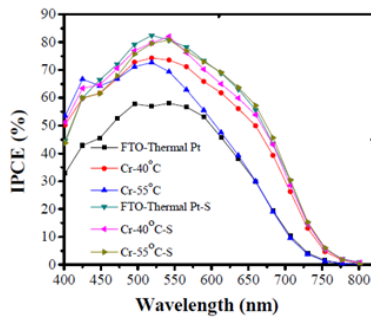


ای با استفاده از کاتد Cr-Pt (پلاتین لایه نشانی شده به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی چرخه‌ای) و با کاتد FTO-Pt (پلاتین لایه نشانی شده به روش حرارتی) ساخته شدند. در شکل (۱) نمودارهای چگالی جریان - ولتاژ این سلول‌ها در مقایسه با هم نشان داده شده است.

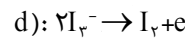
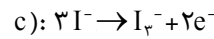


شکل ۸ نمودار چگالی جریان لایه نشانی پلاتین بر حسب ولتاژ اعمالی برای ۲۰ چرخه لایه نشانی در دمای 40°C .

جدول (۱) ویژگی‌های مشخصه‌ی این سلول‌ها را نشان می‌دهد. بیشترین بازدهی برای دمای لایه نشانی 40°C به دست آمد. مشخصه‌های این سلول عبارت‌اند از: چگالی جریان $0.68/18\text{ mA cm}^{-2}$ ، ولتاژ مدار باز 0.715 V ضریب پرکنندگی $0.68/0.77$ و بازدهی $0.8/0.77$. برای این سلول‌ها هیچ لایه‌ی پراکنده‌گری وجود ندارد. بازتابش پخشی از سطح کروم کم تر از مقدار مربوط به لایه‌ی پراکنده گرتیتانیا (به عنوان مثال ذرات تیتانیا در فاز آنا تا ز و سایز $150-250$ نانومتر) در هوا است، ولی بازتابش پخشی^{۱۱} از سطح پراکنده گرتیتانیا به طور قابل ملاحظه ای درون الکترولیت درون سلول خورشیدی رنگدانه ای به دلیل کم تر شدن اختلاف ضریب شکست تیتانیا و محیط اطراف تا به مقدار 50% کاهش می‌یابد، بنابر این به نظر می‌رسد که لایه‌ی کروم تقریباً شبیه لایه‌ی پراکنده گرتیتانیا عمل می‌کند. برای نمونه‌ی لایه نشانی شده در دمای 55°C ، سلول چگالی جریان نسبتاً کم تری را دارا است و این می‌تواند به دلیل تیره تر بودن سطح الکتروود به دلیل لایه نشانی مقادیر بیشتر پلاتین است. ضریب پرکنندگی کم تر سلول متداول FTO-thermal Pt به دلیل بیشتر بودن مقاومت سری و مقاومت انتقال بار بیشتر، کم تر است. مقاومت انتقال بار (R_{ct}, Pt) و مقاومت سری (R_s) برای الکترودهای Cr-

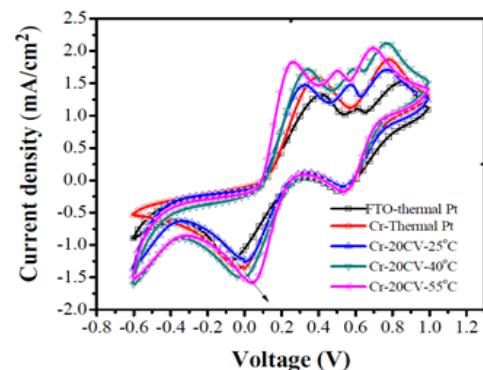


قله‌های جریان آندی



بیشینه شدن قله‌ی جریان مربوط به واکنش b و کمینه شدن اختلاف پتانسیل مربوط به قله‌ی b و c نشان دهنده‌ی بهبود کیفیت کاتد برای استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، برای تعداد چرخه‌ی کم‌تر از ۲۰، خاصیت الکتروکاتالیستی این کاتدها از خاصیت مربوط به FTO-thermal Pt کم‌تر است. ولتاموگرام‌های مربوط به کاتدهایی که در دماهای مختلف لایه‌ی نشانی شده‌اند در مقایسه با الکتروود FTO-thermal Pt در شکل (۸) نمایش داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۸) نمایش داده شده است، در مورد کاتدهایی که در دماهای ۴۰°C و ۵۵°C ساخته شده‌اند، جریان کاتدی به میزان قابل ملاحظه‌ای بیشتر از مقدار مربوط به FTO-thermal Pt است. در ضمن در مورد Cr-Pt-۵۰°C اختلاف پتانسیل قله‌ی b و c به میزان ۰٫۲ ولت می‌رسد که نشان دهنده‌ی polarization overpotential کم‌تری روی سطح الکتروود است.

