

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان‌نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

مطالعه و ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه نانوساختارهای  
اکسید فلزی  $\text{SnO}_2$  و  $\text{ZnO}$

نگارنده: جواد موحدی

اساتید راهنما

دکتر حمیدهراتی‌زاده

دکتر مژگان حسین نژاد

تیر ۱۳۹۶



فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای جواد موحدی با شماره دانشجویی ۹۳۱۶۶۲۴ رشته علوم و فناوری نانو گرایش نانوفیزیک تحت عنوان مطالعه و ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه ای بر پایه نانوساختارهای اکسید فلزی ZnO و SnO<sub>2</sub> که در تاریخ ۱۳۹۶/۴/۱۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ۱۹/۱۴ درجه عالی)  مردود

نوع تحقیق: نظری  عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حمید هراتی زاده	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر مرزبان حسین نژاد	استادیار	
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر طیبه مولاری	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر مرتضی ایزدی فرد	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر مهدی انصاری راد	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تصوه در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (مردود)

مجدد نباید زودتر از ۲ ماه برگزار شود.

## مشکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که به من سعادت که ز از مر حله ای دیگر از دوران آموختن و توفیق کسب دانش و معرفت عطا فرمود.

بر خود لازم می دانم از تلاش ها و زحمتهای جناب آقای دکتر هراتی زاده و سرکار خانم دکتر حسین نژاد صمیمانه تشکر نمایم.

همچنین از زحمات بی منت جناب آقای عسکری، کارشناس محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فزیک دانشگاه صنعتی شاهرود کمال تشکر را دارم.

## تعهد نامه

اینجانب جواد موحدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده

پایان نامه مطالعه و ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه نانوساختارهای اکسیدفلزی

اکسید روی و اکسیدقلع تحت راهنمایی دکتر حمید هراتی زاده متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

امروزه سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بدلیل ارزان بودن مواد و آسانی روش ساخت بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. مواد رنگزای مرسوم مورد استفاده در ساخت این سلول‌ها، N719 است که حاوی ترکیبات روتانیوم می‌باشد. میزان فراوانی روتانیوم در طبیعت بسیار کم است و سنتز آن بصورت مصنوعی هم بدلیل استفاده از کاتالیزورهای طلا و پلاتین بسیار پرهزینه می‌باشد. در این میان مواد رنگزای آلی با توجه به هزینه به مراتب پایین‌تر نسبت به مواد حاوی روتانیوم و با راندمان تقریباً مشابه به آن‌ها، جایگزین مناسبی برای این سلول‌ها به شمار می‌آیند. در این پایان‌نامه سه نوع ماده رنگزای غیر فلزی جدید بر پایه ایندولین سنتز شد و سپس با سنتز نانوپودرهای اکسید روی و اکسید قلع، سلول‌های خورشیدی بر پایه ZnO و SnO<sub>2</sub> ساخته شد و راندمان آن‌ها در مورد هریک از رنگدانه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در میان سلول‌های ساخته شده بیشترین بازده سلول بر پایه ZnO در حدود ۴/۵۹٪ و بیشترین بازده سلول بر پایه SnO<sub>2</sub> در حدود ۳/۱۸٪ بود.

**کلمات کلیدی:** سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا، اکسید روی، اکسید قلع، رنگدانه

## لیست مقالات مستخرج شده از پایان نامه

۱. موحدی، جواد؛ هراتی‌زاده، حمید؛ حسین‌نژاد، مژگان، " سنتز یک ماده رنگزای آلی بر پایه ایندولین به منظور کاربرد در سلول های خورشیدی حساس به مواد رنگزا" پنجمین کنفرانس تخصصی فناوری نانو در صنعت برق و انرژی، ۲۸ اردیبهشت ۱۳۹۶، پژوهشگاه نیرو
۲. موحدی، جواد؛ هراتی‌زاده، حمید؛ احمدی، محمد، " سنتز نانوساختارهای اکسیدروی به روش هیدروترمال و استفاده از آن در سلول خورشیدی حساس به مواد رنگزا" گردهمایی بین المللی سالانه سیستم‌های ابعاد پایین، ۳۰۲ خرداد ۱۳۹۶، دانشگاه تبریز

## فهرست عناوین:

- ۱ . فصل اول (خورشید منبع بی پایان انرژی)..... ۱
- ۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۲-۱- اهمیت انرژی خورشیدی ..... ۲
- ۳-۱- نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی ..... ۷
- ۱-۳-۱- سلول‌های سیلیکونی تک کریستال ..... ۷
- ۲-۳-۱- سلول‌های خورشیدی لایه نازک ..... ۸
- ۳-۳-۱- سلول‌های خورشیدی فتوالکتروشیمیایی..... ۹
- ۴-۱- سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا ..... ۱۱
- ۱-۴-۱- فتوالکتروود ..... ۱۱
- ۲-۴-۱- الکتروولیت ..... ۱۱
- ۳-۴-۱- رنگدانه ..... ۱۲
- ۵-۱- سلول‌های خورشیدی کوانتوم دات ..... ۱۳
- ۱-۵-۱- سلول‌های خورشیدی شاتکی ..... ۱۳
- ۲-۵-۱- سلول‌های خورشیدی پیوند ناهمگون تهی شده ..... ۱۴
- ۳-۵-۱- سلول‌های خورشیدی حساس به کوانتوم دات ..... ۱۵



- ۱-۶- سلولهای خورشیدی پروسکایت..... ۱۶
- ۱-۷- مشخصه یابی سلول های خورشیدی به کمک آنالیز جریان- ولتاژ..... ۱۸
۲. فصل دوم: (مروری بر منابع تحقیق در زمینه سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا) ۲۱
- ۲-۱- مقدمه ..... ۲۲
- ۲-۲- منابع تحقیق در زمینه سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه ZnO. ۲۲
- ۲-۲-۱- سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا نانوسیم ..... ۲۳
- ۲-۲-۲- سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه نانوسیم ..... ۲۴
- ۲-۲-۳- تهیه نانوذرات و نانو ورقه‌های ZnO به جهت کاربرد در سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا ..... ۲۶
- ۲-۲-۴- نانو کریستالهای ZnO برای راندمان بالا در سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا ..... ۲۷
- ۲-۲-۵- رشد به روش هیدروترمال و کاربرد لایه های نانوسیم اکسیدروی با لایه های بافر اکسیدروی و اکسید تیتانیوم در سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا ..... ۳۰
- ۲-۳-۱- منابع تحقیق در زمینه سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه SnO<sub>2</sub> ۳۱
- ۲-۳-۱- الکترودهای نانومتخلخل SnO<sub>2</sub> برای سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه: بهبود عملکرد سلول توسط سنتز کلئیدهای SnO<sub>2</sub> ۱۸ نانومتری ..... ۳۱
- ۲-۳-۲- سلولهای خورشیدی حساس به رنگزا بر پایه آرایش نانوذرات با آرایه های نانوسوزن هسته/پوسته، اکسیدروی/ اکسید قلع ..... ۳۲

۳۵	فصل سوم: (سنتز مواد رنگزا و بررسی نتایج)
۳۶	۱-۳- مقدمه
۳۷	۲-۳- ویژگی های مواد رنگزای آلی قابل استفاده در سلولهای خورشیدی
۳۸	۳-۳- روند توسعه مواد رنگزای آلی در سلولهای خورشیدی
۴۳	۴-۳- سنتز مواد رنگزا
۴۴	۱-۴-۳- سنتز ماده رنگزای ۳-(N,N)-N-دیپاراتولیل)-۷-متوکسی فنوتیازین) آکرلیک اسید(D <sub>1</sub> )
۴۶	۲-۴-۳- سنتز ماده رنگزای ۲-سیانو-۳-(N,N)-N-دی پاراتولیل)-۷-متوکسی فنوتیازین) آکرلیک اسید(D <sub>2</sub> )
۴۷	۳-۴-۳- سنتز ماده رنگزای ۲-تیوفن-۳-(N,N)-N-دی پاراتولیل)-۷-متوکسی فنوتیازین) آکرلیک اسید(D <sub>3</sub> )
۴۹	۵-۳- آنالیز و شناسایی مواد رنگزا
۴۹	۱-۵-۳- آنالیز و شناسایی ماده رنگزای D <sub>1</sub>
۵۳	۲-۵-۳- آنالیز و شناسایی ماده رنگزای D <sub>2</sub>
۵۷	۳-۵-۳- آنالیز و شناسایی ماده رنگزای D <sub>3</sub>
۶۲	۶-۳- تعیین سطوح انرژی مولکول های رنگدانه
۶۳	۴. فصل چهارم: مشخصه یابی سلولهای خورشیدی ساخته شده حساس به مواد رنگزا و بررسی نتایج آن

- ۶۴-۱-۴ معرفی ..... ۶۴
- ۶۴-۲-۴ ساخت سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه نانوساختارهای ZnO .. ۶۴
- ۶۴-۱-۲-۴ سنتز نانوپودر اکسید روی ..... ۶۴
- ۶۵-۱-۱-۲-۴ بررسی خواص ساختاری نمونه ..... ۶۵
- ۶۵-۱-۱-۲-۴ الگوی پراش اشعه X ..... ۶۵
- ۶۶-۲-۱-۲-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی ..... ۶۶
- ۶۷-۲-۲-۴ ساخت فتوآند بر پایه نانوساختارهای ZnO ..... ۶۷
- ۶۹-۳-۲-۴ تهیه محلول رنگدانه ..... ۶۹
- ۷۱-۴-۲-۴ بستن سلول خورشیدی ..... ۷۱
- ۷۴-۵-۲-۴ مشخصه یابی سلولهای خورشیدی ساخته شده بر پایه نانوساختارهای ZnO ۷۴
- ۷۷-۳-۴ ساخت سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه نانوساختارهای SnO<sub>2</sub> .. ۷۷
- ۷۷-۱-۳-۴ سنتز نانو پودر اکسید قلع ..... ۷۷
- ۷۸-۱-۱-۳-۴ بررسی خواص ساختاری نمونه ..... ۷۸
- ۷۹-۲-۳-۴ ساخت فتوآند بر پایه نانوساختارهای SnO<sub>2</sub> ..... ۷۹
- ۸۱-۳-۳-۴ مشخصه یابی سلولهای خورشیدی ساخته شده بر پایه نانوساختارهای SnO<sub>2</sub> ۸۱
- ۸۶-۴-۴ نتیجه گیری ..... ۸۶
- ۸۸ ..... مراجع ۸۸

## فهرست شکل‌ها:

- شکل ۱-۱: شماتیکی از یک کلکتور صفحه تخت..... ۳
- شکل ۲-۱: تصویری از نحوه عملکرد و ظاهر کلکتورهای صنعتی ..... ۴
- شکل ۳-۱: تصویری از کلکتور لوله خلاء..... ۵
- شکل ۴-۱: طرحواره سیستم های مبتنی بر تقطیر خورشیدی..... ۶
- شکل ۵-۱: شماتیکی از جریان ایجاد شده در پیوندگاه P-n نورتایی شده..... ۸
- شکل ۶-۱: کاملترین دیاگرام بازده تا کنون برای انواع مختلف از سلولهای خورشیدی..... ۱۰
- شکل ۷-۱: ساختار سلول خورشیدی حساس به مواد رنگزا..... ۱۲
- شکل ۸-۱: شمای کلی سلول شاتکی ..... ۱۴
- شکل ۹-۱: شمای سلول ناهمگن تهی شده ..... ۱۴
- شکل ۱۰-۱: شمای سلول خورشیدی حساس به کوانتوم دات ..... ۱۵
- شکل ۱۱-۱: طرحواره‌های از ساختار پروسکایت  $ABX_3$ . (شکل بالا نمایی از هشت وجهی  $PbX_6$  را نشان میدهد)..... ۱۶
- شکل ۱۲-۱: الف) ساختار مستقیم به صورت مزوتخلخل ب) ساختار مستقیم بدون تخلخل ج) ساختار معکوس بدون تخلخل د) ساختار معکوس به صورت مزوتخلخل..... ۱۷
- شکل ۱۳-۱: مشخصه I-V سلولها خورشیدی..... ۱۹
- شکل ۱-۲: الف) نمای شماتیک سلول خورشیدی بر پایه نانوسیمها ب) تصویر SEM از سطح مقطع آرایه‌های نانوسیم لایه نشانی شده بر روی FTO..... ۲۳
- شکل ۲-۲: منحنی جریان - ولتاژ برای دو سلول با ناحیه سطح فعال  $0.2\text{cm}^2$  و  $0.8\text{cm}^2$ ..... ۲۴
- شکل ۳-۲: الف) نمای شماتیک سلول خورشیدی بر پایه نانوسیمها ب) تصویر SEM از سطح مقطع

- آرایه‌های نانوسیم ..... ۲۵
- شکل ۴-۲: منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی ساخته شده با ناحیه سطح فعال  $0.5 \text{ cm}^2$  در حالت تاریکی (نقطه چین) و در حالت زیر نور  $100 \text{ W/m}^2$  (خط مشکی) ..... ۲۵
- شکل ۵-۲: منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه الف) نانورقه‌های ZnO و ب) نانوذرات ZnO ..... ۲۷
- شکل ۶-۲: الف) تصویر SEM از سطح مقطع لایه ZnO تجمع یافته ب) تصویر SEM از بالای لایه ZnO تجمع یافته در مقیاس ۱ میکرون ج) تصویر FESEM از لایه د) تصویری شماتیک از میکروساختارهای ZnO جمع‌یافته نزدیک نانوکریستالها ..... ۲۸
- شکل ۷-۲: تصویر SEM برای نمونه‌های a)  $170^\circ \text{C}$ ، b)  $180^\circ \text{C}$ ، c)  $190^\circ \text{C}$  ..... ۲۹
- شکل ۸-۲: منحنی جریان - ولتاژ سلولهای خورشیدی ساخته شده ..... ۲۹
- شکل ۹-۲: مقایسه ی فاکتورهای مختلف برای دو سلول ساخته شده (دایره ها برای CNE و لوزی ها برای SNE) ..... ۳۲
- شکل ۱۰-۲: تصویر TEM از ساختار هسته-پوسته ZnO/SnO<sub>2</sub> ..... ۳۳
- شکل ۱۱-۲: منحنی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه نانوسوزنهای ZnO/SnO<sub>2</sub> ..... ۳۳
- شکل ۱-۳: فرآیند حرکت الکترون در سلولهای خورشیدی حساس به مواد رنگزا ..... ۳۷
- شکل ۲-۳: واکنش تراکمی نووناگل ..... ۴۳
- شکل ۳-۳: مکانیزم واکنش تراکمی نووناگل ..... ۴۳
- شکل ۴-۳: انجام عمل رفلکس جهت سنتز پودر ..... ۴۵
- شکل ۵-۳: الف) خشکساز ی ب) پودر رنگدانه سنتز شده ..... ۴۵
- شکل ۶-۳: ساختار شیمیایی ماده رنگزای سنتز شده ۱ ..... ۴۶

- شکل ۳-۷: ساختار شیمیایی ماده رنگزای سنتز شده ۲ ..... ۴۷
- شکل ۳-۸: ساختار شیمیایی ماده رنگزای ۳ ..... ۴۸
- شکل ۳-۹: طیف FTIR ماده رنگزای D<sub>1</sub> ..... ۴۹
- شکل ۳-۱۰: طیف HNMR ماده رنگزای D<sub>1</sub> ..... ۵۱
- شکل ۳-۱۱: طیف CNMR ماده رنگزای D<sub>1</sub> ..... ۵۲
- شکل ۳-۱۲: طیف FTIR ماده رنگزای D<sub>2</sub> ..... ۵۳
- شکل ۳-۱۳: طیف HNMR ماده رنگزای D<sub>2</sub> ..... ۵۵
- شکل ۳-۱۴: طیف CNMR ماده رنگزای D<sub>2</sub> ..... ۵۶
- شکل ۳-۱۵: طیف FTIR ماده رنگزای D<sub>3</sub> ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۶: طیف HNMR ماده رنگزای D<sub>3</sub> ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۷: طیف CNMR ماده رنگزای D<sub>3</sub> ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۸: آزمون ولتامتری چرخه ای ..... ۶۲
- شکل ۴-۱: نانو پودر سنتز شده اکسیدروی ..... ۶۵
- شکل ۴-۲: طیف پراش پرتو X نانو پودر سنتز شده اکسید روی ..... ۶۶
- شکل ۴-۳: تصویر SEM نانو پودر اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال که میانگین سایز ۶۰-۹۰ nm را نشان میدهد. .... ۶۷
- شکل ۴-۴: تصویر SEM نانو پودر اکسیدروی سنتز شده به روش هیدروترمال ..... ۶۷
- شکل ۴-۵: نحوه لایه نشانی به روش دکتر بلید ..... ۶۹
- شکل ۴-۶: نحوه حرارتدهی نمونه ZnO ..... ۶۹
- شکل ۴-۷: محلول رنگدانه به ترتیب از سمت راست: D<sub>1</sub>، D<sub>2</sub>، D<sub>3</sub>، N719 ..... ۷۰

- شکل ۴-۸: نمودار طیف جذب مواد رنگزای سنتز شده در فاز محلول..... ۷۱
- شکل ۴-۹: قرار دادن نمونه‌های غوطه‌ور شده در مواد رنگزا تحت دمای  $60^{\circ}\text{C}$ ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۰: رنگدانه‌های جذب شده بر بروی نمونه‌ها به ترتیب از سمت راست:  $\text{D}_1$ ،  $\text{D}_2$ ،  $\text{D}_3$ ، N719 .. ۷۲
- شکل ۴-۱۱: نحوه تزریق الکترولیت به داخل سلول ..... ۷۳
- شکل ۴-۱۲: سلول‌های خورشیدی ساخته شده به ترتیب از سمت راست:  $\text{D}_1$ ،  $\text{D}_2$ ،  $\text{D}_3$ ، N719..... ۷۴
- شکل ۴-۱۳: منحنی جریان- ولتاژ سلول  $\text{ZnO};\text{D}_1$ ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۴: منحنی جریان-ولتاژ سلول  $\text{ZnO};\text{D}_2$ ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۵: منحنی جریان - ولتاژ سلول  $\text{ZnO};\text{D}_3$ ..... ۷۶
- شکل ۴-۱۶: منحنی جریان-ولتاژ سلول  $\text{ZnO};\text{N719}$ ..... ۷۷
- شکل ۴-۱۷: طیف پراش پرتو X نانو پودر سنتز شده اکسید قلع..... ۷۸
- شکل ۴-۱۸: تصویر SEM نانو پودر اکسید قلع سنتز شده به روش هیدروترمال که میانگین سایز  $65\text{nm}$ -..... ۷۹
- ۹۵ را نشان میدهد..... ۷۹
- شکل ۴-۱۹: تصویر SEM نانو پودر اکسید قلع سنتز شده به روش هیدروترمال..... ۷۹
- شکل ۴-۲۰: نحوه حرارت دهی نمونه  $\text{SnO}_2$ ..... ۸۰
- شکل ۴-۲۱: شبیه ساز نور خورشید و دستگاه مشخصه‌یاب شرکت نانوشات..... ۸۱
- شکل ۴-۲۲: منحنی جریان-ولتاژ سلول  $\text{SnO}_2;\text{D}_1$ ..... ۸۲
- شکل ۴-۲۳: منحنی جریان-ولتاژ سلول  $\text{SnO}_2;\text{D}_2$ ..... ۸۳
- شکل ۴-۲۴: منحنی جریان-ولتاژ سلول  $\text{SnO}_2;\text{D}_3$ ..... ۸۴
- شکل ۴-۲۵: منحنی جریان- ولتاژ سلول  $\text{SnO}_2;\text{N719}$ ..... ۸۵
- شکل ۴-۲۶: مقایسه راندمان سلول‌های خورشیدی ساخته شده..... ۸۷

## فهرست جدول‌ها:

- جدول ۱-۲: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی ساخته شده با ناحیه سطح فعال  $0.2\text{cm}^2$  و  $0.8\text{cm}^2$  ..... ۲۴
- جدول ۲-۲: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول خورشیدی ساخته شده ..... ۲۶
- جدول ۳-۲: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول‌های ساخته شده بر پایه نانورقه‌ها و نانوذرات ZnO ..... ۲۷
- جدول ۴-۲: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی ساخته شده ..... ۲۹
- جدول ۵-۲: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ساخته شده ..... ۳۰
- جدول ۶-۲: ویژگی فتوولتائیک سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه نانوسوزنهای ZnO/SnO<sub>2</sub> ..... ۳۴
- جدول ۱-۳: روند توسعه مواد رنگزای آلی بدون فلز ..... ۳۹
- جدول ۲-۳: ویژگی‌های مواد رنگزای سنتز شده ..... ۴۸
- جدول ۱-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ZnO;D<sub>1</sub> ..... ۷۵
- جدول ۲-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ZnO;D<sub>2</sub> ..... ۷۶
- جدول ۳-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ZnO;D<sub>3</sub> ..... ۷۶
- جدول ۴-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ZnO;N719 ..... ۷۷
- جدول ۵-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول SnO<sub>2</sub>;D<sub>1</sub> ..... ۸۲
- جدول ۶-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول SnO<sub>2</sub>;D<sub>2</sub> ..... ۸۳
- جدول ۷-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول SnO<sub>2</sub>;D<sub>3</sub> ..... ۸۴
- جدول ۸-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول SnO<sub>2</sub>;N719 ..... ۸۵



# ۱. فصل اول (خورشید منبع بی پایان انرژی)

## ۱-۱- مقدمه

با افزایش جمعیت جهان در ۱۵۰ سال اخیر و افزایش مصرف انرژی، پیش بینی می‌شود تقاضای جهانی انرژی تا سال ۲۰۵۰ به بیش از دو برابر مصرف فعلی خواهد رسید [۱]. سوخت های فسیلی همچون ذغال سنگ، نفت و گاز طبیعی بالاترین سهم از تولید انرژی را دارند اما این منابع تجدید ناپذیر و محدود بوده و اثرات مخربی بر روی پدیده های زیست محیطی دارند، لذا جهت گیری مصرف انرژی جهان به سمت انرژی های تجدید پذیر خواهد بود. انرژی خورشیدی یکی از این منابع تجدید پذیر بوده که به عنوان یک انرژی پاک و بدون آلودگی و رایگان در همه جا قابل استفاده می باشد.

در این فصل، ابتدا اهمیت انرژی خورشیدی و کاربردهای مختلف استفاده از این انرژی پاک بیان خواهد شد و سپس به معرفی انواع مختلف سلول های خورشیدی خواهیم پرداخت و در ادامه به صورت جزئی اجزای مختلف سلول های خورشیدی حساس به مواد رنگزا و نقش هریک از آنها را معرفی خواهیم کرد.

## ۱-۲- اهمیت انرژی خورشیدی

انرژی خورشیدی می تواند به طور مستقیم یا غیرمستقیم به دیگر اشکال انرژی مانند گرما و الکتریسیته تبدیل شود. امروزه فناوری های زیادی بر پایه استفاده از انرژی خورشیدی شکل گرفته اند که برخی از آنها عبارتند از:

(۱) گرم کننده ها

گرم کننده های خورشیدی<sup>۱</sup>، مانند: آب گرمکن ها و کوره های خورشیدی یک نوع خاصی از مبدل

---

<sup>1</sup> Solar thermal collector

حرارتی هستند که انرژی تابشی خورشید را به حرارت تبدیل می کنند [۲]. کلکتورهای خورشیدی با توجه به نحوه کارکرد به سه دسته کلی از نظر شکل هندسی تقسیم می شوند:

- کلکتورهای صفحه تخت<sup>۱</sup>:

این نوع از کلکتورها که در سال ۱۹۰۲ توسط Whillier و Hottel توسعه داده شدند از رایج ترین کلکتورها هستند [۲].

آن ها شامل یک جاذب انرژی خورشیدی از نوع صفحه تخت به رنگ تیره ، یک پوشش شفاف که اجازه عبور انرژی خورشید را داده و تلفات گرمایی را کاهش می دهد، یک سیال انتقال دهنده گرما ( هوا، ضد یخ یا آب ) برای انتقال گرما از جاذب، و یک عایق حرارتی در پشت هستند. در شکل ۱-۱ نمونه ای از کلکتور با صفحه تخت نمایش داده شده است.



