



## مروری بر فوتوالکترودهای نانوساختار مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا

مژگان حسین‌نژاد\*

استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۱۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۴/۱/۱۵

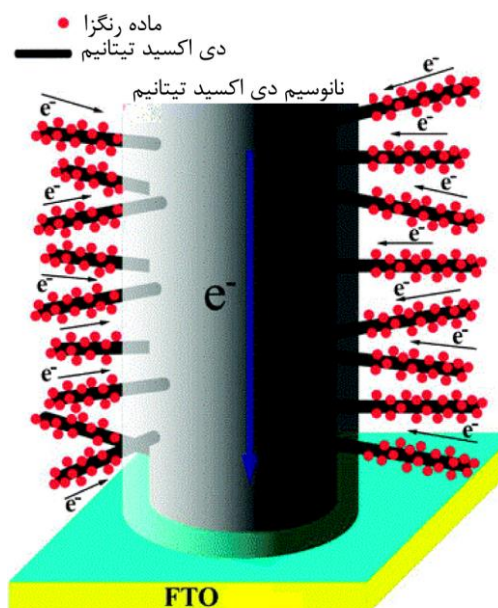
### چکیده

یکی از اجزاء اصلی سلول‌های خورشیدی نانوساختار فوتوالکترودها هستند که نقش آنها در سلول خورشیدی دریافت الکترون از ماده رنگزای برانگیخته و سپس انتقال به سطح جمع‌آوری‌کننده الکترون‌ها می‌باشد. فوتوالکترودهای نانوساختار مورد استفاده در سلول خورشیدی به پنج طبقه دسته‌بندی می‌شوند که عبارتند از: (۱) نانو ذرات کروی با مساحت سطح بالا، (۲) نانوساختارهای یک بعدی مانند نانولوله‌ها و نانو سیم‌ها، (۳) فوتوالکترودهای سه بعدی که مخلوطی از نانو ذرات کروی با اندازه‌های متنوع است، (۴) فوتوالکترودهای سه بعدی با الگو تکرار شوند منظم و (۵) ساختارهای هیبریدی دی‌اکسید تیتانیوم/گرافن. مساحت سطح بالا و امکان جذب بیشینه ماده رنگزا، دو ویژگی مهم برای یک فوتوالکترود مطلوب است که تاثیر مستقیمی بر عملکرد سلول خورشیدی دارد. این مقاله به طور خلاصه به معرفی انواع فوتوالکترودهای نانوساختار قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا می‌پردازد.

### واژه‌های کلیدی

سلول خورشیدی، نانوذرات، فوتوالکترود، انتقال الکترون.

### چکیده تصویری





## Review on nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells

Mozhgan Hosseinezhad\*

Department of organic colorants, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

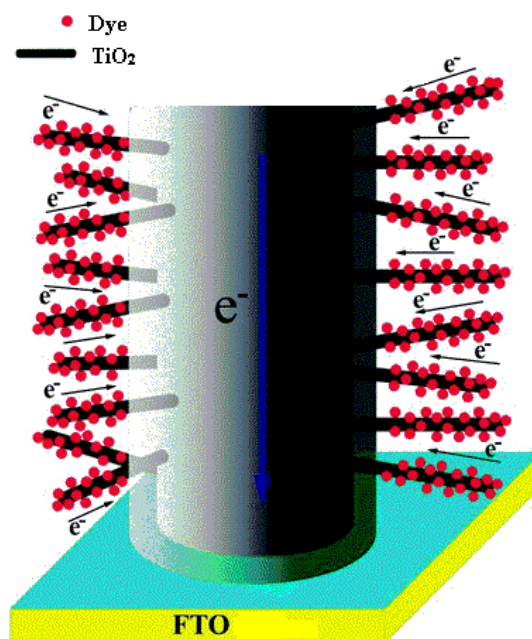
### Abstract

Photoelectrodes are one of the major components of the dye sensitized solar cells that their role is electrons transport. The nanostructured photoelectrodes can be classified into: 1) nanoparticles with high surface area, 2) 1D nanostructures such as nanotubes and nanowires, 3) 3D photoelectrodes that combine large and small nano particles, 4) 3D photoelectrode and 5) hybrid TiO<sub>2</sub>/graphene nanostructures. Two important properties of photoelectrodes are high surface area and maximum loading dyes that have direct effect on performance of dye-sensitized solar cells. This review briefly discusses photoelectrodes for dye-sensitized solar cell.

### Keywords

Solar cell, Nanoparticle, Photoelectrode, Electron transport.

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

فوتوولتائیک است. بهبود این دو عامل که سبب افزایش کاربرد DSSC می‌گردد، توجه محققان را جلب نموده است و بسیاری از مقالات چاپ شده بر روی بهبود ثبات افزارها و روش‌های جدید آب‌بندی متمرکز شده است [۹, ۱۰]. یکی از روش‌هایی که بازده تبدیل سلول خورشیدی را بهبود می‌دهد استفاده از مواد نانو ساختار مناسب به عنوان فوتوالکتروود است که عبور الکترون را بهبود می‌دهد و سبب افزایش مقدار فوتوجریان، فوتولتاژ و مساحت موثر می‌شود [۱۱]. در این مقاله جدیدترین فناوری سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا با تمرکز بر تاثیر ساختار فوتوالکتروودها بر عملکرد DSSC بررسی می‌شود.

## ۲- فوتوالکتروودهای نانو ساختار

پیشرفت دانش نانو سبب تولید ساختارهای جدیدی مانند نانو ذرات [۱۲]، نانو سیم‌ها [۱۳]، نانولوله‌ها [۱۴] و نانو میله‌ها [۱۵] با کاربردهای متعددی در حسگرها، اپتوالکترونیک، فوتوولتائیک و فوتوکاتالیست‌ها شده است [۱۶]. یکی از کاربردهای مهم نانو مواد تهیه فوتوالکتروودها بوده که قابلیت جذب مولکول‌های مواد حساس به نور به صورت تک لایه بر روی آنها وجود دارد و به عنوان الکتروود کار در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا استفاده می‌شوند. البته اندازه نانو مواد به کار رفته در این فناوری بر روی مسیرهای انتقال الکترونی موثر است. دی‌اکسید تیتانیم (آناتاز) مرسوم‌ترین نانوذره‌ای است که در تهیه فوتوالکتروودها برای DSSC کاربرد دارد. این اکسید فلزی دارای مساحت سطحی بین ۴۰ تا ۶۰ m<sup>2</sup>/g و مقاومت الکتریکی ۱ تا ۱۰۰ Ωcm است [۱۷].

مساحت سطح بالای نانوذرات کروی دی‌اکسید تیتانیم سبب جذب مناسب مواد رنگزا شده اما مسیر نفوذ الکترون به صورت غیرمستقیم بوده بنابراین امکان وقوع پدیده بازترکیب افزایش یافته و عملکرد سلول خورشیدی کاهش می‌یابد. مقادیر ضریب نفوذ الکترونی اندازه‌گیری شده نشان می‌دهد که نفوذ در نانو ساختارها بسیار آهسته‌تر از بلورهای یگانه می‌باشد و این پدیده مربوط به طبیعت چند بلوری نانو ساختارها بوده که سبب ایجاد تله‌های الکترونی شده بنابراین دوره ماندگاری الکترون برانگیخته محدود می‌گردد [۱۸].

