



استفاده از کopolymerهای بلوکی با کاربرد های چند منظوره در سلول های خورشیدی

رضا کشاورزی^{1*}، نرجس ملابهرامی²، نیلوفر افزلی³

¹ هیئت علمی، دانشگاه اصفهان

² دانشجو کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان

³ دانشجو دکتری، دانشگاه اصفهان

R.Keshavarzi@chem.ui.ac.ir*

چکیده

در این تحقیق، به منظور افزایش میزان عبور نور ورودی، افزایش بازده سلول خورشیدی نانو ساختار و همچنین خاصیت خود تمیز شونده سلول بیرونی سلول خورشیدی، لایه های مزومتخلخل قالب گیری شده با استفاده از کopolymer تهیه شد و عملکرد آن ها در سلول های خورشیدی مورد بررسی قرار گرفت. در واقع کopolymer P123، در ساخت لایه های بلوکه کننده بین سطحی تیتانیا روی لایه شفاف سانا و همچنین سطح خود تمیز شونده روی قسمت شیشه ای بیرونی مورد استفاده قرار گرفت. یک لایه متراکم تیتانیا که به طور معمول در این دسته از سلول ها استفاده میشود نیز به عنوان شاهد تهیه گردید. جهت شناسایی لایه های تهیه شده از آنالیزهای UV-، AFM، SEM، و زاویه تماس استفاده شد. همچنین، عملکرد فوتو ولتاییک سلول های خورشیدی مذکور با استفاده از منحنی های جریان ولتاژ مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج این تحقیق نشان داد که با جایگزینی لایه های بین سطحی P123 به جای لایه های متراکم، چگالی جریان کوتاه سلول به میزان قابل توجهی از 15/89 میلی آمپر بر سانتی متر مربع به 21/23 میلی آمپر بر سانتی متر مربع افزایش میابد که دلیل اصلی آن افزایش قابل توجه میزان عبور نور در حضور این مزولایه بین سطحی است. همچنین بازده سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزای N719 در حضور این مزولایه به مقدار 9/41 درصد در مقایسه با نمونه شاهد (6/39 درصد) میرسد. از طرف دیگر خاصیت خود تمیز شونده لایه شفاف بیرونی تیتانیای تهیه شده از این کopolymer با زاویه ی تماس 20 مورد بررسی قرار گرفت که می تواند به منظور جلوگیری از کاهش بازدهی پنل های خورشیدی در حضور آلاینده های محیطی مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژگان: کopolymer، خود تمیز شونده، سلول خورشیدی

1- مقدمه

افزایش شگرف مصرف انرژی در سرتاسر جهان و تهدید جدی به اتمام رسیدن منابع انرژی فسیلی و مشکلات اساسی مربوط به آن نظیر آلودگی محیط زیست، بشر را به دست یابی به منابع انرژی دیگر تشویق کرده است. از دیر باز بشر به دنبال جایگزینی مناسب برای منابع انرژی فسیلی بوده است که در میان منابع انرژی، انرژی تجدیدپذیر خورشیدی به دلیل فراوانی گسترده از اهمیت زیادی برخوردار بوده و از طرف دیگر الکتریسیته نیز متنوع ترین فرم انرژی است که دارای کاربرد های زیادی در زندگی بشر می باشد.

در این میان سلول های خورشیدی فتوولتاییک برای تبدیل مستقیم انرژی نورانی به انرژی الکتریکی مورد استفاده قرار می گیرند و دارای کاربردهای متنوعی نظیر استفاده در ماهواره ها و سفینه های فضایی در مقیاس های بزرگ و همچنین تامین انرژی و سالی نظیر ماشین حساب، ساعت و... در مقیاس های کوچکتر می باشند. برای جایگزینی انرژی پاک خورشیدی به جای سوخت فسیلی از سلول های خورشیدی سیلیکونی موجود در بازار استفاده می شود. بزرگترین عیب این سلول ها گرانشی بودن و پیچیدگی روش ساخت آنهاست که سلول های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا و سلول های خورشیدی پروسکایتی این عیوب را ندارند [1-3]. علاوه بر عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گرانشی برای ساخت این نوع از سلول های خورشیدی، حساسیت کمتر به زاویه تابش



خورشید، قابلیت کار با نور داخل اتاق و قابلیت تولید در رنگهای مختلف و بر روی سطوح استیل و انعطاف پذیر پلاستیکی از دیگر مزیت های استفاده از این نوع جدید سلول های خورشیدی است. بازگشت سریع تر سرمایه یکی دیگر از مزایای مهم این دسته از سلول ها است. بازگشت سرمایه برای سلول خورشیدی سیلیکونی چهار سال، برای سلول خورشیدی سیلیکونی آمورف دو سال ولی برای سلول های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا کمتر از یک سال است.