شکل ۱-۱: شماتیکی از یک کلکتور صفحه تخت

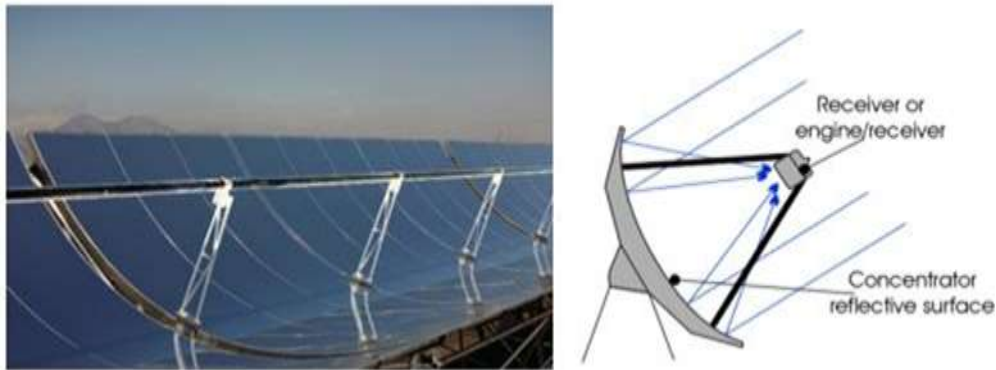
---

<sup>1</sup> Flat Plate Collectors(FPC)

- کلکتورهای جفت سهموی<sup>۱</sup>:

کلکتورهای سهموی از کلکتورهای متمرکز کننده محسوب می شوند که نور خورشید را بر نقطه کانونی خود منعکس می کنند. با کنار هم قرار دادن این سهموی ها و حرکت دادن یک سیال از روی نقطه کانونی آنها می توان گرمای تابشی خورشید را جذب کرد و برای گرمایش و یا تولید برق استفاده کرد. کلکتورهای متمرکز کننده که عموماً به جهت مصارف خانگی مورد استفاده قرار می گیرند از یک ظرف سهموی تشکیل شده که بر روی آن آیینه کاری می شود و وظیفه‌ی تمرکز انرژی خورشیدی بر روی لوله ی جاذب سراسری را بر عهده دارند. در متمرکز کننده ها بعلت کاهش سطح جذب کننده ها، اتلاف حرارتی کاهش می یابد و دمای بالاتر و حرارت بیشتری تولید می شود.

در شکل ۱-۲ تصویری از کلکتورهای سهموی ارائه شده است.



شکل ۱-۲: تصویری از نحوه عملکرد و ظاهر کلکتورهای صنعتی

- کلکتورهای با لوله خلاء<sup>۲</sup>:

این کلکتور از تعدادی لوله دو جداره شفاف موازی تشکیل شده است که در داخل آن یک تیوب با پوششی

<sup>1</sup> Compound parabolic collectors

<sup>2</sup> Evacuated tube collectors(ETC)

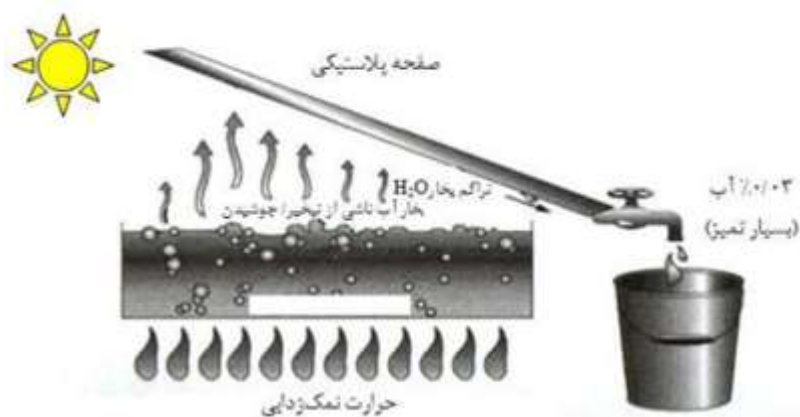
از ماده جاذب قرار دارد. هوا از فضای بین دو جداره خارج گردیده و خلاء ایجاد شده از اتلاف حرارت جلوگیری می کند.



شکل ۱-۳: تصویری از کلکتور لوله خلاء

## ۲) دستگاه های آب شیرین کن خورشیدی

در این دستگاه ها که از روش تقطیر استفاده می شود، انرژی گرمایی از انرژی خورشید گرفته شده و بخار ناشی از عمل تبخیر توسط مکنده های موجود در سقف سازه جذب شده و طی عمل میعان به شکل آب خالص درآمده و قابل استفاده می باشد [۲].



شکل ۱-۴: طرحواره سیستم های مبتنی بر تقطیر خورشید

### ۳) سلول های خورشیدی

سلول های خورشیدی ابزاری هستند که انرژی تابشی نور خورشید را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند و به این پدیده که نور باعث تولید ولتاژ و جریان می شود، پدیده فتوولتائیک می گویند. در اغلب موارد از مواد نیم رسانا در سلول های خورشیدی استفاده می شود.

وقتی نور به سطح قطعات نیم رسانا می تابد، باعث تولید زوج الکترون - حفره می شود که با جدا کردن حامل های بار و انتقال آن به مدار خارجی، ما شاهد جریان الکتریکی خواهیم بود.

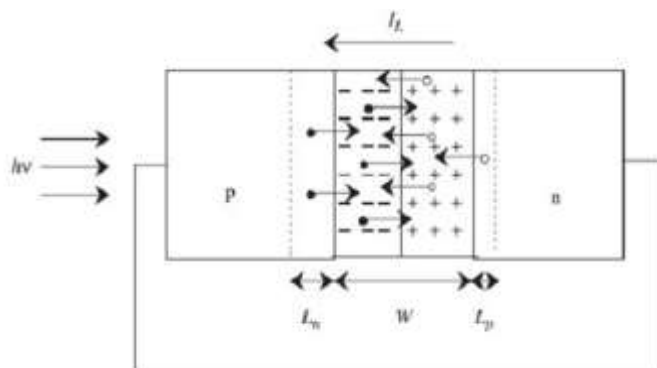
یکی از موضوعات اصلی که در طراحی سلول ها بسیار مورد توجه قرار می گیرد، این است که مقدار قیمت تمام شده ساخت تقسیم بر میزان تولید برق ( $\$/W$ ) کمینه شود. به همین علت سلول های خورشیدی بر اساس کارایی و قیمت تمام شده در سه نسل طبقه بندی می شوند که در ادامه به معرفی هریک از آنها نحوه عملکردشان خواهیم پرداخت.

## ۱-۳-۱- نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی

سلول‌های خورشیدی تک کریستالی علی‌رغم هزینه بالا، به دلیل راندمان مناسب به خوبی تجاری سازی شده و مورد استفاده وسیع قرار گرفته است. بدیهی است یکی از چالش‌های اصلی در حوزه انرژی خورشیدی، هزینه بالای سلول‌های خورشیدی است. به همین دلیل دانشمندان همواره به دنبال کاهش هزینه تولید سلول‌های خورشیدی با حفظ راندمان مناسب برای این سلول‌ها می‌باشند و این موضوع منجر به ساخت سلول‌های خورشیدی نسل دوم و سوم شده است. از چالش‌های دیگر پیش روی محققان، انعطاف‌پذیری سلول‌های خورشیدی و سرعت تولید آنهاست که استفاده از آنها را در زوایای مختلف نماهای ساختمان میسر می‌سازد. در حقیقت دستیابی به سلول‌های خورشیدی نسل سوم به دلیل غلبه بر چالش اخیر بوده است. اگرچه راندمان پایین سلول‌های نسل سوم مانع از تجاری شدن آنها تا کنون شده است.

## ۱-۳-۱-۱- سلول‌های سیلیکونی تک کریستال

اولین نسل از سلول‌های خورشیدی که در حال حاضر به عنوان سلول‌های سیلیکونی معروف است، بر پایه سلول‌های سیلیکونی تک بلور است که برای اولین بار در سال ۱۹۵۴ با بازده تبدیل ۶٪ توسط Chapin در آزمایشگاه Bell ساخته شد [۳]. ساختار عمومی این سلول‌ها از یک لایه نوع n و یک لایه نوع p تشکیل شده است. زمانیکه پیوند p-n توسط نور آفتاب نورتابی می‌شود، زوج الکترون-حفره‌هایی توسط فوتون‌ها ایجاد می‌شود که تعداد آنها با شدت نور متناسب است. سپس به دلیل میدان الکتریکی که در ناحیه تهی به خاطر وجود اتم‌های ناخالص یونیزه شده ایجاد می‌شود، الکترون‌ها به سمت n و حفره‌ها به سمت p سوق می‌یابند. این جدایی بار سبب می‌شود که با برقراری یک اتصال کوتاه توسط سیم خارجی شار جریان در جهت n به p ایجاد شود [۴]. در شکل ۱-۱۵ این پدیده نشان داده شده است.



شکل ۱-۵: شماتیکی از جریان ایجاد شده در پیوندگاه P-n نورتابی شده

بیشترین بازدهی که تا به امروز از سلول‌های خورشیدی تک کریستال بدست آمده، ۲۷.۶٪ است [۵]. اگرچه قیمت ساخت برای این نسل از سلول‌ها بالا می‌باشد اما هنوز برای تجاری سازی، نسبت به نسل‌های دیگر بهتر است.

### ۱-۳-۲- سلول‌های خورشیدی لایه نازک

دومین نسل از سلول‌های خورشیدی بر پایه تکنولوژی لایه‌های نازک می‌باشد. نحوه کارکرد آن‌ها همانند سلول‌های خورشیدی نسل اول براساس پیوند p-n و تولید زوج الکترون - حفره است ولی ساختار آن‌ها اغلب آمورف می‌باشد. برتری سلول‌های خورشیدی لایه نازک، جذب نور بالاتر، ضخامت نازک‌تر و هزینه تولید کمتر می‌باشد [۶].

بازده تبدیلی که برای این نوع از سلول‌ها ذکر شده است بین ۱۶٪ تا ۳۲٪ می‌باشد [۷].

مواد نیم‌رسانای دیگری برای سلول‌های لایه نازک به کار می‌روند. همانند [۸]:

- سلول‌های خورشیدی کادمیوم تلوراید (CdTe)<sup>۱</sup>
- سلول‌های خورشیدی دی سلنید ایندیوم مس (CuInSe<sub>2</sub> یا CIS)<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> cadmium telluride



- سلول‌های خورشیدی دی سلنید گالیوم ایندیوم مس (CuInGaSe<sub>2</sub> یا CIGS)<sup>۲</sup>
- سلول‌های خورشیدی گالیوم آرسناید (GaAs)<sup>۳</sup>

از جمله مشکل سلول‌های خورشیدی نسل اول و دوم محدودیت Shockely-Queisser است [۹]. سال ۱۹۶۱، Shockely و Queisser در مقاله ای ثابت کردند که برای یک سلول با پیوندگاه p-n با توجه به فرآیندهای بازترکیبی نوری و غیر نوری بازده حداکثر تا حدود ۳۰٪ خواهد بود و نمی‌تواند بیشتر باشد. به همین دلیل برای افزایش بازده سلول‌های خورشیدی، سلول‌های چند لایه و سلول‌های نسل سوم پیشنهاد شد [۱۰].

سلول‌های خورشیدی نسل سوم، این محدودیت را ندارند و با مکانیزمی کاملاً متفاوت با نسل‌های اول و دوم، انواع متنوعی از تکنولوژی‌ها را شامل می‌شود.

### ۱-۳-۳- سلول‌های خورشیدی فتوالکتروشیمیایی

سومین نسل از سلول‌های خورشیدی، سلول‌های فتوالکتروشیمیایی نامیده می‌شوند. این نوع از سلول‌ها که دارای قیمت پایین و همچنین فرآیند ساخت راحت‌تر نسبت به نسل‌های قبل می‌باشد [۱۱]، شامل انواع مختلفی است. مانند [۱۲]:

- ✓ سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا<sup>۴</sup>
- ✓ سلول‌های خورشیدی کوانتوم دات<sup>۵</sup>
- ✓ سلول‌های خورشیدی پروسکایت<sup>۱</sup>

<sup>1</sup> copper indium selenide

<sup>2</sup> copper indium gallium selenide

<sup>3</sup> gallium arsenide

<sup>4</sup> Dye Sensitized Solar Cell(DSSC)

<sup>5</sup> Quantum dot Sensitized Solar Cells(QDSCs)



## ۱-۴-سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا

این نوع از سلول‌های خورشیدی، به وسیله مواد رنگزا نور خورشید را جذب کرده و الکترون تولید شده را به بستر نیمه هادی انتقال می‌دهند. بیشینه بازده تبدیلی که برای این سلول‌ها گزارش شده است ۱۲.۶٪ می‌باشد. به طور کلی این سلول‌ها از سه المان اصلی تشکیل شده است:

رنگدانه، فتوالکتروود، الکتروولیت

هر سه مورد بالا به هم وابسته بوده و ارتباط زیادی باهم داشته به طوری که اخلاص در هریک از آن‌ها باعث تغییر در راندمان سلول می‌شود.

### ۱-۴-۱-فتوالکتروود

یک فتوالکتروود(فتوآند) در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا از نیم‌رساناهای با گاف نواری پهن (۳-۳.۷ eV) تشکیل شده است که بر روی زیر لایه ای که عمدتاً FTO می‌باشد، به روش‌های مختلف لایه نشانی می‌شوند. از جمله نیم‌رساناهایی که در این نوع سلول‌ها بکار می‌روند،  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{BaTiO}_3$ ،  $\text{SrTiO}_3$ ،  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  است [۱۳]. این اکسیدهای نیم‌رسانا که بصورت متخلخل لایه نشانی می‌شوند، در ضخامت (حدود ۱۱ میکرون) و ساختارهای مختلف وظیفه‌ی جذب رنگدانه و دریافت بهینه‌تر نور فرودی را برعهده دارند.

### ۱-۴-۲-الکتروولیت

اصلی‌ترین وظیفه الکتروولیت، انتقال الکترون‌ها بین فتوآند و الکتروود مقابل است که ثبات و ماندگاری سلول، بستگی به خواص الکتروولیت دارد. جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز سلول، ارتباط مستقیم با الکتروولیت دارد. از جمله ویژگی‌های الکتروولیت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۴] و [۱۵]:

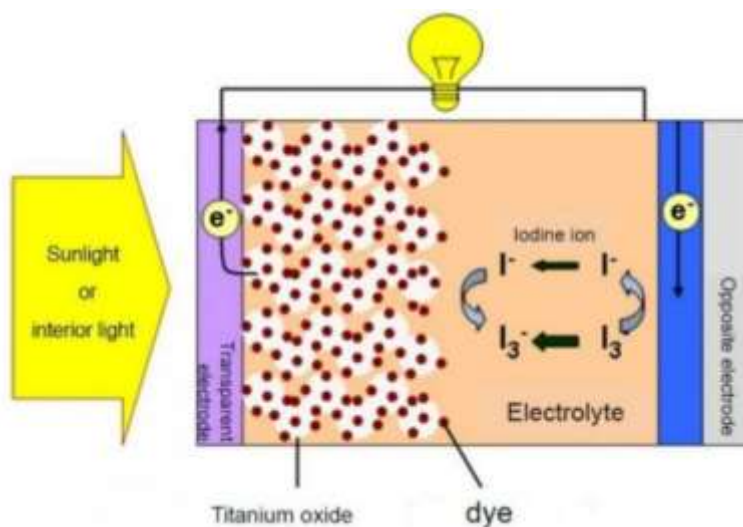
۱. رسانایی الکتریکی بالا و ویسکوزیته پایین جهت شارش سریع حفره‌ها
۲. ارتباط سطحی خوب با نیم‌رسانا و الکتروود مقابل
۳. نباید باعث جدا شدن رنگدانه‌ها از سطح نیم‌رسانا و تخریب آن‌ها شود
۴. جذب نور در ناحیه مرئی نداشته باشد

الکترولیت‌ها در این نوع سلول‌ها به سه دسته، الکترولیت مایع، الکترولیت جامد و الکترولیت شبه

جامد تقسیم می‌شوند.

### ۱-۴-۳-رنگدانه

نقش رنگدانه، جذب نور و انتقال الکترون‌ها به نوار رسانش نیم‌رسانا است. در فصل سوم به طور مفصل انواع مختلف رنگدانه‌ها و نحوه سنتز آن‌ها بررسی شده است. در شکل ۱-۷ اجزای مختلف سلول و نحوه عملکرد آن نشان داده شده است.



شکل ۱-۷: ساختار سلول خورشیدی حساس به مواد رنگزا

## ۱-۵-سلول‌های خورشیدی کوانتوم دات

به طور کلی در این سلول‌ها دو تا الکتروند آند و کاتد است که در بین آن‌ها کوانتوم دات‌هایی هستند که الکترون‌ها و حفره‌ها در بین آن جابجا می‌شوند. کوانتوم دات یک نیم‌رسانا نانوساختار است که تحرک الکترون-حفره را در هر سه جهت فضایی محدود می‌کند

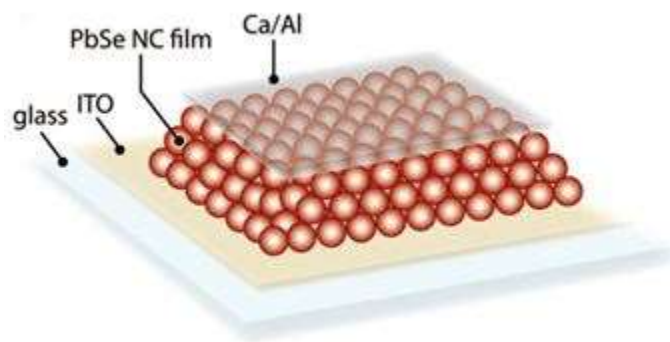
توانایی تنظیم گاف انرژی، خصوصیتی است که کوانتوم دات را برای استفاده در سلول‌های خورشیدی مناسب ساخته است. از این نظر آن‌ها شبیه سلول‌های چندلایه گران قیمت هستند، با این تفاوت که هزینه‌ی تولید نقاط کوانتومی بسیار پایین‌تر است [۱۶]. در ادامه به چند نمونه از ساختار سلول‌های خورشیدی مبتنی بر نقاط کوانتومی خواهیم پرداخت:

### ۱-۵-۱-سلول‌های خورشیدی شاتکی<sup>۱</sup>

یک سلول شاتکی ساده‌ترین وسیله فتوولتائیک است که می‌تواند ساخته شود. در این وسیله یک اکسید رسانای شفاف با تابع کار نسبتاً بزرگ نظیر ITO با یک لایه نقطه‌ی کوانتومی کلئیدی، اتصالی اهمی را تشکیل می‌دهد. در پشت وسیله نیز یک فلز با تابع کار کم، نظیر آلومینیوم یا منیزیم، یک پیوندگاه جداکننده بار جهت استخراج الکترون‌ها و دفع حفره‌ها ایجاد می‌کند [۱۷]. تفاوت محل تراز فرمی در فلز و نیم‌رسانا سبب انتقال بار از فلز به نیم‌رسانای نوع p شده و به این ترتیب اتصال شاتکی شکل می‌گیرد. شکل ۱-۸ ساختار متداول سلول شاتکی را نشان می‌دهد.

---

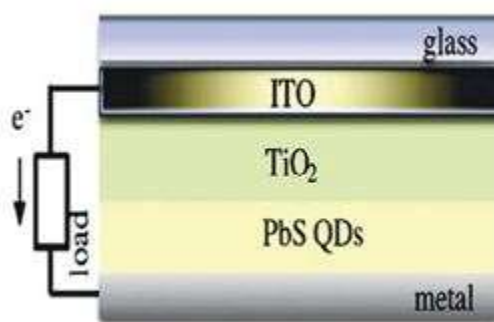
<sup>1</sup> Schottky Solar Cells



شکل ۸-۱: شمای کلی سلول شاتکی

### ۱-۵-۲- سلول‌های خورشیدی پیوند ناهمگون تهی شده<sup>۱</sup>

در سال ۲۰۱۰ محققان یک ساختار موفقیت آمیز را برای سلول‌های خورشیدی کوانتوم دات کلئیدی پیشنهاد دادند که محدودیت اصلی سلول‌های شاتکی، یعنی ولتاژهای داخلی پایین، را برطرف می‌کرد [۱۸] و اخیراً محققان بازده تبدیل ۶٪ را گزارش داده‌اند [۱۷]. ساختار این سلول به طور کلی شامل یک لایه کوانتوم دات است که بین لایه‌ی انتقال دهنده‌ی الکترون (معمولاً  $\text{TiO}_2$ ) و یک الکتروود فلزی قرار گرفته است. شکل ۹-۱ ساختار سلول خورشیدی پیوند ناهمگون تهی شده را نشان می‌دهد.

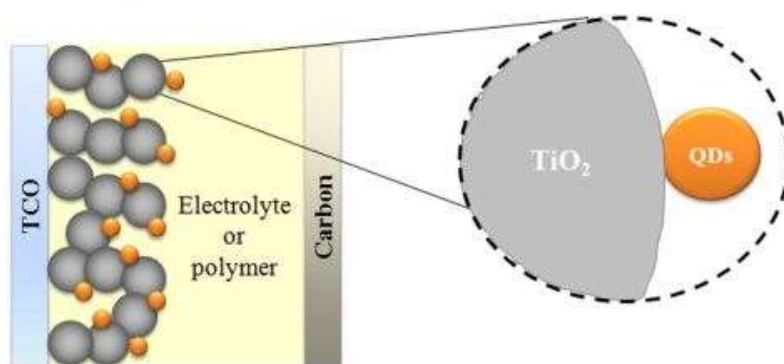


شکل ۹-۱: شمای سلول ناهمگن تهی شده

<sup>1</sup> Depleted heterojunction solar cells

### ۱-۵-۳ سلول‌های خورشیدی حساس به کوانتوم دات<sup>۱</sup>

این دسته از سلول‌ها که نوع جدیدی از سلول‌های حساس به مواد رنگزا (DSSC) هستند توجه قابل ملاحظه‌ای را به عنوان وسایل فتوولتائیک نسل سوم به خود جذب کرده‌اند [۱۹]. تفاوت میان سلول‌های خورشیدی حساس به کوانتوم دات (QDSSC) و DSSC ها، حساس کننده‌ی مورد استفاده است. در DSSC ها، حساس کننده یک مولکول رنگ آلی یا یک ترکیب آلی-فلز است در حالیکه در QDSSC ها حساس کننده‌ی نقاط کوانتومی یک ماده نیم‌رسانای غیرآلی است [۱۸]. در QDSSC ها سطح بزرگ میکروسکوپی با یک تک لایه از کوانتم دات حساس می‌شود و یک الکترولیت احیاگر، فضای خالی اطراف نانو ساختار را پر می‌کند (شکل ۱-۱۰)



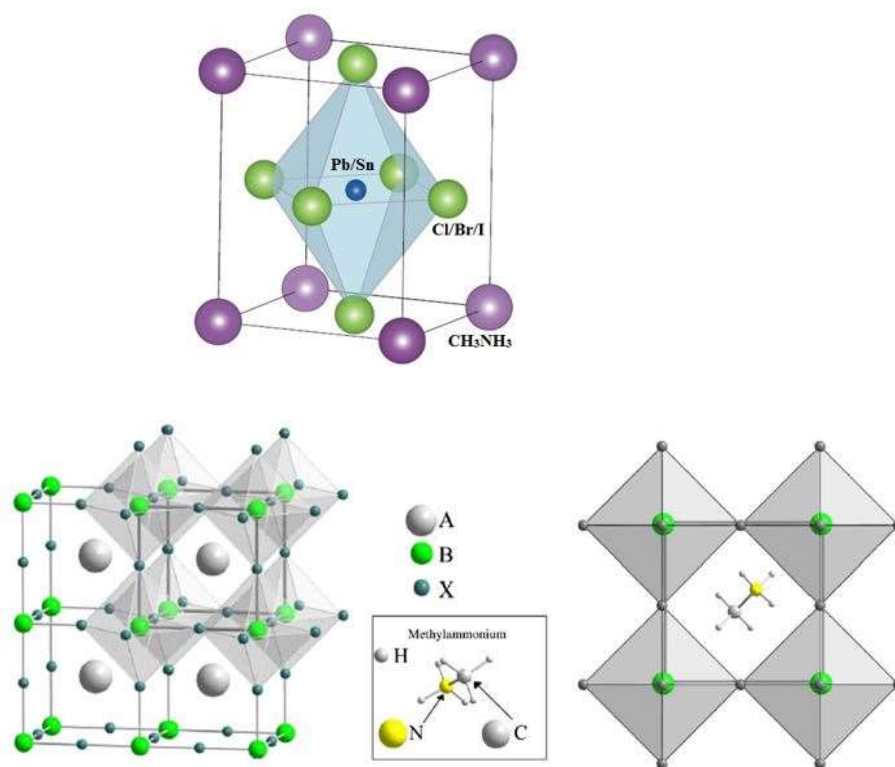
شکل ۱-۱۰: شمای سلول خورشیدی حساس به کوانتوم دات

تا کنون محققان توانسته‌اند به بازده ۷٪ از این دسته از سلول‌ها دست یابند [۲۰].