اگرچه این موضوع همچنان مورد بحث محققان است اما این حقیقت پذیرفته شده که انتقال الکترونی توسط دو پدیده نفوذ و بازترکیب کنترل می‌شود. بنابراین عوامل هندسی مانند خلل و فرج، مساحت سطح، اندازه حفره، قطر ذرات، شکل و اندازه بلوری مواد، عوامل موثر بر ضریب نفوذ الکترونی هستند [۱۹].

ویژگی‌های نفوذ و بازترکیب الکترونی توسط روش‌های مختلفی مورد مطالعه قرار می‌گیرد که اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)<sup>۵</sup> مرسوم‌ترین روش برای مطالعه فرآیند سینتیک در DSSC است [۲۰]. برای حل مشکل بازترکیب در نانوذرات کروی، فوتوالکتروودهای نانو ساختار

بر اساس گزارش آژانس بین‌المللی انرژی (IEA)<sup>۱</sup>، مصرف جهانی انرژی تا قبل از سال ۲۰۳۵ به میزان ۵۳٪ افزایش می‌یابد که این افزایش به دلیل رشد اقتصاد، رشد جمعیت جهان و شکوفایی حداکثری اقتصاد چین و هند می‌باشد [۱]. قیمت نسبتاً بالای نفت و همچنین نگرانی دولت‌ها درباره جلوگیری از آلوده‌سازی محیط‌زیست سبب شده است که منابع جدیدی از انرژی یعنی انرژی‌های تجدیدپذیر، مورد تحقیق و توسعه قرار گیرند. استفاده از منابع انرژی‌های تجدیدپذیر به طور متوسط سالانه ۳/۱٪ افزایش می‌یابد و مقدار ثبت شده مصرف جهانی منابع انرژی‌های تجدیدپذیر در سال ۲۰۰۸ برابر ۱۹٪ است [۲].

انرژی خورشیدی مهم‌ترین منبع انرژی‌های تجدیدپذیر بوده که سریع‌ترین رشد را در توسعه و مصرف، از آن خود کرده است. اولین بار برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی از سلول‌های خورشیدی سیلیکونی با بازده تبدیل ۲۵٪ استفاده شد [۳]. بزرگترین نقص این فناوری قیمت بالای آن است بنابراین تحقیق برای جایگزین نمودن آن توسط فناوری‌های ارزان قیمت‌تر آغاز گردید [۴]. سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا (DSSC)<sup>۲</sup> به عنوان یک فناوری فوتوولتائیک ارزان قیمت، گزینه‌ای مناسب برای این منظور است. سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا متشکل از اجزاء ارزان قیمت، غیرسمی [۵] و در دسترس در سراسر جهان بوده [۶] که عملکرد مناسبی در شرایط ابری و زوایای متنوع خورشید دارد [۷].

این ویژگی‌ها امکان استفاده از این فناوری را برای کاربردهای تجاری فراهم نموده است. در حقیقت، فناوری سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا توسط بسیاری از شرکت‌های تجاری مانند سونی، فوجیکورا، پاناسونیک، دای‌سل، سولار 3G و تویوتا-اسین استفاده می‌شود [۸]. اولین جزء سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا یک لایه نانومتری از یک اکسید فلزی مناسب است که بر روی یک سطح هادی (برای مثال FTO<sup>۳</sup>) لایه‌نشانی می‌گردد و نقش آن جمع‌آوری الکترون-های برانگیخته است. سپس یک لایه ماده رنگزا بر روی آن لایه نشانی می‌گردد که قابلیت برانگیختگی در برابر نور فرودی را داشته باشد، به‌علاوه بتواند این الکترون را به باند هدایت اکسید فلزی انتقال دهد. به‌عبارتی نقش مواد رنگزا تولید الکترون می‌باشد. پس از انتقال الکترون برانگیخته، حالت پایه ماده رنگزا توسط دریافت الکترون از الکترولیت تشکیل شده سپس این چرخه تکرار خواهد گردید. محلول الکترولیت باید متشکل از یک زوج یون قابل احیا باشد که یکی از الکترولیت‌های مرسوم زوج یون‌های (I<sub>3</sub>/I)<sup>۴</sup> است. در نهایت مدار الکتریکی با حضور یک الکتروود گرافیتی یا پلاتین دار کامل خواهد گردید [۳].

میزان بازده تبدیل و زمان ماندگاری دو ویژگی مهم برای افزاره‌های<sup>۴</sup>

<sup>1</sup> International Energy Agency (IEA)

<sup>2</sup> Dye Sensitized Solar Cells

<sup>3</sup> Fluorine doped tin oxide (FTO)

<sup>4</sup> Device

<sup>5</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

خورشیدی تهیه شده با نانو ذرات کرومی بهتر از نانوساختارهای یک بعدی بود. محققان برای بهبود مساحت سطح پایین فوتوالکترودهای یک بعدی، از ترکیب نانو ذرات کرومی و فوتوالکترودهای یک بعدی استفاده نمودند تا از مزایای هر یک از آنها به صورت هم‌زمان استفاده کنند. اولین بار گان<sup>۲</sup> و همکارانش ترکیبی از نانوسیم‌های اکسید روی و نانوذرات کرومی دی‌اکسید تیتانیوم تهیه و در سلول خورشیدی اعمال نمودند و بازده ۷/۳٪ را گزارش نمودند [۲۴]. ضرایب نفوذ الکترونی (میزان انتقال الکترون در واحد زمان) و عوامل موثر در فوتولتائیک مانند ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )، مساحت موثر (FF) و گرانی جریان ( $J_{sc}$ ) چند سلول خورشیدی تهیه شده از نانوذرات و فوتوالکترودهای نانو ساختار یک بعدی در جدول ۱ نشان داده شده است. پتانسیل مدار باز نشان دهنده حرکت الکترون بین لایه اکسید فلزی/ماده رنگزا/الکترولیت است. مساحت موثر میزان سطح سلول خورشیدی است که در مقابل نور فرودی خورشید پاسخگو است [۲۵].

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است مقادیر ضریب نفوذ برای فوتوالکترودهای یک بعدی کوچکتر از نانوذرات کرومی است بنابراین الکترون‌های برانگیخته سریع‌تر به سطح جمع‌آوری کننده الکترون می‌رسد. اما سلول‌های خورشیدی که با استفاده از فوتوالکترودهای ترکیبی ساخته شده دارای مزایای نسبی نانوذرات کرومی و فوتوالکترودهای یک بعدی هستند اما همچنان عملکرد آنها در سلول خورشیدی ضعیف‌تر از نانوذرات کرومی باشد زیرا همچنان مساحت سطح آنها پایین است [۲۳، ۲۴]. این پدیده به دلیل پوشش‌دهی ناقص فوتوالکترودها توسط نانوذرات کرومی است (شکل ۲) [۲۴].

با شکل و ساختارهای مختلف طراحی شده است که در ادامه به معرفی آنها می‌پردازیم.