عبارت فتوولتائیک ترکیبی از کلمه یونانی فوتوس^۱ به معنی نور با ولت^۲ یا به عبارتی تولید الکتریسیته از نور است. کشف پدیده ی فتوولتائیک به ادموند بکرل، فیزیکدان فرانسوی، در سال 1839 نسبت داده می شود. وی مشاهده کرد هنگامی که نور خورشید به صفحات نقره ای قرار داده شده در یک محلول الکترولیت تابانده شود ولتاژ آن به مقدار کمی افزایش می یابد [4].

پس از 36 سال که اثر فتووالکتریک تو سطر انیشتین در سال 1905 بیان شد، اولین سلول خورشیدی با اتصال نیمه رسانای سیلیکونی نوع n و p توسط راسل اهل^۳، از آزمایشگاه بل، در سال 1941 ساخته شد. سپس در سال 1954 این سلول خورشیدی سیلیکونی با تزریق ناخالصی توسط چاپین^۴ و همکارانش توسعه یافت. سلول های خورشیدی سیلیکونی علی رغم قیمت بالا و روش ساخت پیچیده به دلیل بازدهی بالا (حدود 27٪) بخش اعظم این تجارت را به خود اختصاص داده اند. با این وجود به دلیل هزینه های بالای تولید و نیاز به تجهیزات پیچیده و گران قیمت تحقیقات گسترده ای برای جایگزینی این دسته از سلول ها در حال انجام است.

نوع دیگری از سلول های خورشیدی، معروف به سلول های لایه نازک^۵ هستند. فن آوری لایه های نازک یکی از دستاوردهای بشر در سال های 1980 تا 1982 بوده است که در آن زمان به علت عدم وجود فن آوری های مناسب برای ساخت این گونه سلول ها، تحقیقات در این زمینه متوقف شد و این توقف 10 سال طول کشید تا این که در سال 1998 اولین سلول خورشیدی لایه نازک تجاری بنام $Cu(In,Ga)Se_2$ تولید گردید [5].

سلول های نسل سوم، سلول های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا^۶ هستند که اولین بار در سال 1991، توسط مایکل گراتزل و همکارانش ارائه گردیدند [6]. کار ووگل^۷ در برلین بعد از سال 1873 را می توان به عنوان مهم ترین مطالعه حساس سازی مواد نیمه رسانا با رنگ مورد توجه قرار داد، هنگامی که امولسیون های نقره هالید حساس شده با رنگ برای تولید عکس سیاه و سفید به کار گرفته شد [7].

استفاده از حساس سازی با رنگ در فتوولتائیک، تا قبل از 1990، دارای اهمیت زیادی نبود تا این که در آزمایشگاه فوتونیک و تداخل در دانشگاه صنعتی فدرال لوزان سوئیس یک پیشرفت غیر قابل انتظار توسط مایکل گراتزل و برایان اورگان در سال 1991 پدیدار شد [2]. آنها با ترکیب موفقیت آمیز الکترودهای نانو ساختار و ماده رنگزای تزریق کننده بار، یک سلول خورشیدی با بازدهی تبدیل انرژی حدود 7٪ تهیه کردند که این سلول خورشیدی تحت عنوان "سلول خورشیدی نانو ساختار متخلخل^۸ حساس شده به ماده رنگزا" یا "سلول گراتزل" نامگذاری شد [6].

