



الکترولیت‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس به ماده رنگزا

بخش دوم: الکترولیت‌های جامد

شهره روحانی^{۱*}، مژگان حسین‌نژاد^۲

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

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۰۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۱۳۹۶/۰۸/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۱۴ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۶/۰۹/۲۶

چکیده

الکترولیت‌های جامد و نیمه جامد یک فناوری مورد توجه برای افزایش پایداری سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا هستند. الکترولیت‌های نیمه جامد به چهار طبقه پلیمرهای گرمانرم، پلیمرهای گرماسخت، کامپوزیت‌ها و مایع‌های یونی پلیمری تقسیم می‌شوند. الکترولیت‌های جامد شامل مواد انتقال‌دهنده بار یونی، مواد انتقال‌دهنده حفره معدنی و مواد انتقال‌دهنده حفره آلی است. بهینه‌سازی هریک از این مواد نیاز به تشریح و تعریف دقیق دارد. هدف از این مقاله ارائه معرفی و تشریح انواع الکترولیت‌های جامد شامل مواد، اجزاء و اتصال آن‌ها است. در نهایت مختصری درباره چشم‌اندازها و عملکرد الکترولیت‌های جامد بحث می‌شود.

واژه‌های کلیدی

سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، الکترولیت نیمه جامد، الکترولیت جامد، بازده، فوتوجریان.

چکیده تصویری





Electrolyte in Dye-Sensitized Solar Cells Part B: Solid Electrolytes

Shohreh Rouhani^{1,2*}, Mozghan Hosseinezhad^{1,2}

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

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

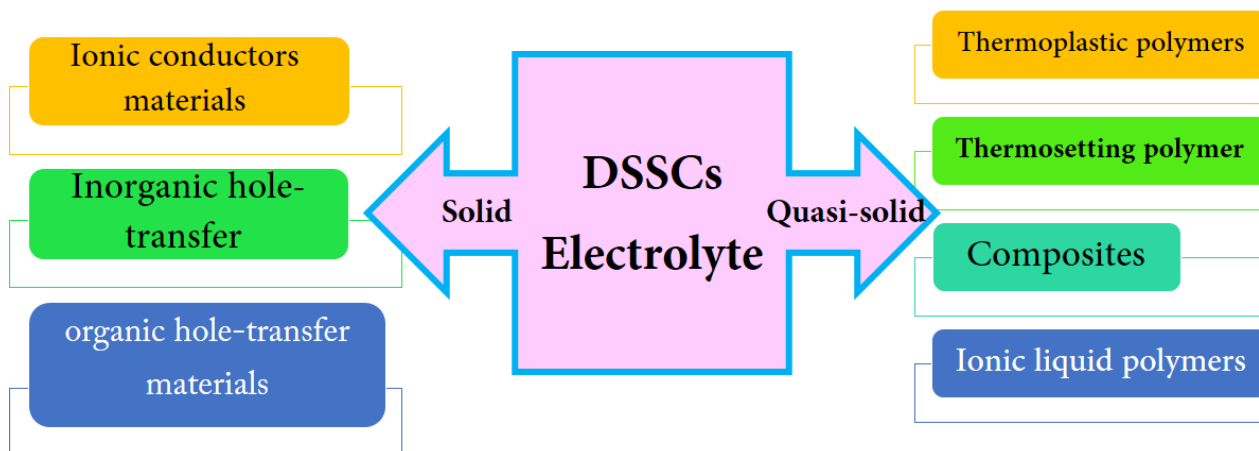
Abstract

Solid and quasi-solid electrolytes are an interesting technology for increasing of fastness of dye-sensitized solar cells. There are four main kinds of quasi solid electrolytes as thermoplastic polymers, thermosetting polymer, composites and ionic liquid polymers. Solis state electrolytes are including ionic conductors materials, inorganic hole-transfer materials and organic hole-transfer materials. The optimization of materials requires complete introduction thus, the aim of this article is introduce and describe the components of the solids electrolyte including materials and components. Finally, some brief outlook and performance of the liquid electrolytes are presented.

Keywords

Dye-sensitized solar cells, Quasi-solid electrolytes, Solid electrolytes, Efficiency, Photocurrent.

Graphical abstract



۱- مقدمه

الکترولیت‌های مایع به دلیل پیوستگی بین سطحی و هدایت یونی بالا از پرکاربردترین مواد برای ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا هستند. سلول‌های خورشیدی تهیه شده با الکترولیت‌های مایع دارای بازده مناسبی (بیش از ۱۰٪) هستند [۱۱]. اما از طرف دیگر معایبی مانند احتمال نشت حلال، خوردگی، پوشش‌دهی جزئی و تبخیر [۱۲] سبب شده است تا تحقیقات برای معرفی موادی که علاوه بر هدایت یونی بالا این نواقص را نیز نداشته باشند انجام شود. بنابراین الکترولیت‌های جامد و نیمه‌جامد^۱ معرفی شدند [۱۰].

در این مقاله به طور مبسوط به نقش الکترولیت‌های جامد و نیمه‌جامد در سلول‌های خورشیدی حساس شده با مواد رنگزا پرداخته می‌شود. انواع الکترولیت‌ها با ساختارهای جامد و نیمه‌جامد معرفی شده و درباره انواع مواد انتقال‌دهنده الکترون و حفره در آنها بحث خواهد شد. در پایان پیشنهادات برای بهبود مواد و طراحی الکترولیت‌های مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا ارائه می‌گردد.

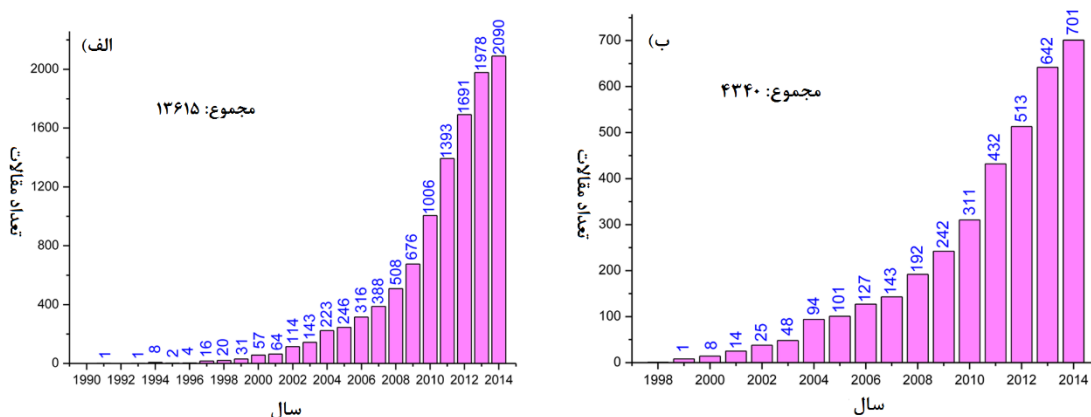
۲- الکترولیت‌های حالت نیمه‌جامد

سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا حاوی الکترولیت‌های مایع به عنوان انتقال‌دهنده‌های بار، به پیشرفت‌های زیادی دست یافتند [۱۳]. با این حال برای کاربردهای طولانی مدت، استفاده از الکترولیت‌های مایع منجر به بروز برخی مشکلات مانند نشت و تبخیر حلال، تخریب نوری و واجذب ماده رنگزا، خوردگی الکتروود مخالف و آب‌بندی بی اثر سلول‌ها می‌گردد [۱۴]. یکی از روش‌ها برای حل این مشکل استفاده از الکترولیت‌های حالت نیمه‌جامد است. هرچند سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا حاوی الکترولیت‌های نیمه‌جامد عملکرد و بازده کمتری نسبت به سلول‌های حاوی الکترولیت‌های مایع دارند، ولی الکترولیت‌های نیمه‌جامد پایداری بیشتر و قابلیت آب‌بندی بهتری دارند [۱۵].

امروزه بخش زیادی از انرژی برای مصارف خانگی و صنعتی از منابع سوخت‌های فسیلی و هسته‌ای فراهم می‌شود. اما این منابع دارای دو نقص بزرگ بوده که عبارتند از: آلاینده‌گی شدید محیط‌زیست و پایان‌پذیر بودن. بنابراین برای حل این مشکل باید منابع جدیدی از انرژی که گستردگی و دسترسی بالایی داشته باشند و حداقل مخاطرات زیست‌محیطی را ایجاد کنند، معرفی شوند [۱]. یکی از مهم‌ترین منابع از این نوع، انرژی خورشیدی است. برای تبدیل و استفاده از انرژی خورشیدی از افزاره‌های فوتولتاییک یا سلول‌های خورشیدی که براساس جذب نور و جدایش بار کار می‌کنند، معرفی شده‌اند [۲]. به طور کلی سلول‌های خورشیدی به سه نسل طبقه‌بندی می‌شوند که عبارتند از: سلول‌های خورشیدی سیلیکونی، سلول‌های خورشیدی لایه نازک و سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا [۳]. سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا جدیدترین فناوری در این حوزه بوده که به دلیل قیمت پایین، سهولت تهیه، رنگی بودن ظاهر و عدم حساسیت نسبت به دما مورد توجه هستند [۴]. سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا دارای اجزاء مختلفی هستند که عبارتند از: نیمه‌هادی (انواع اکسیدهای فلزی مناسب)، ماده حساس‌کننده، الکترولیت و الکتروود مقابل [۵، ۶].