<sup>1</sup> Quantum dot sensitized solar cell

## ۱-۶- سلول‌های خورشیدی پروسکایت

در سال 2009 ساخت اولین سلول خورشیدی پروسکایتی با بازده ۳/۸۱٪ گزارش شد [۲۱]. لایه جاذب نور در این نوع سلول‌ها شامل یک ترکیب با ساختار پروسکایت است که معمول‌ترین آن یک هیبرید آلی - معدنی سرب<sup>۱</sup> می باشد. ساختار پروسکایت این مواد به صورت  $ABX_3$  نشان داده می‌شود که در آن X یون عنصر هالید، B یون عنصر سرب یا قلع و A یون یک مولکول آلی (متیل آمونیوم  $CH_3NH_3$  یا فورم آمیدیوم  $NH_2(CH)NH_2$  می‌باشد. (شکل ۱-۱۱)



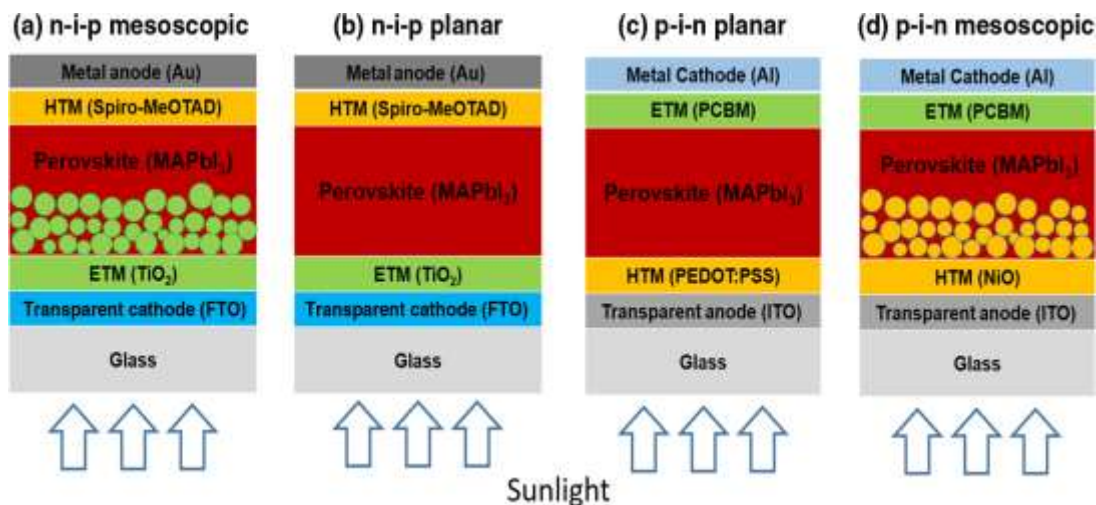
شکل ۱-۱۱: طرح‌واره‌ای از ساختار پروسکایت  $ABX_3$ . (شکل بالا نمایی از هشت وجهی  $PbX_6$  را نشان می‌دهد).

<sup>۱</sup> Methylammonium Lead iodide perovskite



این مواد ویژگی‌های خاص ترکیبات آلی مانند انعطاف‌پذیری بالا و سنتز آسان را همراه با خواص خوب ترکیبات معدنی از جمله پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، مقاومت مکانیکی و سختی زیاد دارند. حسن استفاده از این مواد این است که با استفاده از آن‌ها می‌توان سلول‌های خورشیدی با بازده بالا از فاز محلول و با هزینه کم تولید نمود. بازده سلول خورشیدی تولید شده با کنترل ترکیب و نظم ساختاری این مواد قابل تنظیم خواهد بود.

معمولاً سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر روی یک قالب  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل لایه‌نشانی می‌شوند که جدایی و انتقال الکترون‌ها از طریق  $\text{TiO}_2$  مزومتخلخل انجام می‌پذیرد و لایه‌ی پروسکایت تنها به عنوان یک لایه‌ی جاذب عمل می‌کند. شکل ۱-۱۲ ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی را در دو حالت مستقیم و معکوس نشان می‌دهد که در تمامی آن‌ها ETM لایه انتقال دهنده الکترون، HTM لایه انتقال دهنده حفره، FTO کاتد و طلا (Au) آند می‌باشد.



شکل ۱-۱۲: الف) ساختار مستقیم به صورت مزومتخلخل ب) ساختار مستقیم بدون تخلخل ج) ساختار معکوس

بدون تخلخل د) ساختار معکوس به صورت مزومتخلخل

در سال ۲۰۱۳ برای اولین بار یک سلول خورشیدی بر پایه پروسکایت  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  با ساختار مسطح از طریق لایه نشانی دو منبعی در خلاء ساخته شد که برای سلول خورشیدی-FTO/bl-  $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$  بازده ۱۵/۴٪ گزارش شد [۲۲]. سرانجام در سال ۲۰۱۵ با جایگزینی ترکیب یدید سرب متیل آمونیوم ( $\text{MAPbI}_3$ ) با ترکیب یدید سرب فرم آمیدینیوم ( $\text{FAPbI}_3$ ) سلول خورشیدی با بازده ۲۰/۱٪ بدست آمد [۲۳].

## ۱-۷- مشخصه یابی سلول های خورشیدی به کمک آنالیز جریان - ولتاژ

مشخصه های جریان-ولتاژ سلول خورشیدی در حالت تاریک و تحت تابش نور در شکل (۱-۱۳) نشان داده شده است. نخستین پارامتر جهت مشخصه یابی خروجی سلول های خورشیدی جریان مدار کوتاه<sup>۱</sup>  $I_{sc}$  است که در واقع جریان حاصل از یک سلول خورشیدی در ولتاژ صفر می باشد. پارامتر دوم ولتاژ مدار باز  $V_{oc}$  است. هنگامی که ولتاژ بایاس به اندازه ولتاژ مدار باز باشد، آهنگ تولید و باز ترکیب الکترون باهم برابر شده و جریان خالص صفر می شود. در این حالت ولتاژ سلول برابر با  $V_{oc}$  است. پارامتر سوم جهت مشخصه یابی، عامل پرشدگی  $FF$  است که عاملی تعیین کننده برای رفتار کلی یک سلول خورشیدی می باشد. عامل پرشدگی بصورت مساحت مستطیل نشان داده شده در شکل (۱-۱۳) می باشد و مقدار آن عددی بین ۰ و ۱ است که هرچه مقدار بیشتری داشته باشد و به ۱ نزدیک تر باشد، نشان دهنده ی عملکرد بهینه ی سلول خورشیدی است.

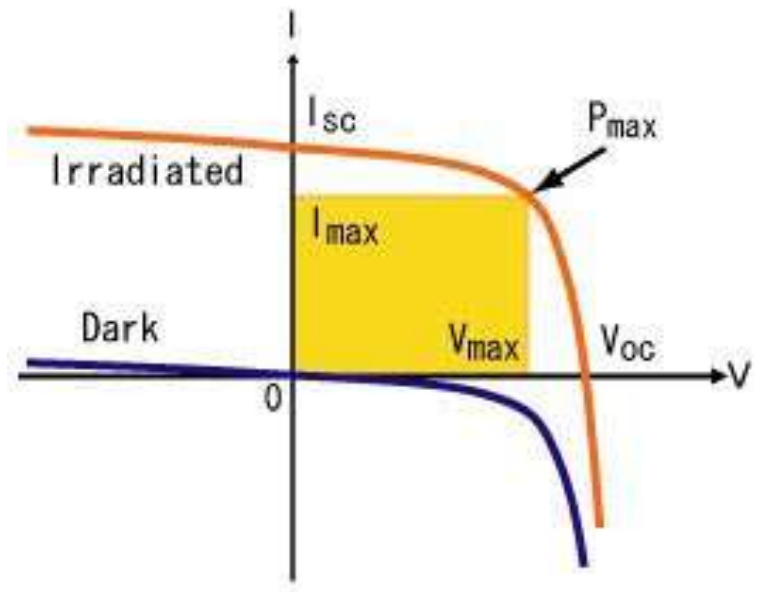
$$FF = \frac{(JV)_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1-1)$$

مهمترین پارامتر، بازده نهایی قطعه  $\eta$  است که توسط رابطه (۱-۲) بیان می شود.

---

<sup>1</sup> Short Circuit Current

$$\eta = \frac{(JV)_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (2-1)$$



شکل ۱-۱۳: مشخصه I-V سلول‌ها خورشیدی



۲. فصل دوم: (مروری بر منابع تحقیق در زمینه سلول‌های

خورشیدی حساس به مواد رنگزا)

## ۲-۱- مقدمه

اولین سلول خورشیدی حساس به مواد رنگزا از الکتروود  $\text{TiO}_2$  به وسیله وچ پولوس<sup>۱</sup> و گرانزل<sup>۲</sup> در سال ۱۹۸۸ گزارش شد [۲۴]. اگرچه جدایش بار در راندمان بالا انجام گرفت اما بدلیل جذب نوری کم مربوط به سلول‌های خورشیدی، بازده تبدیل انرژی بالا نبود. این پدیده به دلیل جذب کم رنگدانه‌ها در سطح نسبتاً صاف الکتروود نیم‌رسانا بود. در سال ۱۹۹۱ ارگان<sup>۳</sup> و گراتزل این مشکل را با به کار بردن الکتروود  $\text{TiO}_2$  نانومتخلخل حل کردند. بازده این سلول در حدود ۷٪ بود [۲۵]. بعد از آن تحقیقات و پیشرفت‌ها به سرعت در این زمینه انجام شد. یکی از موضوعاتی که در این زمینه محققان به آن پرداخته‌اند، جایگزینی یک اکسید نیم‌رسانا با ویژگی‌های الکتریکی مناسب‌تر به جای اکسید تیتانیوم است. در این پروژه نیز از اکسید روی و اکسید قلع بجای اکسید تیتانیوم استفاده شد و تاثیرات آن بر بازده مورد بررسی قرار گرفت.

لذا در این فصل برخی از مقالاتی که در زمینه سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه نیم‌رساناهای  $\text{ZnO}$  و  $\text{SnO}_2$  و یا ترکیب آن‌ها وجود دارد مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲-۲- منابع تحقیق در زمینه سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر

### پایه $\text{ZnO}$

اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) یکی از نیم‌رساناهای گروه ۵-۲ با گاف انرژی مستقیم (۳/۳۷ev) است که بدلیل ساختار نواری و خواص فیزیکی مشابه با  $\text{TiO}_2$  و همچنین موبیلیتی الکترون بیشتر نسبت به آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در ادامه به برخی از این مقالات در این زمینه خواهیم پرداخت.

---

<sup>1</sup> Vlachopoulos

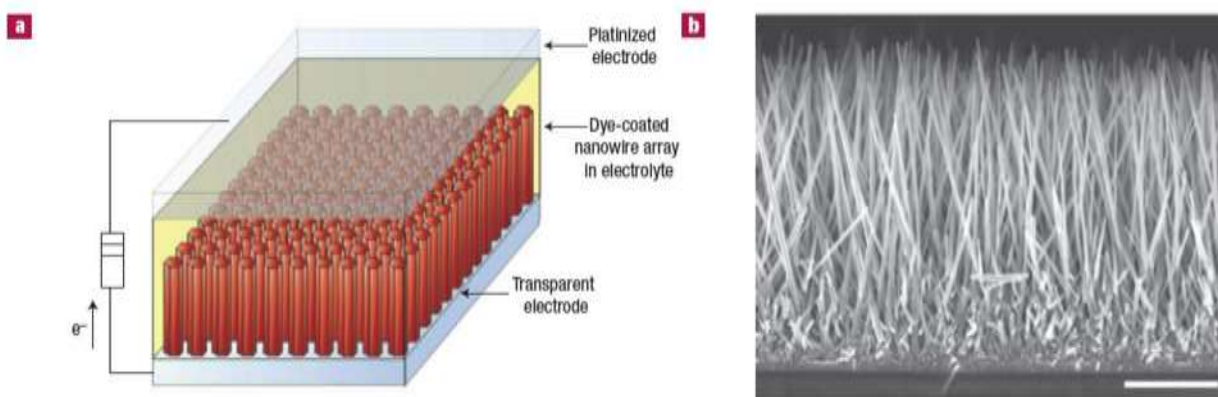
<sup>2</sup> Gratzel

<sup>3</sup> O'Regan

## ۲-۲-۱- سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا نانوسیم

(Nanowire dye sensitized solar cell)

در این مقاله که در سال ۲۰۰۵ توسط Law و همکاران گزارش شده است [۲۶]، با بکاربردن نانوسیم‌های ZnO توانستند به بازده ۱.۲ تا ۱.۵ درصدی دست یابند. لایه نشانی فتوآند به روش dip coating انجام گرفته است و سپس در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  برای مدت ۳۰ دقیقه تحت بازپخت قرار گرفتند. طول نانوسیم‌ها  $20-25\ \mu\text{m}$  می‌باشد. رنگدانه و الکترولیت مورد استفاده در این مقاله به ترتیب N719 و یدید/تری یدید است. در شکل ۱-۲ نمای شماتیک سلول و تصویر SEM از نانوسیم‌های سنتز شده نشان



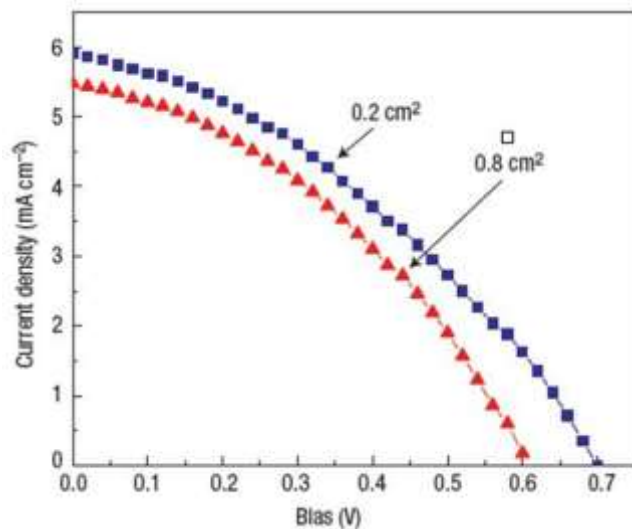
شکل ۱-۲: الف) نمای شماتیک سلول خورشیدی برپایه نانوسیم‌ها (ب) تصویر SEM از سطح مقطع آرایه‌های نانوسیم لایه

نشانی شده بر روی FTO

داده شده است.

نتایج حاصل از مطالعات فتوولتائیکی به صورت نمودار جریان - ولتاژ در شکل ۲-۲ و پارامترهای

اساسی سلول در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲: منحنی جریان - ولتاژ برای دو سلول با ناحیه سطح فعال  $0.2\text{cm}^2$  و  $0.8\text{cm}^2$

جدول ۱-۲: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی ساخته شده با ناحیه سطح فعال  $0.2\text{cm}^2$  و  $0.8\text{cm}^2$

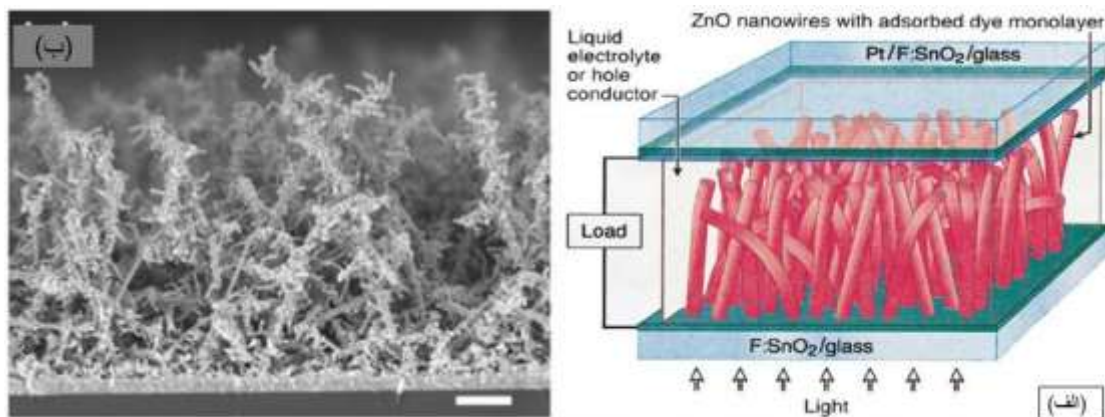
FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η/.
۰.۳۸ - ۰.۳۶	۰.۷۱ - ۰.۶۱	۵.۵۸ - ۵.۳	۱.۵ - ۱.۲

## ۲-۲-۲- سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه نانوسیم

(Nanowire based dye sensitized solar cells)

در این مقاله که در سال ۲۰۰۵ توسط Baxter گزارش شده است [۲۷]، نانو سیم‌ها با طول  $\mu\text{m}$  ۱۰ به روش MOCVD بر روی زیر لایه FTO رشد داده شدند. رنگدانه مورد استفاده N719 است. در شکل ۳-۲ نمای شماتیک سلول و تصویر SEM از نانوسیم‌های سنتز شده نشان داده شده است.



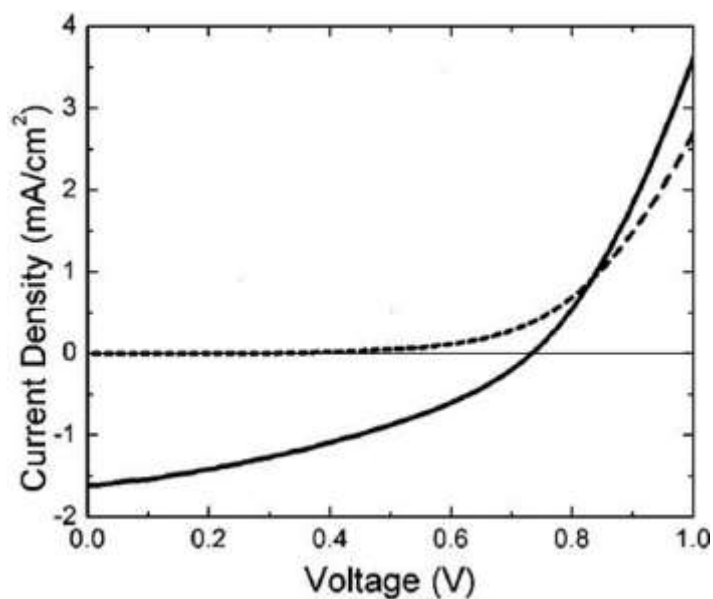


شکل ۲-۳: الف) نمای شماتیک سلول خورشیدی بر پایه نانوسیم‌ها (ب) تصویر SEM از سطح مقطع آرایه‌های

نانوسیم

نتایج حاصل از مطالعات فتوولتائیکی به صورت نمودار جریان - ولتاژ در شکل ۲-۴ و پارامترهای

اساسی سلول در جدول ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۴: منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی ساخته شده با ناحیه سطح فعال  $0.5 \text{ cm}^2$  در حالت

تاریکی (نقطه چین) و در حالت زیر نور  $1000 \text{ W/m}^2$  (خط مشکی)

جدول ۲-۲: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول خورشیدی ساخته شده

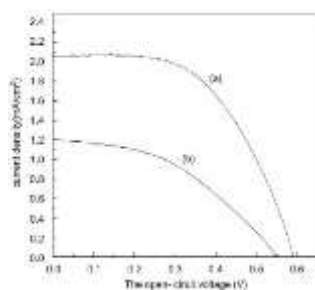
FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η/.
۰.۳۸	۰.۷۴	۱.۶۲	۰.۵

### ۲-۲-۳- تهیه نانوذرات و نانو ورقه‌های ZnO به جهت کاربرد در سلول‌های

#### خورشیدی حساس به مواد رنگزا

(Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye sensitized solar cells)

این مقاله در سال ۲۰۰۷ توسط Suliman و همکاران گزارش شده است [۲۸]. در این گزارش نانوذرات و نانو ورقه‌های ZnO به روش هیدروترمال سنتز شدند. سپس از پودرهای بدست آمده خمیر تهیه و به روش دکتر بلید بر روی TCO با ضخامت حدود ۶ μm لایه نشانی انجام گرفت. بعد از آن لایه‌ها در دمای ۴۵۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه تحت بازپخت قرار گرفتند و سپس بعد از خنک شدن در رنگدانه N3 غوطه‌ور شدند. در آخر سلول بسته شده (ناحیه سطح فعال: ۰.۴ cm<sup>2</sup>) و نتایج حاصل از مطالعات فتوولتائیکی به صورت نمودار جریان - ولتاژ در شکل ۲-۵ و پارامترهای اساسی سلول در جدول ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۵: منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه الف) نانورقه‌های ZnO و ب) نانوذرات

ZnO

جدول ۲-۳: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول‌های ساخته شده بر پایه نانورقه‌ها و نانوذرات ZnO

FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η/.	
۰/۵۵	۰/۵	۲/۰۵۹	۱/۵۵	نانورقه‌های ZnO
۰/۵۱	۰/۵۷۳	۱/۲	۰/۷۵	نانوذرات ZnO

## ۲-۲-۴-نانو کریستال‌های ZnO برای راندمان بالا در سلول‌های خورشیدی حساس

### به مواد رنگزا

(Aggregation of ZnO Nanocrystallites for high conversion efficiency in dye sensitized solar cells)

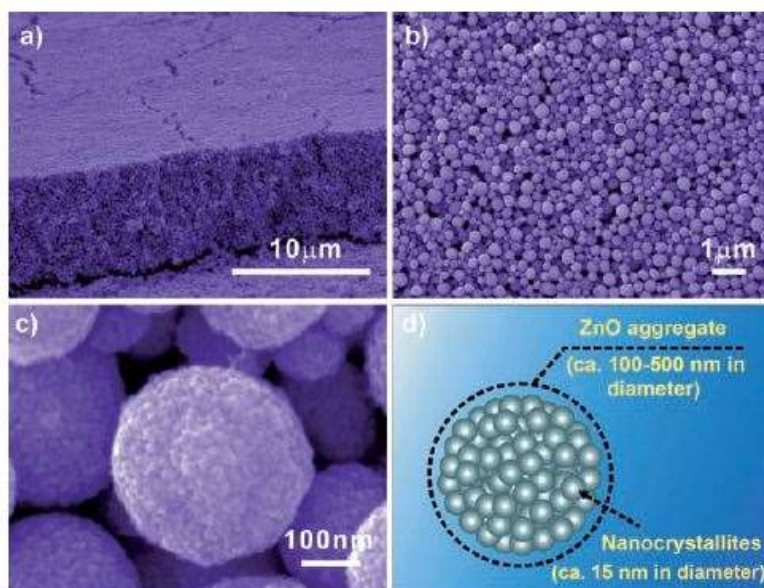
این مقاله در سال ۲۰۰۸ توسط Zhang و همکاران گزارش شده است [۲۹]. سلول‌های ساخته شده در این گزارش بر پایه لایه‌های ZnO تجمع یافته است. محلول مورد نظر از نانوکریستال‌های ZnO بدست آمد و سپس بصورت چکاندن قطره بر روی FTO پخش شد. ضخامت لایه در حدود ۹ μm می‌باشد. چهار نمونه با مورفولوژی و دمای بازپخت متفاوت به همین روش سنتز شد و تاثیر آن‌ها در راندمان سلول‌های

ZnO aggregates<sup>۱</sup>

خورشیدی مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به آن‌ها پرداخته شده است.

نمونه ۱:

این نمونه تحت دمای  $350^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت قرار گرفته است. رنگدانه مورد استفاده N3 (  $L=4,4'$ -dicarboxy-  $2,2'$ -bipyridine ) بوده است. شکل ۲-۶ نشانگر تصویر SEM این نمونه می‌باشد.



