



## الکترولیت‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا

### بخش اول: الکترولیت‌های مایع

شهره روحانی<sup>۱\*</sup>، مژگان حسین‌نژاد<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، الف) گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

۲- استادیار، الف) گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۲۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۶/۰۷/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۷/۱۷ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۶/۰۸/۰۷

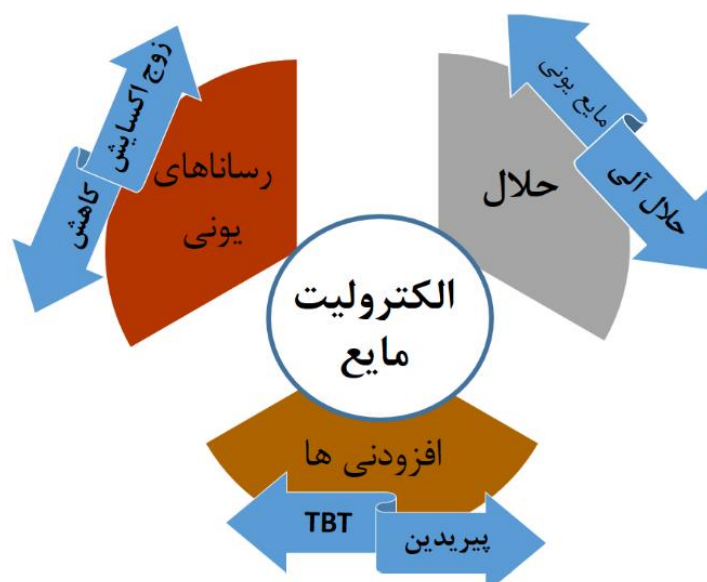
### چکیده

در سال‌های اخیر سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا به دلیل قیمت ارزان و در دسترس بودن برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا دارای بخش‌های مختلفی بوده که یکی از اجزاء اصلی این افزاره‌ها، الکترولیت‌ها هستند. الکترولیت نقش تولید الکترون-حفره برای بازگشت ماده رنگزا به حالت پایه را دارد. یک طبقه مهم از الکترولیت‌ها، الکترولیت‌های مایع بوده که معروف‌ترین آن‌ها زوج اکسید/کاهش یا تری‌یدید است. به طور کلی یک الکترولیت مایع شامل سه جزء اصلی حلال، رساناهای یونی و افزودنی‌ها هستند. هدف از این مقاله معرفی و تشریح اجزاء الکترولیت‌های مایع شامل مواد، اجزاء و اتصال آن‌ها است. در نهایت مختصری درباره چشم-اندازها و عملکرد الکترولیت‌های مایع بحث می‌شود.

### واژه‌های کلیدی

سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، الکترولیت، حلال، مایع یونی، فوتوجریان.

### چکیده تصویری





## Electrolyte in Dye-Sensitized Solar Cells Part A: Liquid Electrolytes

Shohre Rouhani<sup>1,2\*</sup>, Mozghan Hosseinnzhad<sup>1</sup>

a) Department of Organic Colorants; Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654.

b) Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654.

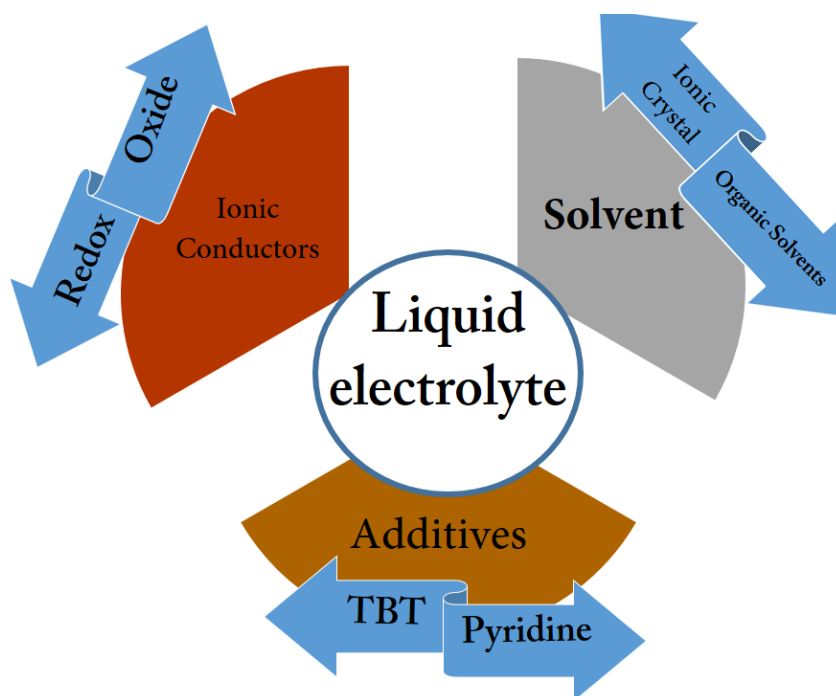
### Abstract

In recent years, dye-sensitized solar cells have been considered for low cost and availability for conversion of solar energy to electrical energy. Dye-sensitized solar cells have varied components, one of the main components of these devices is electrolyte. Electrolytes play the role of electron-hole generation to return dye-molecules to the ground state. An important group of electrolytes is liquid electrolyte that the most famous of these is iodide/triiodide. Generally, a liquid electrolyte contains three main components of the solvent, ionic conductors and additives. The aim of this article is to introduce and describe the components of the liquid electrolyte including materials and components. Finally, some brief outlook and performance of the liquid electrolytes are presented.

### Keywords

Dye-sensitized solar cells, Electrolyte, Solvent, Ionic liquid, Photocurrent.

### Graphical abstract



\*Corresponding author: [rouhani@icrc.ac.ir](mailto:rouhani@icrc.ac.ir)

## ۱- مقدمه

سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا یک فناوری موثر برای استفاده از انرژی خورشیدی و تبدیل آن به انرژی الکتریکی است. در دو دهه اخیر دانشمندان، برای افزایش بازده تبدیل نور به انرژی الکتریکی، افزایش پایداری و کاهش هزینه تولید افزاره‌های فوتوولتائیک تلاش‌های زیادی را صرف بهینه‌کردن اجزا اصلی سلول‌های خورشیدی شامل حساس‌کننده [۱]، فوتوالکتروود [۲]، الکتروولیت و الکتروود مقابل کرده‌اند [۳]. اولین سلول خورشیدی با استفاده از ترکیبات آلی-معدنی روتنیم تهیه و ارائه گردید. معایب این ترکیبات شامل قیمت بالا، فرآیند پیچیده تولید و عدم دسترسی گسترده به روتنیم طبیعی سبب شد که مواد رنگزای آلی و ترکیبات رنگ‌دهنده طبیعی برای استفاده در ساختار سلول خورشیدی معرفی شوند [۴].

اخیرا استفاده از مواد رنگزای زیست سازگار مانند مواد رنگزای طبیعی و خوراکی به منظور کاهش هزینه تولید سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا و کاهش خطرات زیست‌محیطی مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات پژوهشگران نشان داده است که اگرچه بازده این نوع سلول‌ها چندان بالا نیست اما کاهش مراحل تهیه و آماده‌سازی آنها، ارزان و در دسترس بودن مواد اولیه ساده، سبب افت بسیار زیاد در هزینه‌های تولید می‌گردد و با توجه به مقرون به صرفه بودن فرآیند تولید و کاهش خطرات زیست‌محیطی طرفداران آن رو به افزایش هستند [۵].

تاکنون تحقیقات زیادی به منظور تسریع و کاهش مراحل فرآیندهای لایه‌نشانی و کاهش هزینه تولید فوتوآنها انجام گرفته است. به منظور کاهش هزینه دستگاه مقدار پلاتین بر روی الکتروودهای مقابل با استفاده از انواع مواد کامپوزیتی پلاتینی کاهش یافت. از سوی دیگر از مواد رسانای فاقد پلاتین و مواد الکتروولیتی مانند مواد کربن‌دار، پلیمرهای رسانا، ترکیبات فلزی ناپایدار معدنی و فلز یا آلیاژ برای جایگزین نمودن پلاتین گران قیمت استفاده شد. عملکرد برخی از مواد فاقد پلاتین حتی بهتر از خود الکتروود پلاتین است [۶، ۷].

پایداری طولانی مدت سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا وابسته به بخش الکتروولیت است. الکتروولیت‌های مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی به دو طبقه کلی الکتروولیت‌های مایع و الکتروولیت‌های جامد و نیمه‌جامد تقسیم‌بندی می‌شوند [۸]. بازده سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا برپایه الکتروولیت‌های مایع که دارای پیوستگی بین سطحی و هدایت یونی بالا باشند تا حدود ۱۳٪ است. اما معایب الکتروولیت‌های مایع مانند تبخیر، احتمال نشست حلال، خوردگی و عدم پوشش‌دهی کامل سبب معرفی و کاربرد الکتروولیت‌های نیمه‌جامد و جامد شده است [۹]. طراحی و تولید الکتروولیت‌های جدید با انتقال بسیار موثر حامل‌های بار و پایداری طولانی مدت هنوز در دست بررسی است.