یکی از بخش‌های تاثیرگذار بر عملکرد سلول‌های خورشیدی، الکترولیت‌ها هستند که تاثیر مستقیمی بر روی پایداری این افزاره‌ها دارند [۷]. تاکنون مواد مختلفی به عنوان الکترولیت در سلول‌های خورشیدی استفاده شده‌اند که با یک دیدگاه مناسب براساس فاز به دو طبقه مایع و جامد تقسیم می‌شوند [۸]. در سال ۱۹۹۱ گراتزل اولین سلول خورشیدی را تهیه نمود و برای ساخت آن از الکترولیت مایع استفاده کرد [۹]. سپس تحقیقات بر روی اجزاء مختلف سلول‌های خورشیدی از جمله الکترولیت‌ها برای بهینه‌کردن شرایط ساخت، جهت دستیابی به حداکثر بازده آغاز شد و همچنان ادامه دارد. در شکل ۱ روند رشد مقالات چاپ شده در حوزه سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا و بخش الکترولیت نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود رشد مقالات در این حوزه روندی روبه افزایش دارد [۱۰].

^۱ Quasi-Solid-State Electrolytes



شکل ۱ - روند رشد مقالات در الف) حوزه سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا و ب) الکترولیت [۱۰].

مقاله

۲-۱- الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم^۱

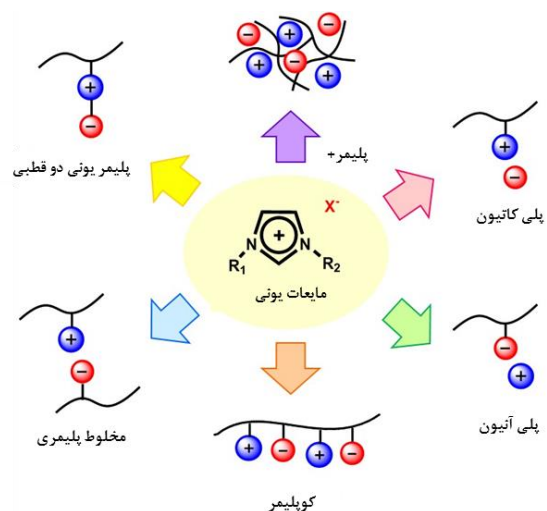
اولین بار در سال ۱۹۹۵ کائو^۲ و همکارانش الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم را در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا استفاده نمودند. الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم تولید شده با وارد نمودن الکترولیت‌های ید در پلیمر پلی اکریلونیتریل تهیه شد. نتایج نشان داد که بازده این الکترولیت در ساختار سلول خورشیدی مشابه سلول‌های الکترولیت مایع است اما پایداری آن بسیار بیشتر از الکترولیت مایع ید مرسوم بود [۲۲]. بطور کلی، الکترولیت‌های ژل پلیمری شامل پلیمر یا الیگومر، حلال آلی و نمک (های) معدنی هستند. نمک‌های معدنی خود گاهی اوقات دارای افزودنی می‌باشند. نقش اصلی پلیمر یا الیگومر به عنوان بستری چارچوبی برای ژل شدن، سفت شدن، جذب شدن، متورم شدن، نگه داشتن و برهم کنش با الکترولیت مایع (حاوی حلال و نمک) است. پلیمر غالباً به عنوان ژل کننده یا جاذب سطح نامیده می‌شود و حلال معمولاً نرم کننده نامیده می‌شود. حلال فضا و محیطی برای مهاجرت نمک‌های یونی فراهم می‌نماید و تبلور و دمای شیشه‌ای شدن الکترولیت‌ها را کاهش می‌دهد. زیرا حلال، بین زنجیرهای پلیمر مجاور وجود دارد و برهم کنش پلیمر-پلیمر را کاهش و حجم آزاد و تحرک قطعه‌های زنجیر^۳ پلیمر را افزایش می‌دهد. هنگامی که بستری پلیمر با الکترولیت مایع مخلوط می‌شود، سیستم به تدریج از سیستم ناهمگن رقیق به سیستم همگن ویسکوز (چسبناک) و یا به عبارت دیگر از یک حالت سل به حالت ژل تبدیل می‌شود. در این فرآیند ژل شدن، با توجه به برهم کنش ضعیف بین بسترهای پلیمر (ژل کننده) و حلال (نرم کننده)، یک الکترولیت ژل پلیمر، با ژل شدن، جذب سطحی شدن، تورم و درهم رفتن شبکه پلیمر، در الکترولیت مایع به دست می‌آید [۱۴، ۱۵]. برهم کنش ضعیف از جمله پیوند هیدروژنی، واندروالسی، برهم کنش الکترواستاتیک و غیره یک پیوند عرضی فیزیکی است که وابسته به دما می‌باشد. در نتیجه این نوع از الکترولیت‌ها می‌توانند با کنترل دما به صورت برگشت پذیر از حالت سل به حالت ژل تبدیل شود. به همین دلیل این نوع از الکترولیت‌ها پلیمر الکترولیت گرمانرم (TPPE) نامیده می‌شوند [۱۸]. در جدول ۱ برخی از این نوع بسترهای پلیمری بکار رفته در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا آورده شده است. از آنجا که در این حالت مقداری از حلال هنوز باقی مانده است، الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم ویژگی الکترولیت مایع با هدایت یونی بالا، خیس و پرکنندگی بین سطحی خوب را نشان می‌دهد، علاوه بر این با توجه به این که حلال تا حدی به دام افتاده است، الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم برخی ویژگی‌های الکترولیت جامد نظیر پایداری و سیالیت مایع کم را دارد که سبب می‌شود تبخیر و نشست مایع کاهش یابد [۱۵].

فاز نیمه جامد حالتی بین جامد و مایع است. الکترولیت نیمه جامد یک سیستم درشت مولکولی یا نانومتراکم ابرمولکولی است که از ویژگی‌های مشخص آن هدایت یونی بالا (معمولاً بالاتر از $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$) و برای سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا $(10^{-3} \text{ S.cm}^{-1})$ است [۱۶]. الکترولیت‌های نیمه جامد همواره به طور همزمان دارای خواص انسجامی حالت جامد و خواص نفوذی حالت مایع هستند، یعنی الکترولیت‌های نیمه جامد پایداری طولانی بیشتری نسبت به الکترولیت‌های مایع داشته و در عین حال ویژگی‌های الکترولیت‌های مایع مانند هدایت یونی بالا و خاصیت تماس بین سطحی عالی را نیز دارند. به همین دلیل الکترولیت‌های نیمه جامد به طور گسترده در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا و سایر افزاره‌های الکترونیکی و الکتروشیمیایی مانند باتری‌های ثانویه، سلول‌های سوختی، حسگرها و محرک‌ها، ابرخازن‌ها و صفحه نمایش‌های الکتروکرومیک استفاده می‌شود [۱۷].

برای تهیه الکترولیت‌های نیمه جامد سه روش کلی وجود دارد که عبارتند از: ۱- الکترولیت‌های مایع با استفاده از ژل کننده‌های پلیمری آلی به شکل جامد در می‌آیند تا الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم یا الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت شکل بگیرند (شکل ۲).

۲- الکترولیت‌های مایع با ژل کننده‌های معدنی مانند SiO_2 به حالت جامد در می‌آیند و تشکیل الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی را می‌دهند. ۳- الکترولیت‌های مایع یونی با ژل کننده‌های معدنی یا پلیمرهای آلی جامد می‌شوند و الکترولیت‌های مایع یونی نیمه جامد تشکیل می‌شود [۱۷].

با توجه به ویژگی‌ها، سازوکارهای تشکیل و حالت فیزیکی الکترولیت‌ها، الکترولیت‌های نیمه جامد به چهار طبقه اصلی الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم [۱۸]، الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت [۱۹]، الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیت [۲۰] و الکترولیت‌های مایع یونی [۲۱] تقسیم می‌شوند. در ادامه هر یک از این ترکیبات معرفی می‌گردند.



شکل ۲- روش‌های پلیمریزاسیون مایعات یونی برای تهیه الکترولیت نیمه جامد [۱۷].

¹Thermoplastic Polymer Electrolytes (TPPE)

²Cao

³Segmental

جدول ۱ - خواص برخی پلیمرهای گرمانرم (TPPE) به عنوان الکترولیت در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا [۱۰].