لایه های نازک مزو متخلخل قالبگیری شده

Photos¹
Volt²
Russel Ohl³
Chapin⁴
Thin film⁵
Dye sensitized solar cells⁶
Vogel⁷
Porous⁸



لایه های نازک مزومتخلخل قالبگیری شده می توانند به عنوان یک لایه ی بلوکه کننده بین سطحی عمل کرده و منجر به پیشرفت بازده سلول خورشیدی به دلیل چسبندگی زیاد بین FTO و لایه ی TiO_2 اصلی و در نتیجه جلوگیری از فرآیند بازترکیب بار شوند. همچنین این لایه ها باعث افزایش عبور نور مرئی از شیشه رسانا شده و در نتیجه بازده جمع آوری نور و نهایتاً بازده سلول را افزایش میدهند و معمولاً به همین دلیل از شیشه های FTO 15 اهمی به عنوان بستر فوتوالکتروود سلول های خورشیدی حساس به ماده رنگزا استفاده میشود. در حقیقت شیشه هایی که رسانایی بیشتری دارند نظیر FTO 7 اهمی تقریباً مات بوده و به همین دلیل محققین علاقه زیادی به استفاده از آنها ندارند. یکی از ساختارهایی که تاثیر زیادی بر روی شفافیت این نوع از شیشه های رسانا دارد ساختارهای مزومتخلخل می باشند.

رایج ترین روش سنتز این مواد نانومتخلخل، روش های بر پایه الگوست (Templated Synthesis). در این روش، برای ایجاد حفره از مولکولها یا دسته ای از مولکولها با شکل مشخص به عنوان قالب استفاده می شود. بعد از رشد ماده، قالب توسط روشهای فیزیکی و شیمیایی حذف می شود. از جمله قالبهای مورد استفاده میتوان به کوپلیمرهای آلی اشاره کرد. کوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که شکل از چندین واحد مونومری مختلف که بر مبنای نحوه جایگزینی و چینش مونومرها به چهار دسته کلی تقسیم می شوند.

ا) کوپلیمرهای تصادفی (Random copolymers)

ب) کوپلیمرهای متناوب (Alternative copolymers)

ج) کوپلیمرهای شاخه ای (Grafted copolymers)

د) کوپلیمرهای بلوکی (Block copolymers)

کوپلیمرهای بلوکی از چندین بخش که هر یک به نوبه خود از چند مونومر تشکیل شده است بدست می آیند و می توانند بصورت بلوک های دوتایی، سه تایی، چند تایی و یا چهار تایی (ستاره ای) وجود داشته باشند.

مزیت بارز استفاده از این کوپلیمرها، کنترل دقیق شکل و اندازه حفره است. حضور حفرات و همچنین تغییر سایز حفرات میتواند منشا ارائه خواص بسیاری باشد. لایه های نازک مزومتخلخل قالب گیری شده می توانند به عنوان یک لایه ی بین سطحی عمل کرده و مانع از ایجاد جریان تاریک در سلول خورشیدی شده و همچنین به دلیل افزایش عبور نور مرئی در آنها و چسبندگی زیاد بین FTO و لایه ی TiO_2 اصلی، بازده سلول را افزایش دهند [8-12].

سطوح خود تمیز شونده

نانو پوشش های مزومتخلخل قالب گیری شده، نوعی پوشش هستند که با استفاده از فناوری های نوین می توانند سطوحی خود تمیز شونده را برای سلول های خورشیدی ایجاد کنند.

این نوع شیشه های خود تمیز شونده مورد استفاده می توانند ماهیت آبدوست یا آبگریز بودن را داشته باشند. استفاده از این شیشه ها میزان آلودگی ها را به حد اقل میزان ممکن می رساند. بسته به انتظار می توان هر کدام از خواص را در این شیشه ها ایجاد کرد. از آنجایی که در شیشه های خود تمیز شونده، هر دو خود تمیز شوندگی و شفافیت شیشه مورد استفاده از اهمیت زیادی برخوردار است لذا هدف انتخاب نوعی نانو پوشش است که بتواند شفافیت شیشه را در عین دادن خاصیت خود تمیز شوندگی به آن حفظ کند و به نوبه خود کارایی سلول خورشیدی را بالا ببرد. به عبارت دیگر در اینجا هدف، تهیه نانو پوشش هایی است که به وسیله آن از کاهش عملکرد سلول های خورشیدی در گذر زمان جلوگیری کرد. در پژوهش حاضر از ساختار های مزوپوروس یا مزومتخلخل قالب گیری شده با استفاده از قالب کوپلیمری استفاده شد که یکی از مزایای این تحقیق به شمار می رود. این ساختار های مزومتخلخل باعث ایجاد خاصیت خود تمیز شوندگی و در عین حال عبور نور از شیشه و در نتیجه حفظ شفافیت و افزایش عملکرد آن در سلول