## ۱-۲- نانوساختارهای یک بعدی

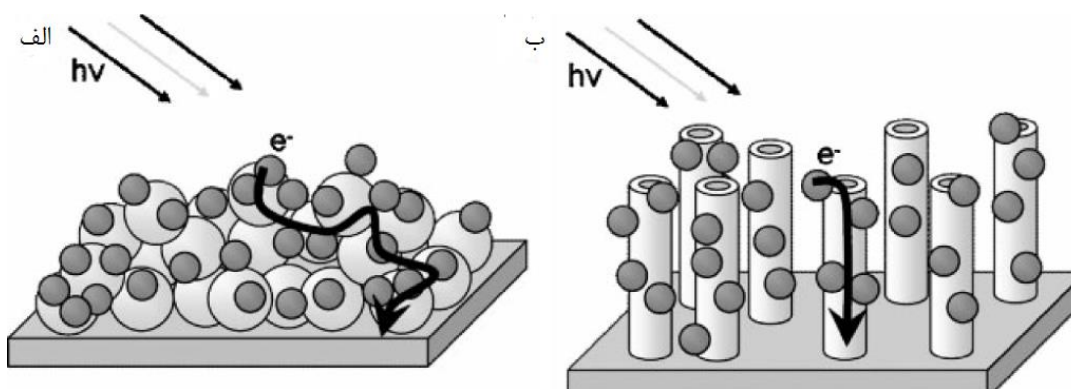
شکل و ساختار اثر مشخصی روی عملکرد فوتوالکترودهای مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی دارد زیرا میزان انتقال الکترون و پدیده بازترکیب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. مطالعات زیادی برای طراحی و تولید ساختارهای یک بعدی به منظور بهبود روند انتقال الکترون انجام شده به این صورت که مسیرهای مستقیمی به سمت سطح جمع‌آوری کننده الکترون فراهم شود. نانوساختارهای یک بعدی شامل نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها توسط محدوده وسیعی از اکسیدهای فلزی مانند دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی و دی‌اکسید قلع تهیه می‌گردد. عموماً این مواد دارای ضرایب نفوذ بالاتری از نانوذرات کرومی بوده و نفوذ الکترونی در آنها سریع‌تر است (شکل ۱) [۲۱].

این ساختارها می‌توانند مستقیماً یا همراه با دیگر نانو ذرات اکسید فلزی به عنوان فوتوالکترود استفاده شوند. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است مقادیر ضرایب نفوذ برای نانوساختار یک بعدی بیشتر از نانو ذرات کرومی است به عبارتی الکترون تولید شده توسط ماده رنگزا سریع‌تر به سطح جمع‌آوری کننده الکترون می‌رسد اما بازده تبدیل آنها کمتر از سلول خورشیدی تهیه شده نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم مرسوم است. این پدیده ناشی از کاهش مساحت سطح نانوساختارهای یک بعدی و در نتیجه کاهش جذب ماده رنگزا است [۲۲]. اولین بار کانگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۳] موفق به تهیه سلول خورشیدی با عملکرد خوب بر پایه نانولوله‌های منظم دی‌اکسید تیتانیوم شدند و بازده تبدیل ۳/۵٪ را گزارش نمودند. اگرچه عملکرد سلول خورشیدی تهیه شده در این تحقیق بهبود قابل توجهی داشت اما همچنان ویژگی‌های فوتولتائیک سلول‌های

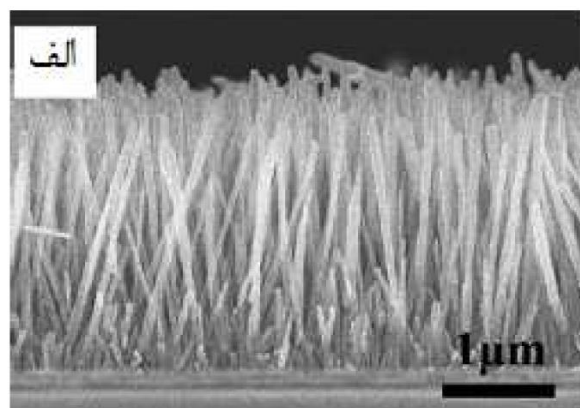
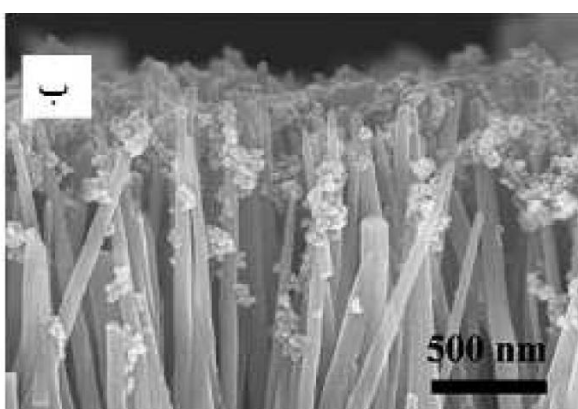
جدول ۱- مقادیر نفوذ و ویژگی‌های فوتولتائیک چند نوع فوتوالکترود.

مرجع	ضریب نفوذ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	ویژگی‌های فوتولتائیک				نوع فوتوالکترود
		$\eta$ (%)	FF (%)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	
۲۱	$7/2 \times 10^{-5}$	۵/۰۰	۰/۶۶	۱۱/۳	۰/۶۷	نانو ذرات $\text{TiO}_2$
۲۱	$1/8 \times 10^{-3}$	۰/۸۴	۰/۴۹	۳/۴۰	۰/۵۰	نانو سیم $\text{ZnO}$
۲۱	$2/1 \times 10^{-4}$	۲/۲۰	۰/۵۸	۶/۳۰	۰/۶۱	نانو سیم $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ نانو ذرات $\text{TiO}_2$
۲۱	$7/1 \times 10^{-4}$	۳/۱۰	۰/۶۰	۸/۳۳	۰/۶۳	نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{نانولوله}$ $\text{TiO}_2$
۱۷	$3/3 \times 10^{-7}$	۰/۵۶	۰/۴۴	۲/۲۲	۰/۵۷	نانو میله $\text{TiO}_2$
۲۲	$8/0 \times 10^{-6}$	۰/۸۳	۰/۴۳	۳/۵۷	۰/۵۴	نانو میله $\text{TiO}_2/\text{نانو ذرات}$ $\text{TiO}_2$
۲۲	$4/3 \times 10^{-6}$	۰/۱۹	۰/۴۷	۰/۷۱	۰/۵۹	نانو میله $\text{TiO}_2/\text{نانو ذرات}$ $\text{ZnO}$

<sup>1</sup> Kang  
<sup>2</sup> Gan



شکل ۱- انتقال الکترون، الف) در نانو ذرات و ب) در نانو لوله‌ها [۱۳].



شکل ۲- نانولوله اکسید روی، الف) بدون و ب) حاوی نانو ذرات کروی دی‌اکسید تیتانیوم [۲۴].

طبقه‌ای دارای مساحت سطح بالا بوده در نتیجه مقدار قابل قبولی از ماده رنگزا جذب آن می‌شود و به طور هم‌زمان دارای اندازه حفره بزرگ نیز می‌باشند بنابراین نفوذ الکترولیت به سادگی انجام می‌شود (شکل ۴) [۲۷].

اولین بار کیم<sup>۲</sup> و همکارانش این دسته از فوتوالکترودهای نانو ساختار را تهیه نموده و در ساختار سلول خورشیدی اعمال نمود (شکل ۵). سلول خورشیدی تهیه شده بازده تبدیل ۸/۴۴٪ را نشان داد که عملکرد آن در مقایسه با سلول خورشیدی تهیه شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم متعارف با بازده ۷/۴۰٪ بهتر است. افزایش بازده تبدیل در این طبقه از فوتوالکترودهای نانو ساختار ناشی از افزایش میزان جذب ماده رنگزا و در نتیجه افزایش گرانی جریان مدار باز است [۲۸]. سپس همان محققان سطح بیرونی فوتوالکترود را با یک لایه اضافی از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آمایش نمودند و به بازده تبدیل ۱۰/۵۲٪ دست یافتند.