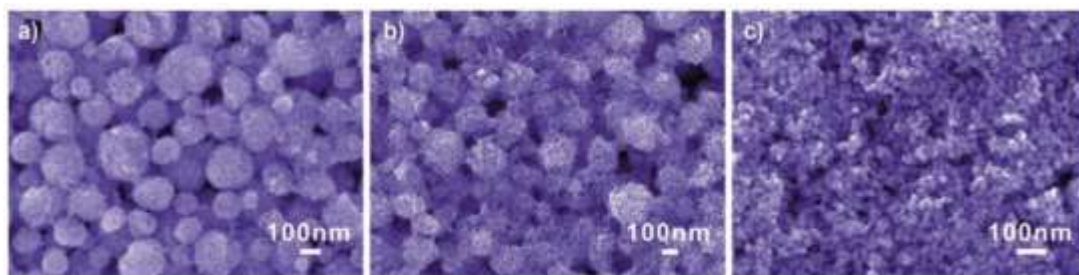
شکل ۲-۶: الف) تصویر SEM از سطح مقطع لایه ZnO تجمع یافته ب) تصویر SEM از بالای لایه ZnO تجمع یافته

در مقیاس ۱ میکرون ج) تصویر FESEM از لایه د) تصویری شماتیک از میکروساختارهای ZnO تجمع یافته نزدیک

نانوکریستال‌ها

نمونه‌های ۲، ۳ و ۴ هم با ویژگی‌های ساخت مشابه ولی با دمای بازپخت به ترتیب  $170^{\circ}\text{C}$ ،  $180^{\circ}\text{C}$  و

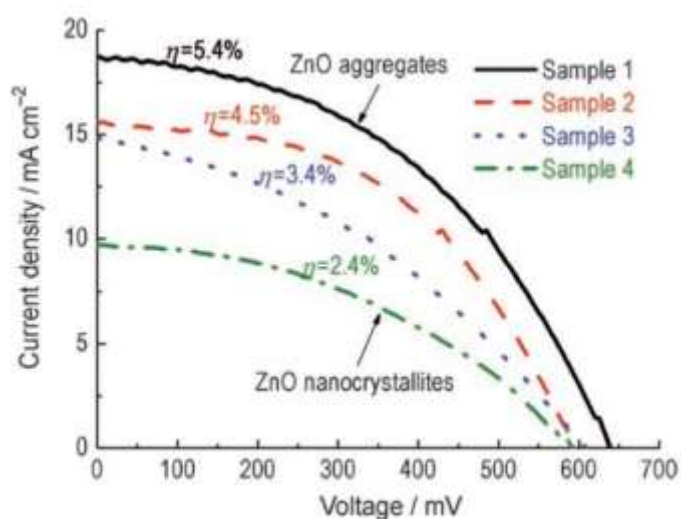
$190^{\circ}\text{C}$  انجام گرفته است.



شکل ۷-۲: تصویر SEM برای نمونه‌های (a) ۱۷۰°C، (b) ۱۸۰°C، (c) ۱۹۰°C

نتایج حاصل از مطالعات فتوولتائیکی به صورت نمودار جریان - ولتاژ در شکل ۲-۸ و پارامترهای

اساسی سلول در جدول ۲-۴ نشان داده شده است.



شکل ۲-۸: منحنی جریان - ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده

جدول ۲-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی ساخته شده

FF	Voc(mv)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η/.	
۴۵/۱	۶۳۵	۱۸/۷	۵/۴	نمونه ۱
۴۸/۷	۵۹۵	۱۵/۶	۴/۵	نمونه ۲
۳۷/۸	۶۰۵	۱۴/۹	۳/۴	نمونه ۳
۴۱/۱	۵۹۵	۹/۷	۲/۴	نمونه ۴

## ۲-۲-۵- رشد به روش هیدروترمال و کاربرد لایه‌های نانوسیم اکسیدروی با لایه-

های بافر اکسیدروی و اکسید تیتانیوم در سلول‌های خورشیدی حساس به

### مواد رنگزا

(Hydrothermal growth and application of ZnO nanowire films with ZnO and TiO<sub>2</sub> buffer layers in dye sensitized solar cells)

این مقاله در سال ۲۰۰۹ توسط Yang و همکاران گزارش شده است [۳۰]. در این گزارش لایه بذری ZnO با ضخامت حدود ۱ μm به عنوان لایه بافر به دو روش Spin-coating و dip-coating آماده شد و سپس به روش هیدروترمال رشد داده شده است. طول نانوسیم‌ها در نهایت حدود ۹ μm می‌باشد. راندمان و ویژگی‌های فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی برای هر کدام از لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفته شده است. علاوه بر آن برای ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه ZnO از لایه بافر TiO<sub>2</sub> نیز استفاده شده است و راندمان آن با سلول‌های قبل مقایسه شده است.

بیشترین راندمان مربوط به لایه بافر TiO<sub>2</sub> با راندمان ۱/۰۱٪ می‌باشد. زیرا لایه بافر TiO<sub>2</sub> به طرز موثری از باز ترکیب حامل‌های بار که در روی سطح بین لایه و الکترولیت و زیر لایه و الکترولیت هستند، جلوگیری می‌کند.

پارامترهای اساسی سلول در جدول ۲-۵ نشان داده شده است.

جدول ۲-۵: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ساخته شده

FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η٪
۰/۵	۰/۵۴	۳/۷۲	۱/۰۱

## ۲-۳- منابع تحقیق در زمینه سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا

### بر پایه $\text{SnO}_2$

اکسید قلع، یک نیم‌رسانای نوع n با گاف نواری پهن و مستقیم به اندازه  $3/62\text{eV}$  است. در مقایسه با اکسید روی، اکسید قلع از مزایایی همچون پایداری شیمیایی بالا، گاف انرژی بزرگتر و انرژی قید اکسیتونی بیشتر برخوردار است. این نیم‌رسانا بدلیل شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی، رسانندگی شبه-فلزی و ثابت شیمیایی بزرگ، به‌عنوان گزینه‌ای مناسب در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا به شمار می‌آید.

## ۲-۳-۱- الکترودهای نانومتخلخل $\text{SnO}_2$ برای سلول‌های خورشیدی حساس به

### رنگدانه: بهبود عملکرد سلول توسط سنتز کلوئیدهای $\text{SnO}_2$ ۱۸ نانومتری

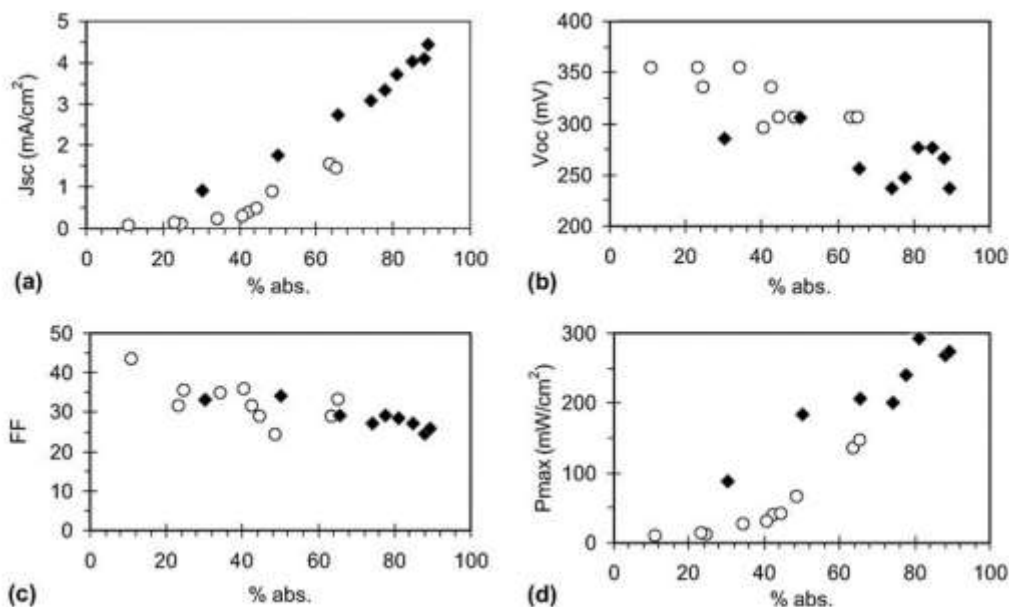
(Nanoporous  $\text{SnO}_2$  electrodes for dye sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18nm  $\text{SnO}_2$  colloids )

این مقاله در سال ۲۰۰۲ توسط Chappel و همکاران ارائه شده است [۳۱]. در این مقاله عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه، برای نانوذرات تجاری اکسید قلع (CNE)<sup>۱</sup> با ذرات کلوئیدی سنتز شده به روش هیدروترمال (SNE)<sup>۲</sup> مقایسه شده‌اند. محلول که با روش هیدروترمال تهیه شده است به روش اسپین کوتینگ روی FTO نشانده شده است. و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه قرار گرفت و سپس در محلولی از رنگدانه ی Solaronix SA و اتانول غوطه ور شده است. مقایسه الکترودهای جدید (SNE) با الکترودهای استاندارد (CNE) افزایش ۲/۱ برابری در بازده تبدیل نور را نشان می‌دهد. قابل توجه است که دلیل اصلی این بهبود، افزایش جریان حاصل از نور است که در نتیجه الکترون‌های بیشتری

<sup>۱</sup> commercial nanoporous electrodes

<sup>۲</sup> synthesized nanoporous electrodes

به سمت الکترولیت رفته و باعث افزایش آهنگ پراکندگی الکترون‌ها می‌شود.



شکل ۲-۹: مقایسه ی فاکتورهای مختلف برای دو سلول ساخته شده (دایره ها برای CNE و لوزی ها برای SNE)

## ۲-۳-۲- سلول‌های خورشیدی حساس به رنگزا بر پایه آرایش نانوذرات با آرایه-

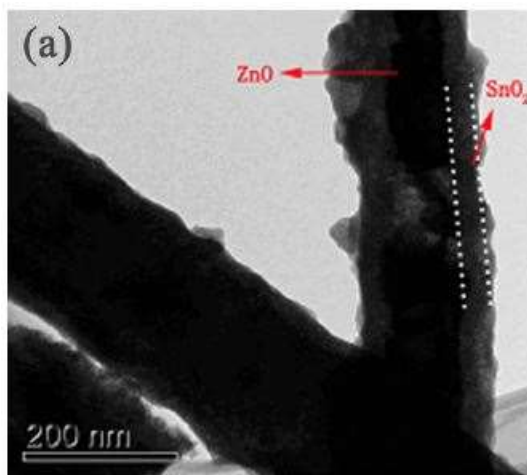
### های نانوسوزن هسته/پوسته، اکسیدروی / اکسید قلع

(Dye Sensitized solar cell based on nanoparticle decorated ZnO/SnO<sub>2</sub> core/shell nanoneedle arrays)

این مقاله در سال ۲۰۱۴ توسط Zhou و همکاران گزارش شده است [۳۲]. آرایه‌های نانوسوزن‌های هسته/پوسته ZnO/SnO<sub>2</sub> توسط روش سنتز دومرحله‌ای ساخته شدند. نانو سوزن‌های ZnO توسط روش هیدروترمال به همراه F<sup>-</sup> (که به عنوان بهبوددهنده رشد بلور) تهیه شدند. سپس یک لایه نانوذره SnO<sub>2</sub> فوق نازک روی سطح نانوسوزن‌های ZnO به روش dipcoating لایه نشانی شد. لایه SnO<sub>2</sub> تغییر محسوسی در مورفولوژی و ساختار آرایه‌های نانوسوزن‌های ZnO ایجاد نکرد ولی فضای سطحی آرایه‌ها را

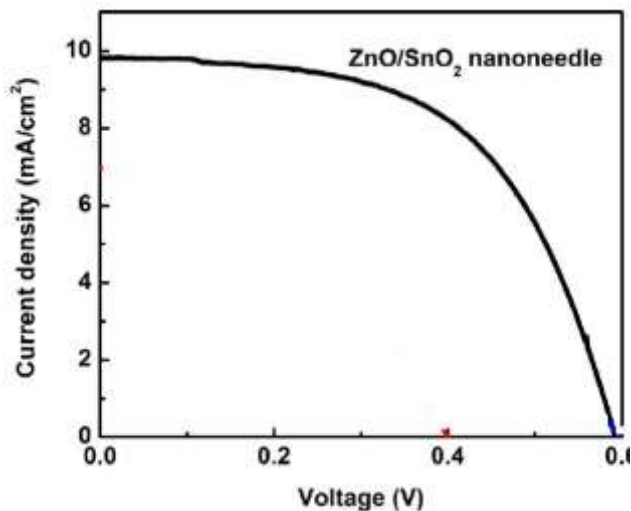


برای جذب رنگدانه بیشتر فراهم کرد و منجر به افزایش بازده از ۲/۸۷٪ به ۴/۷۱٪ گردید. شکل ۲-۱۰ تصویر TEM از این ساختار را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۰: تصویر TEM از ساختار هسته-پوسته ZnO/SnO<sub>2</sub>

نتایج حاصل از مطالعات فتوولتائیکی به صورت نمودار جریان - ولتاژ در شکل ۲-۱۱ و پارامترهای اساسی سلول در جدول ۲-۶ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۱: منحنی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه نانوسوزن‌های ZnO/SnO<sub>2</sub>

جدول ۲-۶: ویژگی فتوولتائیک سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه نانوسوزن های ZnO/SnO<sub>2</sub>

FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η/.
۰/۵۷	۰/۵۹	۹/۸	۴/۷۱

### ۳. فصل سوم: (سنتز مواد رنگزا و بررسی نتایج)

### ۳-۱-مقدمه

مواد رنگزا یکی از بخش های اصلی سلول های خورشیدی نسل سوم هستند که نقش آن ها جذب نور خورشید و تولید الکترون و انتقال آن به بستر نیمه هادی است. به طور کلی مواد رنگزا را می توان به دو گروه مواد رنگزای آلی (غیر فلزی) و مواد رنگزای آلی- معدنی (فلزی) تقسیم کرد. در طراحی سلول های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا، ابتدا از کمپلکس های آلی-معدنی روتنیم استفاده شد. مواد رنگزای آلی-معدنی ترکیباتی گران قیمت بوده که از طریق روش های پیچیده سنتز شده و خالص سازی آن ها مشکل است. از طرف دیگر میزان روتنیم موجود در طبیعت بسیار محدود است. با تحقیقات بیشتر مشخص شد که این ترکیبات گران قیمت را می توان با مواد رنگزای آلی عاری از فلز ارزان قیمت تر که دارای ویژگی های تکنیکی مشابه ترکیبات آلی-معدنی باشند، جایگزین نمود. بنابراین مطالعات برای یافتن ساختار شیمیایی مناسب برای مواد رنگزایی که علاوه بر قیمت پایین، دارای راندمان کوانتومی نزدیک به ترکیبات آلی-معدنی بوده و ثبات نوری خوبی نیز داشته باشند آغاز شد و همچنان ادامه دارد. مواد رنگزای آلی که در سلول های خورشیدی استفاده می شوند به صورت D- $\pi$ -A نشان داده می شوند که در آن D یک گروه الکترون دهنده،  $\pi$  یک سیستم مزدوج (پل مزدوج) و A یک گروه الکترون گیرنده است [۳۳] و [۳۴]. یکی از ساختارهای نسبتاً جدید که اولین بار در سال ۲۰۰۴ معرفی شد، مواد رنگزا بر پایه ایندولین هستند. از ویژگی های این ماده می توان به موارد زیر اشاره کرد [۳۵]:

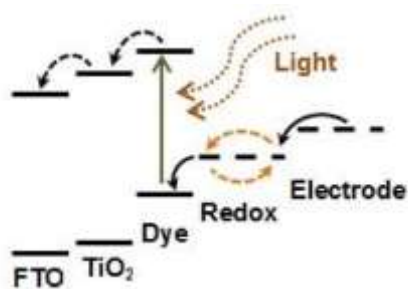
- ✓ ثبات نوری مناسب
- ✓ بازده سنتز بالا
- ✓ خالص سازی آن با روش های مرسوم و آسان انجام می گیرد
- ✓ بالاترین بازده کوانتومی مواد رنگزای آلی در سلول های خورشیدی متعلق به این طبقه (ایندولین ها) است.

در این پژوهش نیز سه نوع ماده رنگزای آلی جدید بر پایه ایندولین سنتز شد و عملکرد آن‌ها در سلول‌های خورشیدی مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲-۳- ویژگی‌های مواد رنگزای آلی قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی

ویژگی‌های مواد رنگزای آلی که در سلول‌های خورشیدی قابل استفاده هستند عبارتند از [۳۶]:

- ۱- آن‌ها باید دارای گروه‌های مانند  $\text{CO}_2\text{H}$ ،  $\text{SO}_3\text{H}$ ،  $\text{PO}_3\text{H}_2$  و  $\text{OH}$  باشند تا در سطح نیم رساناهایی همچون  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  جذب شوند.
- ۲- محدوده وسیعی از نور خورشید را جذب کند تا بازده کوانتومی قابل قبولی داشته باشند.
- ۳- این ترکیبات باید ثبات نوری متوسط یا بالا داشته باشند.
- ۴- قابلیت بازگشت به حالت اولیه خود را داشته باشند.
- ۵- سطح انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خاص (LUMO)<sup>۱</sup> از باند هدایت (CB)<sup>۲</sup> الکترون اکسید فلزی بیشتر باشد تا الکترون تهیج‌یافته به لایه نیمه‌هادی منتقل شود. (شکل ۳-۱)



شکل ۳-۱: فرآیند حرکت الکترون در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا

<sup>1</sup> Lower Unoccupied Molecular Orbital

<sup>2</sup> Conduction Band

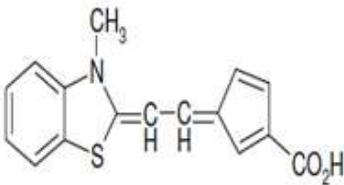
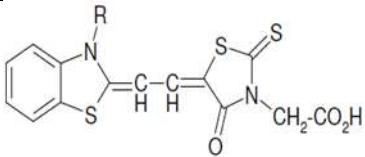
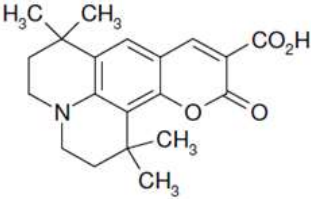
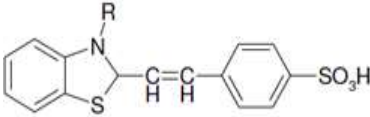
بطور کلی مواد رنگزای آلی عاری از فلز که قابلیت استفاده در سلول‌های خورشیدی را دارند را می‌توان به-  
صورت زیر طبقه بندی کرد [۳۷]:

- تیوفنها
- پلی‌انها
- سیانینها
- مروسیانینها
- هموسیانینها
- پرلنها
- فتالوسیانینها
- کومارینها
- ایندولینها

### ۳-۳- روند توسعه مواد رنگزای آلی در سلول‌های خورشیدی

در جدول ۳-۱ روند توسعه مواد رنگزای آلی بدون فلز به صورت خلاصه آورده شده است. منظور از راندمان، راندمان سنتز بازده واکنش‌های شیمیایی در تولید مواد رنگزا بوده و راندمان کوانتومی، بازده عملکرد سلول خورشیدی را نشان می‌دهند.

جدول ۱-۳: روند توسعه مواد رنگزای آلی بدون فلز

مرجع	راندمان کوانتومی	راندمان	ساختار	ماده اولیه سنتز	سال	نام
[۳۸]	۰/۳٪	٪۸۵		فتالوسیانین مس	۱۹۹۹	گراتزل و همکاران <sup>۱</sup>
[۳۹]	۱/۵٪	٪۵۵		مروسیانین	۲۰۰۰	لانل <sup>۲</sup> و همکاران
[۴۰]	٪۴	٪۷۰	 R= H, CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , ph	مروسیانین	۲۰۰۰	سایاما <sup>۳</sup> و همکاران
[۴۱]	۳/۴٪	٪۷۵		کومارین	۲۰۰۱	هارا <sup>۴</sup> و همکاران
[۴۲]	کمتر از ٪۱	٪۸۳	 R= H, CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , ph	هموسیانین	۲۰۰۱	وانگ <sup>۵</sup> و همکاران

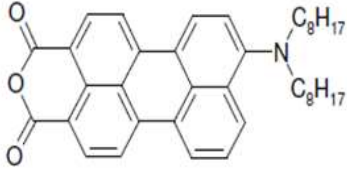
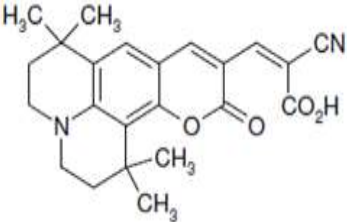
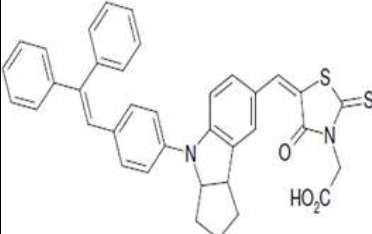
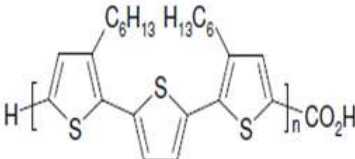
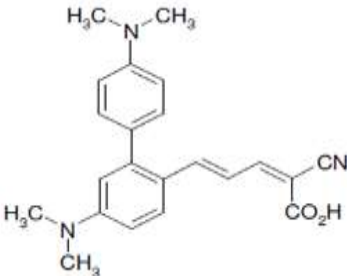
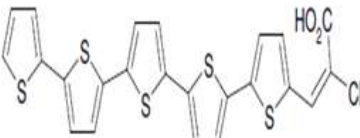
<sup>1</sup> Gratzel et al

<sup>2</sup> Lunell

<sup>3</sup> Sayama

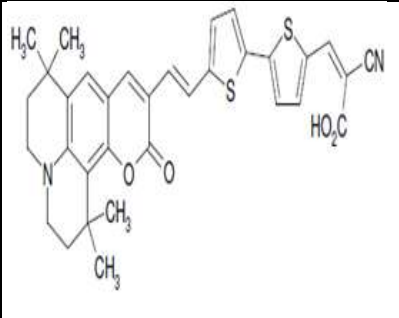
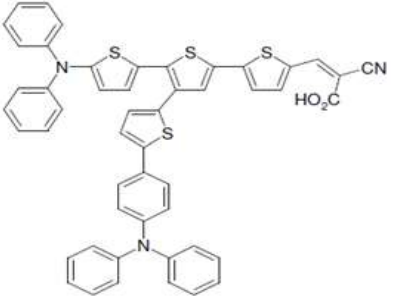
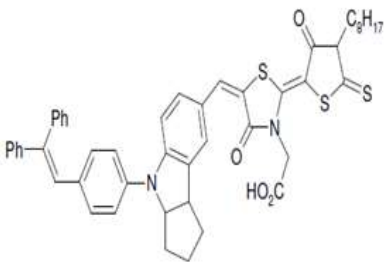
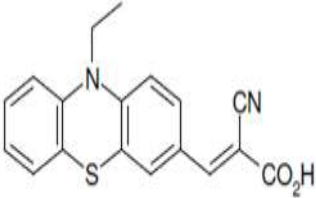
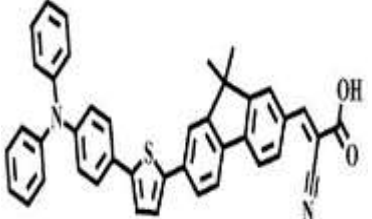
<sup>4</sup> Hara

<sup>5</sup> Wang

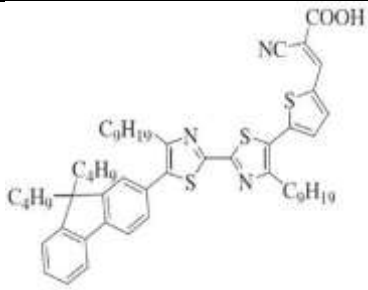
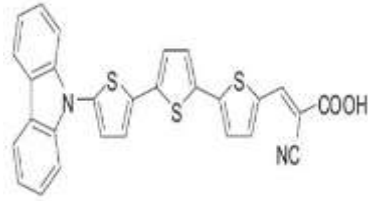
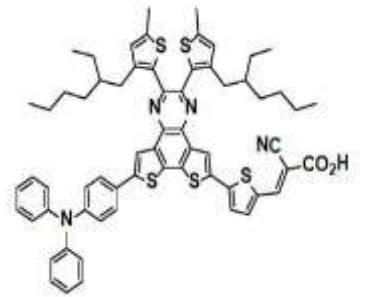
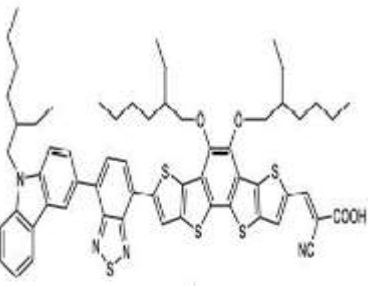
[۴۳]	۰/۹٪			پرلن	۲۰۰۲	فریر <sup>۱</sup> و همکاران
[۴۴]	۱/۴٪	٪.۸۵		کومارین	۲۰۰۳	هارا و همکاران
[۴۵]	۶/۱٪			ایندولین	۲۰۰۴	هوریچیچ <sup>۲</sup> و همکاران
[۴۶]	۱/۳٪	٪.۸۵		تیوفن	۲۰۰۴	باکر <sup>۳</sup> و همکاران
[۴۷]	۵/۴٪	٪.۸۵			۲۰۰۵	هارا و همکاران
[۴۸]	۳/۳٪	٪.۸۸		تیوفن	۲۰۰۶	تاناکا <sup>۴</sup> و همکاران