در این مقاله به طور مبسوط به نقش الکتروولیت‌های مایع در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با مواد رنگزا پرداخته می‌شود. انواع الکتروولیت‌های آلی، معدنی و پلیمری با ساختارهای مایع را معرفی کرده

و درباره انواع مواد انتقال دهنده الکترون و حفره در آنها بحث خواهد شد. در پایان پیشنهادهایی برای بهبود مواد و طراحی الکتروولیت‌های مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا ارائه می‌گردد.

## ۲- الکتروولیت‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا

الکتروولیت یکی از اجزای مهم در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا بوده که مسئول انتقال حامل‌های بار داخلی بین الکتروودها و بازسازی پیوسته ماده رنگزا و الکتروولیت در سلول خورشیدی است. الکتروولیت‌ها تاثیر زیادی بر بازده تبدیل نور به الکتروولیت و پایداری طولانی مدت سلول دارند. بازده سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا با چگالی جریان نوری ( $J_{sc}$ )، ولتاژ نوری ( $V_{oc}$ ) و عامل پرکنندگی (FF) تعیین می‌شود. این سه پارامتر در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا تا حد قابل توجهی تحت تاثیر الکتروولیت و همچنین برهم‌کنش الکتروولیت با رابط‌های الکتروود قرار دارند. به عنوان مثال،  $J_{sc}$  می‌تواند با انتقال اجزای جفت اکسایش/کاهش در الکتروولیت تحت تاثیر قرار بگیرد. FF می‌تواند توسط نفوذ حامل بار در الکتروولیت و مقاومت انتقال بار بر روی فصل مشترک الکتروولیت/الکتروود تحت تاثیر قرار بگیرد.  $V_{oc}$  تا حد قابل توجهی متاثر از پتانسیل اکسایش/کاهش الکتروولیت است. بنابراین به منظور بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا دانشمندان زیادی تلاش‌های خود را صرف تحقیق در مورد الکتروولیت‌ها نموده‌اند. الکتروولیت ماده‌ای است که هدایت یونی خالصی بین الکتروودهای مثبت و منفی در یک دستگاه الکتروشیمیایی ایجاد می‌کند. الکتروولیت‌ها در همه جا کاربرد دارند و در بسیاری از دستگاه‌های الکتروشیمیایی ضروری می‌باشند. نقش الکتروولیت‌ها در خازن‌ها، ابرخازن‌ها، سلول‌های الکتروولیتی، سلول‌های سوختی یا باتری‌ها به همان اندازه اهمیت دارد. آنها محیطی را برای انتقال حامل‌های بار که به شکل یون بین دو الکتروود هستند فراهم می‌نمایند [۱۰، ۱۱]. الکتروولیت‌های مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا باید دارای ویژگی‌هایی زیر باشند:

۱- الکتروولیت باید قادر باشد تا حامل‌های بار را بین فوتوآند و الکتروود مقابل انتقال دهد. بعد از آنکه ماده رنگزا الکترون‌ها را به نوار هدایت دی-اکسید تیتانیوم تزریق نمود، ماده رنگزای اکسیدشده باید به سرعت به حالت پایه خودش کاهش یابد. بنابراین در انتخاب الکتروود باید پتانسیل اکسایش/کاهش و بازسازی ماده رنگزا و خود الکتروولیت را در نظر گرفت.

۲- الکتروولیت‌ها باید نفوذ سریع حامل‌های بار (هدایت بالا) را تضمین نمایند و تماس سطح مشترک خوبی با لایه نیمه‌هادی متخلخل و الکتروود مخالف ایجاد نمایند. در مورد الکتروولیت‌های مایع، حلال باید نشست و یا تبخیر کمی داشته باشد تا از اتلاف الکتروولیت مایع جلوگیری شود.

۳- الکتروولیت‌ها باید پایداری طولانی مدت از جمله پایداری شیمیایی، حرارتی، نوری، الکتروشیمیایی و سطح مشترک داشته باشند و باعث واجد و تخریب مواد رنگزای حساس نشوند.

۳- الکترولیت های مایع<sup>۴</sup>

اورگان<sup>۵</sup> و گراتزل<sup>۶</sup> در سال ۱۹۹۱ با استفاده از یک الکترولیت مایع بسیار ابتدایی شامل یک حلال آلی و جفت اکسایش/کاهش یدید/تری یدید حل شده و بدون افزودنی‌های اضافی، یک سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا با بازده ۷/۱ تا ۷/۹ درصد را تولید کردند [۱۸].

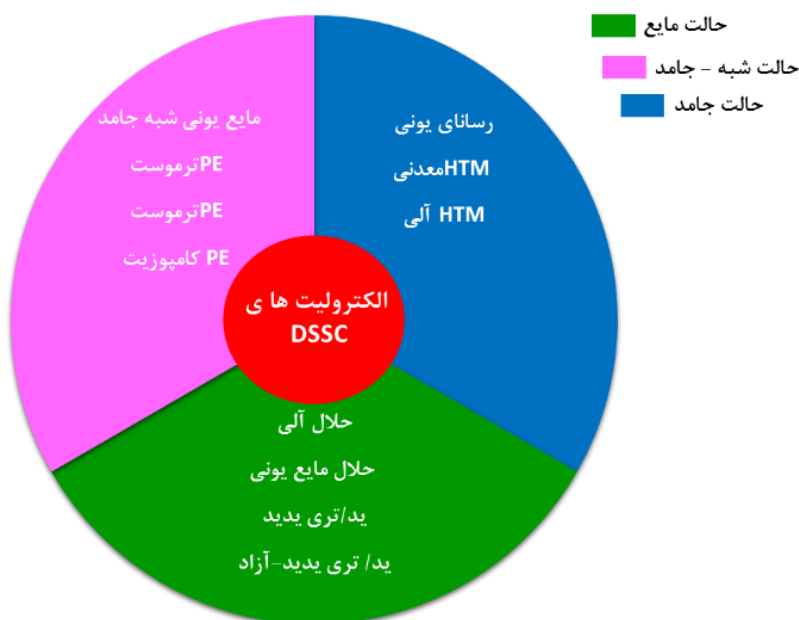
الکترولیت‌های مایع دارای برخی ویژگی‌های مهم مانند آماده‌سازی آسان، هدایت بالا، گر انرژی پایین و ترشدن سطح مشترک خوب بین الکترولیت‌ها و الکترودها است. با این ویژگی خوب آنها معمولا بازده تبدیل بالایی حاصل می‌کنند [۱۶]. امروزه الکترولیت‌های مایع پرکاربردترین محیط انتقال برای سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا به شمار می‌روند و بیشترین بازده، معادل ۱۳٪ است را ارائه داده‌اند. الکترولیت‌های مایع در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا باید از نظر شیمیایی و فیزیکی پایدار باشند. آنها برای به حداقل رساندن مقاومت در برابر انتقال حامل‌های بار باید گر انرژی پایینی داشته باشند و حلال خوبی برای جفت اکسایش/کاهش و سایر افزودنی‌ها باشند. الکترولیت‌های مایع نباید باعث تفکیک زیاد ماده رنگزا شوند. به طور کلی یک الکترولیت مایع شامل سه جزء اصلی حلال، رساناهای یونی و افزودنی‌ها هستند [۱۹، ۱۳].

## ۳-۱- حلال‌ها

حلال‌های آلی جزء اصلی الکترولیت مایع هستند و محیطی را برای انحلال و نفوذ یون‌های رسانا فراهم می‌نمایند. حلال مناسب برای سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا باید شرایطی داشته باشند که عبارتند از:

۴- الکترولیت‌ها نباید جذب قابل توجهی در محدوده نور مرئی از خود نشان دهند. از آنجاکه، جفت اکسایش/کاهش یدید / تری یدید در الکترولیت جذب نور مرئی را کاهش می‌دهد، یون‌های تری یدید می‌توانند با الکترون‌های تزریق شده واکنش داده و جریان تاریک را افزایش دهند. بنابراین غلظت یدید/ تری یدید باید بهینه باشد. با توجه به حالت‌های فیزیکی، نوع مواد الکترولیت و سازوکارهای تشکیل، الکترولیت‌های به کار رفته در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا می‌توانند بطور گسترده‌ای به سه دسته (الکترولیت‌های نیمه جامد<sup>۱</sup>، الکترولیت‌های مایع<sup>۲</sup> و رساناهای حالت جامد<sup>۳</sup>) تقسیم شوند [۱۴-۱۲]. طبقه‌بندی انواع الکترولیت‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

طیف وسیعی از مواد آلی و معدنی قادر به تبادل الکترونی هستند. گرفتن و از دست دادن الکترون در شرایط گوناگون به ماهیت و ساختار اتمی-مولکولی مواد و همچنین محیط پیرامون آنها وابسته است. زمانی که یک ماده به طور برگشت پذیر قابلیت گرفتن و از دست دادن الکترون را داشته باشد می‌تواند به عنوان یک واسطه انتقال الکترون بکار گرفته شود. به این ترکیبات انتقال دهنده‌های الکترون و یا جفت‌های اکسایش/کاهش نیز گفته می‌شود. جفت-های اکسایش/کاهش به شکل‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترولیت‌ها به سه دسته عمده مایع، جامد و نیمه جامد دسته‌بندی می‌شوند [۱۵]. اولین سلول خورشیدی ارائه شده توسط گراتزل و همکارانش با استفاده از الکترولیت مایع طراحی و تهیه گردید [۱۶] و این مواد تاکنون از پرمصرف‌ترین ترکیبات برای تهیه سلول خورشیدی هستند [۱۷]. بنابراین در ادامه به تشریح الکترولیت‌های مایع می‌پردازیم.