برای حل این مشکل باید تعادلی بین نانو ساختارهای یک بعدی و مقدار نانو ذرات کروی متصل به سطح وجود داشته باشد تا فوتوالکترود تهیه شده از مزایای هر دو طبقه بهره‌مند گردد. ژانگ<sup>۱</sup> و همکارانش عملکرد DSSC را در حضور غلظت‌های متفاوتی از نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم مورد ارزیابی قرار دادند (شکل ۳). نتایج نشان داد که بهترین بازده تبدیل در ۱۰٪ وزنی از نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بدست می‌آید و در غلظت‌های بیش از ۳۰٪ وزنی عملکرد DSSC به شدت کاهش می‌یابد زیرا مساحت سطح موثر برای جذب مواد رنگزا کاهش می‌یابد [۲۶]. در مورد سایر اکسیدهای فلزی نیز بهترین بازده عملکرد در ۱۵٪-۱۰ بدست می‌آید [۱۳].

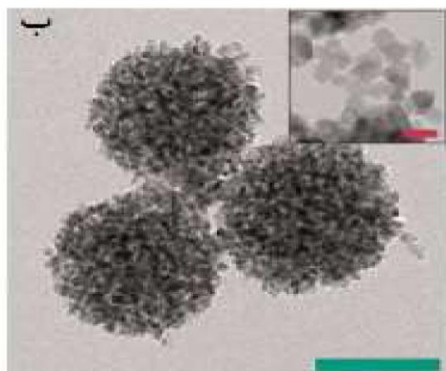
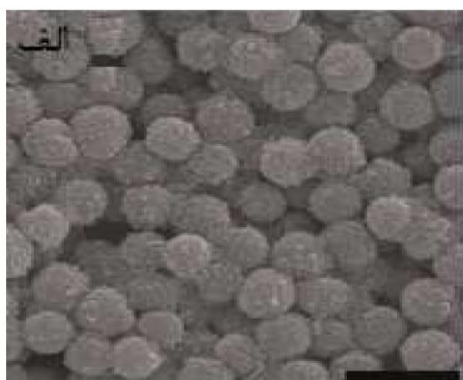
## ۲-۲- فوتوالکترودهای نانو ساختار سه بعدی طبقه‌ای

نکته مهم در تهیه فوتوالکترودهای نانو ساختار ایجاد مساحت سطح بالا برای بارگذاری مناسب مواد رنگزا است. ساختارهای متخلخل سه بعدی

<sup>2</sup> Kim

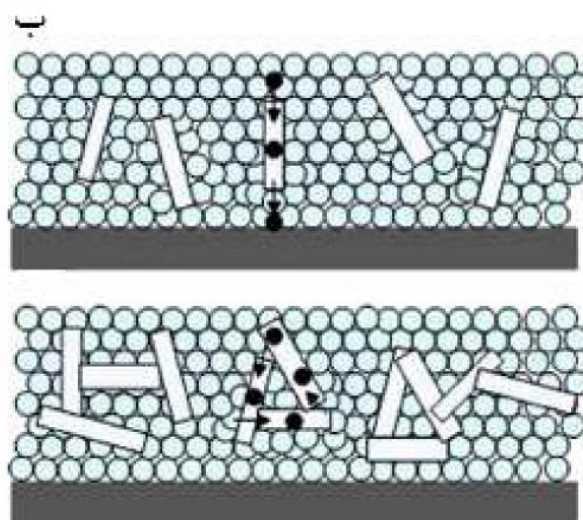
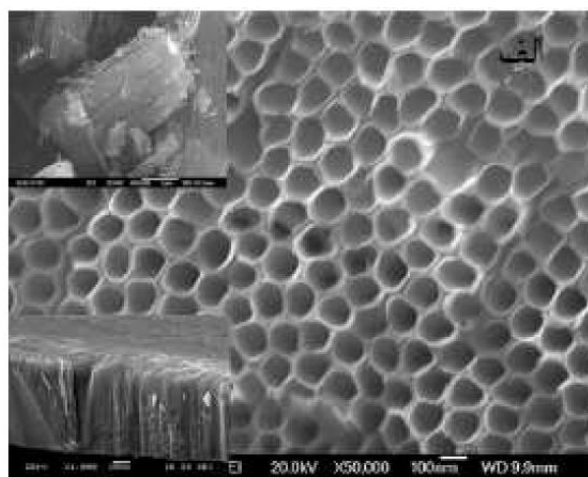
<sup>1</sup> Zhang



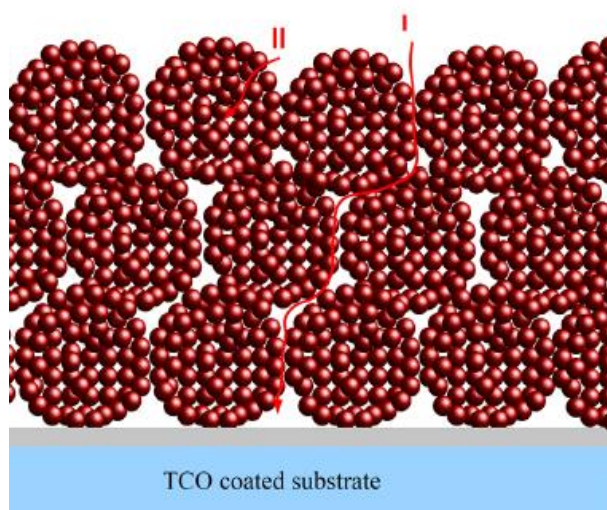


شکل ۵- الف) تصویر SEM فوتوالکترود تهیه شده توسط کیم و ب) تصویر TEM آن [۲۸].

ساواج<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم برجستگی‌هایی بر روی فوتوالکترودهای نانوساختار سه بعدی طبقه‌ای ایجاد نمودند (شکل ۶) و ساختار به دست آمده را در سلول خورشیدی اعمال نمودند. نتایج نشان داد که این برجستگی‌ها دارای اتصالات موثری با یکدیگر بوده بنابراین سبب افزایش زمان ماندگاری الکترون، افزایش تحرک الکترونی و کاهش اثر باز ترکیب الکترون با الکترولیت می‌گردد. بازده تبدیل گزارش شده برای سلول خورشیدی تهیه شده با استفاده از این فوتوالکترود و ماده رنگزای آلی بر پایه تیوفن ۱۰/۶٪ است اما بازده تبدیل سلول خورشیدی تهیه شده با همین الکتروود و ماده رنگزای N719 معادل ۸/۶٪ است. بنابراین علاوه بر شکل فوتوالکترود، ساختار شیمیایی ماده رنگزا نیز در عملکرد سلول خورشیدی موثر بوده و لازم است هر دو عامل بهینه گردند. عملکرد این فوتوالکترود در سلول خورشیدی بهتر از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم مرسوم می‌باشد که این پدیده به دلیل تراکم بالا و رشد بلوری مناسب آن می‌باشد [۲۹]. کیم<sup>۲</sup> و همکارانش بر اساس روش ساواج یک فوتوالکترود سه لایه، با استفاده از نانوذرات اکسید روی تهیه کردند. سلول خورشیدی تهیه شده با این فوتوالکترود بازده تبدیل ۱۱/۲٪ را ارائه نمود [۲۷].



شکل ۳- الف) تصویر SEM نانولوله تهیه شده توسط زانگ و ب) تصویر نمایش نمادین همان نانولوله‌ها [۲۶].



شکل ۴- پاسخگویی نمادین نانوساختارهای سه بعدی طبقه‌ای، (I) نفوذ الکترولیت و (II) محل جذب ماده رنگزا [۲۷].