نمودارهای IPCE برای سلول‌ها با کاتدهای مختلف در شکل (۹) نشان داده شده است. همان‌طور که نشان داده شده است، در مورد نمونه‌هایی که در آن‌ها از لایه‌ی پراکنده‌گر تیتانیا استفاده نشده است و زیرلایه‌ی کاتد کروم است، IPCE در ناحیه‌ی آبی بیشتر است، و این می‌تواند به دلیل پراکندگی رایلی بیشتر در طول موج‌های کوتاه‌تر از مکعب‌های کروم (با سایز چند صد نانومتر) باشد.



شکل ۸: ولتاموگرام‌های مربوط به کاتدهای Cr-Pt که با ۲۰

چرخه در دمای ۲۵°C، ۴۰°C و ۵۵°C لایه‌ی نشانی شده‌اند در مقایسه با ولتاموگرام‌های کاتدهای زیرلایه‌ی کروم و FTO که پلاتین روی آن‌ها به روش حرارتی لایه‌ی نشانی شده است.

شکل ۹: بازدهی تبدیل فوتون فرودی به فوتوالکترون برای سلول‌های رنگدانه‌ای با کاتدهای مختلف (a): فوتوآند‌های این سلول‌ها فاقد پراکنده‌گر هستند. تفاوت کاتدهای کروم در تعداد چرخه‌های لایه‌ی نشانی است. (b) سلول‌های رنگدانه‌ای با کاتد با زیرلایه‌ی کروم با پلاتین لایه‌ی نشانی شده در دماهای مختلف برای ۲۰ چرخه‌ی لایه‌ی نشانی، با لایه‌ی پراکنده‌گر (با S نشان داده شده است) و بدون آن.

۴ نتیجه‌گیری

استفاده از کروم به عنوان زیرلایه‌ی کاتد و فوتوآند سلول خورشیدی رنگدانه‌ای می‌تواند باعث کاهش مقاومت سری سلول شود. همچنین در صورت لایه‌ی نشانی کروم روی فویل فلزی و حذف FTO روی شیشه، هزینه‌ی ساخت سلول به میزان قابل توجهی کم می‌شود و این زیرلایه می‌تواند در سلول‌های خورشیدی انعطاف پذیر مورد استفاده قرار گیرد. برای کاهش مقاومت فصل مشترک کروم و تیتانیا، (در کاربرد کروم به عنوان زیرلایه‌ی فوتوآند) لایه‌ی نشانی سل نانوذرات تیتا مؤثر است و باعث افزایش ضریب پراکندگی از ۰/۳۸ به ۰/۶۴ در اثر جلوگیری از ضخیم شدن لایه‌ی اکسیدی روی سطح کروم و اتصال بهتر لایه‌ی تیتانیا به لایه‌ی کروم می‌شود. به دلیل اتلاف نور در این ساختار و عدم امکان انجام عملیات $TiCl_4$ دوم روی آن و همچنین استفاده از لایه‌ی پراکنده‌گر نوری، با استفاده از این ساختار تنها می‌توان به بازدهی بیشینه‌ی ۴/۵٪ رسید. قلزی کردن زیرلایه‌ی کاتد می‌تواند اتلاف نور کم‌تری را سبب شود. برای کاهش پیچیدگی ساخت، کاتد دمای پایین که نیاز به حرارت دهی در دمای ۴۰°C را ندارد، با استفاده از فرآیند لایه‌ی نشانی چرخه‌ای مورد استفاده قرار گرفت. لایه‌ی نشانی پلاتین روی لبه‌های مکعب‌های ۶۰۰-۲۰۰ نانومتری کروم، به دلیل زیاد بودن میدان الکتریکی در لبه‌ها، سبب تشکیل و توزیع یکنواخت‌تر نانوذرات پلاتین روی سطح می‌شود. با استفاده از این روش، کاتدی با مقاومت انتقال بار 4 cm^2 و 0.55 mA cm^{-2} برای لایه‌ی نشانی در دماهای به ترتیب ۴۰°C و ۵۵°C به دست آمد که بازدهی ۸/۷۷٪ و ۷/۹۹٪ در سلول بدون پراکنده‌گر و بازدهی ۹/۲۳٪ و ۹/۵۲٪ در سلول با پراکنده‌گر تیتانیا را سبب می‌شود.