<sup>1</sup> Ferrere  
<sup>2</sup> Horiuchi  
<sup>3</sup> Baker  
<sup>4</sup> Tanaka



[۴۹]	۷/۷٪			کومارین	۲۰۰۷	وانگ و همکاران
[۵۰]	٪۶	٪۸۵		تیوفن	۲۰۰۸	لیو <sup>۱</sup> و همکاران
[۵۱]	۱۰/۵٪	٪۸۸		ایندولین	۲۰۰۸	کانگ <sup>۲</sup> و همکاران
[۵۲]	۸/۵٪	٪۹۰		کربازول	۲۰۱۰	سان <sup>۳</sup> و همکاران
[۵۳]	۳/۱٪	٪۷۸		تیوفن	۲۰۱۲	چون <sup>۴</sup> و همکاران

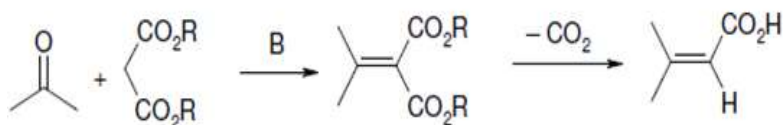
<sup>1</sup> Liu  
<sup>2</sup> Kuang  
<sup>3</sup> Sun  
<sup>4</sup> Chun

[۵۴]	۳/۱٪	٪۶۸		بیتيازول	۲۰۱۳	لای <sup>۱</sup> و همکاران
[۵۵]	۴/۳٪	٪۷۴		کربازول	۲۰۱۴	تان <sup>۲</sup> و همکاران
[۵۶]	۸/۲٪	٪۸۰		تیوفن	۲۰۱۶	نی <sup>۳</sup> و همکاران
[۵۷]	۵/۴٪	٪۷۳		بنزوتیوفن	۲۰۱۷	ژانگ <sup>۴</sup> و همکاران

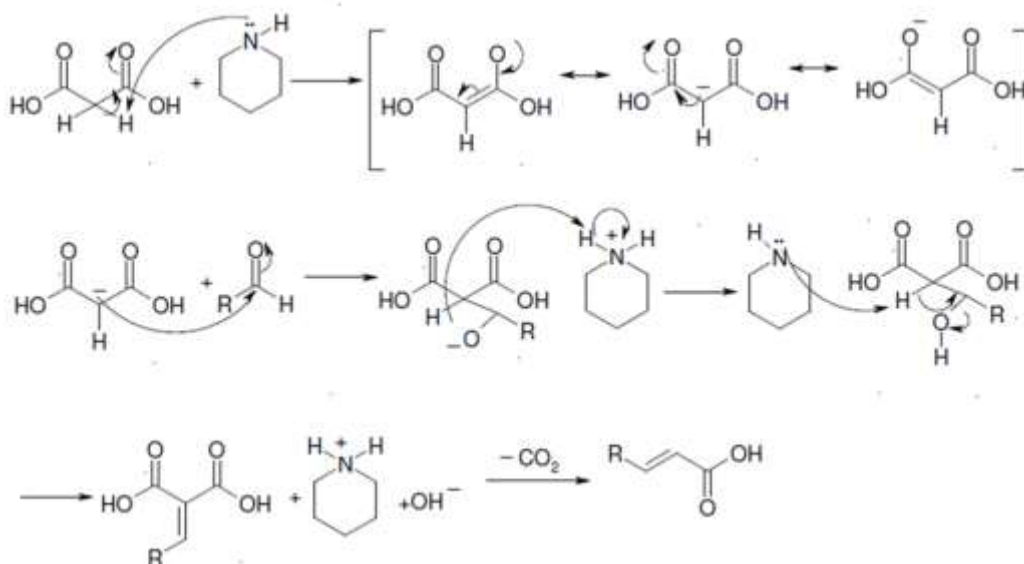
<sup>1</sup> Lai  
<sup>2</sup> Tan  
<sup>3</sup> Ni  
<sup>4</sup> Zhang

### ۳-۴- سنتز مواد رنگزا

در این پروژه برای سنتز مواد رنگزا از واکنش تراکمی نووناگل<sup>۱</sup> استفاده شده است. واکنش تراکمی نووناگل شامل واکنش آلدهیدها و کتون‌ها با یک ترکیب دارای متیلین فعال در حضور یک باز ضعیف است (شکل ۳-۲). در سال ۱۹۸۴ نووناگل برای اولین بار این واکنش را بر اساس واکنش بین فرمالدهید و دی‌اتیل‌مالونات در حضور دی‌اتیل‌آمین گزارش کرد.



شکل ۳-۲: واکنش تراکمی نووناگل



شکل ۳-۳: مکانیزم واکنش تراکمی نووناگل

<sup>1</sup> Knoevenagel Condensation Reaction

معمولا واکنش تراکمی نووناگل در حضور بازهای ضعیف مانند اتیلن دی آمین، آمین های نوع اول و دوم، نمک های آمونیومی آن ها، پی پیریدین، پتاسیم فلورید در شرایط همگن انجام می شود. همچنین این واکنش به حلال بسیار وابسته بوده و معمولا در حلال هایی مانند اتانول، استونیتریل و دی متیل فرمامید (DMF) انجام می شود. بعلاوه این واکنش یک مرحله کلیدی در تولیدات صنعتی به خصوص مواد دارویی است [۵۸]. مکانیزم واکنش تراکمی نووناگل در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.

### ۳-۴-۱- سنتز ماده رنگزای ۳-(N,N,N-دی پاراتولیل)-۷-متوکسی

#### فنوتیازین) آکرلیک اسید (D<sub>1</sub>)

ابتدا ترکیب بعنوان ماده اولیه با استفاده از روش های استاندارد سنتز و بهینه گردید. سپس با استفاده از طیف سنجی جرمی ساختار شیمیایی تهیه شده تایید گردید. مقدار ۲ میلی مول (۱/۸ گرم) از ماده اولیه را در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل نموده، سپس ۰/۳ گرم آکرلیک اسید و ۸ قطره پی پیریدین به مخلوط واکنش اضافه می گردد. واکنش به مدت سه ساعت تحت رفلکس ادامه می یابد (شکل ۳-۴). زمان پایان واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک بدست آمد. پس از پایان واکنش مخلوط به دست آمده تا دمای اتاق سرد شده و رسوب بدست آمده صاف می گردد.

D- $\pi$ -A برای این ماده رنگزا به شرح زیر است:

D: (N,N,N-دی پاراتولیل)

$\Pi$ : فنوتیازین

A: آکرلیک اسید



شکل ۳-۴: انجام عمل رفلکس جهت سنتز پودر

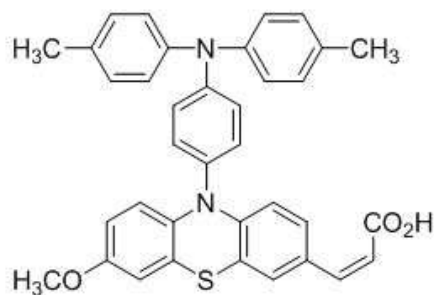


(ب)



(الف)

شکل ۳-۵: الف) خشکسازی ب) پودر رنگدانه سنتز شده



شکل ۳-۶: ساختار شیمیایی ماده رنگزای سنتز شده ۱

۳-۴-۲- سنتز ماده رنگزای ۲-سیانو-۳-(N,N-دی پاراتولیل)-۷-متوکسی

### فنوتیازین) آکرلیک اسید(D<sub>2</sub>)

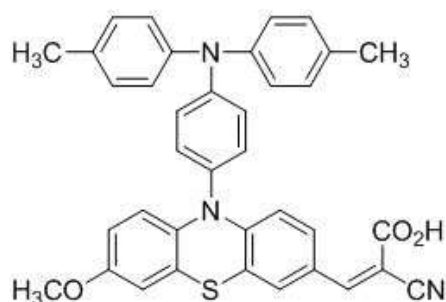
برای سنتز این ماده رنگزا نیز مقدار ۲ میلی‌مول (۱/۸ گرم) از ماده اولیه را در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول حل نموده، سپس ۰/۳ گرم سیانوآکرلیک اسید و ۸ قطره پی پیریدین به مخلوط واکنش اضافه گردید. واکنش به مدت سه ساعت تحت رفلاکس ادامه یافت. زمان پایان واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک به دست آمد. پس از پایان واکنش مخلوط به دست آمده تا دمای اتاق سرد شده و رسوب بدست آمده صاف می‌گردد.

D-π-A برای این ماده رنگزا به شرح زیر است:

D: (N,N-دی پاراتولیل)

Π: فنوتیازین

A: سیانوآکرلیک اسید



شکل ۳-۷: ساختار شیمیایی ماده رنگزای سنتز شده ۲

۳-۴-۳- سنتز ماده رنگزای ۲- تیوفن-۳-(N,N-دی پاراتولیل)-۷-متوکسی

### فنوتیازین) آکرلیک اسید(D<sub>3</sub>)

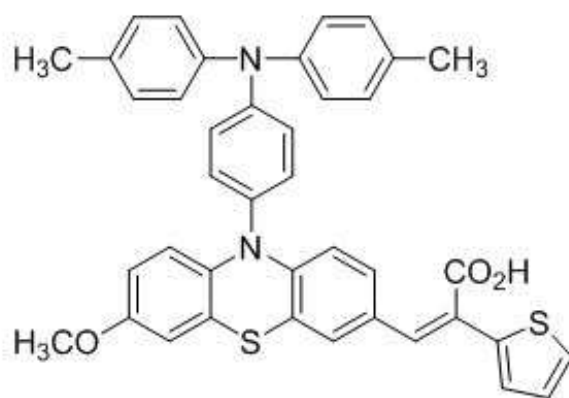
مقدار ۲ میلی مول (۱/۸ گرم) از ماده اولیه را در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل نموده، سپس ۰/۲ گرم تیوفن آکرلیک اسید و ۸ قطره پی پیریدین به مخلوط واکنش اضافه گردید. واکنش به مدت سه ساعت تحت رفلکس ادامه یافت. زمان پایان واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک به دست آمد. پس از پایان واکنش مخلوط به دست آمده تا دمای اتاق سرد شد و رسوب بدست آمده صاف گردید.

D-π-A برای این ماده رنگزا به شرح زیر است:

D: (N,N-دی پاراتولیل)

II : فنوتیازین

A: تیوفن آکرلیک اسید



شکل ۳-۸: ساختار شیمیایی ماده رنگزای ۳

ویژگی‌های مواد رنگزای سنتز شده در جدول ۳-۲ آورده شده است.

جدول ۳-۲: ویژگی‌های مواد رنگزای سنتز شده

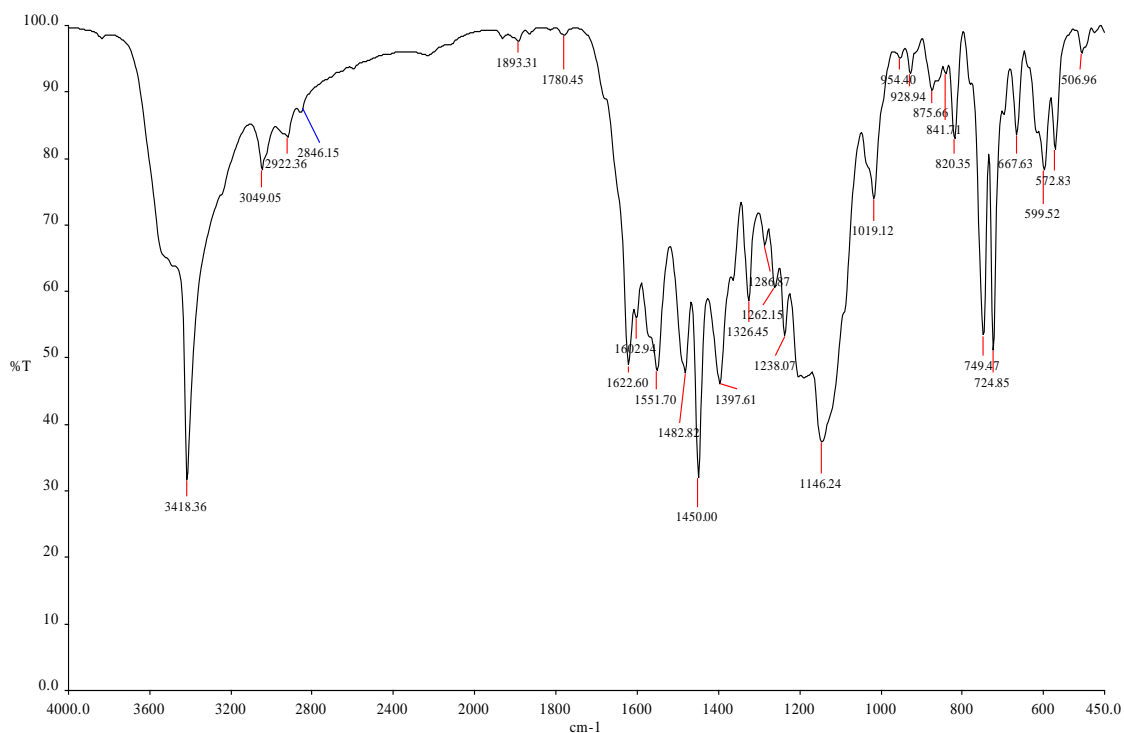
ویژگی محصول					ماده رنگزا
نقطه ذوب (درجه سانتی‌گراد)	راندمان (%)	حلال ری کریستالیزه کردن	شکل کریستال	رنگ	
۱۶۳/۴۵	۸۵	اتیل استات: هگزان=۱:۱۰	بلوری	قرمز	۱
۲۰۸/۳۱	۸۸	اتیل استات: هگزان=۱:۱۰	بلوری	قرمز	۲
۲۸۷/۷۱	۸۹	اتیل استات: هگزان=۱:۱۰	بلوری	قرمز تیره	۳



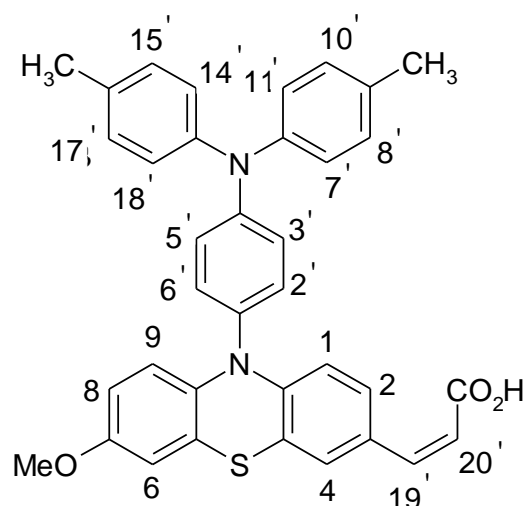
### ۳-۵- آنالیز و شناسایی مواد رنگزا

#### ۳-۵-۱- آنالیز و شناسایی ماده رنگزای D<sub>1</sub>

طیف FTIR ماده رنگزای سنتز شده حضور C=O را در نواحی  $1602\text{ cm}^{-1}$ ،  $1622\text{ cm}^{-1}$  و  $1780\text{ cm}^{-1}$ ، OH را در ناحیه  $3418\text{ cm}^{-1}$  نشان داد. همچنین C-H آلیفاتیک و آروماتیک در نواحی  $2846\text{ cm}^{-1}$  و  $2922\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است (شکل ۳-۹)

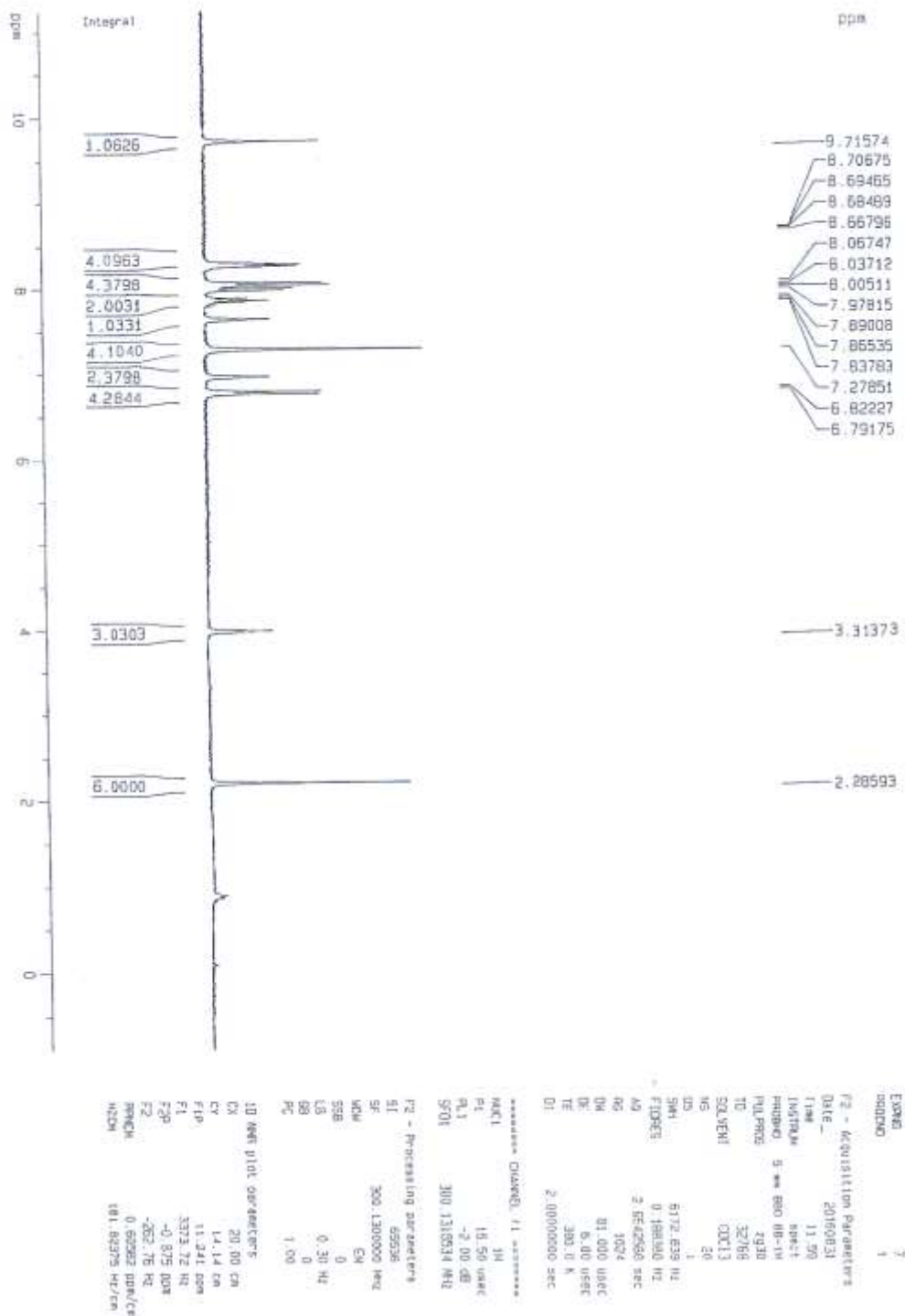


شکل ۳-۹: طیف FTIR ماده رنگزای D<sub>1</sub>



طیف HNMR نیز نشان داد که ترکیب سنتز شده با ساختار شیمیایی آن تطابق خوبی دارد. پروتون‌های CH<sub>3</sub> به شکل یگانه در ناحیه ۲/۲۸ ppm، پروتون‌های OCH<sub>3</sub> در ناحیه ۳/۸۸ ppm پروتون‌های متصل به کربن‌های ۸'، ۱۰'، ۱۵' و ۱۷' در ناحیه ۶/۷۹-۶/۸۲ ppm، پروتون‌های متصل به کربن ۱۹' و ۲۰' در ناحیه ۷/۲۱-۷/۲۵ ppm، پروتون‌های متصل به کربن‌های ۷'، ۱۱'، ۱۴' و ۱۸' در ناحیه ۷/۸۰-۷/۸۴ ppm، پروتون‌های متصل به کربن‌های ۴ و ۶ به شکل یگانه در ناحیه ۷/۸۹ ppm، پروتون‌های متصل به کربن ۳'، ۵'، ۲' و ۶' به شکل دوگانه با ثابت کوپلاژ ۷/۵ Hz در ناحیه ۸/۰۰-۸/۰۶ ppm، پروتون‌های متصل به کربن‌های ۱، ۲، ۹ و ۸ به شکل دوگانه در ناحیه ۸/۶۶-۸/۷۰ ppm و پروتون اسیدی به شکل یگانه در ناحیه ۹/۷۱ ppm است. طیف CNMR نیز نشان داد تعداد کربن‌های ماده رنگزای سنتز شده مطابق با ساختار شیمیایی آن است. کربن‌های آلیفاتیک در ناحیه ۵۶/۴۷، ۸۶/۴۸ و کربن‌های آروماتیک در نواحی ۱۱۲/۸۳، ۱۱۶/۲۶، ۱۱۷/۷۸، ۱۱۸/۱۶، ۱۱۹/۸۲، ۱۲۰/۳۵ (۲C)، ۱۲۱/۷۲، ۱۲۲/۹۵، ۱۲۳/۴۴، ۱۲۴/۲۲ (۲C)، ۱۲۵/۴۴، ۱۲۶/۴۴، ۱۲۷/۱۲، ۱۲۸/۳۱، ۱۲۹/۲۷ (۲C)، ۱۳۰/۸۷، ۱۳۱/۰۲، ۱۳۱/۳۴ (۲C)، ۱۳۲/۶۷، ۱۳۴/۴۵، ۱۳۵/۰۱، ۱۳۶/۱۱ (۲C)، ۱۳۷/۵۷، ۱۳۸/۸۳، ۱۳۹/۱۴، ۱۴۰/۵۴، ۱۴۳/۵۱ کربن اسیدی در ناحیه ۱۶۳/۲۲ ppm

و کربن‌های کتونی در ناحیه ppm ۲۰۲/۸۷ قرار گرفته است.