<sup>1</sup>Quasi-solid electrolytes<sup>2</sup>Liquid electrolytes<sup>3</sup>Solid-state conductors<sup>4</sup> Liquid electrolyte<sup>5</sup>O'Regan<sup>6</sup>Gratzel

شکل ۱- طبقه بندی الکترولیت‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا [۱۳].

فلزی به آبکافت حساس هستند و در آب و سایر الکل‌ها ثبات شیمیایی پایینی دارند بنابراین آنها نمی‌توانند به عنوان حلال الکترولیت، تمامی شرایط لازم برای یک سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا را داشته باشند. استونیتریل بهترین الکترولیت برای مطالعات بنیادی است. زیرا این حلال گرانبوی پایین، حلالیت خوب و پایداری شیمیایی عالی (گستره الکتروشیمیایی کمتر از ۴ ولت) دارد [۲۰]. برهم‌کنش اسید-باز یا دهنده-پذیرنده بین حلال‌ها و سایر اجزاء عامل مهم تاثیرگذار بر عملکرد فوتوولتاییک سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا است. عدد دهندگی گاتمن<sup>۱</sup> (DN) حلال یک پارامتر خاص می‌باشد و نشان دهنده ظرفیت الکترون دهندگی حلال است. عدد دهندگی مخلوط حلال‌ها را می‌توان به صورت متوسط وزنی - کسر مولی اعداد دهنده اجزاء تخمین زد (رابطه ۱) DN بالا به معنی ظرفیت الکترون دهندگی بالا یا باز قوی است [۲۱، ۲۲].

$$DN=(D_X \times X \text{ vol}\%)+(D_Y \times Y \text{ vol}\%) \quad (1)$$

کبد<sup>۲</sup> و همکارانش برهم‌کنش فرآیند دهنده-پذیرنده بین حلال‌های غیرآبی و یون‌های یدید را بررسی نمودند و توانستند میزان تبدیل یدید به تری یدید را مطابق با DN حلال پیش‌بینی نمایند [۲۰]. تحقیقات بعدی نشان داد که با افزایش DN حلال در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا،  $V_{OC}$  افزایش و  $J_{SC}$  کاهش می‌یابد [۲۱]. گروه تحقیقاتی وو<sup>۳</sup> اثر DN حلال مخلوط GBL و NMP را بر عملکرد فوتوولتاییک سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا بررسی نمودند. نتایج نشان داد که با افزایش DN مخلوط حلال‌ها،  $V_{OC}$  افزایش و  $J_{SC}$  کاهش می‌یابد. اثر بازی حلال را می‌توان با توجه به حالت سطوح الکتروند دی‌اکسید تیتانیوم توجیه نمود. حلال الکترون دهنده، مقدار پروتون‌های محدود به سطح را کاهش می‌دهد و منجر به افزایش بار منفی بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیوم شده و پتانسیل سطح نوار<sup>۴</sup> ( $V_{FB}$ ) سطح دی‌اکسید تیتانیوم را افزایش می‌دهد. نیروی محرکه برای انتقال الکترون از حالت برانگیخته ماده رنگزا به دی‌اکسید تیتانیوم کاهش می‌یابد و منجر به کاهش  $J_{SC}$  می‌شود. اختلاف پتانسیل بین  $V_{FB}$  و پتانسیل اکسایش/کاهش الکترولیت افزایش می‌یابد و منجر به بالا رفتن  $V_{OC}$  می‌شود. اثرات بازی که به آن اشاره شد نیز با اظهارات گراتزل قابل توضیح است که مطابق با آن هر حلال الکترون دهنده با شدت بیشتری به مکان‌های الکترون گیرنده دی‌اکسید تیتانیوم خواهد چسبید و باعث خواهد شد تا دی‌اکسید تیتانیوم از نظر واکنش‌پذیری بی‌اثر شود. این موضوع باعث ممانعت تزریق الکترون از ماده رنگزا به دی‌اکسید تیتانیوم و باز ترکیب الکترون از سطح دی-اکسید تیتانیوم به ترکیبات اکسید شده واسطه اکسایش/کاهش می‌شود و منجر به کاهش  $J_{SC}$  و افزایش  $V_{OC}$  می‌گردد [۱۹، ۲۲].

۱- دمای ذوب پایین‌تر از ۲۰- و دمای جوش بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد داشته باشد، بنابراین الکترولیتی که با این حلال تهیه می‌شود در شرایط کار سلول خورشیدی به ویژه در محیط بیرون تبخیر نمی‌شود. حلال باید گستره الکتروشیمیایی بالایی داشته باشد. بنابراین الکترولیت در محدوده پتانسیل کار، آند و کاتد تخریب نخواهد شد.  
 ۲- تحت تابش و در تاریکی پایداری شیمیایی بالایی داشته باشد.  
 ۳- ثابت دی‌الکتریک بالا داشته باشد، بطوریکه نمک‌های الکترولیت تا حد زیادی حل شده باشند و در الکترولیت به حالت تفکیک کامل وجود داشته باشند.  
 ۴- گرانبوی پایین داشته باشد، بطوری که مواد واسطه دارای ضریب نفوذ بالا و الکترولیت‌های مایع نیز هدایت بالایی داشته باشند.  
 ۵- جذب نور پایین داشته باشد.  
 ۶- نسبت به مواد رنگزای سطحی چسبیده از جمله پیوند ماده رنگزا-فلز-اکسید (یا سایر نیمه هادی‌ها) بی‌اثر باشد.  
 ۷- نسبت به مواد درزگیر حلالیت پایینی داشته باشد.  
 ۸- غیرسمی بوده و ارزان قیمت باشد [۱۹].

در این ارتباط صدها ترکیب شیمیایی آزمایش شدند و آنهایی که بیشتر شرایط ذکر شده را داشتند دو دسته از حلال‌ها یعنی حلال‌های آلی قطبی و حلال‌های یونی بودند. برخی از عوامل فیزیکی حلال‌های آلی مصرفی در الکترولیت‌های سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا در جدول ۱ ارائه شده است. قابل ذکر است که هیچ حلالی بطور هم‌زمان تمام شرایط ذکر شده را ندارد. بنابراین استفاده از مخلوط حلال‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا پیشنهاد می‌شود. به عنوان مثال مخلوط حلال‌های استونیتریل و والرونیتریل به نسبت‌های ۵۰:۵۰ یا ۸۵:۱۵ بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. انتخاب حلال بستگی به استفاده خاص سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا دارد. آب یک حلال رایج است. در فاز اولیه تحقیق سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، آب به عنوان حلال در الکترولیت‌های مایع استفاده می‌شد. اورگان و همکارانش نشان دادند که در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا بر پایه روتنیم، افزودن ۲۰٪ آب به الکترولیت غیرآبی سبب افزایش بازده تبدیل سلول از ۵/۵٪ به ۵/۷٪ بدون افت پایداری می‌شود. با افزودن بیش از حد آب، بازده سلول افت پیدا می‌کند، بطوریکه الکترولیت مورد استفاده با آب خالص بازده تبدیل تنها ۲/۴ درصد خواهد داشت. تا به امروز این بیشترین بازده تبدیل به دست آمده برای یک حلال خالص است [۱۹، ۱۳].

ناپایداری طولانی مدت سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا در حضور آب به دلیل اکسایش یدید به یدات ( $IO_3^-$ ) به جای تری یدید بوده که در الکتروند مخالف نمی‌تواند کاهش یابد و منجر به تخلیه  $I_3^-$  و افت عملکرد سلول خورشیدی می‌شود. به طور کلی مواد رنگزای آلی

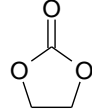
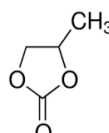
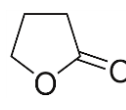
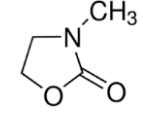
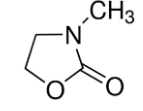
<sup>1</sup>Gutmann donor number (DN)

<sup>2</sup>Kebede

<sup>3</sup>Wu

<sup>4</sup>Flatband potential

جدول ۱- خواص فیزیکی برخی از حلال‌های مورد استفاده در الکترولیت سلول‌های خورشیدی حساس به ماده رنگزا [۱۹].