پلیمر	نام شیمیایی پلیمر	واحد تکرار شونده	دمای انتقال شیش‌های (°C)	نقطه ذوب (°C)
PEG یا PEO	پلی (اتیلن اکساید)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$	-۶۴	۶۵
PPO	پلی (پروپیلن اکساید)	$\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\}_n-$	-۶۰	-
PAN	پلی (اکریلونیتریل)	$-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN}))_n-$	۱۲۵	۳۱۷
PS	پلی استایرن	$-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n-$	۹۰	۲۴۰
PVP	پلی (وینیل پیرولیدینون)	$-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{NC}_4\text{H}_6\text{O}))_n-$	۱۱۰	۱۸۰
PMMA	پلی (متیلن متا‌اکریلات)	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))_n-$	-۱۰۵	-
PVC	پلی (وینیل کلراید)	$-(\text{CH}_2\text{CHCl})_n-$	۸۵	-
PVDF	پلی (وینیلیدن فلراید)	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$	-۴۰	۱۷۱
PVdF-HFP	پلی (وینیلیدین فلوراید-هگزا فلورو پروپیلن)	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_y-$	-۹۰	۱۳۵

شکل ۴ - تشکیل الکترولیت ژل ANI - AlI₃ با برهم‌کنش بین اسید و باز لوییس [۱۰].

اغلب پلی‌اتیلن اکساید و کوپلیمرهای آن به عنوان ژل‌کننده برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم استفاده می‌شود. نخستین گزارش از ساخت الکترولیت بر پایه پلی‌اتیلن اکساید در سال ۱۹۹۹ منتشر شد، هر چند که بازده این سلول پایین بود. پس از آن استفاده از کوپلیمرهای پلی‌اتیلن اکساید حاوی گروه‌های اتری زیاد در زنجیره اصلی و گروه‌های پلی‌هیدریک در زنجیره جانبی به عنوان ژل‌کننده معرفی گردید [۱۰]. این دو نوع گروه می‌توانند با کاتیون‌های فلزی قلیایی برهم‌کنش نمایند. بنابراین آنیون‌های یدید می‌توانند از کاتیون‌های قلیایی جدا شوند و آزادانه مهاجرت نمایند تا سبب افزایش هدایت یونی شوند. از سوی دیگر گروه‌های اتری و گروه‌های پلی‌هیدریک جانبی بر روی پلی‌اتیلن اکساید می‌توانند با مولکول‌های حلال پیوند هیدروژنی تشکیل دهند و مولکول‌های حلال را بر روی زنجیر پلیمر پیوند دهند. در نتیجه یک شبکه درهم‌پیچیده تشکیل داده و منجر به تشکیل الکترولیت ژل پلیمر برگشت‌پذیر حرارتی پایدار شوند. قابل ذکر است که وزن مولکولی پلیمر بر روی هدایت یونی و در نتیجه بازگشت ماده رنگزا به حالت پایه بسیار مهم است [۲۴]. یکی از روش‌های تولید الکترولیت ژل مانند برهم‌کنش بین اسید و باز لوییس است. به عنوان مثال نمک‌های یدید AlI₃ و حلال آلی آنیلین ANI کمپلکس ANI - AlI₃ تشکیل داده که آزمون‌های دستگاهی صحت ساخت این کمپلکس را تایید می‌کند (شکل ۴).

شکل ۳ - تصویر الکترولیت پلیمری گرمانرم بر پایه PEG/PC/KI+I₂

الف) ۵۰ و ب) ۲۰ درجه سانتی‌گراد [۲۳].

در الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم حامل‌های بار همانند مدل تبادل الکترون با مدل‌های نفوذ یون و حجم آزاد انتقال می‌یابند. الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم دارای یک جزء کلیدی یعنی پلیمر ژل‌کننده است. معمولاً از پلیمرهای خطی به عنوان ژل‌کننده استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال می‌توان از پلی‌اتیلن اکساید یا پلی‌اتیلن گلیکول (PEG یا PEO)، پلی‌اکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی‌استایرن (PS)، پلی‌وینیل کلراید (PVC)، پلی‌وینیلیدین استر (PVE)، پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF)، پلی‌متیل متا‌اکریلات (PMMA) و غیره نام برد [۱۴].

تحقیقات انجام شده در استفاده از الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم نشان داد که علاوه بر بازده مشابه سلول‌های خورشیدی مایع، پایداری طولانی مدت این افزارها به شدت افزایش می‌یابد. گرانبوی، هدایت و حالت فازی الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم را می‌توان با تغییر دما و تغییر نوع الکترولیت تنظیم نمود. شکل ۳ یک الکترولیت پلیمری گرمانرم بر پایه PEG/PC/KI+I₂ را نشان می‌دهد. این الکترولیت با گرانبوی ۰/۷۶ Pa.s در دمای بالاتر از ۵۰ درجه سانتی‌گراد، از یک نفوذ عمیق به درون فیلم دی‌اکسید تیتانیوم متخلخل برخوردار است و تماس بین سطحی مطلوبی بین الکترولیت و الکتروکود تشکیل شده است. این الکترولیت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد گرانبوی ۲/۱۷ Pa.s را نشان می‌دهد [۲۳].

مقاله

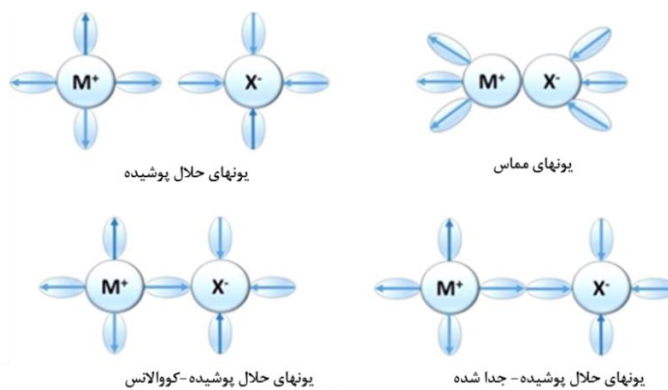
مایع این روند آشکارتر است، مانند الکترولیت ژل بر پایه پلی‌اتیلن اکساید که مربوط به افزایش سطح فرمی الکترون دی‌اکسید تیتانیم ناشی از کاهش نفوذ یون تری یدید با افزایش شعاع کاتیون است. با افزایش طول زنجیر گروه آلکیل نمک‌های یدید آلی بازده سلول خورشیدی حالت جامد کاهش می‌یابد زیرا گروه‌های آلکیل طولی‌تر باعث گرانبوی بیشتر، ضریب نفوذ و هدایت یونی کمتر می‌شوند [۱۰].

۲-۲- الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت^۲

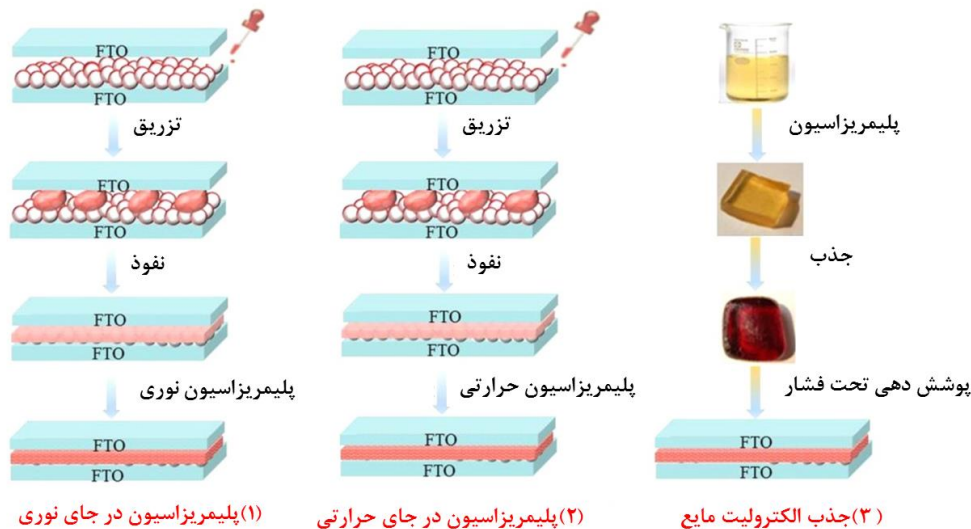
نوع دیگری از الکترولیت‌های ژل پلیمر، الکترولیت پلیمری گرماسخت است که در آن الکترولیت با استفاده از مولکول‌های آلی یا اتصال عرضی کووالانسی تشکیل می‌شود و منجر به تشکیل شبکه پلیمری سه‌بعدی می‌گردد. بنابراین الکترولیت‌های مایع درون این شبکه پلیمری به دام می‌افتد [۱۵]. از آنجا که این نوع از الکترولیت‌های ژل شده با تغییر دما برگشت‌پذیر نیستند تحت عنوان الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت (TSPE) شناخته شده‌اند [۱۹]. در ظاهر الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت شبیه به الکترولیت‌های حالت جامد هستند. از آنجایی که مقداری الکترولیت مایع در سیستم باقی می‌ماند آنها تحت عنوان الکترولیت‌های نیمه‌جامد طبقه‌بندی می‌گردند. تفاوت اصلی بین الکترولیت پلیمری گرمانرم و الکترولیت پلیمری گرماسخت در این موضوع نهفته است که اتصال عرضی در نوع گرمانرم به صورت فیزیکی است در حالی که در گرماسخت‌ها به صورت شیمیایی می‌باشد. هر چند که الکترولیت پلیمری گرمانرم هدایت یونی پایین‌تری نسبت به الکترولیت پلیمری گرماسخت و الکترولیت‌های مایع دارد ولی پایداری شیمیایی، فیزیکی و حرارتی بهتری نسبت به آنها دارد. بنابراین الکترولیت پلیمری گرمانرم می‌تواند یک الکترولیت مناسب برای عملکرد ولتاژ نوری بالا و پایداری طولانی مدت در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا باشد [۱۹]. سه روش معمول برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت وجود دارد که در شکل ۶ نشان داده شده است.