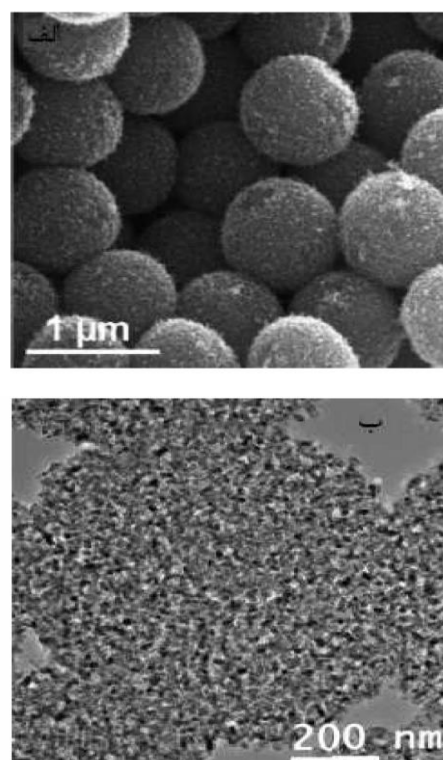
<sup>1</sup> Sauvage

<sup>2</sup> Kim

ساختاری فراهم است. بازده تبدیل سلول خورشیدی تهیه شده با این فوتوالکتروُد ۳/۷٪ است. این ساختارهای دارای ویژگی‌های انتقال الکترونی بسیار عالی هستند اما به دلیل بارگذاری نامناسب ماده رنگزا دارای عملکرد پایینی در سلول خورشیدی هستند [۳۰].

ماندمیر<sup>۴</sup> و همکارانش [۲۷] با استفاده از روش کو یک بلور شبکه‌ای متخلخل با استفاده از پلی‌متیل‌متاآکریلات به عنوان الگو و دی‌اکسید تیتانیم به عنوان ماده پیش‌برنده سنتز نمودند. با توجه به اینکه قطر گرانول‌های پلی‌متیل‌متاآکریلات تقریباً دو برابر پلی‌استایرن می‌باشد بنابراین قطر تخلخل‌های شبکه بلوری نهایی ۲۰٪ بزرگتر خواهد بود. سلول خورشیدی تهیه شده با این فوتوالکتروُد بازده تبدیل ۴٪ را نشان می‌دهد. تحقیقاتی بسیاری برای بهبود عملکرد خورشیدی برپایه این دسته از فوتوالکتروُد‌ها انجام شد. به عنوان مثال تلاش برای افزایش مساحت سطح با استفاده از کنترل قطر گرانول‌های اولیه و یا استفاده از سایر پلیمرها انجام گردید. اما نقص بزرگ این فوتوالکتروُد‌ها یعنی عدم بارگذاری مناسب مواد رنگزا به دلیل مساحت سطح پایین حل نگردید [۳۰].

در سال ۲۰۱۱ تتریولت<sup>۵</sup> و همکارانش [۳۱] از روش کو برای تهیه بلورهای الگودار سه بعدی استفاده نمودند و یک ماده هادی نازک از دی‌اکسید قلع و یا آلومینیم/اکسید روی برای پوشش نهایی استفاده نمودند. آن‌ها از گرانول‌های پلی‌استایرن استفاده کردند و با استفاده از روش نشت لایه اتمی<sup>۶</sup> یک شبکه متخلخل سه بعدی تهیه نمودند. برای جلوگیری از باز ترکیب الکترونی در فصل مشترک شبکه بلوری و الکترولیت، این ساختار با یک لایه غیرفعال نازک متراکم از دی‌اکسید تیتانیم توسط روش نشت لایه اتمی محافظت می‌شود. سپس شبکه با نانوذرات آنتاز با قطر ۱۷ nm پر می‌گردد تا شبکه‌ای با مساحت سطح بالا به دست آید (شکل ۹). تصویر SEM شبکه متخلخل سه بعدی نشان داد که ساختار ناهماهنگ تکرار شونده سبب بهبود مساحت سطح شده که احتمال جذب ماده رنگزا را افزایش می‌دهد بعلاوه حضور لایه غیرفعال مانع باز ترکیب الکترونی و افزایش پایداری شیمیایی می‌گردد. این ساختار متخلخل سه بعدی به همراه ماده رنگزای Z907 در ساختار سلول خورشیدی اعمال شد و بازده تبدیل ۵/۸٪ به دست آمد. تحرک الکترونی توسط روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی گردید و نتایج نشان داد که ضرایب نفوذ الکترونی ۶ مرتبه توانی بهتر از فوتوالکتروُد‌های تهیه شده توسط کو است. تحرک بالاتر الکترونی در میزبان‌های دی‌اکسید قلع و یا آلومینیم/اکسید روی سبب بهبود عملکرد سلول خورشیدی نسبت به افزاره‌های تهیه شده توسط کو و ماندمیر می‌گردد [۳۱].



شکل ۶- تصویر SEM فوتوالکتروُد تهیه شده توسط ساواج الف) فیلم متراکم و ب) هسته فوتوالکتروُد [۲۹]

## ۲-۳- فوتوالکتروُد‌های سه بعدی شبکه‌ای دارای الگو

نوع دیگری از فوتوالکتروُد‌های سه بعدی، به صورت شبکه‌های بلوری با اندازه حفره‌های متنوع و دارای الگو هستند. این فوتوالکتروُد بلوری بر پایه تیتانیم اولین بار توسط کو<sup>۱</sup> و همکارانش تهیه شد. برای این منظور ابتدا یک پیش ماده مانند گرانول‌های پلی‌استایرن آماده شده و فضاهای خالی آن توسط نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به روش الکتروشیمیایی پر شده و مجدداً این فرآیند تکرار می‌شود سپس فرآیند کلسینه کردن انجام می‌شود. در نهایت سطح بلور با تترا کلرید تیتانیم آمایش می‌گردد تا یک شبکه متراکم بلوری با مساحت سطح بزرگ تهیه شود [۳۰]. این فرآیند به صورت نمادین در شکل ۷ نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فوتوالکتروُد تهیه شده قبل و بعد از آمایش با تتراکلرید تیتانیم در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که اندازه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم ۱۵-۱۰ nm بوده و دهانه کانال انتقال برای ماده رنگزا و نفوذ الکترولیت ۵۰-۳۰ nm است. شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) را نشان می‌دهد که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به صورت مناسب بلوری شده و به یکدیگر متصل هستند بنابراین ویژگی مناسب برای انتقال الکترونی مناسب درون