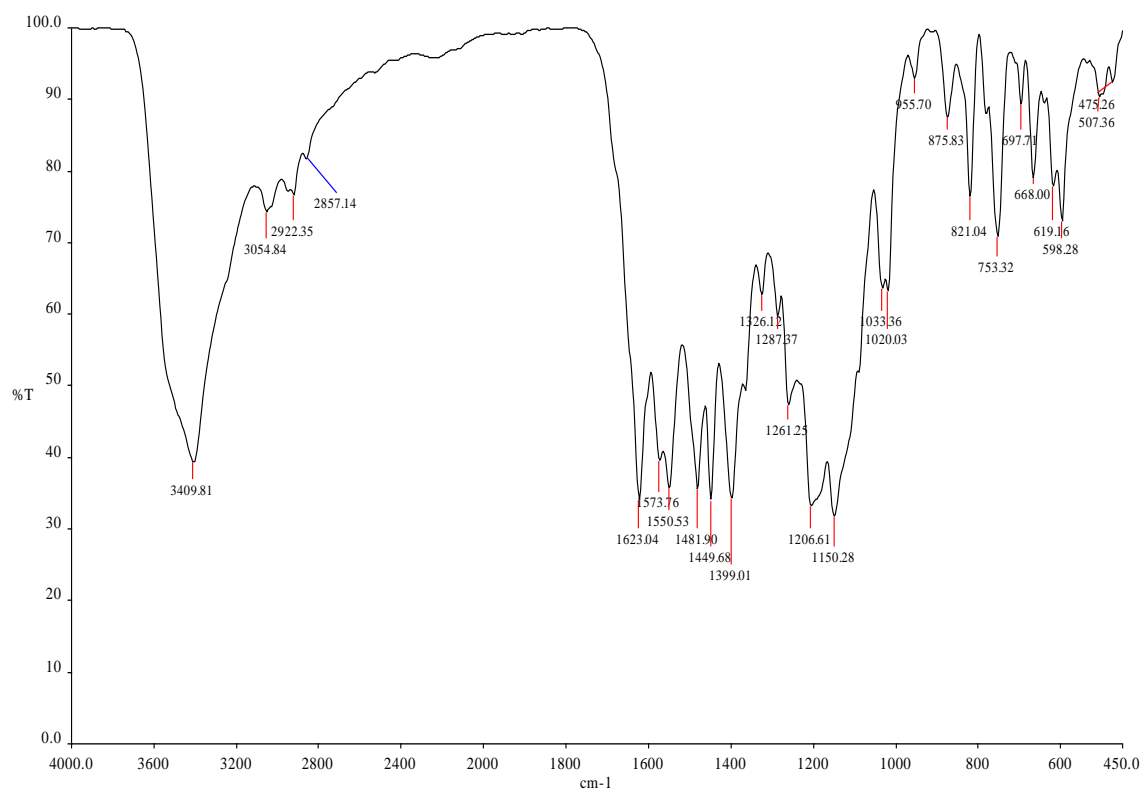


شکل ۳-۱۰: طیف HNMR ماده رنگزای D<sub>1</sub>

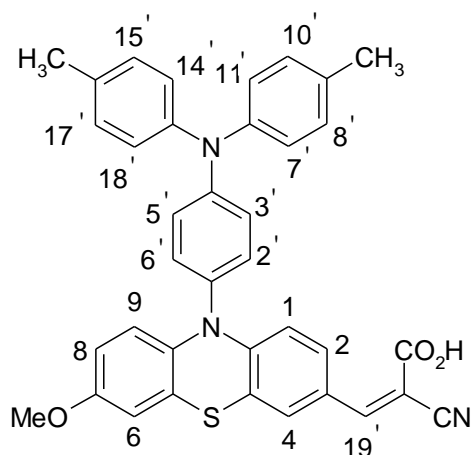


### ۳-۵-۲- آنالیز و شناسایی ماده رنگزای D<sub>2</sub>

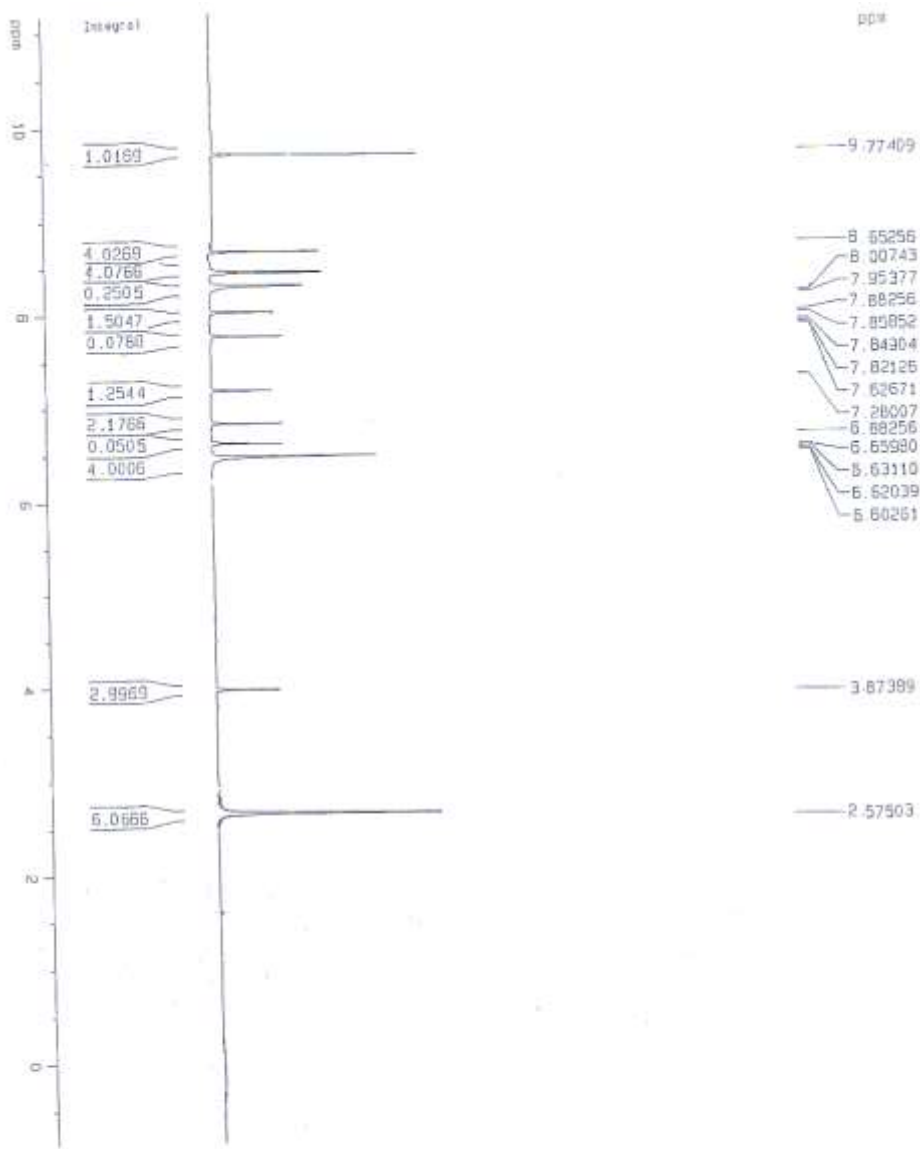
طیف FTIR ماده رنگزای سنتز شده نیز حضور C=O را در نواحی  $1623\text{ cm}^{-1}$  و  $1550\text{ cm}^{-1}$  و C-OH را در ناحیه  $3409\text{ cm}^{-1}$  نشان داد. همچنین کششی در ناحیه  $1150\text{ cm}^{-1}$  و  $1206\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود.



شکل ۳-۱۲: طیف FTIR ماده رنگزای D<sub>2</sub>



طیف HNMR نیز نشان داد که ترکیب سنتز شده با ساختار شیمیایی آن تطابق خوبی دارد. پروتون‌های  $\text{CH}_3$  به شکل یگانه در ناحیه ۲/۵۷ ppm، پروتون‌های  $\text{OCH}_3$  در ناحیه ۳/۸۷ ppm پروتون‌های متصل به کربن‌های ۸'، ۱۰'، ۱۵' و ۱۷' در ناحیه ۶/۶۵-۶/۶۰ ppm، پروتون متصل به کربن ۱۹' در ناحیه ۷/۲۸ ppm، پروتون‌های متصل به کربن‌های ۷'، ۱۱'، ۱۴' و ۱۸' در ناحیه ۷/۸۴-۷/۶۲ ppm، پروتون‌های متصل به کربن‌های ۴ و ۶ به شکل یگانه در ناحیه ۷/۸۸ ppm، پروتون‌های متصل به کربن ۳'، ۵'، ۲' و ۶' به شکل دوگانه با ثابت کوپلاژ ۷/۵ Hz در ناحیه ۷/۹۸-۸/۰۱ ppm، پروتون‌های متصل به کربن‌های ۱، ۲، ۹ و ۸ به شکل دوگانه در ناحیه ۸/۴۸-۸/۵۶ ppm و پروتون اسیدی به شکل یگانه در ناحیه ۹/۷۷ ppm است. طیف CNMR نیز نشان داد تعداد کربن‌های ماده رنگزای سنتز شده مطابق با ساختار شیمیایی آن است. کربن‌های آلیفاتیک در ناحیه ppm ۶۰/۳۷، کربن CN در ناحیه ۹۰/۱۸ ppm و کربن‌های آروماتیک در نواحی ppm ۱۱۲/۱۶، ۱۱۱/۱۷، ۱۱۳/۱۵، ۱۱۴/۲۱، ۱۱۵/۳۸، ۱۱۸/۲۱۳۵ (۲C)، ۱۱۹/۲۲، ۱۲۰/۴۳، ۱۲۱/۵۰، ۱۲۲/۷۱ (۲C)، ۱۲۳/۲۴، ۱۲۵/۱۹، ۱۲۶/۱۷، ۱۲۸/۷۶، ۱۲۹/۱۷ (۲C)، ۱۳۰/۱۴، ۱۳۱/۱۵، ۱۳۱/۵۶ (۲C)، ۱۳۲/۴۸، ۱۳۳/۳۳، ۱۳۵/۲۵، ۱۳۶/۶۹ (۲C)، ۱۳۷/۱۸، ۱۳۸/۲۹، ۱۳۹/۱۷، ۱۴۰/۳۹، ۱۴۳/۶۷، کربن اسیدی در ناحیه ۱۶۳/۲۷ ppm و کربن‌های کتونی در ناحیه ۱۹۷/۰۵ ppm قرار گرفته است.



```

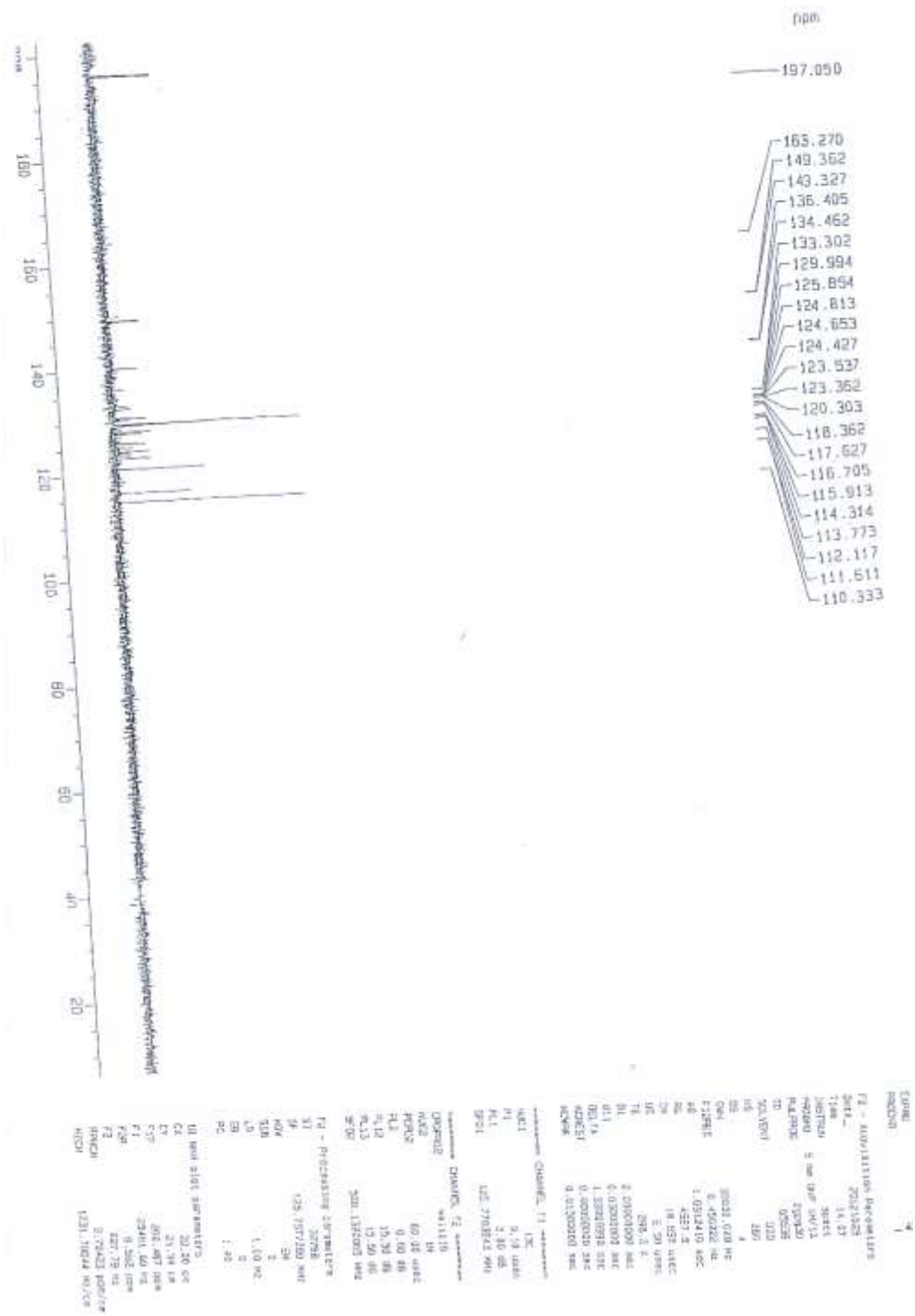
EXPNO      1
PROCNO     1
F2 - Acquisition Parameters
Date_      2015/09/19
Time       13.11
INSTRUM    spect
PROBHD     5 mm BBO BB-1H
PULPROG    zgpg30
AQ         0.1930
SFO        300.13
SOLVENT    CDCl3
NS         10
DS         1
SWH         6172.833 Hz
FIDRES     0.16880 Hz
AQRES      2.5542960 sec
RG          1024
SFO2       81.000 MHz
DE         0.00 MHz
TE         300.0 K
D1         2.00000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1       1H
P1         15.50 MHz
PL1        -2.00 dB
SFO1       300.1318134 MHz

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         300.1300000 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR D102 parameters
EX         20.00 cm
CX         10.36 cm
F1P        11.154 MHz
F1         3290.60 MHz
F2P        -330.12 MHz
SFO2       0.50013 GHz/cm
PROBHD     180.183882 MHz/cm
M2CH
  
```

شکل ۳-۱۳: طیف  $^1\text{H}$  NMR ماده رنگزای  $\text{D}_2$

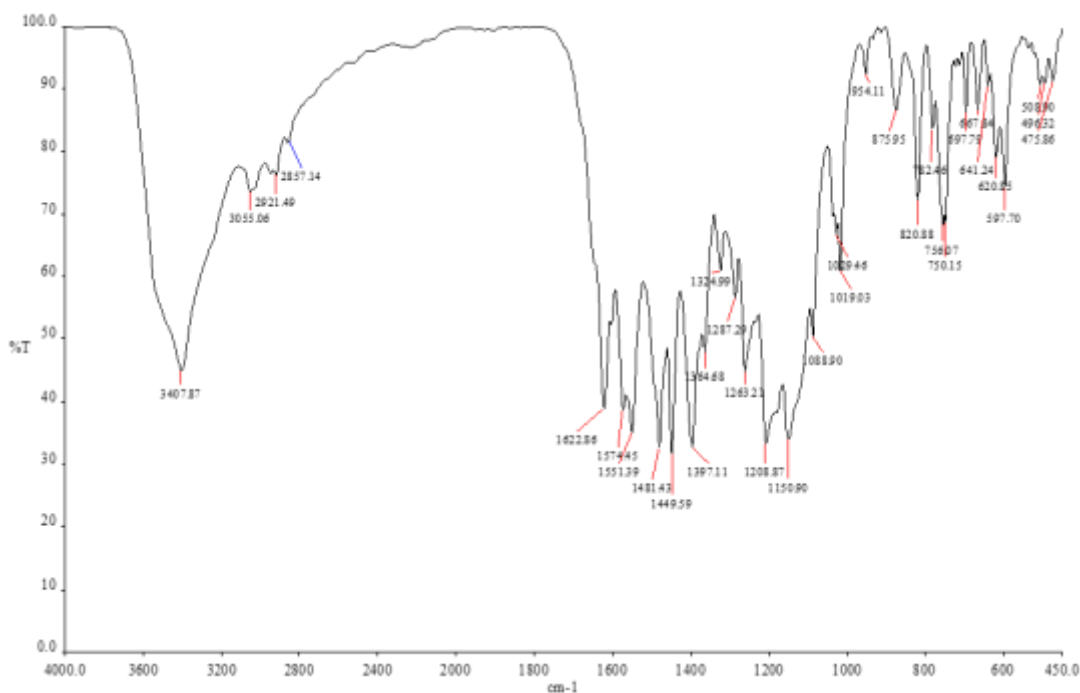


شکل ۳-۱۴: طیف CNMR ماده رنگزای D<sub>2</sub>

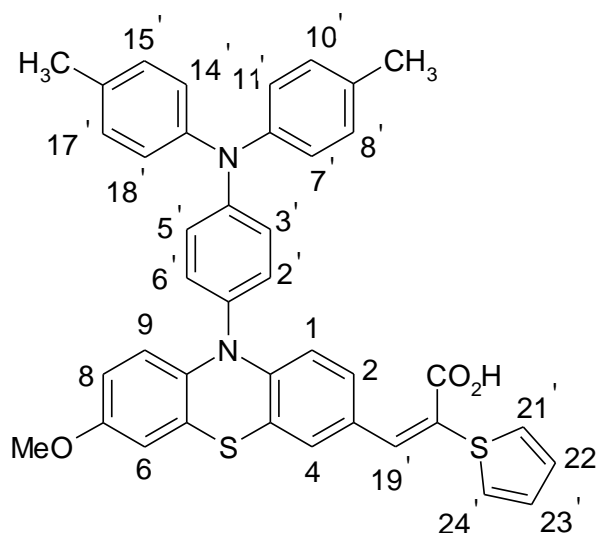


### ۳-۵-۳- آنالیز و شناسایی ماده رنگزای D<sub>3</sub>

طیف FTIR ماده رنگزای سنتز شده، حضور C=O را در نواحی  $1622\text{ cm}^{-1}$  و  $1574\text{ cm}^{-1}$  و C-OH را در ناحیه  $3407\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. همچنین وجود حلقه تیوفن در نواحی  $756\text{ cm}^{-1}$  و  $820\text{ cm}^{-1}$  و  $875\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

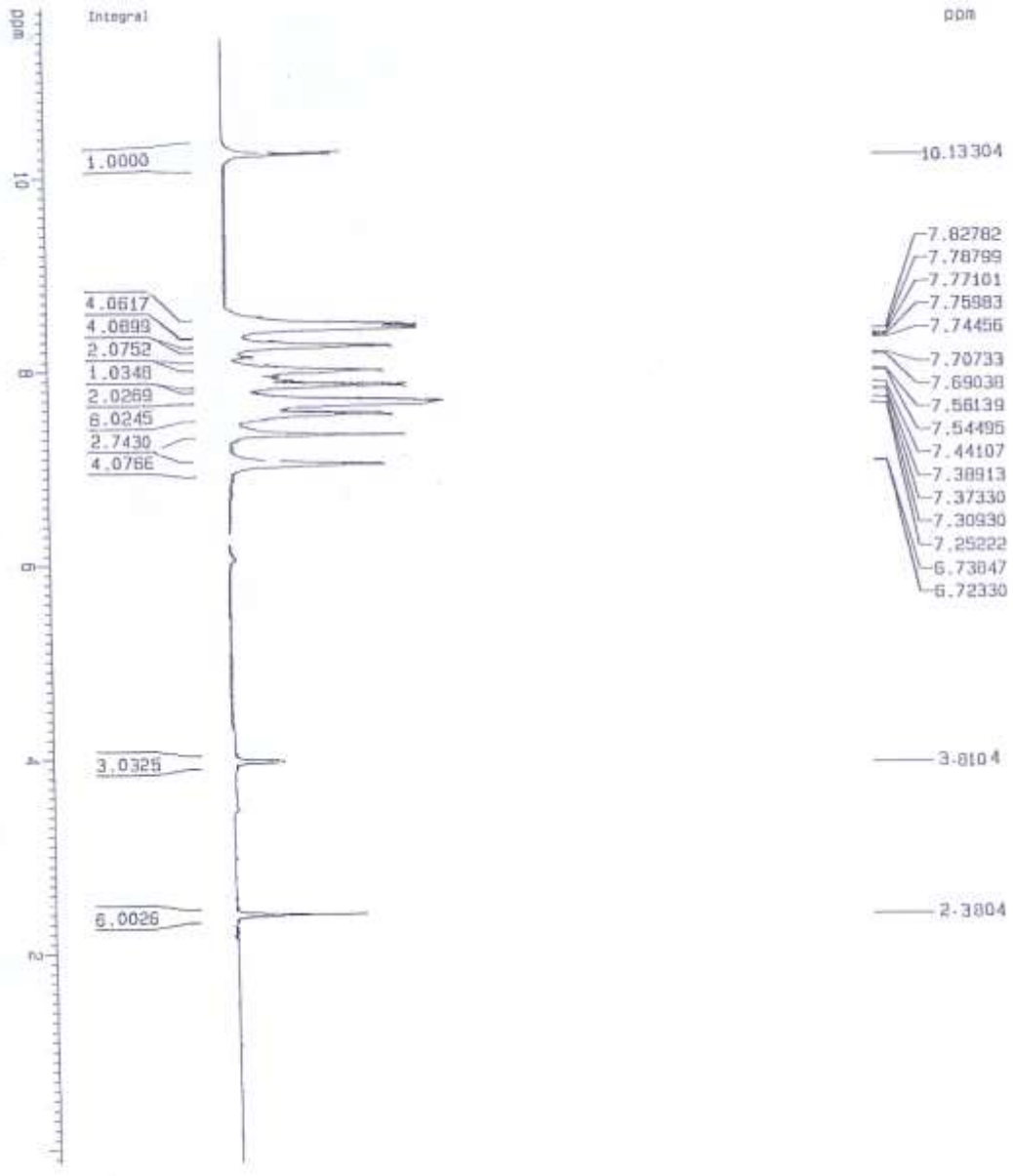


شکل ۳-۱۵: طیف FTIR ماده رنگزای D<sub>3</sub>



طیف HNMR نیز نشان داد که ترکیب سنتز شده با ساختار شیمیایی آن تطابق خوبی دارد پروتون-های  $\text{CH}_3$  به شکل یگانه در ناحیه ۲/۳۸ ppm، پروتون‌های  $\text{OCH}_3$  در ناحیه ۳/۸۱ ppm پروتون‌های متصل به کربن‌های ۸'، ۱۰'، ۱۵' و ۱۷' در ناحیه ۶/۷۳-۶/۷۰ ppm، پروتون‌های متصل به کربن ۲۲' و ۲۳' به شکل دوگانه با ثابت کوپلاژ ۷/۱ Hz در ناحیه ۷/۳۰-۷/۲۵ ppm، پروتون‌های متصل به کربن‌های ۷'، ۱۱'، ۱۴'، ۱۸'، ۲۱' و ۲۴' در ناحیه ۷/۴۰-۷/۳۷ ppm، پروتون متصل به کربن ۱۹' در ناحیه ۷/۴۴ ppm، پروتون‌های متصل به کربن‌های ۴ و ۶ به شکل یگانه در ناحیه ۷/۵۶ ppm-پروتون‌های متصل به کربن ۳'، ۵'، ۲' و ۶' به شکل دوگانه با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz در ناحیه ppm ۷/۷۸-۷/۷۰، پروتون‌های متصل به کربن‌های ۱، ۲، ۹ و ۸ به شکل دوگانه در ناحیه ppm ۷/۸۶-۷/۷۸ و پروتون اسیدی به شکل یگانه در ناحیه ۱۰/۱۳ ppm است. طیف CNMR نیز نشان داد تعداد کربن‌های ماده رنگزای سنتز شده مطابق با ساختار شیمیایی آن است. کربن‌های آلیفاتیک در ناحیه ۵۵/۲۲ ppm، کربن CN در ناحیه ۹۲/۲۹ ppm و کربن‌های آروماتیک در نواحی ۱۱۰/۲۳ ppm، ۱۱۲/۴۵، ۱۱۳/۷۴، ۱۱۴/۴۵، ۱۱۵/۲۸، ۱۱۷/۲۲ (۲C)، ۱۱۹/۳۶، ۱۲۰/۶۸، ۱۲۱/۱۷، ۱۲۲/۶۸ (۲C)،