بازده سلول خورشیدی تهیه شده با این الکترولیت در شرایط مشابه در حدود یک درصد بالاتر از کاربرد الکترولیت مایع است [۱۰]. یانگ^۱ و همکارانش الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم بدون استفاده از ژل‌کننده تهیه نمودند. آنها نمک‌های مذاب ۱-آلکیل-۳-کربوکسی پیریدینیم یدید [ACPI][I] را بکار بردند. این نمک‌ها می‌توانند از طریق برهم‌کنش با یون‌های لیتیم، الکترولیت مایع را به ژل تبدیل نمایند. ویژگی این الکترولیت‌های ژل در شکل‌گیری آن به وسیله کمپلکس‌شدن بین یدید آلی و یون‌های معدنی بدون افزودن هر گونه نانوذره، مولکول‌های کوچک، الیگومرها یا بستر پلیمری نهفته است. هدایت و نفوذ الکترولیت ژل پلیمری به ساختار و غلظت حلال، پلیمر میزبان، هدایت‌کننده‌های یونی، افزودنی‌ها و همچنین دما بستگی دارد.

بطور کلی هدایت یونی الکترولیت‌های ژل پلیمر با افزایش غلظت پلیمر میزبان کاهش می‌یابد که این پدیده به دلیل این واقعیت است که پلیمر میزبان از حرکت یون‌ها ممانعت می‌کند و قفس‌های پلیمری، الکترولیت‌های مایع را به دام می‌اندازد. بنابراین الکترولیت کمی به صورت مایع باقی می‌ماند. با کاهش غلظت پلیمر، الکترولیت هدایت بالایی خواهد داشت، اگر چه مشکلات آب‌بندی الکترولیت‌ها هنوز هم وجود دارد. از سوی دیگر افزایش میزان پلیمر منجر به کاهش هدایت یونی می‌شود و این معضلی است که محققین در این زمینه با آن روبرو هستند [۱۸]. هدایت الکترولیت‌های ژل پلیمری نخست با افزایش غلظت نمک‌های یونی افزایش و سپس با رسیدن به بیشترین حد هدایت کاهش می‌یابد. افزایش هدایت در مراحل اولیه به راحتی قابل درک است و کاهش هدایت در مرحله بعد را می‌توان با مدل جفت‌های یونی (شکل ۵) و رهایش فازی توضیح داد. غلظت نمک بالا منجر به تغییر حالت بیشتر یون‌ها از حالت یون‌های حلال پوشیده به یون‌های تماسی تبدیل می‌شوند و یون‌های تماسی مشارکت کمتری در هدایت دارند [۲۴]. به عبارت دیگر غلظت بالای نمک منجر به انقباض زنجیرهای پلیمر و رهایش فاز می‌شوند که مانع از انتقال یون می‌گردد. علاوه بر این، غلظت بالای نمک تحرک بخش‌های زنجیرهای پلیمر را محدود می‌کنند که منجر به کاهش هدایت یون می‌شود. با افزایش شعاع یونی کاتیون در الکترولیت ژل پلیمر، ولتاژ نوری سلول خورشیدی حالت جامد افزایش می‌یابد. در مقایسه با الکترولیت‌های

² Thermosetting Polymer Electrolytes¹Yang

شکل ۵- حالت یون‌های درون حلال بر اساس مدل جفت یونی [۱۸].



شکل ۶- روش‌های تهیه الکترولیت‌های پلیمری برای تهیه سلول خورشیدی نیمه‌جامد [۱۰].

آغازگر ممکن است عملکرد فوتولتاییک را کاهش دهند. واکنش پلیمریزاسیون نوری درجا از جمله پلیمریزاسیون با تحریک نور، تحت پرتو فرابنفش و نور شبیه‌سازی شده انجام می‌شود. اولین الکترولیت پلیمری گرماسخت از طریق پلیمریزاسیون درجا با تحریک نور برای α -متاکریلویل- ω -متوکسی اکتا (اوکسی اتیلن) با هدایت $2/67 \text{ mS.cm}^{-1}$ در فیلم متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم مایع تهیه شد. سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا با استفاده از این الکترولیت بازده تبدیل $2/62$ درصد را نشان داد [۲۸]. پس از آن تحقیقات متعددی با استفاده از نومرهای مختلف، بهینه‌کردن روش‌های پلیمریزاسیون و مطالعه تاثیر عوامل گوناگون در بازده این نوع سلول‌های خورشیدی صورت گرفت. برای مثال از پرتو فرابنفش در تهیه الکترولیت‌های حاوی اتصال عرضی شیمیایی به روش پلیمریزاسیون درجا استفاده شد. متاسفانه پلیمریزاسیون نوری درجای نومرها در حضور ید مشکلات زیادی دارد. زیرا ید حتی در غلظت‌های بسیار پایین، یک مهارکننده رادیکال‌های آزاد است. بنابراین طراحی منبع نور و انتخاب اجزاء برای پلیمریزاسیون نوری مهم می‌باشد. استفاده از پلیمریزاسیون گرمایی سبب می‌شود تا پلیمر شبکه‌های نانومتخلخل بطور انتخابی یون‌های یدید را انتقال دهد. استفاده از کوپلیمر چند عاملی با بخش‌هایی نظیر پلی اکسی اتیلن، اتصال‌دهنده آمینواسیدی، پایانه‌های آمینی و اتصال‌دهنده‌های عرضی آمینی برای تشکیل نانوکناال‌های به هم پیوسته سه‌بعدی سبب ایجاد ویژگی جذب حداکثری الکترولیت مایع می‌گردد. این روش‌ها از جمله روش‌های بهینه برای این منظور هستند و افزایش 20% در بازده را ایجاد می‌کنند [۱۰]. بطور کلی در مقایسه با سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا بر پایه الکترولیت‌های مایع، سلول‌های بر پایه الکترولیت‌های ژل پلیمر دارای J_{sc} پایین‌تر و V_{oc} بالاتری هستند. پایین‌تر بودن J_{sc} به دلیل پایین بودن هدایت یونی ناشی از تحرک کمتر جفت اکسایش/کاهش و بالاتر بودن V_{oc} ناشی از کاهش جریان تاریک به وسیله زنجیرهای پلیمر پوشش‌دهنده سطح الکتروکود دی‌اکسید تیتانیوم است [۷].

نخستین روش پلیمریزاسیون، درجا با القای نور است. به‌عنوان مثال مونومر بدون اتصال عرضی یا الیگومر در الکترولیت مایع حل می‌شود. سپس یک اتصال الکترون‌دهنده عرضی را به الکترولیت یا الکتروکودهای سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا وارد می‌کنند. بعد از آنکه سل ساخته شد واکنش ایجاد اتصالات عرضی با تابش نور آغاز می‌شود و منجر به تشکیل الکترولیتی با اتصالات عرضی شیمیایی در سل می‌شود [۲۶]. روش دوم پلیمریزاسیون درجا با القای حرارت می‌باشد که مشابه روش اول است. تفاوت در این است که در این روش واکنش پلیمریزاسیون توسط گرما آغاز می‌شود [۲۷]. روش سوم جذب سطحی الکترولیت مایع است. به‌عنوان مثال، پلیمر با اتصال عرضی شیمیایی، به عنوان میزبان الکترولیت مایع را جذب سطحی کرده و یا در الکترولیت مایع متورم می‌شود. پلیمریزاسیون درجا^۱ می‌تواند پرشدن و خیس شدن الکترولیت در فوتوآند متخلخل و الکتروکود مخالف را بهبود دهد. اگر پلیمریزاسیون قبلاً انجام شود در برخی از جاهای خالی باقی مانده در فوتوآند و الکتروکود مخالف، باز ترکیب الکترون-حفره و جریان ناخواسته رخ می‌دهد. این دلیلی است که چرا تهیه الکترولیت نیمه‌جامد به وسیله پلیمریزاسیون درجا با فرآیندهای شیمیایی، حرارتی یا فوتوشیمیایی انجام می‌شود [۱۰].