های خورشیدی میشوند. علاوه بر آن به دلیل روش آسان در لایه نشانی، باعث کارایی مقرون به صرفه در استفاده از آن ها به عنوان گزینه ایی برای رفع عملکرد ضعیف در صورت آلودگی سلول های خورشیدی می شوند.

2- بخش تجربی

ابتدا 9/7 گرم هیدروکلریک اسید غلیظ به آرامی و قطره قطره به 12/7 گرم تیتانیوم اتوکسید، تحت شرایط به هم خوردن سریع اضافه شد. به طور جداگانه 4 گرم از کopolymer P123 در 36/3 گرم 1- بوتانول حل شده و سپس به محلول $HCl/Ti(EtO)_4$ اضافه شد. این محلول شفاف و زرد رنگ پس از به هم خوردن به مدت 3 ساعت در دمای اتاق آماده ی لایه نشانی است [43-45]. به منظور مقایسه، محلول شاهد بدون استفاده از هیچ کopolymerی آماده شد. به این صورت که 0/357 گرم از تیتانیوم اتوکسید درون 1/999 گرم اتانول حل شد و به مخلوطی از HCl (0/042 گرم) و اتانول (1/999 گرم) اضافه گردید [13]. از محلول کopolymer تهیه شده برای لایه نشانی بر پشت و روی FTO ها با روش لایه نشانی غوطه وری استفاده شد. برای تهیه سل خورشیدی مورد استفاده به ترتیب لایه مزو متخلخل قالب گیری شده به عنوان لایه بلوکه کننده بین سطحی، لایه حاوی خمیر TiO_2 و رنگ دانه یا پروسکایت بر روی FTO لایه نشانی شدند.

3- نتایج و بحث

به منظور تعیین ضخامت و مشاهده ی بافت فیلم های مزومتخلخل تهیه شده از تصاویر FE-SEM استفاده شد. با استفاده از تصاویر FE-SEM، میانگین قطر حفرات به ترتیب برای فیلم های مزومتخلخل با مورفولوژی کرم مانند تهیه شده از P123، 14 نانومتر بود (شکل 1).

همانگونه که در تصاویر مقطع عرضی شکل 2 مشاهده می شود، لایه نشانی به صورت بسیار خوبی انجام شده، به طوری که سطح تماس فیلم تیتانیوم دی اکسید با زیر لایه، کاملاً مشخص و یکنواخت است و فیلم TiO_2 به خوبی به زیر لایه چسبیده است. همانطور که نتایج AFM (شکل 3) نیز نشان میدهد لایه P123 به صورت بسیار یکنواخت شکل گرفته اند. آنالیز AFM همچنین نشان میدهد که rms سطح برای فیلم های مزو تهیه شده به وسیله ی برابر 1/64، نانومتر در مقایسه با شیشه FTO شاهد می باشد. بنابر این حضور لایه های مزومتخلخل قالبگیری شده باعث کاهش rms می شود که نقش تعیین کننده ای در میزان عبور نور مرئی دارد.

طیف عبوری لایه های نازک مزومتخلخل تهیه شده بر روی بستر FTO در شکل 4 نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود این مزولایه باعث افزایش عبور نور مرئی در مقایسه با بسترهای شیشه ای FTO و یا لایه های چگال بلوکه کننده معمول مورد استفاده در سلول های خورشیدی می شود. نتایج همچنین نشان میدهد که مزولایه تهیه شده از کopolymer P123 میزان عبور نور بیشتری در ناحیه مرئی را دارا می باشد. به طور معمول از لایه های چگال TiO_2 به عنوان لایه ی بلوکه کننده بین سطحی استفاده می شود. مشاهده می شود که این لایه ها در مقایسه با FTO نه تنها باعث افزایش عبور نور مرئی نیز نشده که تا حدودی باعث کاهش عبور هم می شوند.