نام	فرمول مولکولی	نقطه ذوب (درجه سانتی‌گراد)	نقطه جوش (درجه سانتی‌گراد)	گرانروی (سانتی پواز)	ثابت دی الکتریک	عدد دهنده‌گی الکترون
آب	H <sub>2</sub> O	۰	۱۰۰	۰/۸۹	۷۸	۱۸/۰
اتانل	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-۱۱۴	۷۸	۱/۰۸	۲۵	۲۹
دی متیل کربنات	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CO	۴/۶	۹۱	۰/۵۹ (۲۰ درجه سانتی‌گراد)	۳/۱۰۷	-
دی اتیل کربنات	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CO	-۷۴/۳	۱۲۶	۰/۷۵	۲/۸۰۵	-
استونیتریل	CH <sub>3</sub> CN	-۴۴	۸۲	۰/۳۳ (۳۰ درجه سانتی‌گراد)	۳۶	۱۴/۱
پروپیونتریل	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	-۹۳	۹۷	۰/۳۹ (۳۰ درجه سانتی‌گراد)	۲۷ (۲۰ درجه سانتی‌گراد)	۱۶/۱
بوتیل نیتریل	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	-۱۱۲	۱۱۸	-	-	-
والرنیتریل	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	-۹۶	۱۳۹	۰/۷۸ (۱۹ درجه سانتی‌گراد)	۲۱	-
گلو تارونیتریل	NC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	-۲۹	۲۸۷	۵/۳	۳۷	-
۳- متوکسی- پروپیونتریل	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	-۶۳	۱۶۴	۲/۵	۳۶	۱۶/۱
اتیلن کربنات		۳۶	۲۳۸	۹۰	۹۰	۱۶/۴
پروپیلن کربنات		-۴۹	۲۴۱	۲/۵	۶۴	۱۵/۱
گاما-بوتیلرولاکتون		-۴۴	۲۰۴	۱/۷	۴۲	۱۸/۰
N- متیل- اگازولیدین		۱۵	۲۷۰	۲/۵	۷۸	-
N- متیل پیرلیدون		-۲۴	-	۱/۶۵	۳۲/۲	۲۷/۳

### ۳-۲- جفت‌های اکسایش / کاهش دید / تری دید

جفت اکسایش / کاهش یکی از اجزاء اصلی سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا است. در چرخه فوتوالکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا حالت کاهش یافته دید جفت اکسایش / کاهش ماده رنگزای اکسید شده با نور را بازسازی می‌کند و

جدا از اثرات ذکر شده در بالا باید برهم‌کنش‌های حلال با واسطه‌های اکسایش / کاهش نیز مورد توجه قرار گیرد. به عنوان مثال مولکول‌های حلال الکترون‌دهنده تمایل به پیوند با I<sub>3</sub><sup>-</sup> و I<sub>2</sub> دارد و منجر به کاهش غلظت موثر آنها و افزایش V<sub>oc</sub> می‌شود [۲۳].



فارادی<sup>۴</sup> است. از این پتانسیل برای انجام واکنش‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا استفاده می‌شود. بر این اساس نیروی محرکه برای واکنش بازسازی ماده رنگزا با اختلاف پتانسیل بین  $E^{\circ}(I_2/I^-)$  و  $E^{\circ}$  (ماده رنگزا/ماده رنگزای تهییج یافته)  $E^{\circ}$  است. این مقدار مربوط به اتلاف پتانسیل چندصد میلی ولت  $[E^{\circ}(I_2/I^-) - E^{\circ}(I_3/I^-)]$  در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا است. در این سلول‌ها، یک سری از واکنش‌های باز ترکیب با واکنش‌های بعدی رقابت می‌کنند. برگشت تابشی و غیرتابشی ماده رنگزای تهییج یافته در رقابت با تزریق الکترون است. تا کنون سازوکار روشنی برای باز ترکیب الکترون‌ها توسط تری یدید به عنوان گیرنده و گونه‌های واسطه در سطح دی‌اکسید تیتانیم متخلخل ارائه نشده است. واضح است که باز ترکیب در بین سطوح دی‌اکسید تیتانیم و الکترولیت و در قسمت‌هایی از بستر هدایت‌کننده که در تماس با الکترولیت است رخ می‌دهد. باز ترکیب در بستر هادی در مورد  $I_3/I^-$  از اهمیت کمتری برخوردار است و می‌توان آن را با استفاده از یک لایه مسدود کننده متراکم اکسید فلزی متوقف نمود [۲۵]. باز ترکیب به شدت وابسته به دما بوده و فرآیندی است که با فعال‌سازی کنترل می‌شود و با اضافه کردن افزودنی‌هایی مانند ۴- ترشیوبوتیل پیریدین و گوانیدیم تیوسیانات از بین می‌رود [۲۶]. هر دو افزودنی سرعت باز ترکیب را کاهش می‌دهند. محتمل‌ترین سازوکار این است که این افزودنی‌ها در سطح دی‌اکسید تیتانیم جذب می‌شوند و مکان‌های فعال را مسدود کرده و از نزدیکی  $I_3^-$  به سطح جلوگیری می‌کنند. ماده رنگزای جذب سطحی شده در الکتروکاتالیست متخلخل بر کاهش  $I_3^-$  تاثیر می‌گذارد. مواد رنگزا با زنجیره آب‌گریز اضافی می‌توانند سرعت باز ترکیب را با اثر مسدودکننده خود کاهش دهند. این مساله برای ماده رنگزای Z907 در مقایسه با N719 به اثبات رسیده است. مواد رنگزای خاص جذب سطحی شده بر روی دی‌اکسید تیتانیم سرعت باز ترکیب را بالا می‌برند که ممکن است مربوط به افزایش غلظت موضعی تری یدید نزدیک به ماده رنگزا یا اتصال ماده رنگزا به ید باشد. در مورد بازسازی سریع ماده رنگزای اکسید شده، یدید باید غلظت و سرعت نفوذ بالایی داشته باشد [۲۷].

هرچند که جفت  $I_3/I^-$  عملکرد قابل توجهی را در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا نشان می‌دهند ولی دارای چند ویژگی منفی هستند که کاربرد آنها را محدود می‌کند. این موارد عبارتند از [۱۹]:

- ۱- ید نسبت به بسیاری از مواد آب‌بندی به ویژه فلزات خورنده است و باعث بروز مشکلاتی برای آب‌بندی افزاره در سطح وسیع و کاهش پایداری دراز مدت برای سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا می‌شود.
- ۲- ید فشار بخار نسبتاً بالایی دارد و پوشش‌دهی دستگاه را با چالش مواجه می‌سازد.
- ۳- یون تری یدید و سایر پلی‌یدیدها بخشی از نور مرئی را جذب می‌کنند و منجر به کاهش جریان نوری و در نتیجه کاهش بازده سلول می‌شوند.
- ۴- عدم انطباق (حدود ۰/۸ v) بین پتانسیل اکسایش/کاهش

حالت اکسید شده جفت اکسایش/کاهش (تری یدید) به الکتروکاتالیست مخالف یعنی جایی که در آنجا کاهش می‌یابد، انتشار پیدا می‌کند. با توجه به سینتیک واکنش، جفت اکسایش/کاهش باید رفتار متقارن داشته باشد. اهدا الکترون از الکترولیت به ماده رنگزای تهییج یافته باید به حد کافی سریع باشد تا از بازسازی موثر ماده رنگزا اطمینان حاصل شود [۱۲]. درحالی‌که پذیرش الکترون از فیلم دی‌اکسید تیتانیم باید به حد کافی آهسته باشد تا اتلاف باز ترکیب الکترون را کاهش دهد. علاوه بر این کاهش الکترولیت در الکتروکاتالیست در حداقل اضافه ولتاژ باید سریع انجام شود تا منبع جفت اکسایش/کاهش کافی فراهم باشد و چرخه الکتروشیمیایی را کامل نماید. از نظر سطح انرژی برای افزایش ولتاژ نوری سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، استفاده از اکسایش/کاهش الکترولیتی که انرژی آن تا حد ممکن نزدیک به سطح انرژی ماده رنگزا/ماده رنگزای تهییج یافته باشد اما نیروی محرکه کافی برای بازسازی کمی ماده رنگزا را دارا باشد، ضروری است. جفت یدید/تری یدید پتانسیل اکسایش/کاهش مناسبی دارد و بازسازی سریع ماده رنگزا و باز ترکیب آهسته الکترون را فراهم می‌کند، در عین حال این جفت حلالیت خوب، هدایت بالا و جذب نور کم دارد. به علاوه قابلیت نفوذ آن به فیلم‌های نیمه‌رسانای متخلخل مطلوب بوده و ثابت شده است که پایداری طولانی مدتی دارند. با توجه به این ویژگی‌های کم نظیر، جفت یدید/تری یدید از زمان آغاز توسعه سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا به عنوان جفت اکسایش/کاهش ترجیح داده شده است. در محلول، ید به یدید متصل می‌شود تا در یک واکنش تعادلی تری یدید تشکیل شود (رابطه ۲) [۲۴].