شرایط ضروری برای تهیه درجای الکترولیت پلیمری با اتصال عرضی شیمیایی عبارتند از:

- ۱- پلیمریزاسیون باید در حضور ید رخ دهد.
- ۲- پلیمریزاسیون باید در دمایی پایین‌تر از تجزیه ماده رنگزا رخ دهد.
- ۳- پلیمریزاسیون باید بدون تشکیل محصولات جانبی که ممکن است عملکرد فوتولتاییک را کاهش دهد، انجام شود.
- ۴- پلیمریزاسیون بدون آغازگر باید انجام شود، زیرا محصولات جانبی

¹In situ polymerization

مقاله

۲-۳- الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیت^۱

ترکیبات معدنی مانند TiO_2 , SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 ، کربن و غیره به عنوان ژل‌کننده به الکترولیت‌های پلیمری مایع افزوده می‌شوند تا الکترولیت‌های نیمه‌جامد تشکیل شوند. این الکترولیت‌های نیمه‌جامد را الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیت می‌نامند [۲۶]. در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا هدف اصلی از افزودن نانوذرات معدنی دستیابی به پایداری و هدایت بیشتر است. زیرا نانوذرات معدنی می‌توانند الکترولیت‌های مایع را به نیمه‌جامد تبدیل نمایند و بنابراین باعث پایداری الکترولیت شوند [۲۸]. در همین حال یک شبکه آلی یا آلی-معدنی با افزودن نانوذرات معدنی به الکترولیت تشکیل شده و یون‌های یدید/تری یدید قادر به همتراز شدن و انتقال دادن در شبکه ذرات معدنی هستند. این عمل منجر به تسریع دینامیک انتقال بار می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم بسیاری از الکترولیت‌های پلیمری هدایت یونی محیطی پایینی دارند که به دلیل بلوری شدن شدید پلیمرها است. برای جلوگیری از تبلور از نرم‌کننده‌های مایع استفاده می‌شود. اما این کار باعث کاهش خواص مکانیکی الکترولیت می‌شود.

کروچه^۲ و همکارانش برای نخستین بار از نانوذرات معدنی برای تغییر حالت فیزیکی و هدایت الکترولیت‌های پلیمری استفاده نمودند. آنها دریافته‌اند که هدایت الکترولیت‌های $PEO - LiClO_4$ فاقد نانوذرات معدنی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، $10^{-4} S.cm^{-1}$ می‌باشد. در حالی که با افزودن نانوپودرهای دی‌اکسید تیتانیم و اکسید آلومینیم با اندازه ذره ۵/۸ تا ۱۳ نانومتر هدایت در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به $10^{-4} S.cm^{-1}$ و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به $10^{-4} S.cm^{-1}$ می‌رسد. افزایش هدایت در اینجا مربوط به افزایش فاز بی‌شکل در الکترولیت است. از آن زمان دی‌اکسید تیتانیم و سایر نانوذرات معدنی بطور وسیعی برای تغییر حالت و هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری استفاده می‌شوند. رایج‌ترین روش به کار رفته برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیت افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به الکترولیت‌های پلیمری است [۲۹، ۳۰].

فالاراس^۳ و همکارانش افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم با اندازه ذره ۲۵ نانومتر را به الکترولیت پلیمر حاوی PEO, LiI و I_2 را بررسی نمودند. زنجیرهای پلیمر جدا شده به وسیله ذرات دی‌اکسید تیتانیم به صورت یک شبکه سه‌بعدی پایدار آرایش می‌یابند که درون خود فضا و حفره آزاد ایجاد می‌کنند بطوریکه یون‌های یدید و تری یدید به سهولت درون آن مهاجرت می‌کنند [۳۱]. افزودن انواع نانوذرات از قبیل نانوذرات سیلیکا، اکسید سیلیسیم به درون الکترولیت‌های پلیمری به طور وسیعی مطالعه شده‌اند. استفاده از نانوذرات کربنی نظیر نانو رس، نانولوله‌های کربنی تک و چند جداره و الیاف کربنی به دلیل ایجاد نانوکناال‌های هادی، راهی برای انتقال آزادانه یدید/تری یدید فراهم می‌کنند و سبب بالا بردن بازده سلول خورشیدی می‌شوند. از آنجا که نانوذرات اکسید روی

پوشش‌دار شده با پلیمرهای زنجیر بلند، با حلال برهم‌کنش دارد و کانالی برای انتقال آزادانه یدید/تری یدید فراهم می‌کند، سلول خورشیدی تهیه شده با آن‌ها پایداری بیشتر داشته و بازده تبدیل نهایی آن معادل ۶/۸٪ خواهد بود [۱۰].

مواد معدنی نانورس به عنوان ژل‌کننده در الکترولیت مایع که دارای خواص چند منظوره‌ای مانند پایداری شیمیایی بالا، توانایی تورم بالا، ظرفیت تبادل یون، خاصیت پخش نور و خواص رئولوژیکی ویژه‌ای هستند که آنها را برای تشکیل الکترولیت پلیمر کامپوزیت حالت نیمه‌جامد مناسب می‌سازد و کاربرد آنها به عنوان الکترولیت در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا مورد مطالعه قرار گرفته است. به عنوان مثال یک الکترولیت پلیمر کامپوزیت نیمه‌جامد از ترکیب الکترولیت مایع و نانورس نیترات هیدروکالکیت سنتزی تهیه و در ساختار سلول خورشیدی اعمال گردید. این افزاره بازده در حدود ۱۰/۱٪ تحت نور کامل آفتاب به ۹/۶٪ را نشان داد که در مقایسه با الکترولیت مایع ۱۰٪ افزایش داشت. این تحقیق نشان می‌دهد که نانورس نیترات - هیدروکالکیت نه تنها الکترولیت مایع را برای جلوگیری از نشت حلال به حالت نیمه‌جامد تبدیل می‌کند بلکه سبب بهبود بازده دستگاه نیز می‌شود [۳۲].

با استفاده از نانومواد کربنی می‌توان الکترولیت نیمه‌جامد را از طریق شبکه‌ای نمودن الکترولیت مایع تهیه نمود. حالت فیزیکی این الکترولیت‌ها از طریق تغییر دادن غلظت و نوع نانو مواد کربنی قابل تغییر است. به علاوه، عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا با استفاده از این نانومواد با توجه به هدایت خوب و سطح انتقال الکترون وسیع آنها قابل بهبود است. این نانومواد یک اثر کاتالیزوری برای کاهش یون‌های تری یدید فراهم می‌کنند. سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا بر پایه الکترولیت کامپوزیت کربنی عملکرد فوق‌العاده‌ای در مقایسه با الکترولیت‌های مایع یونی تنها از خود نشان دادند. از آن روز به بعد مواد کربنی به طور وسیعی به عنوان ژل‌کننده در الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۰].

۲-۴- الکترولیت‌های مایع یونی نیمه‌جامد^۴

مایعات یونی در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا دارای کاربردهای متعددی هستند. آنها نه تنها به عنوان حلال برای الکترولیت‌های مایع مورد استفاده قرار می‌گیرند، بلکه به عنوان هدایت‌کننده یونی برای تشکیل نمک‌های یدید در الکترولیت‌های نیمه‌جامد و حتی جامد استفاده می‌شوند. در گذشته بیشتر الکترولیت مایع یونی معروف بودند، ولی امروزه الکترولیت‌های مایع یونی نیمه‌جامد و مایع یونی جامد نیز معرفی و استفاده می‌شوند. در مقایسه با الکترولیت‌های مایع یونی، الکترولیت‌های مایع یونی نیمه‌جامد هدایت پایین‌تر و پایداری بهتری نشان می‌دهند [۱۰]. در سال ۲۰۰۲ یک الکترولیت مایع یونی نیمه‌جامد با اختلاط $PVDF-HFP$ (۱۰٪ وزنی) با

¹Composite Polymer Electrolytes²Croce³Falaras⁴Quasi-Solid Ionic Liquid Electrolytes

بهتری می‌توان به دست آورد. بر این اساس در آینده الکترولیت‌های نیمه‌جامد یک گزینه محتمل برای سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا با کارایی و پایداری بالا است (جدول ۲) [۱۰].

۳- مواد انتقال دهنده بار حالت جامد^۱

در مورد الکترولیت‌های نیمه‌جامد مشکل اصلی پایداری کم آنهاست، زیرا الکترولیت هنوز حاوی حلال می‌باشد و به طور کلی از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است. در انبارداری طولانی یا قرار گرفتن در معرض هوا، نشت و تراوش حلال اجتناب ناپذیر می‌باشد. در این خصوص مواد انتقال دهنده بار حالت جامد، برتری‌هایی بر الکترولیت‌های نیمه‌جامد و مایع به ویژه در مورد سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا در کاربردهای واقعی و در مقیاس بزرگ دارند. چندین ماده برای جایگزینی الکترولیت‌های مایع و نیمه‌جامد از جمله مواد انتقال‌دهنده بار یونی [۳۵]، مواد انتقال‌دهنده حفره معدنی [۳۶] و مواد انتقال دهنده حفره آلی [۳۷] طراحی و ساخته شدند.