۱۳۲/۶۱، ۱۳۱/۷۱ (۲C)، ۱۳۱/۴۹، ۱۳۰/۷۶، ۱۲۹/۲۵ (۲C)، ۱۲۸/۹۵، ۱۲۶/۲۵، ۱۲۵/۶۱، ۱۲۳/۸۲  
۱۳۳/۸۰، ۱۳۵/۴۱ (۲C)، ۱۳۶/۷۷، ۱۳۷/۲۵، ۱۳۸/۴۸، ۱۳۹/۲۶، ۱۴۰/۱۹، ۱۴۳/۱۷، کربن اسیدی در  
ناحیه ppm ۱۶۰/۹۱ و کربن‌های کتونی در ناحیه ppm ۱۹۲/۱۰ قرار گرفته است.



```

EXPNO          1
PROCNO         1

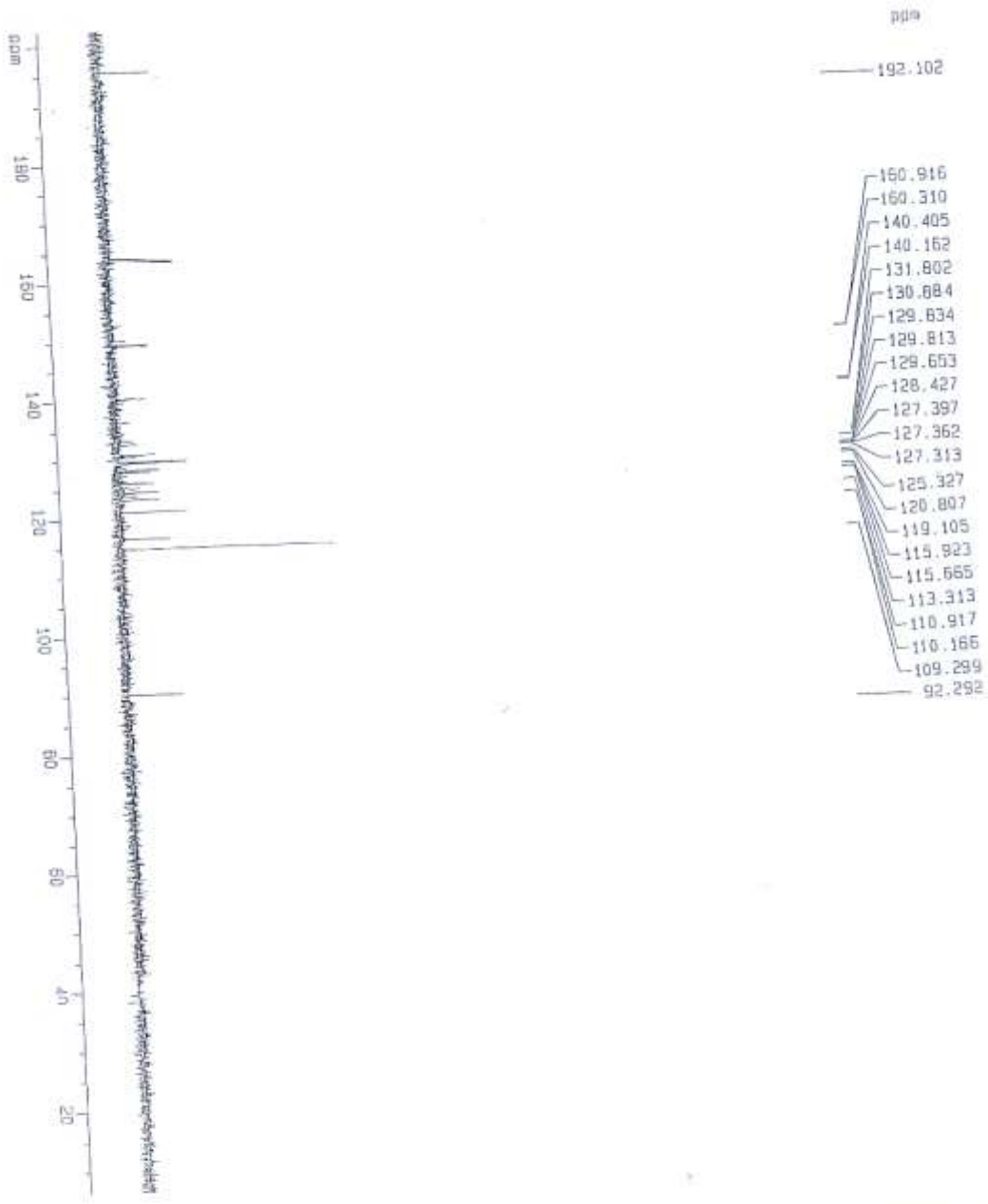
F2 - Acquisition Parameters
Date_          2015-08-25
Time          6.57
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm QNP 1H/13
PULPROG       zg30
TD            65536
SOLVENT       Aceton
NS            16
DS            1
SH1           10330.578 Hz
FIDRES        0.157632 Hz
AQ            3.1720407 sec
RG            456.1
DE            48.400 usec
TE            293.0 K
DQ            5.50 usec
DE            293.0 K
TE            5.00000000 sec
AQ            0.00000000 sec
MORPH         0.01500000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1           13
P1            10.50 usec
PL1           -3.00 dB
SFO1          500.1300885 MHz

F2 - processing parameters
SI            32768
SF            500.1300000 MHz
AQ            3.1720407 sec
RG            456.1
DE            48.400 usec
TE            293.0 K
DQ            5.50 usec
DE            293.0 K
TE            5.00000000 sec
AQ            0.00000000 sec
MORPH         0.01500000 sec

1D NMR plot parameters
CX            20.00 cm
CY            4.785 cm
F1P           11.754 sec
F1            5870.69 Hz
F2P           -0.141 DPE
F2            -70.62 Hz
PPOCK        0.59478 ppm/cm
HZCK         297.40530 Hz/cm
  
```

شکل ۳-۱۶: طیف HNMR ماده رنگزای D<sub>3</sub>

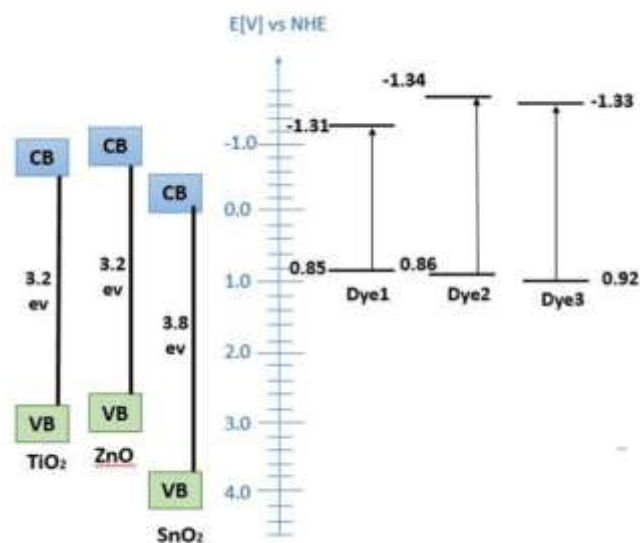


STUDY 17  
 INSTRUM 1  
 FT - Acquisition Parameters  
 Date\_ 2012/05  
 Time 14:07  
 INSTRUM spect  
 PULPROG zgpg30  
 F2 - 125.000 MHz  
 F1 - 5.625 MHz  
 PROCNO 200  
 SOLVENT DMSO  
 NS 256  
 DS 4  
 SWH 20031.039 Hz  
 FIDRES 0.343072 Hz  
 AQ 1.0012410 sec  
 SFO 4997.1  
 DQ 60.5200000 sec  
 DE 3.1000000 sec  
 FE 0.83 : 2°  
 F2 2.000000000 MHz  
 F1 5.625000000 MHz  
 DELTA 1.500000000 sec  
 ACQRES 2.000000000 sec  
 ACQRES 0.015000000 sec  
 ===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 13C  
 P1 3.10000000 sec  
 PL1 1.00000000 dB  
 SFO 125.7600000 MHz  
 ===== CHANNEL f2 =====  
 CROSSLIN 451115  
 IN 10  
 NUC2 1H  
 P2 0.05000000 sec  
 PL2 0.00000000 dB  
 R12 15.50000000 sec  
 R13 13.50000000 sec  
 R14 13.50000000 sec  
 ===== CHANNEL f3 =====  
 F2 - Processing parameters  
 SFO 125.7600000 MHz  
 SWH 20031.039 MHz  
 FWH 500  
 SFO 5.625000000 MHz  
 SF2 1.000000000 MHz  
 SF3 0  
 SF4 1.500000000 MHz  
 ===== CHANNEL f4 =====  
 INVERT 0  
 SFO 5.625000000 MHz  
 SWH 20031.039 MHz  
 FWH 500  
 SFO 1.500000000 MHz  
 SF2 0  
 SF3 0  
 SF4 1.500000000 MHz  
 ===== CHANNEL f5 =====  
 INVERT 0  
 SFO 5.625000000 MHz  
 SWH 20031.039 MHz  
 FWH 500  
 SFO 1.500000000 MHz  
 SF2 0  
 SF3 0  
 SF4 1.500000000 MHz

شکل ۳-۱۷: طیف CNMR ماده رنگزای D<sub>3</sub>

### ۳-۶- تعیین سطوح انرژی مولکول های رنگدانه

برای تعیین بالاترین سطح انرژی اشغال شده در اوربیتال مولکولی (HUMO)<sup>۱</sup> و پایین ترین سطح انرژی اشغال نشده در اوربیتال مولکولی (LUMO)<sup>۲</sup> از آنالیز ولتامتری چرخه ای (CV)<sup>۳</sup> استفاده شد. آزمون ولتامتری چرخه ای براساس اکسایش واکنش که معادل اکسایش مولکول است عمل می کند. این آزمون برای تعیین سطوح انرژی مولکول ها به صورت آزمایشگاهی استفاده می شود و روش تعیین سطوح انرژی به صورت محاسباتی با استفاده از نرم افزار گوسین است.



شکل ۳-۱۸: آزمون ولتامتری چرخه ای

<sup>1</sup> The Highest energy occupied molecular orbital

<sup>2</sup> The Lowest energy unoccupied molecular orbital

<sup>3</sup> Cyclic Voltammetry

۴. فصل چهارم: مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته

شده حساس به مواد رنگزا و بررسی نتایج آن

## ۴-۱- معرفی

در این فصل، ابتدا به بررسی روش سنتز نانو پودر اکسیدروی و اکسید قلع پرداخته شده است. و سپس به بررسی روش ساخت و مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده از مواد رنگزا با استفاده از خمیر اکسید روی و اکسید قلع خواهیم پرداخت.

## ۴-۲- ساخت سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه

### نانوساختارهای ZnO

#### ۴-۲-۱- سنتز نانو پودر اکسید روی

برای سنتز نانو پودر اکسید روی از روش هیدروترمال استفاده شد.

بدین منظور محلول آبی  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ، ۰.۱ مولار در ۵۰ mlit متانول تحت هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد . همچنین ۲۵ mlit محلول NaOH در متانول به منظور کنترل مقادیر PH در بازه (۸-۱۱) به محلول اولیه اضافه شد. سپس محلول بدست آمده داخل اتوکلاو به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای  $95^{\circ}C$  قرار داده شد . سپس به منظور ته نشینی کامل پودر، محلول در سانتریفیوژ قرار گرفت و در نهایت در دمای  $60^{\circ}C$  عملیات خشکسازي انجام پذیرفت. شکل ۴-۱ نشان دهنده پودر سنتز شده نهایی می‌باشد.





شکل ۴-۱: نانو پودر سنتز شده اکسیدروی

#### ۴-۲-۱-۱- بررسی خواص ساختاری نمونه

جهت مطالعه خواص ساختاری ZnO از دو روند مشخصه‌یابی استفاده شده است:

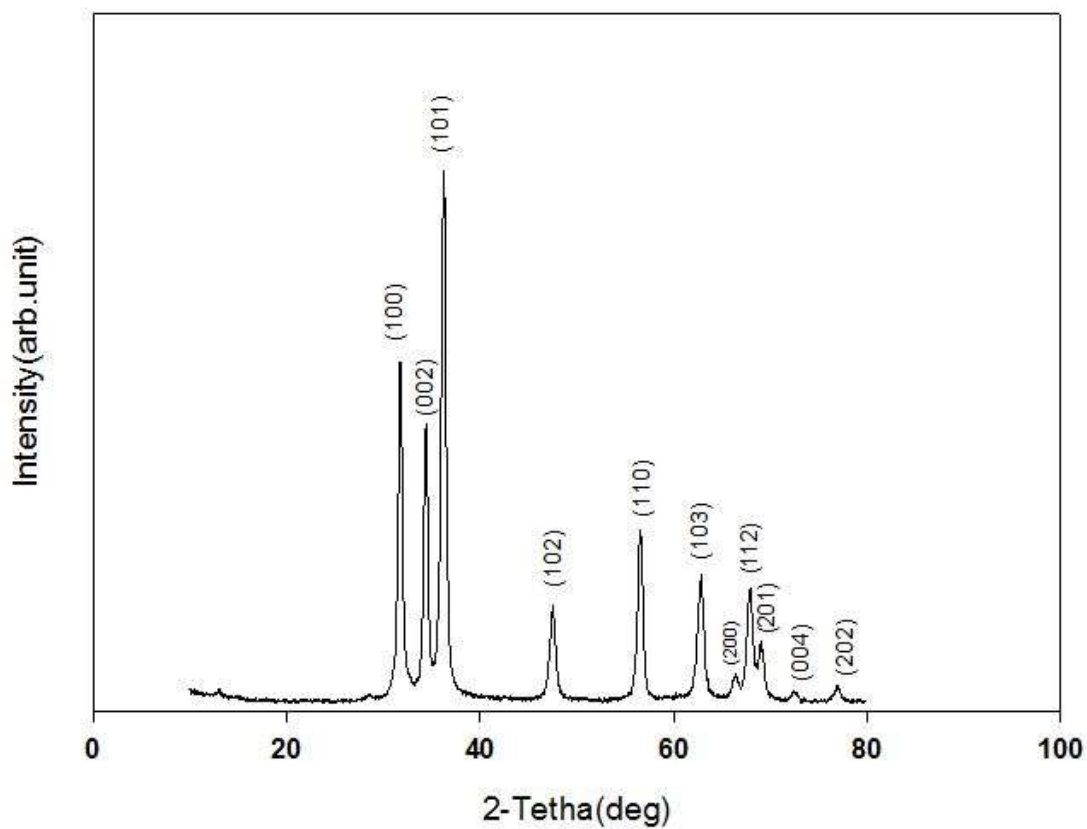
(الف) الگوی پراش اشعه X (XRD)

(ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

#### ۴-۲-۱-۱- الگوی پراش اشعه X

شکل ۴-۲ نشان‌گر طیف پراش اشعه X، برای نمونه ZnO می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تقریباً تمام قله‌های پراش مربوط به نمونه ZnO با کد JPCDS36-1451 می‌باشند. طبق آنالیز انجام شده، نانو پودر اکسیدروی بصورت ساختار هگزاگونال با ثابت‌های شبکه،  $a=b=3/24982^\circ A$ ،  $c=5/20661^\circ A$  می‌باشد.

ماکزیمم شدت در بین قله‌های پراش مربوط به قله (۱۰۱) در  $2\theta = 35/12$  می‌باشد.

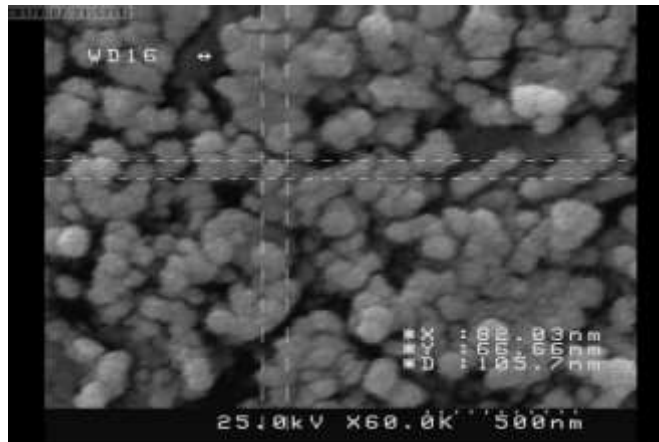


شکل ۴-۲: طیف پراش پرتو X نانو پودر سنتز شده اکسید روی

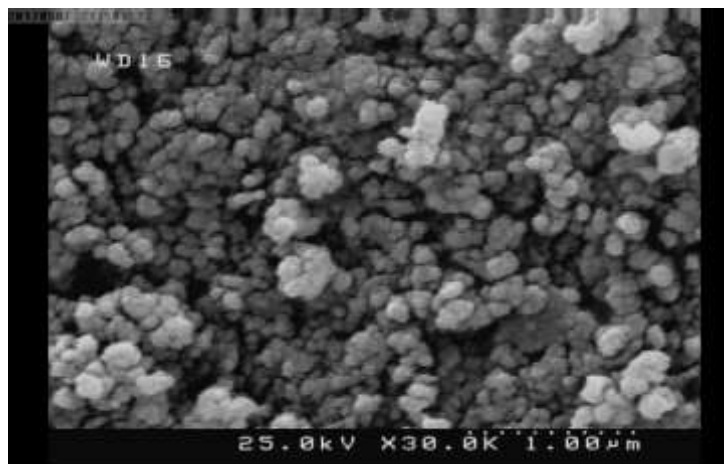
#### ۴-۲-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۴-۳ و ۴-۵ نشانگر تصاویر SEM نمونه ZnO در مقیاس‌های (۵۰۰ nm) و (۱ μm) می‌باشد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات ZnO بطور یکنواخت با اندازه ذره بین ۶۰-۹۰ nm تشکیل شده‌اند.



شکل ۴-۳: تصویر SEM نانوپودر اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال که میانگین سایز ۶۰-۹۰ nm را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴: تصویر SEM نانوپودر اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال

#### ۴-۲-۲- ساخت فتوآند بر پایه نانوساختارهای ZnO

برای ساخت فتوآند از زیر لایه های FTO استفاده شد. در ابتدا زیر لایه های FTO در ابعاد ۲cm در ۱.۵ cm برش زده شدند. سپس شستو شوی زیر لایه ها در سه مرحله و با استفاده از حمام فراصوت انجام شد:

✓ ۶ دقیقه شست و شو با اسید هیدروکلریک ۰.۱ مولار در اتانول

✓ ۶ دقیقه شست و شو با استون

✓ ۶ دقیقه شست و شو با اتانول

(بعد از هر مرحله زیر لایه ها با آب مقطر شست و شو داده شدند.)

نحوه محلول سازی اسید هیدروکلریک ۰.۱ مولار در اتانول:

برای اینکه ۵۰ mlit از محلول را درست کنیم، ابتدا ۰.۴ cc از HCL را که با توجه به فرمول زیر

بدست آمد را در بشر ریخته و بقیه را تا به حجم رساندن محلول اتانول به آن اضافه کردیم.

$$0.1 \times 50 \text{mlit} (0.05 \text{lit}) = 0.005 \text{mol}$$

$$cc = 0.005 \times \text{جرم مولی} \times \frac{1}{\text{چگالی}} \times \frac{1}{\text{درصد}}$$

$$0.005 \times 36.46 \times \frac{1}{1.2} \times \frac{1}{0.37} = 0.4 \text{cc}$$

سپس برای لایه نشانی خمیر به روش دکتر بلید، زیرلایه ها را بر روی پلیتی قرار داده و سپس به کمک

چسب کالک، آن ها را ثابت کرده و به اندازه  $0.25 \text{cm}^2$  (۰.۵cm در ۰.۵cm) خالی می گذاریم تا خمیر را

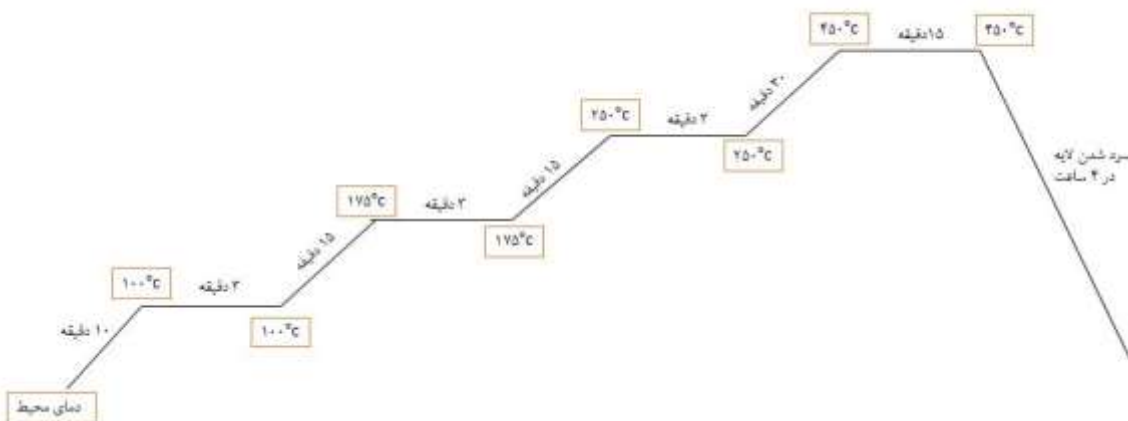
لایه نشانی کنیم. سپس خمیر را از یک طرف، بر روی سطح زیرلایه قرار داده و با استفاده از یک لام

شیشه ای، خمیر بر روی سطح پخش گردید. نحوه لایه نشانی در شکل ۴-۵ نشان داده شده است.



شکل ۴-۵: نحوه لایه نشانی به روش دکتر بلید

به منظور خشک‌سازی خمیر لایه نشانی شده و جداسازی راحت چسب کالک از سطح، لایه به مدت ۶ دقیقه تحت دمای  $120^{\circ}\text{C}$  در آون قرار داده شد. سپس بعد از خنک شدن نمونه، آن را جهت حذف پلیمرهای اضافی و بهبود چسبندگی لایه به زیرلایه، درون کوره مطابق شکل ۴-۶ حرارت‌دهی شد.



شکل ۴-۶: نحوه حرارت‌دهی نمونه ZnO

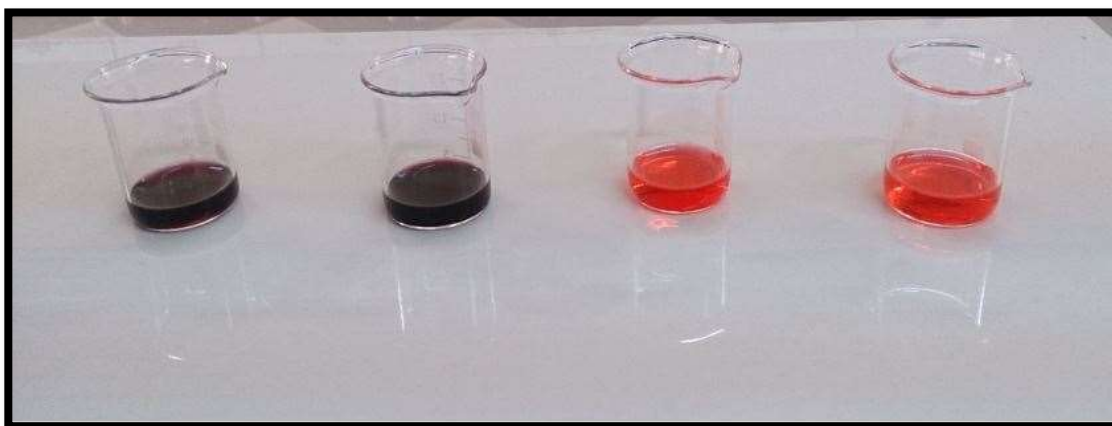
#### ۴-۲-۳- تهیه محلول رنگدانه

هر سه رنگدانه‌ای که در فصل ۳ سنتز شده بود را تا  $50\text{ ml}$  با حلال اتانول به حجم رسانده و مدتی

در حمام فراصوت قرار داده تا کاملاً حل شود. (غلظت محلول‌ها  $10^{-4}$  مولار می‌باشد).

جهت مقایسه رنگدانه N719 هم به طور آماده از شرکت شریف سولار خریداری و نتایج آن مورد

بررسی قرار گرفت.



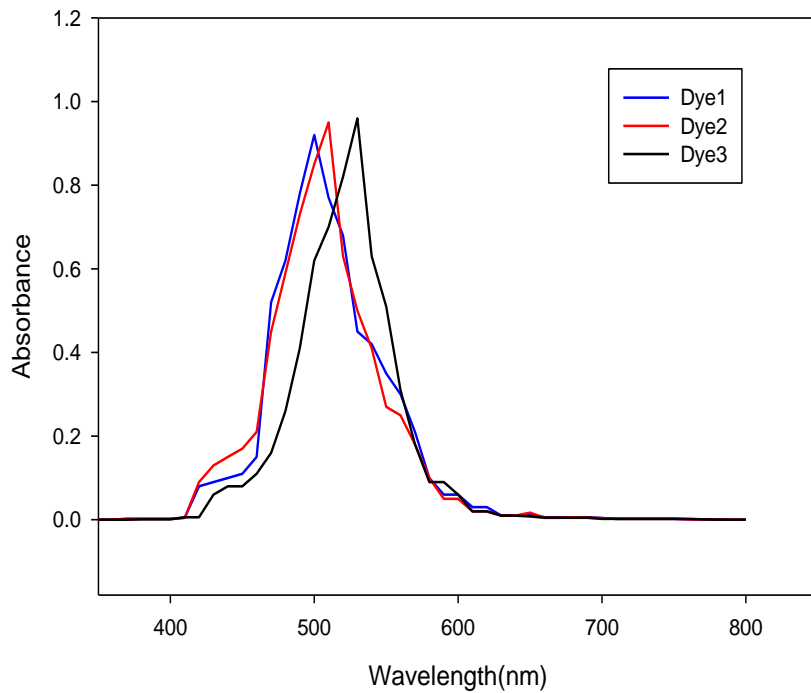
شکل ۴-۷: محلول رنگدانه به ترتیب از سمت راست:  $D_1$ ،  $D_2$ ،  $D_3$ ، N719

برای بررسی طیف جذبی مواد رنگزای سنتز شده در فاز محلول از دستگاه UV-Vis استفاده شد.

نتایج نشان می‌دهد که رنگدانه اول ( $Dye1$ ) دارای طول موج ماکزیمم جذب در حدود  $500\text{ nm}$  و رنگدانه

دوم ( $Dye2$ ) دارای طول موج ماکزیمم جذب در حدود  $510\text{ nm}$  و رنگدانه سوم ( $Dye3$ ) دارای طول موج

ماکزیمم جذب در حدود  $530\text{ nm}$  است.