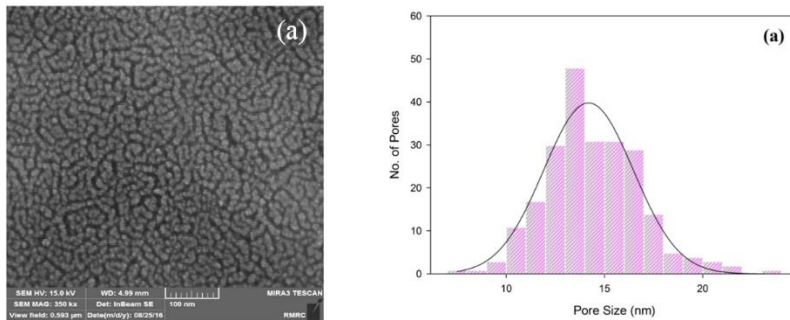
جدول 3 عملکرد و پارامترهای فوتولتاییک فوتوالکترودهای دارای لایه های نازک مزومتخلخل بین سطحی را نشان میدهد. همانطور که مشاهده میشود با اضافه کردن لایه مزوپور به عنوان لایه بین سطحی جریان سلول افزایش می یابد. این میتواند به دلیل افزایش عبور نور از FTO و در نتیجه افزایش بازده نور جمع آوری شده باشد. نکته قابل توجه آن است که نمونه P123 بیشترین جریان و بازده را نشان میدهد.

شکل 5 تصاویر زاویه تماس لایه نشانی فیلم های مزومتخلخل تهیه شده از کopolymer بلوکی P123 را در شرایط دمایی مختلف نشان میدهد. همانگونه که مشاهده میشود با افزایش دما و تثبیت کردن لایه، زاویه تماس و در نتیجه خاصیت آبدوستی لایه افزایش

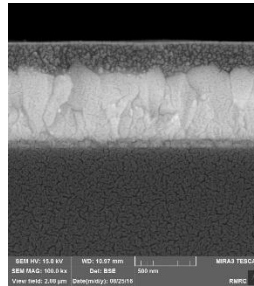


یافته که این میتواند مربوط به حذف یا عدم حذف کامل کوپلیمر از لایه باشد. طوریکه نمونه ی دارای کوپلیمر زاویه تماس بیشتر و نمونه ای که کوپلیمر آن تا حدود زیادی حذف شده کمترین زاویه ی تماس و بیشترین خاصیت آبدوستی را دارد. افزایش خاصیت آبدوستی باعث بهبود عملکرد لایه در حذف آلاینده ها و به ویژه در حضور نور فرابنفش خورشید می شود.

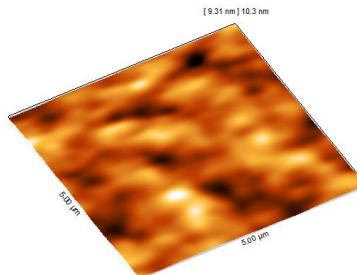
ارائه جدولها، شکلها، نمودارها و تصاویر



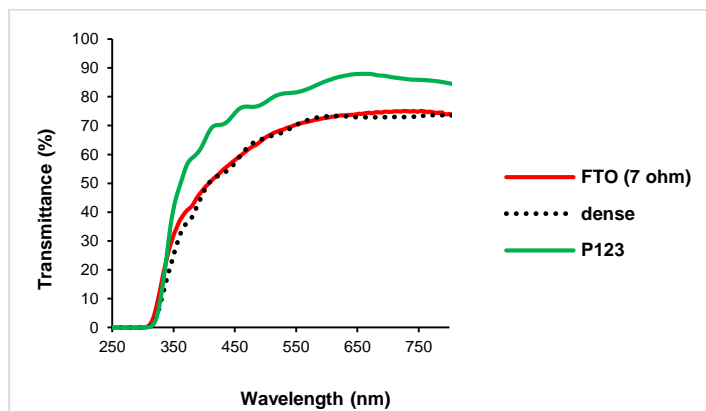
شکل 1- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی FE-SEM (نمای بالایی) لایه های نازک تهیه شده از کوپلیمر P123 (a) و منحنی توزیع اندازه حفرات مربوطه