الکترولیت‌های مایع یونی حاوی ید و N-متیل بنزایمیدازول (NMBI) در ۱- متیل -۳- پروپیل ایمیدازولیوم یدید (MPII) تهیه گردید و در ساختار سلول خورشیدی اعمال شد. بازده این افزاره در حدود ۵/۳٪ بود. نتایج تقریباً مشابهی برای سلول بر پایه الکترولیت مایع شاهد به دست آمد که نشان داد حضور پلیمر هیچ تاثیر منفی بر بازده تبدیل ندارد. این موضوع ممکن است به دلیل مشارکت سازوکار تبادل الکترون در انواع الکترولیت‌های پلیمری باشد [۳۳]. نتایج تحقیقات گسترده در این زمینه نشان داده است که عملکرد الکترولیت نیمه‌جامد، پایداری طولانی مدت سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا را بهبود بخشیده است [۳۴]. بازده کلی سلول‌های خورشیدی حاوی الکترولیت نیمه‌جامد نسبت به سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزای حاوی الکترولیت مایع پایین‌تر است. این موضوع به دلیل سرعت انتقال جرم پایین جفت‌های اکسایش/ کاهش در محیطی با گرانیوی بالاتر و مقاومت انتقال الکترون بالا در بین سطوح الکترولیت/ الکتروود با توجه به تر نشدن کافی منافذ الکتروود با الکترولیت است. انواع الکترولیت‌های نیمه‌جامد از جمله الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم، الکترولیت‌های پلیمری ترموست، الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیت و الکترولیت‌های مایع یونی ویژگی‌های متفاوتی دارند. با بهینه‌سازی و طراحی برخی سلول‌های خورشیدی بر پایه الکترولیت‌های نیمه‌جامد علاوه بر پایداری بهتر، عملکرد فوتولتاییک

^۱Solid-State Transport Materials

جدول ۲- ویژگی‌های فوتولتاییک سلول‌های خورشیدی بر پایه الکترولیت‌های نیمه‌جامد [۱۰].

η (%)	FF	Voc (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	σ (ms cm ⁻¹)	ماده رنگزا	ترکیب الکترولیت
۵/۴۱	۰/۵۵	۰/۶۲۶	۱۵/۷۲	۲/۳	N3	0.12 M I ₂ , 0.5 M KI, 0.9 M BMIMI, in GBL, 35 wt % of PVP
۸/۵	۰/۷۴۷	۰/۷۱۰	۱۵/۹۳	-	C103	DMII/EMImI/EMImB(CN) ₄ /I ₂ /NBB/GNCS (mol ratio 12/12/16/1.67/3.33/0.67)
۶/۱	۰/۷۳۰	۰/۶۷	۱۲/۵	-	Z907	PVDF-HFP (5 wt %), 0.6 M DMPIImI, 0.1 M I ₂ , 0.5 M NMBI in MPN
۴/۴	۰/۵۵	۰/۶۰	۱۳/۴۳	-	N3	0.3 M I ₂ , PVP(2 wt %), HOOC(CH ₂) ₁₄ COOH(4 wt %), H ₂ O(5 wt %) in PMImI
۵/۴	۰/۶۶	۰/۶۵	۱۲/۹	۰/۳۶	N3	CH ₃ CO ₂ H, TMOS, 0.5MPMImI, 0.04 mMNMBI, 20 mM I ₂ in PC/Triton (mol ratio 4 / 1)
۵/۰۱	۰/۶۶۹	۰/۶۳۵	۱۱/۸	-	N719	40 g/L of gelator, I ₂ (8.7 wt %) in HMImI
۶/۱	۰/۷۰۹	۰/۶۷۲	۱۲/۷۵	-	Z907	0.5 M I ₂ , 0.45MNMBI, SiO ₂ (5 wt %) in PMImI
۶/۳	۰/۷۰	۰/۷۰۶	۱۲/۷	-	K19	Gelator (2%), 0.2 M I ₂ , 0.12 M GuanSCN, 0.5 M NMBI in PMImI/EMImSCN (vol ratio 13 / 7)
۵/۳	۰/۷۱۲	۰/۶۶۵	۱۱/۲۹	-	Z907	PVDF-HFP (10 wt %), I ₂ /NMBI in MPII
۵/۳	۰/۶۷۸	۰/۶۷۶	۱۱/۵۶	-	N3	0.5 M I ₂ , 0.45MNMBI, SiO ₂ (5 wt %) in PMImI/MPN (vol ratio 13/7)
۵/۹۲	۰/۵۲	۰/۶۹	۱۲/۹۲	۰/۸۳	N3	0.1MI ₂ , 0.5 M NBB, 0.1 M GNCS, EMII/PMII/EMISCN (vol ratio 6/6/7) in poly[BVIm][HIm][TFSI] (25 wt %)
۷/۱۳	۰/۷۰	۰/۷۹	۲۰/۰	-	N719	I ₂ , TBAI, EMImI, EC/PC (vol ratio 4/1), PEG
۸/۱۲	۰/۷۲	۰/۶۸	۱۴/۷	۰/۴۹	TBA	PMAPII (16.wt %) 0.05 M I ₂ , 0.05 M TBP in GBL
۶/۹۶	۰/۷۵	۰/۶۷۴	۱۴/۱۲	۲۱/۱۸	N719	0.1 M LiI, 0.45 M NMBI, 0.4 M DMPII, PEO/PVDF-HFP (2:3 wt %) 20 wt % in MeCN
۷/۴۶	۰/۶۴	۰/۶۱۸	۱۴/۸	۱/۲۷۲	N719	0.1 M LiI, 0.9 M EMII/SN, 0.1 M I ₂ , 0.5 M TBP in ACN/MPN (vol ratio 1/4)
۶/۱	۰/۶۵	۰/۸۳۸	۱۵/۵۰	۰/۴	N719	0.5 M LiI, 0.05 M I ₂ , 0.5 M NMBI, 10 wt % P(MOEMImCl) in HMImI / EMImBF ₄ (vol ratio 2 / 1)
۵/۲۹	۰/۶۷۸	۰/۶۷۶	۹/۷۵	۰/۳۶۳	N3	poly(1-ethyl-3-(acryloyloxy) hexylimidazolium iodide) (PEAI)

مقاله

۳-۱- انتقال‌دهنده‌های بار یونی حالت جامد^۱

برای تهیه سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزای حالت جامد از مواد انتقال‌دهنده بار یونی به دلیل انجماد آسان و هدایت بالا نسبت به مواد انتقال حفره پلیمری و الکترولیت‌های مایع و مایع یونی که تاثیر نامطلوبی کمتری دارند، استفاده می‌شود. در واقع بسیاری از الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت، الکترولیت‌های مایع یونی نیمه‌جامد و الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی دارای ساختار، سازوکار و عملکرد مشابه با الکترولیت پلیمری حالت جامد هستند. در اینجا به صورت خاص بر روی پلی‌الکترولیت‌های به کار رفته در الکترولیت‌های حالت جامد در سلول‌های خورشیدی بحث می‌شود. در پلی‌الکترولیت‌ها، گروه‌های کاتیونی و آنیونی باردار با زنجیره اصلی ماکرومولکول‌ها پیوند شیمیایی برقرار می‌کنند، در حالیکه یون مخالف آزادانه حرکت کرده و بار را انتقال می‌دهد. پلی‌الکترولیت‌ها هدایت‌کننده‌های تک‌یون هستند [۱۰]. در سال ۲۰۰۰ نوگیرا^۲ و همکارانش یک الکترولیت پلیمری الاستومری بر پایه کمپلکس‌های کوپلیمر پلی (اتیلن اکسید - CO - اپی کلروهیدرین) با نمک‌های سدیم یا یدید لیتیم تهیه نمودند. بازده سلول‌ها در حدود ۱/۶ تا ۲/۶ درصد بود که نشان می‌دهد الکترولیت پلیمری می‌تواند جایگزینی مناسب برای الکترولیت‌های نیمه‌جامد باشند. تحقیقات انجام شده نشان داد که پایداری طولانی مدت الکترولیت حالت جامد نسبت به الکترولیت‌های مایع برتری چشمگیری دارد [۳۸].