<sup>4</sup> Mandlmeier

<sup>5</sup> Tetreault

<sup>6</sup> Atomic Layer Deposition

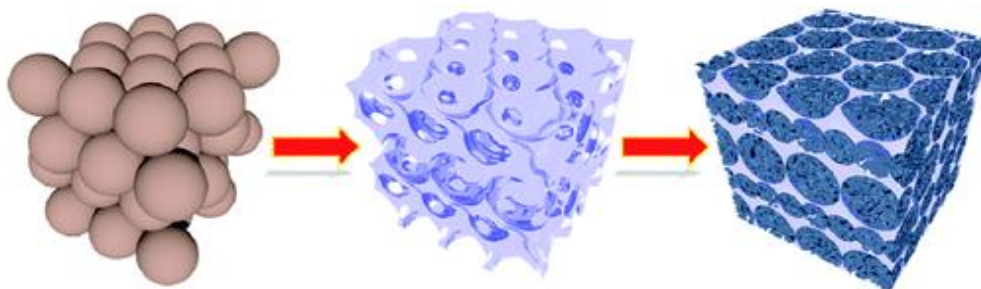
<sup>1</sup> Kuo

<sup>2</sup> Scanning Electron Microscopy

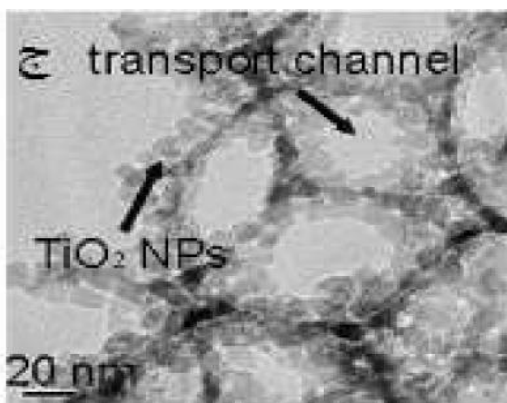
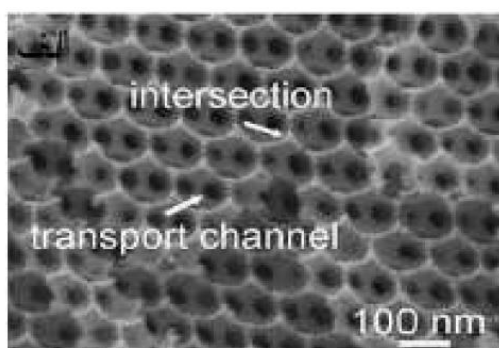
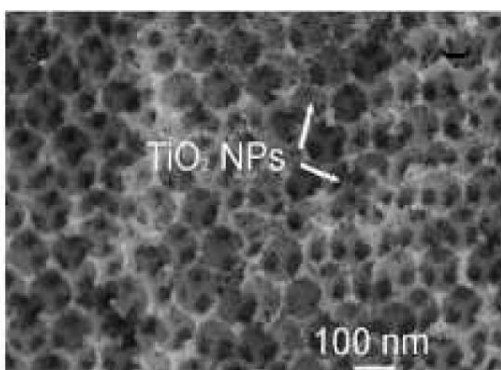
<sup>3</sup> Transmission Electron Microscopy

تیانیم / گرافن  
 در چند سال اخیر گرافن به دلیل ویژگی‌های کم‌نظیر خود توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است. این ترکیب به دلیل مساحت سطح بالا

۲-۴- فوتوالکترودهای نانوساختار هیبریدی دی‌اکسید  
 حتی در مقادیر بسیار کم نیز سبب افزایش تماس سطحی می‌گردد. از طرف دیگر تحرک الکترونی بالای آن ( $10^4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}$ ) در دمای اتاق نشان‌دهنده توانایی بالای آن در انتقال الکترون‌ها می‌باشد. بنابراین گرافن یک ماده عالی برای استفاده در فوتوالکترودها خواهد بود [۳۲].

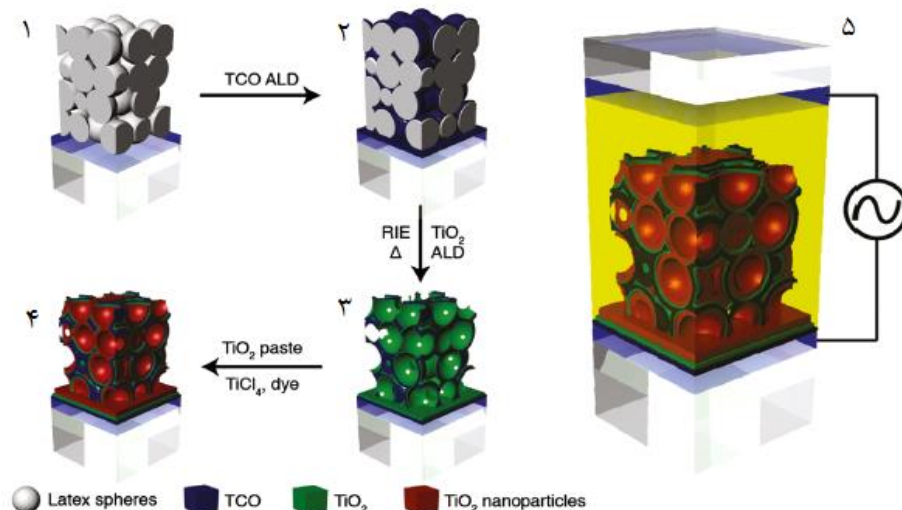


شکل ۷- شمای فرآیند تولید فوتوالکترود شبکه‌ای دارای الگو [۲۷].

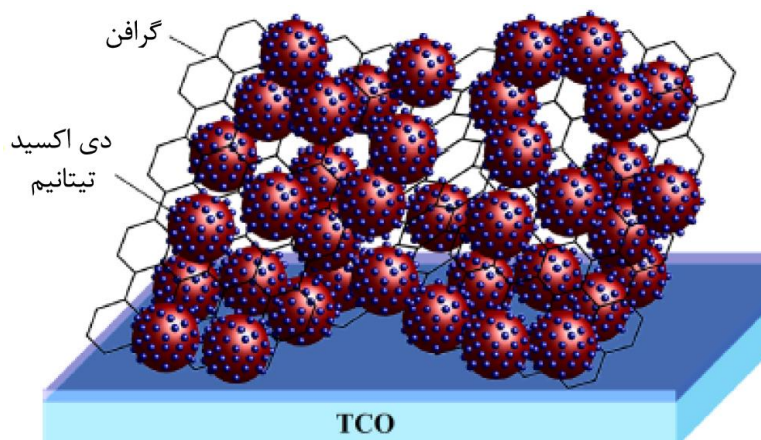


شکل ۸- تصویر SEM فوتوالکترود شبکه‌ای الف) قبل و ب) بعد از آمیختن با  $\text{TiCl}_4$  و ج) تصویر TEM فوتوالکترود [۳۰].





شکل ۹- روند نمایش نمادین تهیه فوتوالکترود سه بعدی TCO توسط تتریولت [۳۰].



شکل ۱۰- فوتوالکترود هیبریدی گرافن/دی اکسید تیتانیم به صورت نمایش نمادین [۳۳].

فوتوالکترود باید با دقت زیاد انجام شود زیرا گرافن می تواند در جذب نور با مولکول ماده رنگزا رقابت کرده در نتیجه بازده عملکرد سلول خورشیدی کاهش می یابد. بنابراین کاربرد موفق گرافن در فوتوالکترود وابسته به ایجاد تعادل دقیق بین توانایی هدایت و خواص الکتروکاتالیستی آن است [۳۲].

تانگ<sup>۲</sup> و همکارانش [۳۳] با استفاده از ورقه های گرافن متصل به بستر نانوذرات دی اکسید تیتانیم، یک فوتوالکترود تهیه کردند (شکل ۱۱) و پس از اعمال در ساختار سلول خورشیدی بازده تبدیل ۱/۷٪ را به دست آوردند. سان<sup>۳</sup> و همکارانش از روش دیگری برای تهیه فوتوالکترود استفاده

نتایج آزمون طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)<sup>۱</sup> نشان می دهد که برهم کنش شیمیایی بین گروه های هیدروکسی سطحی دی اکسید تیتانیم و گروه های عاملی گرافن وجود دارد (شکل ۱۰). به علاوه حضور گرافن به دلیل مساحت سطح بزرگ آن، سبب افزایش جذب ماده رنگزا در فوتوالکترود خواهد شد [۳۳].