اگر غلظت ید بالا باشد پلی‌یدیدهایی مانند  $I_5^-$ ،  $I_7^-$  و  $I_9^-$  نیز ممکن است تشکیل شوند. در واقع به نظر می‌رسد تنها تری یدید در الکترولیت‌های سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا مهم باشد. زیرا مقدار  $K_1$  در حلال‌های آلی بالا است. به عنوان مثال الکترولیتی که از  $0.1 M I_2$  و  $0.1 M I^-$  ایجاد شده است باید حاوی غلظت تعادلی  $10^{-4} M I_3^-$  باشد که باقی مانده  $I_2$  تبدیل به  $I_3^-$  شده باشد. در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا دو واکنش الکترون در الکتروکاتالیست مقابل رخ می‌دهد (رابطه ۳) و در واقع شامل واکنش‌های یک الکترونی سریع و متوالی است. پتانسیل اکسایش/کاهش ( $E_{redox}$ ) توسط رابطه نرنست به صورت رابطه ۴ خواهد بود.



$$E_{redox} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \quad (4)$$

در اینجا  $E^{\circ}$  پتانسیل فرمال<sup>۱</sup>،  $R$  ثابت گاز<sup>۲</sup>،  $T$  دمای مطلق<sup>۳</sup> و  $F$  ثابت

<sup>۱</sup>formal potential

<sup>۲</sup>gas constant

<sup>۳</sup>absolute temperature

<sup>۴</sup>Faraday constant

## مقاله

حساس شده به مواد رنگزا با جفت اکسایش/ کاهش آلی برای این سلول بدست آمد [۳۰]. قابل ذکر است که برخلاف نتایج نویدبخش به دست آمده برای جفت‌های اکسایش/ کاهش بر پایه ترکیبات سولفیدی جدید، باید پایداری طولانی مدت این سلول‌ها را بهبود بخشید. در سال ۲۰۰۱ ناسباومر<sup>۲</sup> و همکارانش نخستین دینامیک‌های انتقال بار سیستم اکسایش/ کاهش کمپلکس کبالت را در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا گزارش نمودند. با این جفت اکسایش/ کاهش تک الکترونی و ماده رنگزای روتنیم (Z316)، بازده تبدیل سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا به ۲/۲٪ رسید. بازده پایین به دلیل باز ترکیب سریع الکترون‌های نوار هدایت دی‌اکسید تیتانیم با Co(III) است. مزایای این نوع از کمپلکس فلزی ناپایدار این است که جفت‌های اکسایش/ کاهش غیرفرا، فاقد خوردگی، رنگ روشن و قابلیت تنظیم پتانسیل از طریق تغییر لیگاندها در محدوده ۰/۳-۰/۹ ولت است. هرچند با توجه به اندازه بزرگ کمپلکس‌های کبالت و گرانی بالای الکترولیت، جفت اکسایش/ کاهش با محدودیت انتقال جرم و کاهش باز ترکیب مواجه است [۳۱]. برای حل این مشکلات تحقیقات زیادی انجام شده است. به عنوان مثال نلسون<sup>۳</sup> و همکارانش نفوذ کبالت (III) (۴،۴-دی-ترشیو بوتیل-۲،۲-بی‌پیریدین) بررسی نمودند و نتایج نشان داد که میزان نفوذ این ترکیب یک مرتبه آهسته‌تر از تری یدید از محلول به فیلم دی‌اکسید تیتانیم است. بنابراین فیلم دی‌اکسید تیتانیم متخلخل با حفرات بزرگ برای الکترولیت‌های بر پایه کمپلکس‌های کبالت یک مزیت به شمار می‌رود [۳۲]. هامان<sup>۴</sup> و همکارانش سینتیک باز ترکیب برای الکترولیت‌های اکسایش/ کاهش مختلف کبالت را مطالعه نمودند و نتایج نشان داد که طول عمر در الکترودها به ترتیب  $[Co(dtb-bpy)_3]^{2+/3+} > [Co(dm-bpy)_3]^{2+/3+} > [Co(bpy)_3]^{2+/3+}$  است و ثابت سرعت باز ترکیب به صورت معکوس کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که ساختار کمپلکس‌های کبالت برای عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا نسبتاً مهم است [۳۳].

در سال ۲۰۱۱ سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا بازده ۱۲/۳٪ را بدست آورد. در این نوع سلول از الکترولیت اکسایش/ کاهش بر پایه  $Co(II/III)(bipyridine)_3$  در اتصال با یک ماده رنگزا بر پایه پورفیرین روی به عنوان حساس کننده استفاده شده بود [۳۴]. ماتیو و گراتزل از یک ماده رنگزای پورفیرین چندگانه (شکل ۲) که از هسته پورفیرین و از گروه الکترون دهنده آمینی حجیم بیس (۴،۲-بیس(هگزیل‌اوکسی)-۱،۱-بی‌فنیل)-۴-ایل همراه با جفت اکسایش/ کاهش  $Co(II/III)$  استفاده نمودند. نتایج نشان داد که ویژگی‌های فوتوولتاییک سلول خورشیدی عبارتند از:  $V_{OC}=0/91V$ ،  $J_{SC}=18/1mA.cm^{-2}$ ،  $FF=0.78$  و بازده تبدیل ۱۳ درصد که یکی از بالاترین بازده‌های ثبت شده برای سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزای آلی- معدنی است.

حساس کننده معمول ( $E_{redox} \approx 1.1 V$  نسبت به NHE) و پتانسیل اکسایش/ کاهش  $I/I_3^-$  ( $E_{redox} \approx 0.3 V$  نسبت به NHE) منجر به کاهش  $V_{OC}$  دستگاه می‌شود.

مشکلاتی که در استفاده از جفت ید/تری یدید وجود داشت سبب شد که دانشمندان مطالعات وسیعی را برای بکارگیری سایر جفت‌های اکسایش/ کاهش، جفت‌های ترکیبی و رساناهای حفره جامد و نیمه جامد آغاز کنند.

## ۳-۳- یدید/ تری یدید- واسطه های آزاد

قبل از سال ۲۰۱۰ تحقیقات در مورد الکترولیت‌ها عمدتاً بر الکترولیت‌های معمول یدید/ تری یدید متمرکز بود. توسعه واسطه‌های اکسایش/ کاهش جدید به مراتب کمتر از مواد رنگزای حساس و سایر اجزای سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا بوده است. ولی بعد از آن دیدگاه‌ها عوض شد. تعداد مقالات در مورد جفت‌های اکسایش/ کاهش در سال ۲۰۱۰ و ۲۰۱۱ بیش از مجموع تمام مقالات چاپ شده پیشین بوده است. در سال ۲۰۱۱ با استفاده از الکترولیت‌های بر پایه کمپلکس‌های کبالت در ترکیب با مواد رنگزای کمپلکس روتنیم حاوی گروه‌های کربوکسیلیک اسید، گروه گراتزل یک سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا با کارایی ۱۲/۳٪ را گزارش نمودند. جفت برمید/ تری برمید پتانسیل اکسایش/ کاهش بسیار مثبت‌تر (حدود ۱/۱ V نسبت به NHE) در مقایسه با جفت یدید/ تری یدید (حدود ۰/۳۵ V نسبت به NHE) دارد. بنابراین الکترولیت‌های حاوی سیستم اکسایش/ کاهش، برمید/ تری برمید اگر به همراه ماده رنگزایی که به خوبی طراحی شده باشد به کار روند می‌توانند ولتاژ نوری سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا را تا حد زیادی بالا ببرند. نتایج تحقیقات ثابت می‌کند که سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا با الکترولیت برمید/ تری برمید در مقایسه با الکترولیت یدید/ تری یدید برای ماده رنگزای یکسان دارای مقادیر  $V_{OC}$  مساوی ولی دارای مقادیر  $J_{SC}$  پایین هستند [۱۹]. به عنوان مثال تنگ<sup>۱</sup> و همکارانش خواص ولتاژ نوری سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا حاوی ماده رنگزای آلی بر پایه ایندولین و الکترولیت‌های برمید/ تری برمید و یدید/ تری یدید- استونیتریل بررسی نمودند. سلول خورشیدی با الکترولیت برمید/ تری برمید دارای ولتاژ نوری ۰/۹۴ ولت و بازده ۵/۲ درصد بوده در حالیکه سلول خورشیدی حاوی الکترولیت یدید/ تری یدید تحت شرایط یکسان دارای ولتاژ نوری ۰/۶۲ ولت و بازده ۴/۱ درصد است. در سال‌های بعد، جفت‌های اکسایش- کاهش شبه هالوژنی معرفی شدند و نتایج بهتری به دست آمد [۲۹].

یک بازده تبدیل بالا ۷/۹٪ برای سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا گزارش شد که بر پایه جفت اکسایش/ کاهش  $(T^+/ T_2)$  همراه با الکتروکود مقابل PEDOT بود. بالاترین بازده برای سلول‌های خورشیدی

<sup>1</sup>Teng<sup>2</sup>Nusbaumer<sup>3</sup>Nelson<sup>4</sup>Hamann



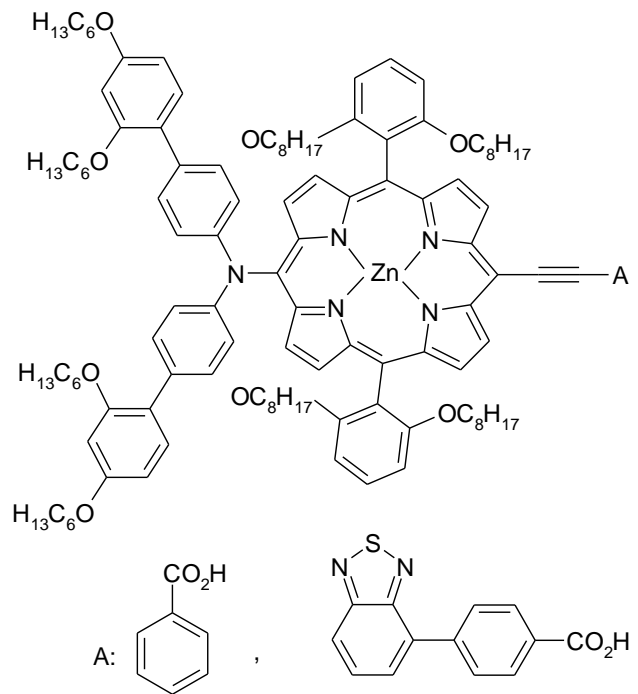
رنگزا می‌توان بازده تبدیل بیشتری را نیز برای سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا محتمل دانست. به غیر از جفت‌های اکسایش/کاهش بر پایه کبالت، خوشه‌ها و کمپلکس‌های فلزی دیگر مانند  $\text{Ni(III)/Ni(IV)}$ ، فروسن / فروسنیم ( $\text{Fc/Fc}^+$ ) نیز مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج امیدوارکننده‌ای به دست آمد [۳۶].