۳-۲- مواد معدنی انتقال‌دهنده بار حفره^۲

بر اساس اصول سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا، لایه دی‌اکسید تیتانیم متخلخل و جفت اکسایش/کاهش یدید/تری یدید به ترتیب به عنوان لایه انتقال الکترون و لایه انتقال حفره در نظر گرفته می‌شود و بنابراین الکترولیت اکسایش/کاهش یدید/تری یدید می‌تواند با یک نیمه‌هادی نوع p به عنوان ماده انتقال حفره جایگزین^۳ شود [۳۹]. بر طبق تعریف، ماده انتقال حفره جایگزین (HTM) یک الکترولیت نیست، بلکه یک نیمه‌هادی است، زیرا انتقال حامل‌های بار به وسیله الکترون یا حفره انجام می‌گیرد. انتقال حامل‌های بار از طریق حرکت حفره بین مولکول‌ها یا بخش‌های مجاور صورت می‌گیرد که نوعی انتقال الکترونی است. بر خلاف آن انتقال حامل‌های بار در الکترولیت‌ها به واسطه حرکت یون‌ها می‌باشد که نوعی انتقال یونی است. در سلول‌های خورشیدی حالت جامد، HTM دارای مقداری نمک و هدایت‌کننده یونی می‌باشد که برای جبران بار موضعی کافی است [۱۰]. یک HTM مناسب برای ساخت سلول‌های خورشیدی حالت جامد باید دارای چندین ویژگی باشد که عبارتند از:

۱- بعد از اینکه ماده رنگزا الکترون را به دی‌اکسید تیتانیم انتقال داد،

باید قادر به انتقال حفره از ماده رنگزای حساس‌کننده باشد و لبه بالایی باند ظرفیت نیمه‌هادی‌های نوع p باید بالاتر از سطح انرژی حالت پایه ماده رنگزا باشد.

۲- باید در حالت بی‌شکل قادر به نشانش در فیلم متخلخل دی‌اکسید تیتانیم باشد. زیرا بلورینگی HTM مانع از پرشدن مناسب منافذ فیلم دی‌اکسید تیتانیم متخلخل خواهد شد که عامل محدودکننده اصلی در عملکرد سلول است.

۳- تحرک حفره HTM باید به اندازه کافی بالا باشد. زیرا تحرک کم حفره عامل محدودکننده دیگری برای عملکرد افزاره است.

۴- باید در محدوده مرئی شفاف باشد و ماده رنگزای حساس‌کننده را در طی فرآیند نشانش تخریب یا حل کند.

تا به امروز با توجه به شرایط ذکر شده مواد نیمه‌هادی معدنی نوع p بسیار معدودی برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حالت جامد شناخته شده است [۱۰].

مواد انتقال حفره جایگزین معدنی شناخته شده مانند SiC و GaN با پهنای نواری بزرگ برای استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا مناسب نیستند. زیرا فرآیند نشانش این مواد در دماهای بالا، مواد رنگزای حساس بر روی الکتروکود دی‌اکسید تیتانیم را تخریب خواهد نمود. پس از آزمایشات گسترده یک نوع نیمه‌هادی نوع p معدنی بر پایه ترکیبات مس مانند کریبید مس، یدید مس و سیانید مس شناسایی شدند. این مواد بر پایه مس را می‌توان از محلول یا لایه‌نشانی در خلاء به صورت لایه انتقال حفره بطور کامل قالب‌گیری نمود. یدید مس هدایت حفره خوبی بیش از $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ را دارد، بنابراین قابلیت هدایت حفره را تسهیل می‌نماید. اما مشکل آن پایین بودن بازده است. یک دلیل برای پایین بودن بازده این سلول‌ها در مقایسه با سایر سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا، سرعت بسیار سریع بلورینگی یدید مس می‌باشد که منجر به پرشدن ناقص در درون حفرات دی‌اکسید تیتانیم است. محققان دریافتند که افزودن مقادیر کوچک (تقریباً 10^{-3} M) ۱- متیل-۳- اتیل ایمیدازولیوم تیوسیانات (MEISCN) یا تری اتیل آمین هیدروتیوسیانات (THT) در محلول پوشش می‌تواند مانع از رشد یدید مس شده و سبب افزایش تماس بین یدید مس و آند دی‌اکسید تیتانیم حاوی ماده رنگزا شود. عملکرد فوتولتاییک سلول‌های خورشیدی حالت جامد بر پایه یدید مس ناپایدار بوده و به سرعت از بین می‌رود. سلول‌های خورشیدی حالت جامد بر پایه یدید مس بسیار سریع‌تر از سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزای حالت مایع تخریب می‌شود. یکی از دلایل، زیادی استوکیومتری مولکول‌های ید جذب سطحی شده در سطح یدید مس است که به عنوان مکان‌های به دام اندازی حفره و تشکیل مقدار بسیار اندک اکسید مس برای تخریب سلول عمل می‌کند. برای کاهش تخریب، قبل از حساس‌نمودن ماده رنگزا، یک لایه نازک اکسید منیزیم به عنوان مسدودکننده اعمال می‌گردد. نتایج نشان داده است که پایداری بهتر شده و بازده (۴/۷٪) افزایش می‌یابد. این بهبود مربوط به جلوگیری از اکسایش نوری دی‌اکسید تیتانیم از طریق

¹Solid-State Ionic Conductors

²Nogueira

³Inorganic Hole-Transport Materials

⁴hole-transporting material (HTM)

سلول‌های خورشیدی حالت جامد، بازده تبدیل ۳/۷۲٪ را ارائه می‌دهد. دوپه کردن CsSnI₃ با ۵٪ فلورید قلع، بازده را تا ۶/۸۱٪ افزایش می‌دهد. با افزودن فلئورین پلاسما به دی‌اکسید تیتانیوم و استفاده از بلور فوتونی به جای الکتروتود کار، بازده معادل ۱۰/۲٪ (۸/۵۱٪ با محافظ) می‌گردد. نتایج بالای رکورد فعلی موجب ایجاد فرصت بهینه‌سازی بیشتر سلول‌های خورشیدی حالت جامد و جستجوی HTM‌های جدید معدنی را فراهم می‌کند [۱۰].

۳-۳- مواد آلی انتقال‌دهنده بار حفره^۳

مواد آلی انتقال‌دهنده حفره (نیمه‌هادی‌های آلی نوع p)، در مقایسه با مواد معدنی انتقال‌دهنده حفره، ویژگی‌های جذابی مانند منابع فراوان، هزینه کم و آماده‌سازی آسان را دارا هستند. اغلب HTM‌های آلی، چه پلیمر و چه مولکول، قابل حل یا قابل نفوذ در حلال‌های آلی هستند. روش‌های ساده مانند پوشش دورانی، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی در محل یا شیوه‌های پلیمریزاسیون فوتوشیمیایی را می‌توان برای ساخت سلول‌های خورشیدی حالت جامد با لایه‌های پرکننده منافذ مزوپور دی‌اکسید تیتانیوم به کار برد [۳۹، ۱۰]. استفاده از ترکیباتی مانند پلی پیرول (PPy)، ۳-پیرول-۱-یل متیل پیریدین، پلی آنیلین (PANI) و پلی آنیلین دوپه‌شده PANI-DBSA به عنوان HTM آلی در ساخت سلول‌های خورشیدی حالت جامد گزارش شده و بازده تبدیل اندکی بهبود یافته است. عملکردهای اولیه سلول‌های خورشیدی حالت جامد با استفاده از پلی-هگزیل تیوفن (P3HT) و پلی (۳-کتیل تیوفن) (P3OT) به عنوان HTM، نسبتاً ضعیف بود (بازده کمتر از ۱٪)، که به پرکردن ناکارآمد حفرات لایه متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم توسط HTM‌های پلیمری نسبت داده می‌شود. این کار منجر به جداسازی کم بار و بازده‌های پایین می‌شود. محققین با بهینه‌سازی مجموع‌های از عوامل مانند حالت بلوری دی‌اکسید تیتانیوم (آناتاز، بروکیت)، گرانیروی و ضخامت لایه، توانستند بازده ۱/۳٪ برای سلول‌های خورشیدی حالت جامد با پیکربندی دی‌اکسید تیتانیوم/P3OT/N719/طلا را به دست آورند. به علاوه، این سلول‌ها پس از انبارداری به مدت ۳ ماه با قرار گرفتن در معرض نور و هوا ثبات خوبی از خود نشان دادند.

اخیراً تحقیقاتی در زمینه جایگزینی الکترولیت‌های سنتی با اتصال ناهمگون^۴ P3HT/PCBM در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا گزارش شده است. نتایج بررسی‌ها نشان دادند که پیوندهای ناهمگون P3HT یا P3OT نه تنها می‌توانند جایگزین الکترولیت‌ها بشوند، بلکه می‌توانند جایگزین مواد رنگزای حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا هم باشند. این گزینه‌های جدید رسانای بدون یدید یا تری یدید مزایایی مانند ساخت آسان و هزینه پایین سل را دارا هستند [۱۰].