گرافن توسط روش اکسایش شیمیایی به اکسید گرافن (GO) تبدیل می شود سپس توسط روش های شیمیایی و یا حرارتی احیاء شده (RGO) که گروه های عاملی اکسیژن دار (OH و =O) بر روی سطح و گروه های کربونیل دار در زوایای مولکول قرار خواهد بود. این عوامل سبب ایجاد خواص الکتروکاتالیستی عالی گرافن می گردد. استفاده از گرافن در

<sup>2</sup> Tang

<sup>3</sup> Sun

<sup>1</sup> Fourier transform infrared spectroscopy

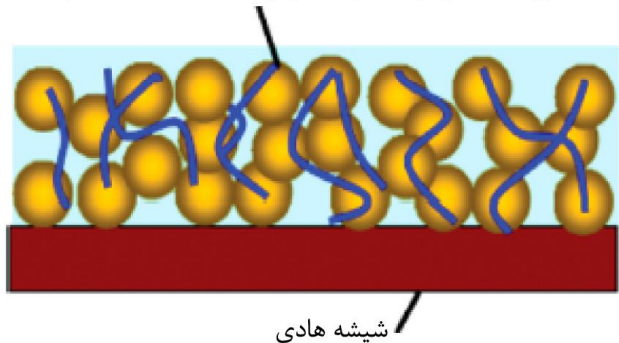
جمع‌آوری‌کننده الکترون است. معمولاً از نانوذرات کروی دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان فوتوالکترود در سلول خورشیدی استفاده می‌شود. این ماده دارای مساحت سطح بالایی بوده بنابراین مولکول ماده رنگزا به راحتی و به مقدار مناسب بر روی آن جذب می‌شود.

اما به دلیل مسیر طولانی و مارپیچ نفوذ الکترونی، پدیده بازترکیب در این نانوذرات بالا است. چالش اصلی دستیابی به فوتوالکترودی با انتقال سریع الکترونی، مساحت سطح بالا برای جذب ماده رنگزا و قطر حفره مناسب برای نفوذ الکترونی است. تغییرات شکل اثر زیادی روی این ویژگی‌ها و در نتیجه بر عملکرد سلول خورشیدی دارد. فوتوالکترود نانوساختار یک بعدی مسیر مستقیمی را برای انتقال الکترون فراهم می‌کند و در نتیجه طول نفوذ الکترون، زمان ماندگاری و ضریب نفوذ آن را بهبود می‌دهد. اما نقص اصلی، عدم وجود مساحت سطح مناسب برای بارگذاری ماده رنگزا است. بنابراین این فوتوالکترودها دارای بازده پایینی (~۱٪) هستند. برای حل این مشکل از پوشش نانوساختارهای یک بعدی با نانوذرات و یا اختلاط آنها استفاده می‌شود تا مساحت سطح بالا توسط نانو ذرات تامین شود اما با این وجود بازده تبدیلی بیش از ۳٪ به دست نیامده است. دومین دسته ساختارهای متخلخل سه‌بعدی طبقه‌ای هستند که به دلیل حضور چندین حفره با مقیاس مختلف مورد توجه می‌باشند. حفره‌های نانو امکان جذب ماده رنگزا را فراهم کرده و حفره‌های با اندازه میکرو و مزو امکان نفوذ سریع الکترونی و انتقال الکترون را فراهم می‌کند.

این فوتوالکترودها با آمایش سطحی و اعمال برجستگی‌های تیتانیوم بر روی آن بهترین عملکرد را در سلول خورشیدی داشته و بازده تبدیل ۱۱٪ را ارائه نموده‌اند. نوع دیگری از فوتوالکترودها، سیستم‌های طبقه-ای سه بعدی دارای الگو با مقیاس طولی متفاوت و خواص فیزیکی متنوع هستند. اگرچه بازده تبدیل این فوتوالکترودها پایین است (~۶٪) اما به دلیل پوشش لایه‌ای متراکم دی‌اکسید تیتانیوم، بازترکیب الکترون و الکترونیته به حداقل می‌رسد. در نهایت پژوهش‌های متعددی درباره استفاده از گرافن در ترکیب با دی‌اکسید تیتانیوم در فوتوالکترودهای نانوساختار انجام شده است. زمانیکه که گرافن در مقدار بسیار کم (۶٪ وزنی) در فوتوالکترود استفاده شود، عملکرد سلول خورشیدی به شدت بهبود می‌یابد. حضورهای گرافن، سبب تحرک الکترونی بالاتر، افزایش ماده رنگزای جذب شده و کاهش پدیده بازترکیب و در نتیجه بهبود بازده کلی سلول خورشیدی می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که گرافن در غلظت‌های بالا، سبب افت عملکرد سلول خورشیدی می‌گردد زیرا در این حالت گرافن با ماده رنگزا برای جذب نور رقابت کرده و سبب ایجاد یک مرکز بازترکیب خواهد شد. براساس ویژگی‌های ساختاری باید اطلاعات سینتیکی متعددی مانند ضرایب نفوذ الکترونی، طول نفوذ الکترون، ضرایب نفوذ یونی مشخص شود تا بتوان یک فوتوالکترود بهینه با بالاترین بازده طراحی نمود. مطالعات برای طراحی چنین سیستمی همچنان ادامه دارد.

کردند. آن‌ها ابتدا گرافن را در نافیون پخش کرده سپس نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم را به آن اضافه نمودند. از آنجا که پتانسیل زتا منفی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم حدود ۱۵ میلی‌ولت و گرافن ۴۲- میلی‌ولت است یک جاذبه الکتروستاتیکی قوی بین آن‌ها وجود دارد که سبب ایجاد پیوند موثر می‌گردد. سلول خورشیدی دارای فوتوالکترود تهیه شده با ۰/۲٪ وزنی گرافن بازده تبدیل معادل ۲/۷٪ خواهد داشت اما با افزایش درصد وزنی گرافن تا ۰/۵٪ بازده تبدیل ۴/۲۸٪ خواهد شد. این بهبود عملکرد به دلیل تغییر شکل سطح، در نتیجه افزایش میزان جذب ماده رنگزا و افزایش زمان ماندگاری الکترون است.

ورقه‌های گرافن متصل به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم



شکل ۱۱- نمایش نمادین ورقه‌های گرافن متصل به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم [۳۴].

یانگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۵] یک نوع فوتوالکترود نانوساختار با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم متصل به پل‌های گرافنی دو بعدی با ۰/۱۶٪ وزنی از گرافن تهیه کردند. سلول خورشیدی حاوی این فوتوالکترود دارای بازده تبدیل ۶/۹۷٪ می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که سلول خورشیدی تهیه شده دارای ۴۵٪ بهبود در گرانروی جریان مدار باز و ۳۹٪ افزایش در بازده تبدیل نسبت به سلول خورشیدی تهیه شده با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم مرسوم است. بنابراین گرافن یک گزینه بسیار عالی برای ترکیب با دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. حضور گرافن سبب افزایش بازده تبدیل بدون تغییر در  $V_{oc}$  است، این بدان معنا است که گرافن سبب افزایش انتقال بار می‌گردد. غلظت بهینه برای فوتوالکترودهای موثر در سلول خورشیدی ۰/۱۶٪ وزنی از گرافن است. در فوتوالکترودهای تهیه شده با غلظت بالاتر، گرافن با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم حساس شده برای جذب نور رقابت می‌کند، بنابراین مراکز برای بازترکیب الکترونی پدید آمده و عملکرد سلول خورشیدی کاهش می‌یابد.