### ۳-۴- مایعات یونی<sup>۱</sup>

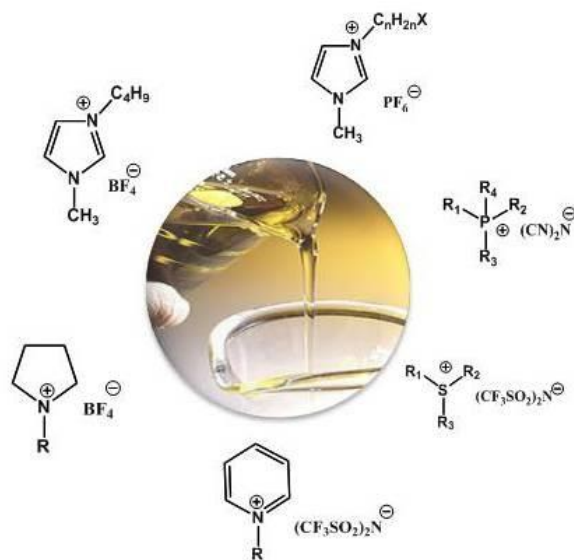
در سال‌های اخیر مایعات یونی به عنوان یک دسته جدید و قابل توجه از حلال‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد به دلیل خواص غیرمعمول آنها اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌اند. اکثر مایعات یونی یک کاتیون آلی بزرگ و یک آنیون معدنی پلی‌اتمیک دارند به طوری که در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت مایع هستند [۳۷]. مایعات یونی به صورت شبکه سه‌بعدی از کاتیون‌ها هستند که با نیروهایی مانند پیوندهای هیدروژنی، نیروهای پراکندگی و الکتروستاتیک به هم متصل می‌شوند. مهم‌ترین ویژگی کاتیون این ترکیبات تقارن کم و تمرکز ضعیف بار مثبت است که مانع از تشکیل یک شبکه بلوری منظم و کاهش نقطه ذوب نمک تولیدی می‌شود [۳۸]. این موضوع باعث فراهم شدن محیط مایع غیرآبی در دماهای پایین و در نتیجه امکان انجام واکنش‌های متعدد در آنها می‌شود. مایعات یونی نمک‌های مذاب با دمای کم هستند که به عنوان حلال‌هایی بادوام و سازگار با محیط‌زیست شناخته شده‌اند. علت مایع بودن این ترکیبات به دلیل بزرگ و نامتقارن بودن کاتیون‌های آنها می‌باشد. البته برخی از مواد این طبقه، در دمای اتاق جامد هستند ولی به لحاظ کاملاً یونی بودن در این گروه قرار می‌گیرند (شکل ۳) [۳۹].

مایعات یونی به طور وسیعی در الکترولیت‌های سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا به کار گرفته شده‌اند. دلیل استفاده گسترده آنها وجود ویژگی‌هایی مانند پایداری حرارتی و شیمیایی خوب، گرانی قابل تغییر، غیرقابل مشتعل بودن نسبی، هدایت یونی بالا و پنجره پتانسیل الکتروشیمیایی وسیع و از همه مهم‌تر فشار بخار پایین آنهاست که مانع از تبخیر و نشت حلال می‌شود. مایعات یونی به عنوان الکترولیت‌های سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا دو نقش دارند. نخست آنها به عنوان حلال در الکترولیت‌های مایع بکار می‌روند و دیگر اینکه به عنوان نمک‌های آلی در الکترولیت‌های نیمه‌جامد عمل می‌کنند [۱۹].

مایعات یونی شامل آنیون‌ها و کاتیون‌ها هستند. کاتیون‌های حجیم نمک‌های آمونیم، فسفونیم یا هتروآروماتیک‌ها با تقارن کم، برهم‌کنش‌های بین مولکولی ضعیف و چگالی بار پایین و آنیون‌ها را می‌توان به دو نوع، آنیون‌های هالید/شبه هالید و آنیون‌های کمپلکس مانند انواع بورات‌ها، مشتقات تریفلات و غیره تقسیم نمود. برخی کاتیون‌ها و آنیون‌هایی که اغلب در مایعات یونی استفاده می‌شود در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۹]. در سال ۱۹۹۶ پاپاچورجیو<sup>۲</sup> و همکارانش نخستین بار مایعات یونی را به عنوان حلال در الکترولیت



شکل ۲- ماده رنگزای پورفیرین چندگانه تهیه شده توسط ماتیو و همکارانش [۳۵].



شکل ۳- ساختار مایعات یونی مختلف [۱۹].

در این سیستم ولتاژ نوری نزدیک به یک و چگالی جریان نوری بسیار بالا و در حدود  $18/1 \text{ mA.cm}^{-2}$  به دست آمد [۳۵]. در حال حاضر واسطه‌های کمپلکس کبالت کارآمدترین جفت اکسایش/کاهش برای سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا هستند. در آینده با تغییر پتانسیل-های اکسایش/کاهش سیستم‌های کمپلکس کبالت و سطوح انرژی مواد

<sup>۱</sup>Ionic Liquids

<sup>۲</sup>Papageorgiou

## مقاله

پایین، نفوذ تری یدید یک عامل محدود کننده در دماهای پایین می‌باشد در حالی که واکنش‌های باز ترکیب، عملکرد را در دماهای بالا محدود می‌کنند. به منظور کاهش محدودیت‌های انتقال جرم مایعات یونی، روشی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرد رقیق‌سازی مایعات یونی با حلال‌های آلی مانند استونیتریل است. مشخص شده است که غلظت بالای ایمیدازولیوم یدید باعث احیاء مولکول‌های ماده رنگزا شده و در نتیجه مولکول‌های ماده رنگزای احیاء شده نمی‌توانند به طور موثر الکترون‌ها را به نیمه هادی دی‌اکسید تیتانیم تزریق نمایند. بنابراین روش موثر برای حل محدودیت انتقال جرم مایعات یونی خالص، مخلوط کردن یدید ایمیدازولیوم با مایعات یونی با گرانیوی پایین است. مایعات یونی جایگزین‌های نوید بخشی برای حلال‌های آلی به عنوان حلال‌های الکترولیت در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا هستند ولی معایب اصلی آنها یعنی گرانیوی بالا و تحرک یونی پایین باید برطرف شود [۱۹].

۳-۵- افزودنی‌های الکتریکی<sup>۲</sup>

افزودنی‌های الکتریکی جزء مهم دیگر در الکترولیت‌های مایع برای بهینه نمودن عملکرد فوتوولتاییک سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا است. پتانسیل جفت اکسایش/کاهش، حالت سطح نیمه‌رسانا، جابجایی لبه نوار هدایت و سینتیک باز ترکیب را همانند عوامل ولتاژ نوری سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا می‌توان با اضافه کردن مقادیر کم افزودنی‌ها بهبود داد. نخستین بار ۴- ترشیوبوتیل پیریدین به عنوان افزودنی الکترولیت به کار رفت و باعث بهبود  $V_{OC}$  سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا گردید. سپس ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن دار مانند آنالوگ‌ها و مشتقات پیریدین، آلکیل آمینوپیریدین، آلکیل پیریدین، بنزایمیدازول، پیرازول، کینولین و غیره به عنوان افزودنی در الکترولیت‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. این ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن دار اثرات مشابه با ۴- ترشیوبوتیل پیریدین از خود نشان دادند، بنابراین اغلب به عنوان افزودنی در الکترولیت‌ها برای بهبود  $V_{OC}$  به کار برده شدند [۴۴]. هوانگ<sup>۳</sup> و همکارانش دریافتند که افزودن ۴- ترشیوبوتیل پیریدین و مشتقات پیریدین ممکن است سرعت باز ترکیب الکترون‌ها را یک تا دو درجه کاهش دهد. بر اساس اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی ولتاژ نوری با شدت کاهش یافته<sup>۴</sup> محققان نشان دادند که افزایش شدید  $V_{OC}$  عمدتاً به دلیل جابجایی منفی لبه نوار هدایت فیلم دی‌اکسید تیتانیم است. آنها دریافتند که افزایش  $V_{OC}$  می‌تواند تحت تاثیر ترکیبی از دو عامل جابجایی لبه نوار هدایت دی‌اکسید تیتانیم در جهت سطوح انرژی بالاتر و طول عمر بیشتر الکترون در نوار هدایت باشد [۴۵]. سازوکار و اثر افزودنی‌ها مشابه سازوکار عملکرد حلال است که تابع عدد دهنده‌گی حلال است. افزودنی‌های هتروسیکلی حاوی نیتروژن نیز یک نوع باز محسوب می‌شوند. با این تفاوت

سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا با پایداری طولانی بکار بردند. استفاده از متیل هگزیل ایمیدازولیوم یدید به عنوان الکترولیت غیر فرار در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا سبب پایداری فوق العاده‌ای شد. بطوریکه تعداد چرخه اکسایش/کاهش حساس کننده آن بیش از ۵۰ میلیون بار تکرار را نشان داد. به همین دلیل نمک‌های ایمیدازولیوم و سایر مایعات یونی به طور گسترده‌ای در الکترولیت‌های سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا به کار برده شدند [۴۰]. وانگ<sup>۱</sup> و همکارانش یک الکترولیت مایع یونی فاقد حلال بر اساس جفت اکسایش/کاهش  $SeCN^-(SeCN)_3^-$  را در ساختار سلول خورشیدی اعمال نمودند. گرانیوی و هدایت مایع یون ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم سلنوسیانات به ترتیب ۲۵ cP و  $14/1 \text{ ms.cm}^{-1}$  بود. بدین ترتیب سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا با بازده تبدیل ۷/۵ تا ۸/۳ درصد ساخته شد [۴۱]. گرانیوی پایین، هدایت بالا و جذب نور مرئی توسط این الکترولیت‌های مایع یونی عملکرد فوتوولتاییک بالای سلول را تضمین می‌نماید. هر چند که پایداری طولانی مدت این سیستم خوب نیست با این حال، مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم الکترولیت‌هایی کارآمد بوده و گسترده‌ترین کاربرد را در فرآیندهای الکتروشیمیایی و همچنین سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا دارند. مایعات یونی دیگر نیز با کاتیون‌هایی مانند سولفونیم، گوانیدیم، آمونیوم، پیریدینیم و فسفونیم به عنوان الکترولیت‌های فاقد حلال مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اگرچه آنها کارایی و جریان نوری کمتری را به دلیل گرانیوی و محدودیت‌های انتقال جرم بالا از خود نشان داده‌اند [۴۲].

خواص فوتوالکتروشیمیایی مایعات یونی به ماهیت کاتیون و آنیون آن بستگی دارد. در شرایط اسید - باز لویس کاتیون‌ها در مایع یونی معمولاً اسیدهای لویس ضعیف هستند. بنابراین آنها به صورت بالقوه گونه‌های غنی از الکترون را در محلول‌های مایع یونی کئوردینه می‌کنند. هالیدها/شبه هالیدها بازهای لویس شناخته شده‌ای هستند. آنها می‌توانند با حساس کننده‌های آلی فلزی برهم‌کنش نمایند و باعث تبادل لیگاند شوند، در حالی که انواع دیگر آنها که به طور معمول استفاده می‌شوند بازهای لویس بسیار ضعیف هستند [۱۹]. تحقیقات نشان داد که با استفاده از یک مجموعه از یدیدهای ایمیدازولیوم جایگزین به عنوان الکترولیت دارای کاتیون کوچک، ضرایب نفوذ تری یدید بیشتر شده و بنابراین جریان نوری افزایش می‌یابد، در حالی که کاتیون بزرگ‌تر، باعث افزایش ولتاژ نوری می‌شوند [۴۳]. انتخاب کاتیون و آنیون و ترکیب آنها تاثیر قابل توجهی بر عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا دارند. گرانیوی نسبتاً بالا و تحرک یونی پایین مایعات یونی خالص تبدیل یدید/تری یدید و بازسازی ماده رنگزای اکسید شده را محدود می‌کند، زیرا ضرایب نفوذ تری یدید در مایعات یونی در حدود ۱ الی ۲ مرتبه پایین‌تر از این ضرایب در حلال‌های آلی فرار به ویژه در شدت‌های تابش بالا است. در مایعات یونی دی‌سیانامید ایمیدازولیوم با گرانیوی نسبتاً

<sup>2</sup>Electrical additives<sup>3</sup>Huang<sup>4</sup>intensity-modulated photovoltage spectroscopy<sup>1</sup>Wang

نیتروژن و افزودنی‌های کاتیونی در الکترولیت‌ها، با توجه به سطح انرژی دی‌اکسید تیتانیم عملکردی مخالف دارند، این دو نوع افزودنی اغلب به طور هم‌زمان در الکترولیت‌ها استفاده می‌شوند. انتظار می‌رود که هر دو مزیت به طور هم‌زمان به دست آیند و اثر هم‌افزایی مشاهده شود. عملکرد الکترولیت‌ها بستگی به خواص منحصر به فرد اجزای الکترولیت شامل حلال، هدایت‌کننده یونی و افزودنی‌ها، برهم‌کنش خود آنها و همچنین برهم‌کنش میان الکترولیت‌ها، الکترودها و مواد رنگزای حساس‌کننده دارد [۱۹].

#### ۴- نتیجه‌گیری

سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا به شیوه‌ای کارآمد، انرژی خورشیدی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. آنها با هزینه پایین، آماده‌سازی آسان و دوست‌دار محیط‌زیست، تبدیل به جایگزینی برای دستگاه‌های سنتی فوتولتاییک شده‌اند. الکترولیت یک جزء اساسی در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا است و تاثیر زیادی بر عملکرد فوتولتاییک و ثبات سلول خورشیدی دارد. با استفاده از الکترولیت‌های مایع، بالاترین بازده تبدیل قدرت به دست آمده ۱۳٪ برای سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزای آلی-معدنی است. اما عدم ثبات ایجاد شده توسط نشتی و تبخیر حلال‌های آلی، کاربرد عملی آنرا محدود می‌سازد، بخشی از این مشکلات را می‌توان با استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال، برطرف کرد. در طول توسعه سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا، پیشرفت چشمگیر در فرآیندها و مواد جدید حاصل شده است. چالش‌های اساسی شامل بهبود بیشتر بازده تبدیل کلی، ثبات سلول و ازدیاد تولید است. الکترولیت‌ها، یا مواد حامل حفره، به منزله جزء اساسی سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا نقشی مهم در شناسایی اهداف مهم ایفا می‌کنند. مطالعات آینده باید مسائل مربوط به تعاملات الکترولیت با الکترودها و مواد رنگزای حساس‌شده، درک تاثیر آنها بر فرآیند تبدیل فوتوالکتریکی و طراحی مواد جایگزین حامل بار برای بهبود بازده انتقال حامل بار، کاهش از دست رفتن ترکیب مجدد و بهبود ثبات بلند مدت را بیشتر مورد بررسی قرار دهند.

که تاثیر افزودنی بهینه در عملکرد فوتولتاییک سلول بسیار موثرتر از عدد دهنده حلال عمل می‌کند. قابل ذکر است که افزودن بیش از حد افزودنی-ها منجر به عملکرد ضعیف سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا می‌شود [۱۹]. دسته دیگری از افزودنی‌ها که غالباً مورد استفاده قرار می‌گیرد، حاوی کاتیون‌های خاصی مانند یون لیتیم یا گوانیدیم<sup>۱</sup>  $C(NH_2)_3^+$  به اختصار  $G^+$  است. اگرچه سازوکار افزودنی‌های کاتیونی با ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن‌دار متفاوت است با این حال آنها نیز عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا را بهبود می‌بخشند. بررسی‌ها در مورد اثر کاتیون‌های لیتیم در الکترولیت مایع نشان می‌دهد که افزودنی‌های حاوی یون لیتیم به دلیل جذب بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیم منجر به جابجایی لبه نوار هدایت فیلم دی‌اکسید تیتانیم در جهت انرژی‌های پایین‌تر می‌شود. این پدیده منجر به افزایش تزریق الکترون از ماده رنگزای تهییج یافته به نوار هدایت دی‌اکسید تیتانیم شده و تزریق بیشتر الکترون نیز باعث افزایش جریان نوری سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا می‌شود. دانشمندان دریافته‌اند که یون‌های لیتیم می‌توانند به صورت برگشت‌ناپذیر خود را در درون فیلم دی‌اکسید تیتانیم جای دهند که به شدت بر بازترکیب الکترون و انتقال الکترون در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا تاثیر می‌گذارد. افزایش قابل توجه  $J_{sc}$  در این سلول‌ها به دلیل افزایش تزریق الکترون با افزایش کاتیون‌ها به الکترولیت مشاهده شد. گزارش شده است که حضور کاتیون‌های  $G^+$  همراه با ماده رنگزای  $N_3$  سبب تشکیل یک تک لایه خود سامان‌ده<sup>۲</sup> فشرده از ماده رنگزا شده که بر روی سطح فیلم دی‌اکسید تیتانیم جذب سطحی می‌شود. بنابراین کاهش جریان تاریک به میزان قابل توجهی ولتاژ نوری را افزایش داده و بازده تبدیل ۱۱٪ برای سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا به دست آمد. تحقیقات نشان داد که اثر جمعی بازترکیب آهسته‌تر الکترون با ضریب ۲۰ و جابجایی رو به پایین لبه نوار هدایت دی‌اکسید تیتانیم با کاتیون‌های  $G^+$ ، سبب بهبودی  $V_{oc}$  در حدود ۱۰ mV شده است. اگرچه افزودنی‌های ترکیبات هتروسیکلی حاوی