مراجع

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991.
- [2] B. E. Hardin, H. J. Snaith, and M. D. McGehee, "The renaissance of dye-sensitized solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 162–169, 2012.
- [3] K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure, and N. Tanabe, "100 Mm × 100 Mm Large-Sized Dye Sensitized Solar Cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 164, no. 1–3, pp. 193–198, 2004.
- [4] T. Ma, X. Fang, M. Akiyama, K. Inoue, H. Noma, and E. Abe, "Properties of several types of novel counter electrodes for dye-sensitized solar cells," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 574, no. 1, pp. 77–83, 2004.
- [5] K. Miettunen, J. Halme, M. Toivola, and P. Lund, "Initial Performance of Dye Solar Cells on Stainless Steel Substrates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 10, pp. 4011–4017, 2008.
- [6] M. Toivola, F. Ahlskog, and P. Lund, "Industrial sheet metals for nanocrystalline dye-sensitized solar cell structures," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 17, pp. 2881–2893, 2006.
- [7] M. Wu and T. Ma, "Platinum-free catalysts as counter electrodes in dye-sensitized solar cells," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 8, pp. 1343–1357, 2012.
- [8] B. Fan, X. Mei, K. Sun, and J. Ouyang, "Conducting polymer/carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 14, pp. 91–94, 2008.
- [9] X. Huang, P. Shen, B. Zhao, X. Feng, S. Jiang, H. Chen, H. Li, and S. Tan, "Stainless steel mesh-based flexible quasi-solid dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 6, pp. 1005–1010, 2010.
- [10] Y. Jun, J. Kim, and M. G. Kang, "A study of stainless steel-based dye-sensitized solar cells and modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 9, pp. 779–784, 2007.
- [11] C. M. Chen, C. H. Chen, and T. C. Wei, "Chemical deposition of platinum on metallic sheets as counterelectrodes for dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 5, pp. 1687–1695, 2010.
- [12] N. Fuke, A. Fukui, R. Komiya, A. Islam, M. Yanagida, R. Yamanaka, L. Han, and Y. Chiba, "New Approach to Low-Cost Dye-Sensitized Solar Cells With Back Contact Electrodes New Approach to Low-Cost Dye-Sensitized Solar Cells With Back," no. 3, pp. 4974–4979, 2008.
- [13] N. Fuke, R. Katoh, A. Islam, M. Kasuya, A. Furube, A. Fukui, Y. Chiba, R. Komiya, R. Yamanaka, L. Han, and H. Harima, "Influence of TiCl₄ treatment on back contact dye-sensitized solar cells sensitized with black dye," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 11, p. 1205, 2009.
- [14] D. Fu, P. Lay, and U. Bach, "TCO-free flexible monolithic back-contact dye-sensitized solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 3, p. 824, 2013.
- [15] F. Behrouznejad and N. Taghavinia, "Utilizing Chromium as the Photoanode Substrate in Dye-Sensitized Solar Cells," *ChemElectroChem*, vol. 1, no. 5, pp. 944–950, 2014.
- [16] F. Behrouznejad and N. Taghavinia, "High-performance/low-temperature-processed dye solar cell counter electrodes based on chromium substrates with cube-like morphology," *J. Power Sources*, vol. 260, pp. 299–306, 2014.

Low-temperature Fabrication of Counter-electrode for Dye Solar Cells

F. Behrouznejad¹ | N. Taghavinia^{1,2}

1. Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

2. Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

One of the biggest challenges in nano structure-based solar cells is fabricating low-temperature electrodes for decreasing fabrication cost and complexity and also utilizing them in flexible solar cells. In this research, electrochemically deposited Cr layer is introduced for using as a counter electrode's substrate. Increasing electrical field on edges and defects result in increasing the uniformity of platinum nanoparticles on the surface and enhancing the efficient surface area. Using this counter electrode, moreover than making the possibility of low-temperature fabrication, enhances large scale fabrication feasibility (due to the low series resistance of Cr in comparison with FTO/glass). Finally, the effect of utilizing Cr as a counter electrode substrate on the efficiency and fabrication limitation is studied in comparison with utilizing that as a photo-anode substrate. The maximum efficiency of 9.52% is obtained by using this low-temperature counter electrode in dye sensitized solar cell.

Keywords

Dye solar cells, Electrochemical deposition, Charge transfer resistance, Series resistance, Platinum nanoparticles.