HTM‌هایی که نورمرئی را جذب می‌کنند از اغلب پلیمرهای مزدوج

مسدود نمودن انتقال حفره‌های ایجاد شده با نور به لایه یدید مس است. به نظر می‌رسد دلیل دیگر برای بازده پایین سلول‌های خورشیدی حالت جامد با یدید مس، تماس ناقص بین نیمه‌هادی نوع p و مولکول‌های ماده رنگزا باشد. برای رفع این مشکل استفاده از سیس-دی‌تیوسیانات (۲،۲-بی‌پیریدیل-۴،۴-دی‌کربوکسیلات) روتنیم (II) به عنوان ماده رنگزای حساس شده باعث می‌شود برهم‌کنش لیگندهای تیوسیانات با سطح یدید مس محدود شده و مواد رنگزا به شدت جذب فیلم شوند. لذا عملکرد فوتوولتاییک سلول خورشیدی بهبود می‌یابد و بازده تبدیل تقریباً ۶٪ به دست می‌آید [۱۰].

تیوسیانات مس یک جایگزین خوب برای یدید مس است و دارای عملکرد پایدارتری است. دلیل استحکام شیمیایی منحصر به فرد این ماده ساختار پلیمری آن می‌باشد. مشکل اصلی تیوسیانات مس به عنوان نیمه‌هادی نوع p در سلول خورشیدی حالت جامد این است که هدایت حفره آن نسبتاً ضعیف است ($10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) و در نتیجه سرعت احیاء مولکول‌های ماده رنگزای اکسید شده پایین هستند. بنابراین به الکترون‌های تزریق شده به نوار هدایت دی‌اکسید تیتانیوم اجازه بازترکیب با مولکول‌های ماده رنگزای اکسید شده را می‌دهد. نیمه‌هادی‌های دیگر از نوع p، مانند اکسید نیکل و آلومینات مس به عنوان HTM‌ها در سلول‌های خورشیدی حالت جامد به کار رفتند. اما هریک از این مواد نیز دارای نواقص و مشکلات مربوط به خود هستند [۱۰].

تری یدید سزیم قلع، به ویژه پلی مرف پروسکایت راست لوزی آن (B- γ -CsSnI₃، گروه فضایی Pnma)، دارای خواص برجسته‌ای شامل موارد زیر است:

۱- هدایت بالای فلز مانند مواد نوع P (200 S.cm^{-2})،

۲- تحرک بالای حفره ($585 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)،

۳- شکاف باند مستقیم^۲ ($3/1 \sim$ الکترون ولت) و

۴- نفوذ نور تابناکی قوی نزدیک به زیرقرمز در $950 \sim$ نانومتر

این خواص منحصر به فرد امکان استفاده آن‌ها را در سلول‌های خورشیدی حالت جامد و دستگاه‌های الکترونیک نوری فراهم می‌کند که به سرعت توجه محققین را به خود جلب کرده است [۱۰]. اخیراً محققین از یک نیمه‌هادی نوع p، CsSnI₃ با پهنای نوار مستقیم به عنوان HTM برای ساخت یک سلول خورشیدی حالت جامد در ترکیب با دی‌اکسید تیتانیوم نوع n نانومتخلخل و ماده رنگزای N719 استفاده کردند. ترکیب CsSnI₃ قابل پراکنش در محلول است و می‌تواند حفرات دی‌اکسید تیتانیوم را در سطح مولکولی پر کند تا پیوندهای محکمی با مولکول‌های ماده رنگزا و دی‌اکسید تیتانیوم ایجاد شود. CsSnI₃ با پهنای نوار ۱/۳ الکترون ولت، جذب نور مرئی در قسمت قرمز طیف را بهبود می‌بخشد و حتی از سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزای معمولی در این ناحیه طیف عملکرد بهتری پیدا می‌کند. استفاده از CsSnI₃ خالص در

¹ cis-dithiocyanate-bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylate ruthenium(II)

²Direct band gap

³Organic Hole-Transport Materials

⁴Heterojunction

۶. م. حسین نژاد، س. مرادیان، ک. قرنجیگ، "بررسی خواص فوتوولتاییک سلول‌های خورشیدی بر پایه مخلوط مواد رنگزای ایندولینی"، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹، ۳۰۷-۳۱۲، ۱۳۹۴.
7. 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**.
 8. 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**.
 9. M. Shakeel Ahmad, A.K. Pandey, N.A. Rahim, "Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye-sensitized solar cell (DSSCs) application: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77, 89-108, **2017**.
 10. 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**.
 11. M. Bastianini, R. Vivani, M. Nocchetti, D. Costenaro, C. Bisio, F. Oswald, "Effect of iodine intercalation in nanosized layered double hydroxides for the preparation of quasi-solid electrolyte in DSSC devices", *Sol. Energy* 107, 692-699, **2014**.
 12. 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**.
 13. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells", *Chem. Rev.* 110, 6595, **2010**.
 14. A. Nogueira, C. Longo, M. De Paoli, "Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives", *Coord. Chem. Rev.* 248, 1455-1468, **2004**.
 15. 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**.
 16. 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**.
 17. Y. Wang, "Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 1167-1175, **2009**.
 18. J. Wu, S. Hao, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fang, S. Yin, T. Sato, "A Thermoplastic Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar", *Adv. Funct. Mater.* 17, 2645-2652, **2007**.
 19. J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, S. Hao, T. Sato, S. Yin, "A Novel Thermosetting Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells", *Adv. Mater.* 19, 4006-4011, **2007**.
 20. G. Wu, C. Huang, P.C. Nien, J. Lin, K. Ho, "A photoelectrochromic device based on gel electrolyte with a fast switching rate", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 99, 148-153, **2012**.
 21. R. D. Rogers, K. R. Seddon, "Ionic liquid-solvents of the future?", *Science* 302, 792-793, **2003**.
 22. F. Cao, G. Oskam, P. Searson, "A Solid State, Dye Sensitized Photoelectrochemical Cell", *J. Phys. Chem.* 99, 1701-1703, **1995**.
 23. A. Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries", *Eur. Polym. J.* 42, 21-42, **2006**.
 24. B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, Y. Qiu, "Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 549-573, **2006**.
 25. S. Yang, H. Yoon, S. Lee, H. Lee, "Roles of layered titanates in ionic liquid electrolytes for quasi-solid state dye-sensitized solar cells", *Mater. Lett.* 63, 1465-1467, **2009**.
 26. J. Y. Kim, S. H. Kim, "Ionic conduction behavior of network polymer electrolytes based on phosphate and polyether copolymers", *Solid State Ion.* 124, 91-99, **1999**.
 27. M. Parvez, I. In, J. Park, S. Lee, S. Kim, "Long-term stable dye-sensitized solar cells based on UV photo-crosslinkable poly(ethylene glycol) and poly(ethylene glycol) diacrylate based electrolytes", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 318-322, **2011**.
 28. S. Lim, Y. Choi, K. Song, D. Kim, "Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells assembled by in-situ chemical cross-linking at ambient temperature", *Electrochem. Commun.* 13, 1284-1287, **2011**.
 29. F. Croce, G. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, "Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries", *Nature* 394, 456-458, **1998**.
 30. F. Croce, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, "Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology", *Solid State Ionics* 135, 47-52, **2000**.
 31. G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, K. G. Papadokostaki, P. J. Falaras, "A solvent-free composite polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells", *Photochem. Photobiol.*, A 149, 191-198, **2002**.
 32. X. Wang, R. Deng, S. Kulkarni, X. Wang, S. Pramana, C. Wong, M. Gratzel, S. Uchida, S. Mhaisalkar, "Investigation of the role of anions in hydrotalcite for quasi-solid state dye-sensitized solar cells application", *J. Mater. Chem. A* 1, 4345-4351, **2013**.
 33. P. Wang, S. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Gratzel, "High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte", *Chem. Commun.* 2972-2973, **2002**.
 34. 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**.
 35. J. Wu, S. Hao, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, P. Li, S. Yin, T. Sato, "An All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell-Based Poly(N-alkyl-4-vinyl-pyridine iodide) Electrolyte with Efficiency of 5.64%", *J. Am. Chem. Soc.* 130, 11568-11569, **2008**.
 36. Y. Saito, T. Azechi, T. Kitamura, Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, "Photo-sensitizing ruthenium complexes for solid state dye solar cells in combination with conducting polymers as hole conductors", *Coord. Chem. Rev.* 248, 1469-1478, **2004**.
 37. I. Chung, B. Lee, J. He, R. Chang, M. Kanatzidis, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency", *Nature* 485, 486-489, **2012**.
 38. A. Nogueira, M. De Paoli, "A dye sensitized TiO₂ photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61, 135-141, **2000**.
 39. I. Rutkowska, A. Andrearczyk, S. Zoladek, M. Goral, K. Darowicki, P. Kulesza, "Electrochemical characterization of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate redox mediator for potential application as charge relay in dye-sensitized solar cells", *J. Solid State Electrochem.* 15, 2545-2552, **2011**.
 40. S. Yanagida, Y. Yu, K. Manseki, "Iodine/Iodide-Free Dye-Sensitized Solar Cells", *ACC. Chem. Res.* 42, 1827-1838, **2009**.