### ۳- نتیجه‌گیری

یکی از اجزاء مهم سلول خورشیدی فوتوالکترودها هستند که نقش آن دریافت الکترون از ماده رنگزای برانگیخته و انتقال به سطح

<sup>1</sup> Yang

## ۴-مراجع

- M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables", *Prog. Photovoltaic*, 20, 12-20, **2012**.
- T. Sugaya, O. Numakami, R. Oshima, S. Furue, H. Komaki, T. Amano, K. Matsubara, Y. Okano, S. Niki, "Ultra-high stacks of InGaAs/GaAs quantum dots for high efficiency solar cells", *Energy Environ. Sci.*, 5, 6233-6237, **2012**.
- J. D. Servaites, M. A. Ratner, T. J. Marks, "Organic solar cells: A new look at traditional models", *Energy Environ. Sci.*, 4, 4410-4422, **2011**.
- A. Yella, H. Lee, H. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. Nazeeruddin, E. Diau, C. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency", *Sci.*, 334, 629-634, **2011**.
- M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cell", *Solar Energy*, 85, 1172-1178, **2011**.
- M. Hosseinneshad, K. Gharanjig, "Review on the natural dye for nanostructure dye-sensitized solar cell", *J. Stud. Color World*, 4, 81-88, **2014**.
- D. Kuang, C. Klein, S. Ito, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Evans, F. Durliaux, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, "High-efficiency and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on a high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer and nonvolatile electrolyte", *Adv. Mater.*, 19, 1133-1137, **2007**.
- J. Yum, S. Moon, C. S. Karthikeyan, H. Wietasch, M. Thelakkat, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Heteroleptic ruthenium complex containing substituted triphenylamine hole-transport unit as sensitizer for stable dye-sensitized solar cell", *Nano Energy*, 1, 6-12, **2012**.
- F. Ribeiro, J. Maçaira, R. Cruz, J. Gabriel, L. Andrade, A. Mendes, "Heteroleptic ruthenium complex containing substituted triphenylamine hole-transport unit as sensitizer for stable dye-sensitized solar cell", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 96, 43-49, **2012**.
- L. Andrade, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, H. A. Ribeiro, A. Mendes, M. Grätzel, "Laser assisted glass frit sealing of dye-sensitized solar cells", *Chem. Phys. Chem.*, 10, 1117-1124, **2009**.
- 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**.
- P. R. Solanki, A. Kaushik, V. Agrawal, B. D. Malhotra, "Nanostructure metal oxide", *NGP Asia Mater.*, 3, 17-24, **2011**.
- D. K. Ferry, "Nanowires in nanoelectronics", *Sci.*, 319, 579-580, **2008**.
- F. M. Toma, A. Sartorel, M. Iurlo, M. Carraro, P. Parisse, C. Maccato, S. Rapino, "Efficient water oxidation at carbon nanotube-polyoxometalate electrocatalytic interfaces", *Nat. Chem.*, 2, 856-831, **2010**.
- J. Morber, Y. Ding, M. Haluska, Y. Li, J. P. Liu, Z. Wang, R. L. Snyder, "PLD-assisted vls growth of aligned ferrite Nanorods and nanobeits synthesis and application", *J. Phys. Chem. B*, 110, 21672-21679, **2006**.
- B. Bhushan, "Handbook of nanotechnology", 3<sup>rd</sup> ed. Springer, **2010**.
- B. Huber, A. Brodyanski, M. Scheib, A. Orendorz, C. Ziegler, H. Gnasner, "Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> thin films: preparation and crystallite size-dependent properties", *Thin Film Solid*, 472, 114-124, **2005**.
- J. A. Anta, "Electron transfer in nanostructured metal oxide semiconductors", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 17, 124-131, **2012**.
- J. Bisquert, I. Mora-Sero, "Simulation of steady-state characteristics of dye-sensitized solar cells and the interpretation of the diffusion length", *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 450-456, **2009**.
- Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, J. Bisquert, T. Bessho, H. Imai, "Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. B*, 110, 25210-25221, **2006**.
- C. H. Ku, J. Wu, "Electron transfer properties in ZnO nanowire array/nanoparticle composite dye sensitized solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, 91, 93117, **2007**.
- M. Samadpour, N. Taghavinia, A. Irajizad, M. Marandi, F. Tajabadi, "Charge transfer properties in nanocomposite photoanodes of DSSC: crucial role of electronic structure", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 57, 20401-20407, **2011**.
- T. Kang, A. P. Smith, B. E. Taylor, M. F. Durstock, "Fabrication of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their use in dye-sensitized solar cells", *Nano Lett.*, 9, 601-606, **2009**.
- X. Gan, X. Li, X. Gao, F. Zhuge, W. Yu, "ZnO nanowire/TiO<sub>2</sub> nanoparticle photoanodes prepared by the ultrasonic irradiation assisted dip-coating method", *Thin Film Solid*, 518, 4809-4812, **2010**.
- P. Zhong, W. Que, J. Zhang, Q. Jia, W. Wang, Y. Liao, X. Hu, "Charge transport and recombination in dye-sensitized solar cells based on hybrid films of TiO<sub>2</sub> particles/TiO<sub>2</sub> nanotubes", *J. Alloys Compd.*, 509, 7808-7813, **2011**.
- Q. Zhang, G. Cao, "Nanostructured photoelectrodes for dye sensitized solar cells", *Nano Today*, 6, 91-109, **2011**.
- B. Mandlmeier, J. M. Szeifert, D. Fattakhova-Rohlfing, H. Amenitsch, T. Bein, "Formation of interpenetrating hierarchical titania structures by confined synthesis in inverse opal", *J. Am. Chem. Soc.*, 11, 17274-17284, **2011**.
- Y. J. Kim, M. H. Lee, H. J. Kim, G. Lim, Y. S. Choi, N. Park, K. Kim, W. Lee, "Formation of highly efficient dye-sensitized solar cells by hierarchical pore generation with nanoporous TiO<sub>2</sub> spheres", *Adv. Mater.*, 21, 3668-3673, **2009**.
- F. Sauvage, D. Chen, P. Comte, F. Huang, L. Heiniger, Y. Cheng, R. A. Caruso, M. Graetzel, "Dye-sensitized solar cells employing a single film of mesoporous TiO<sub>2</sub> beads achieve power conversion efficiencies over 10%", *Nano ACS*, 4, 4420-4425, **2010**.
- C. Kuo, S. Lu, "Fabrication of a multi-scale nanostructure of TiO<sub>2</sub> for application in dye-sensitized solar cells", *Nanotechnol.*, 19, 095705, **2008**.
- N. Tetreault, E. Arsenaault, L. Heiniger, N. Soheilnia, Jeremie Brillet, T. Moehl, S. Zakeeruddin, G. A. Ozin, M. Grätzel, "High-efficiency dye-sensitized solar cell with three-dimensional photoanode", *Nano Lett.*, 11, 4579-4584, **2011**.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y.

- Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Sci.*, 306, 666-669, **2004**.
33. Y. Tang, C. Lee, J. Xu, Z. Liu, Z. Chen, Z. He, Y. Cao, G. Yuan, H. Song, L. Chen, L. Luo, H. Cheng, W. Zhang, I. Bello, S. Lee, "Incorporation of graphenes in nanostructured TiO<sub>2</sub> films via molecular grafting for dye-sensitized solar cell application", *ACS Nano*, 4, 3482-3488, **2010**.
34. S. Sun, L. Gao, Y. Liu, "Enhanced dye-sensitized solar cells using graphene-TiO<sub>2</sub> photoanode prepared by heterogeneous coagulation", *ACS Nano*, 4, 3482-3488, **2010**.
35. N. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. Chen, L. Jiang, "Two-dimensional Graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells", *ACS Nano*, 4, 887-894, **2010**.