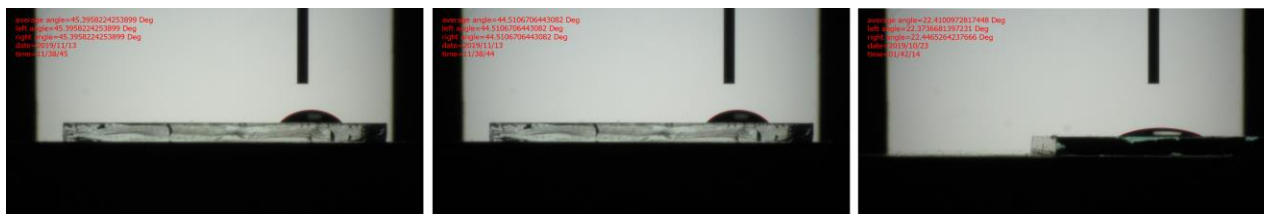
شکل 2- تصویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی FE-SEM (مقطع عرضی) لایه نازک تهیه شده از کوپلیمر P123



شکل 3- تصاویر AFM لایه های نازک تهیه شده از کوپلیمرهای بلوکی مختلف



شکل 4- طیف عبوری شیشه ی رسانای FTO و لایه های نازک قرار گرفته شده بر روی آن، تهیه شده از کopolymer بلوکی



شکل 5- تصاویر زاویه تماس شیشه ی رسانای FTO حاوی لایه های نازک قرار گرفته شده بر روی آن، تهیه شده از کopolymer های بلوکی در شرایط مختلف (از چپ به راست دمای تثبیت افزایش می یابد)

جدول 1- عملکرد فوتوولتاییک سلول های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزای N719 در حضور لایه های بلوکه

کننده بین سطحی و بدون حضور آن

Device	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF	Efficiency (%)
FTO (7Ω/sq)	690.6	14.801	0.65	6.39
P123 ^a	0.681	21.222	0.65	9.4
Dense ^a	80.68	217.49	0.64	7.68

4- نتیجه گیری

فوتوالکترودهای تیتانیوم دی اکسید با استفاده از قالب کopolymerی بلوکی در شرایط مختلف تهیه شدند و عملکرد آن ها در سلول های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزای مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا شرایط ایجاد پوشش های مزومتخلخل با استفاده از قالب کopolymerی، بهینه سازی شد. نهایتاً عملکرد فوتوولتاییک سلول های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزای پرو سکايت و دارای لایه های مزومتخلخل بین سطحی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. استفاده از ساختار های مزومتخلخل قالب گیری شده با قالب کopolymerی باعث بالا بردن طول عمر مفید سلول های خورشیدی با استفاده از شیشه های به کار رفته خود تمیز شونده می شوند. لایه ی بسیار پایدار با روش بسیار ساده و پیش ماده مقرون به صرفه جهت لایه نشانی کارایی و بازده سلول را بالا برده و همچنین حفظ راندمان در حضور آلاینده های محیطی را فراهم می سازد.



- [1] Desilvestro, J.; Grätzel, M.; Kavan, L.; Moser, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2988-2990.
- [2] Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- [3] Yella, A.; Lee, H.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diao, E. W.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629-634.
- [4] Becquerel, A. E. Electrical effects on memory products under the influence of sun light, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1839**, *9*, 561.
- [5] Archer, M. D.; Hill, R. Clean electricity from photovoltaics. Imperial College Press, **2001**.
- [6] O'Regan B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- [7] Halme, J. Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: Technical review and preliminary tests, Helsinki University of Technology, Helsinki, 2002.
- [8] Pan, J. H.; Zhao, X. S.; Lee, W. I. *Chem. Eng. J.* **2011**, *170*, 363-380.
- [9] Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot F.; Sanchez, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9770-9786.
- [10] Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Grosso, D.; Sanchez, C. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 9-13.
- [11] Bass, J. D.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Sanchez, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7882-7897.
- [12] Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Scolan, E.; Louis, A.; Albouy, P. A.; Sanchez, C. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 156-165.
- [13] Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Park, N. G. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591.