<sup>1</sup>guanidinium  
<sup>2</sup>self-assembly

#### ۵-مراجع

1. P.P. Kumavat, P. Sonar, D.S. Dalal, "An Overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 78, 1262-1287, 2017.
2. J. Macaira, L. Andrade, A. Mendes, "Review on nanostructured photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27, 334-349, 2013.
3. M.H. Sellami, K. Loudiyi, "Electrolytes behavior during hydrogen production by solar energy", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70, 1331-1335, 2017.
۴. م. حسین‌نژاد، ک. قرنجیگ، "مروری بر اثرات گروه‌های مختلف الکترون گیرنده مواد رنگزا بر روی ویژگی‌های اپتیک و الکترونیک سلول‌های خورشیدی"، نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۶، ۱۸-۳، ۱۳۹۵.
5. G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, B. Gupta, "Natural dyes for dye-sensitized solar cell: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69, 705-718, 2017.
6. J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, "Review on dye-sensitized solar cell and research trends", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68, 234-246, 2017.
7. M. Shakeel Ahmad, A.K. Pandey, N.A. Rahim, "Advancements in the development of  $TiO_2$  photoanodes and its fabrication methods for dye-sensitized solar cell (DSSCs) application: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77, 89-108, 2017.
8. M. Bastianini, R. Vivani, M. Nocchetti, D. Costenaro, C. Bisio, F. Oswald, "Effect of iodine intercalation in nanosized layered

## مقاله

- double hydroxides for the preparation of quasi-solid electrolyte in DSSC devices”, *Sol. Energy* 107, 692-699, **2014**.
9. Y. Duan, Q. Tang, R. Li, B. He, L. Yu, “An avenue of sealing liquid electrolyte in flexible dye-sensitized solar cells”, *J. Power Source* 274, 304-309, **2015**.
  10. S. Mahaligam, H. Abdullah, “Electron transport study of indium oxide as photoanode in DSSCs: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 63, 245-255, **2016**.
  ۱۱. م. حسین‌نژاد، س. مرادیان، ک. قرن‌جیگ، “بررسی خواص فوتولتاییک سلول‌های خورشیدی بر پایه مخلوط مواد رنگزای ایندولینی”، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹، ۳۱۲-۳۰۷، **۱۳۹۴**.
  12. J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, J. Lin, M. Huang, L. Fang, Y. Huang, “Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells”, *Pure Appl. Chem.* 80, 2241-2258, 2008.
  13. Z. Yu, N. Vlachopoulos, M. Gorlov, L. Kloo, “Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells”, *Dalton Trans.* 40, 10289-10303, **2011**.
  14. W. Zhang, Y. Cheng, X. Yin, B. Liu, “Solid-state dye-sensitized solar cells with conjugated polymers as hot transporting materials”, *Macromol. Chem. Phys.* 212, 15-23, **2011**.
  15. R. Singh, A. Reddy, B. Bhattacharya, H.W. Rhee, C. Varlikli, P.K. Singh, “Perspectives for solid biopolymer electrolytes in dye sensitized solar cell and battery application”, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65, 1098-1117, **2016**.
  16. M. Hosseinnazhad, S. Moradian, K. Gharanjig, “Acid azo dyes for efficient molecular photovoltaic: study of dye-sensitized solar cells performance”, *Prog. Color Colorants Coat.* 9, 61-70, **2016**.
  17. V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar, “Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52, 54-64, **2015**.
  18. J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, “Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials”, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58, 5848-5860, **2012**.
  19. J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, “Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chem. Rev.* 115, 2136-2173, **2015**.
  20. Z. Kebede, S. E. Lindquist, “Donor-acceptor interaction between non-aqueous solvents and I<sub>2</sub> to generate Γ<sub>3</sub>, and its implication in dye sensitized solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 57, 259-275, **1999**.
  21. G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, K. G. Papadokostaki, P. Falaras, “A solvent-free composite polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells”, *J. Photochem. Photobiol. A* 149, 191-198, **2002**.
  ۲۲. م. حسین‌نژاد، س. مرادیان، ک. قرن‌جیگ، “مروری بر سلول‌های خورشیدی دوشسته حساس شده به مواد رنگزا”، نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۶، ۸۲-۷۵، **۱۳۹۵**.
  23. D. Cahen, G. Hodes, M. Grazel, J. Guillemoles, I. Riess, “Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Phys. Chem. B* 104, 2053-2059, 2000.
  24. M. S. Suait, M.Y. A. Rahman, A. Ahmad, “Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells”, *Sol. Energy* 115, 452-470, **2015**.
  25. P. Cameron, L. Peter, “How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells?”, *J. Phys. Chem. B* 109, 7392-7398, **2005**.
  26. S. Huang, G. Schlichthorl, A. Nozik, M. Gratzel, A. Frank, “Charge recombination in dye sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells”, *J. Phys. Chem. B* 101, 2576-2582, 1997.
  27. R. D. Rogers, K. R. Seddon, “Ionic liquid-solvents of the future?”, *Science* 302, 792-793, **2003**.
  28. W. Jihuai, L. Zhang, L. Jianming, H. Miaoliang, H. Yunfang, F. Leqing, L. Genggen, “Ionic liquid-solvents of the future?”, *Science* 302, 644-652, **2003**.
  29. C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, “Two novel carbazole dyes for dye-sensitized solar cells with open-circuit voltages up to 1 V based on Br<sup>-</sup>/Br<sub>3</sub><sup>-</sup> electrolytes”, *Org. Lett.* 11, 5542-5545, **2009**.
  30. J. Burschka, V. Brault, S. Ahmad, L. Breau, M. Nazeeruddin, B. Marsan, S. Zakeeruddin, M. Gratzel, “Influence of the counter electrode on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a disulfide/thiolate redox electrolyte”, *Energy Environ. Sci.* 2, 6089-6097, **2012**.
  31. H. Nusbaumer, J. Moser, S. Zakeeruddin, M. Nazeeruddin, M. Gratzel, “Co<sup>II</sup>(dbbip)<sub>2</sub><sup>2+</sup> complex rivals tri-iodide/iodide redox mediator in dye-sensitized photovoltaic cells”, *J. Phys. Chem. B* 105, 10461-10464, **2001**.
  32. J. Nelson, T. Amick, C. Elliott, “Mass Transport of Polypyridyl Cobalt Complexes in Dye-Sensitized Solar Cells with Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photoanodes”, *J. Phys. Chem. C* 112, 18255-18263, **2008**.
  33. T. Hamann, B. Brunshwig, N. Lewis, “Comparison of the Self-Exchange and Interfacial Charge-Transfer Rate Constants for Methyl- versus tert-Butyl-Substituted Os(III) Polypyridyl Complexes”, *J. Phys. Chem. B* 110, 25514-25520, **2006**.
  34. A. Yella, H. Lee, H. Tsao, C. Yi, A. Chandiran, M. Nazeeruddin, E. Diau, C. Yeh, S. Zakeeruddin, M. Gratzel, “Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency”, *Science* 334, 629-634, **2011**.
  35. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Nazeeruddin, M. Gratzel, “Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers”, *Science* 334, 242-247, **2014**.
  36. T. Daeneke, T. Kwon, A. Holmes, N. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, “High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes”, *Nat. Chem.* 3, 211-215, **2011**.
  37. J. Dupont, R.F. De Souza, P. A. Z. Suarez, “Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis”, *Chem. Rev.* 102, 3667-3692, **2002**.
  38. S.M.M. Yusof, W. Yahya, “Binary Ionic Liquid Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Procedia Eng.* 148, 100-105, **2016**.
  39. B. Lin, H. Shang, F. Ren, N. Yuan, B. Jia, S. Zhang, X. Yu, Y. Wei, J. Ding, “Ionic liquid-tethered Graphene Oxide/Ionic Liquid Electrolytes for Highly Efficient Dye Sensitized Solar Cells”, *Electrochim. Acta* 134, 209-214, **2014**.
  40. N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, M. Gratzel, “The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications”, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3099-3108, 1996.
  41. P. Wang, S. Zakeeruddin, J. Moser, R. Baker, M. Gratzel, “A solvent-free, SeCN<sup>-</sup>/(SeCN)<sub>3</sub><sup>-</sup> based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells”, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 7164-7165, **2004**.
  42. O. Kuzmina, J. Hallet, “Application, purification and recovery of ionic liquids”, 1<sup>th</sup> edition, England, Elsevier, 2016.
  43. K. Fredin, M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, L. Kloo, G. J. Boschloo, “On the Influence of Anions in Binary Ionic Liquid Electrolytes for Monolithic Dye-Sensitized Solar Cells”, *Phys. Chem. C* 111, 13261-13266, **2007**.
  44. M. Gorlov, L. Kloo, “Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells”, *Dalton Trans.* 2655-2666, 2008.
  45. S. Huang, G. Schlichthorl, A. Nozik, M. Gratzel, A. Frank, “Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO Solar Cells”, *J. Phys. Chem. B* 101, 2576-2582, **1997**.