شکل ۴-۸: نمودار طیف جذب مواد رنگزای سنتز شده در فاز محلول

#### ۴-۲-۴-بستن سلول خورشیدی

۴ نمونه ساخته شده در هریک از محلول‌ها قرارداد شده و سپس جهت جذب بیشتر رنگدانه،

آنها را تحت دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۷ ساعت قراردادیم (شکل ۴-۹).



شکل ۴-۹: قرار دادن نمونه‌های غوطه‌ور شده در مواد رنگزا تحت دمای  $60^{\circ}\text{C}$



شکل ۴-۱۰: رنگدانه‌های جذب شده بر روی نمونه‌ها به ترتیب از سمت راست:  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ , N719

سپس جهت آب‌بندی سلول، چسب پلیمری به نام سرلین (با ضخامت ۲۵ میکرون) را به اندازه کمی بزرگتر سطح لایه نشانی شده برش زده و روی نمونه قرار می‌دهیم و کاتد (با پلاتین لایه نشانی شده) را

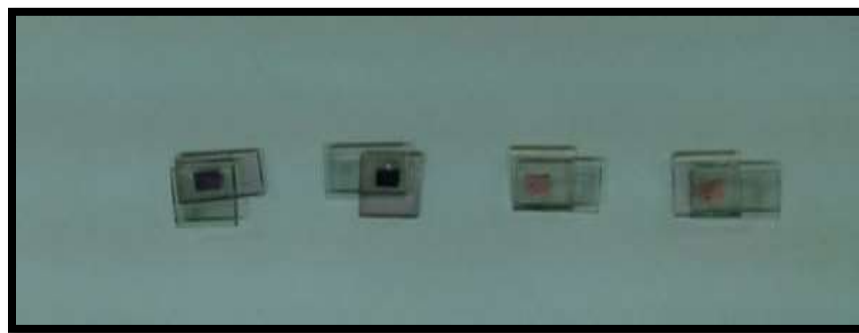


روی آن قرار می‌دهیم و بدون آنکه کاتد و آند روی هم بلغزند، با استفاده از گیره‌های فلزی آن‌ها را ثابت و تحت فشار قرار می‌دهیم و به مدت ۷ دقیقه تحت دمای  $120^{\circ}\text{C}$  قرار می‌دهیم تا به خوبی به هم بچسبند. پس از اتصال آند و کاتد و خنک شدن آن‌ها، الکترولیت یدید/تری یدید را از روزنه ای که بر روی کاتد است، با یک سرنگ به داخل سلول تزریق می‌کنیم. بالا کشیدن سرنگ باعث ایجاد خلا و پایین آمدن آن باعث تزریق آن می‌شود. این عمل را به قدری تکرار کرده تا الکترولیت به خوبی تمام فضای سلول را پر کند(شکل ۴-۱۱).



شکل ۴-۱۱: نحوه تزریق الکترولیت به داخل سلول

بعد از این مرحله یک قطعه لام را با چسب سرلین بر روی روزنه کاتد چسبانده تا الکترولیت درون سلول تبخیر نشود.

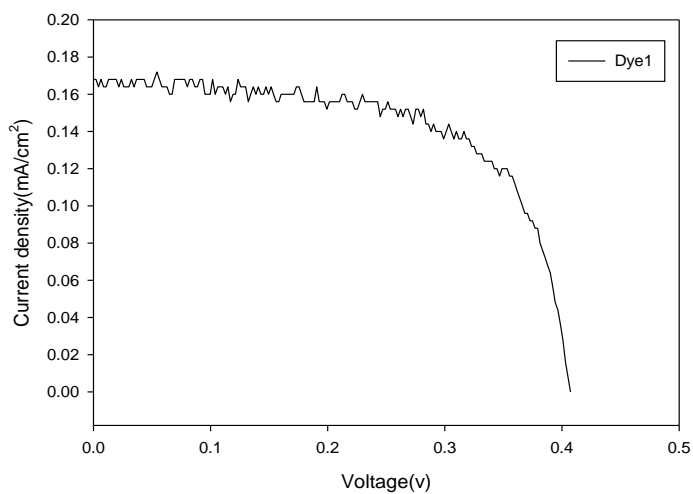


شکل ۴-۱۲: سلول‌های خورشیدی ساخته شده به ترتیب از سمت راست:  $D_1$ ،  $D_2$ ،  $D_3$ ، N719

#### ۴-۲-۵- مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه

#### نانوساختارهای ZnO

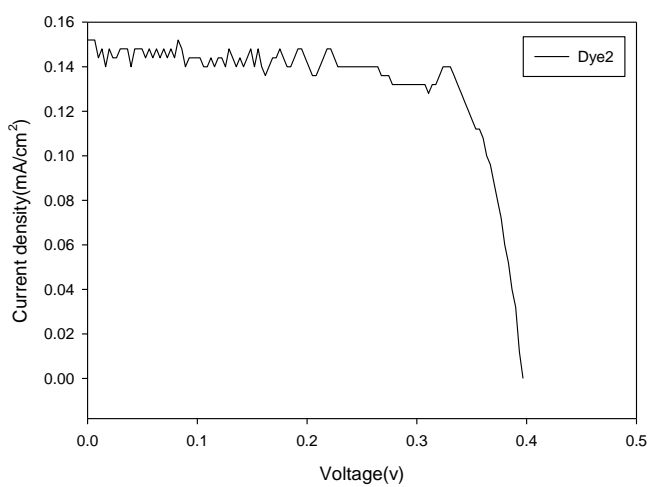
به منظور نحوه عملکرد سلول‌های خورشیدی ساخته شده و تعیین پارامترهای فوتوولتائیک، از شبیه‌ساز نور خورشید شرکت نانوشات (+210 NanoSAT III-S) و دستگاه مشخصه‌یابی پارامترهای سلول‌های خورشیدی شرکت نانوشات (مدل +200 Solmetric I-V Curve Tracer SIV) استفاده شد (شکل ۴-۲۱). سلول‌های خورشیدی ساخته شده، تحت تابش طیف AM1.5G شبیه‌ساز خورشید قرار گرفته شد و نتایج حاصل به صورت نمودار جریان - ولتاژ رسم شد و سپس پارامترهای اصلی سلول خورشیدی محاسبه شد. منحنی جریان - ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده به همراه پارامترهای فوتوولتائیک آن‌ها، در شکل‌های ۴-۱۳ تا ۴-۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۳: منحنی جریان-ولتاژ سلول ZnO;D<sub>1</sub>

جدول ۴-۱: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ZnO;D<sub>1</sub>

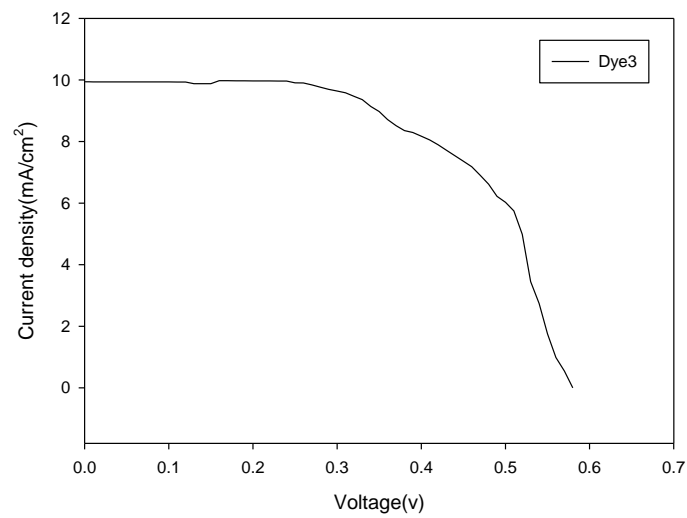
FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η <sub>p</sub> %
۰/۵	۰/۴	۰/۱۶	۰/۰۴



شکل ۴-۱۴: منحنی جریان-ولتاژ سلول ZnO;D<sub>2</sub>

جدول ۲-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ZnO;D<sub>2</sub>

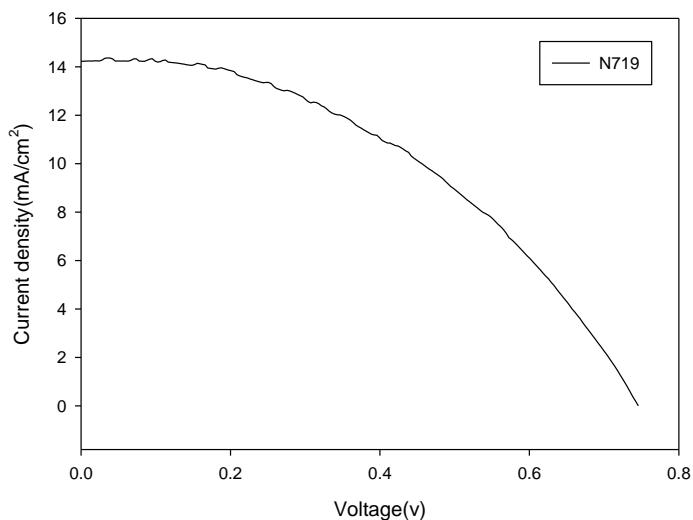
FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η%
۰/۹	۰/۳۹	۰/۱۵	۰/۰۵



شکل ۱۵-۴: منحنی جریان - ولتاژ سلول ZnO;D<sub>3</sub>

جدول ۳-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ZnO;D<sub>3</sub>

FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η%
۰/۵۶	۰/۵۸	۹/۹۴	۳/۲۳



شکل ۴-۱۶: منحنی جریان-ولتاژ سلول ZnO:N719

جدول ۴-۴: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول ZnO:N719

FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η/.
۰/۳۵	۰/۷	۱۴/۲۲	۴/۵۹

### ۴-۳- ساخت سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه

#### نانوساختارهای SnO<sub>2</sub>

#### ۴-۳-۱- سنتز نانو پودر اکسیدقلع

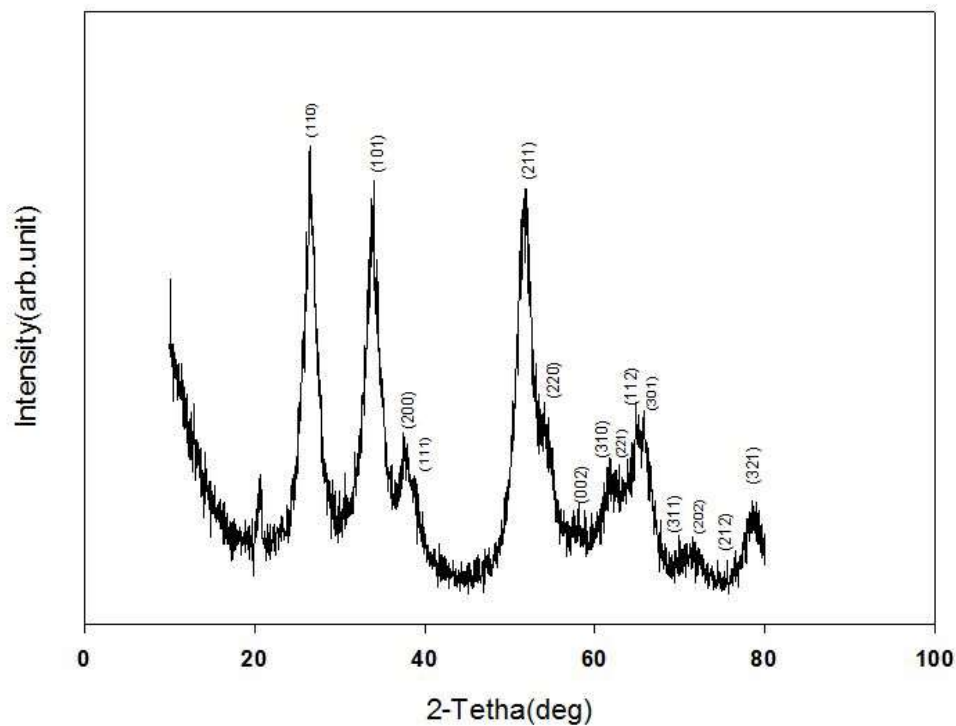
جهت سنتز نانو پودر اکسیدقلع، پودر SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O در ایزوپروپانول حل شد و به صورت قطره قطره

اضافه شد به محلول NaOH حل شده در ایزوپروپانول تحت چرخش و سپس محلول بدست آمده به مدت

۸ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. بعد از آن محلول داخل اتوکلاو به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای  $220^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. سپس به منظور ته نشینی کامل پودر، محلول در سانترفیوژ قرار گرفت و در نهایت به منظور حذف نمک‌های کلریدی پودر بدست آمده در اتانول قرار گرفت و در التراسونیک گذاشته شد و سپس خشک گردید.

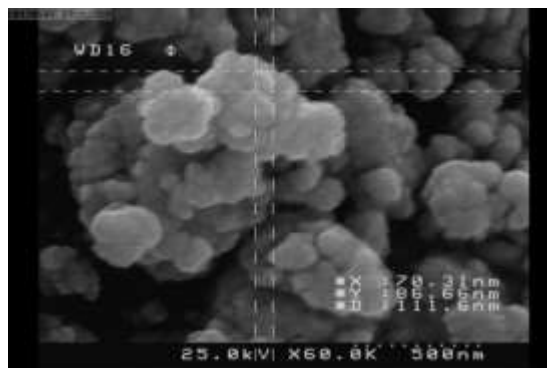
#### ۴-۳-۱-۱- بررسی خواص ساختاری نمونه

شکل ۴-۱۷ نشان گر طیف پراش اشعه X، برای نمونه  $\text{SnO}_2$  می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تقریباً تمام قله‌های پراش مربوط به نمونه  $\text{SnO}_2$  با کد JPCDS41-1445 می‌باشند. طبق آنالیز انجام شده، نانو پودر اکسید قلع بصورت ساختار تتراگونال با ثابت‌های شبکه،  $a=b=4/7382^{\circ}\text{A}$ ،  $c=3/1871^{\circ}\text{A}$  می‌باشد.



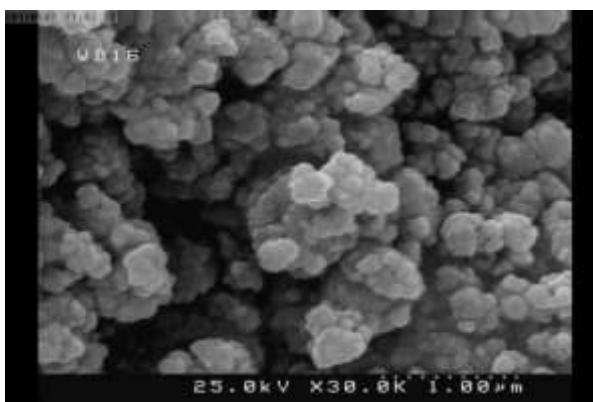
شکل ۴-۱۷: طیف پراش پرتو X نانو پودر سنتز شده اکسید قلع

شکل ۴-۱۸ نشانگر تصاویر SEM نمونه  $\text{SnO}_2$  در مقیاس‌های  $(500\text{ nm})$  و  $(1\ \mu\text{m})$  می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات  $\text{SnO}_2$  بطور یکنواخت با اندازه ذره بین  $60\text{--}100\text{ nm}$  تشکیل شده‌اند.



شکل ۴-۱۸: تصویر SEM نانوپودر اکسید قلع سنتز شده به روش هیدروترمال که میانگین سایز  $65\text{--}95\text{ nm}$  را نشان

می‌دهد

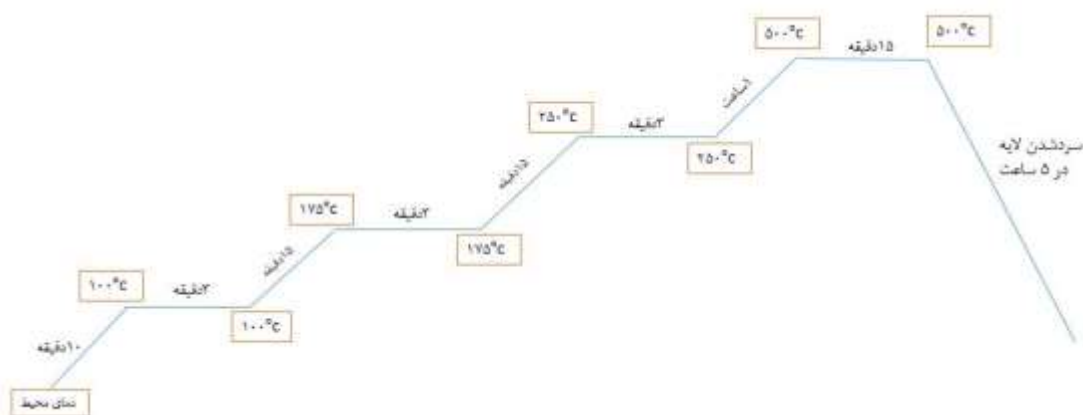


شکل ۴-۱۹: تصویر SEM نانوپودر اکسید قلع سنتز شده به روش هیدروترمال

#### ۴-۳-۲- ساخت فتوآند بر پایه نانوساختارهای $\text{SnO}_2$

برای ساخت فتوآند بر پایه نانوساختارهای  $\text{SnO}_2$  نیز از زیرلایه‌های FTO استفاده شده است. در ابتدا زیرلایه‌های FTO در ابعاد  $2\text{ cm}$  در  $1.5\text{ cm}$  برش زده شدند و سپس مانند بخش ۴-۲-۲ شستشو داده

شدند. سپس لایه نشانی خمیر به روش دکتربلید انجام شد و به منظور خشک‌سازی خمیر لایه نشانی شده و جداسازی راحت چسب کالک از سطح، لایه به مدت ۶ دقیقه تحت دمای  $120^{\circ}\text{C}$  در آون قرارداده شد. سپس بعد از خنک شدن نمونه، آن را جهت حذف پلیمرهای اضافی و بهبود چسبندگی لایه به زیرلایه، درون کوره مطابق شکل ۴-۲۰ حرارت‌دهی شد.



شکل ۴-۲۰: نحوه حرارت‌دهی نمونه  $\text{SnO}_2$

سپس نمونه‌های ساخته شده در هریک از محلول‌های  $\text{D}_1$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{D}_3$  و N719 غوطه‌ور شدند و جهت جذب بیشتر رنگدانه، آن‌ها را تحت دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ ساعت قراردادیم. سپس جهت آب‌بندی سلول، چسب پلیمری سرلین را به اندازه کمی بزرگتر از سطح لایه نشانی شده برش زده و روی نمونه قرار می‌دهیم و کاتد (با پلاتین لایه نشانی شده) را روی آن قرار می‌دهیم و بدون آنکه کاتد و آند روی هم بلغزند، با استفاده از گیره‌های فلزی آن‌ها را ثابت و تحت فشار قرار می‌دهیم و به مدت ۷ دقیقه تحت دمای  $120^{\circ}\text{C}$  قرار می‌دهیم تا به خوبی به هم بچسبند. پس از اتصال آند و کاتد و خنک شدن آن‌ها، الکترولیت را از روزنه ای که بر روی کاتد است، با یک سرنگ به داخل سلول تزریق می‌کنیم. بعد از این



مرحله یک قطعه لام را با چسب سرلین بر روی روزنه کاتد چسبانده تا الکترولیت درون سلول تبخیر نشود.

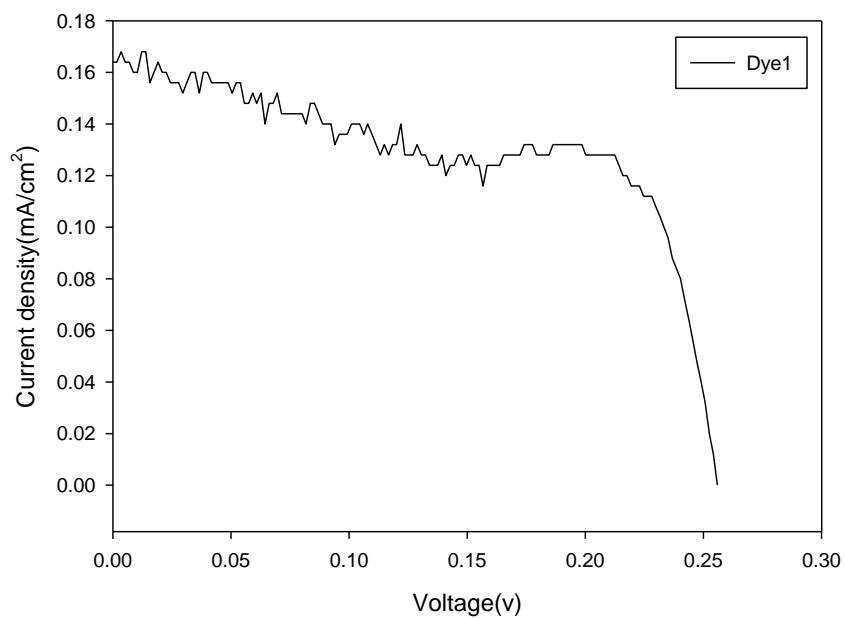
#### ۴-۳-۳- مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه نانو ساختارهای



به منظور نحوه عملکرد سلول‌های خورشیدی ساخته شده و تعیین پارامترهای فوتوولتائیک، از شبیه‌ساز نور خورشید شرکت نانوشات (III-S NanoSAT 210+) و دستگاه مشخصه‌یابی پارامترهای سلول‌های خورشیدی شرکت نانوشات (مدل Solmetric I-V Curve Tracer SIV-200+) استفاده شد (شکل ۴-۲۱). سلول‌های خورشیدی ساخته شده، تحت تابش طیف AM1.5G شبیه‌ساز خورشید قرار گرفته شد و نتایج حاصل به صورت نمودار جریان - ولتاژ رسم شد و سپس پارامترهای اصلی سلول خورشیدی محاسبه شد. منحنی جریان - ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده به همراه پارامترهای فوتوولتائیک آن‌ها، در شکل‌های ۴-۲۲ تا ۴-۲۴ نشان داده شده است.



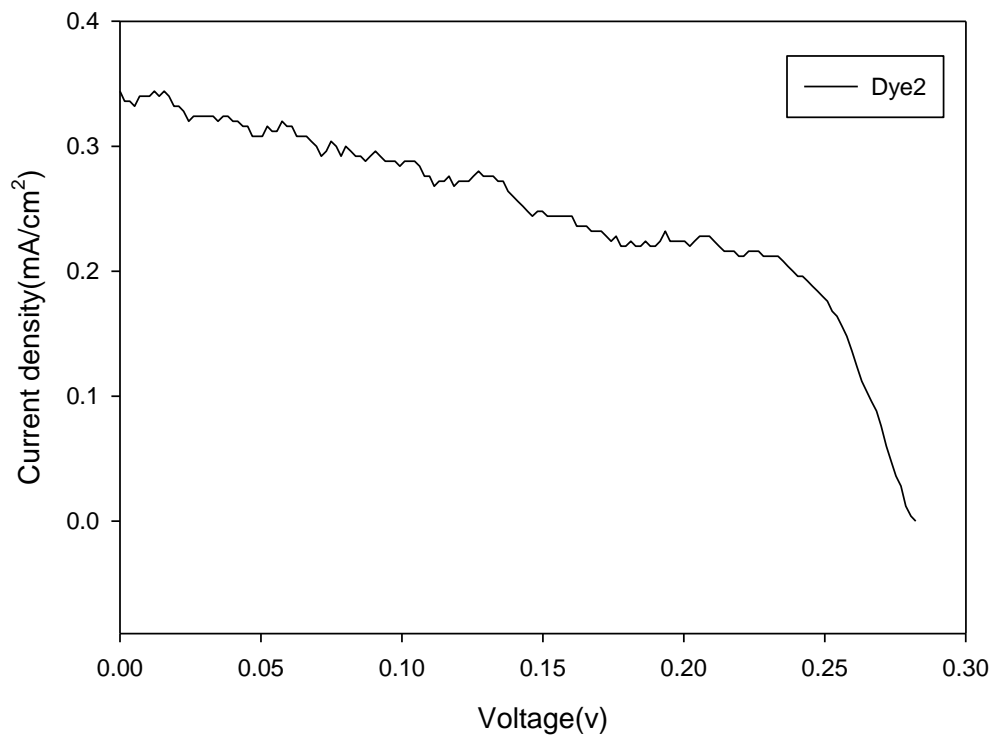
شکل ۴-۲۱: شبیه‌ساز نور خورشید و دستگاه مشخصه‌یابی شرکت نانوشات



شکل ۴-۲۲: منحنی جریان-ولتاژ سلول SnO<sub>2</sub>;D<sub>1</sub>

جدول ۴-۵: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول SnO<sub>2</sub>;D<sub>1</sub>

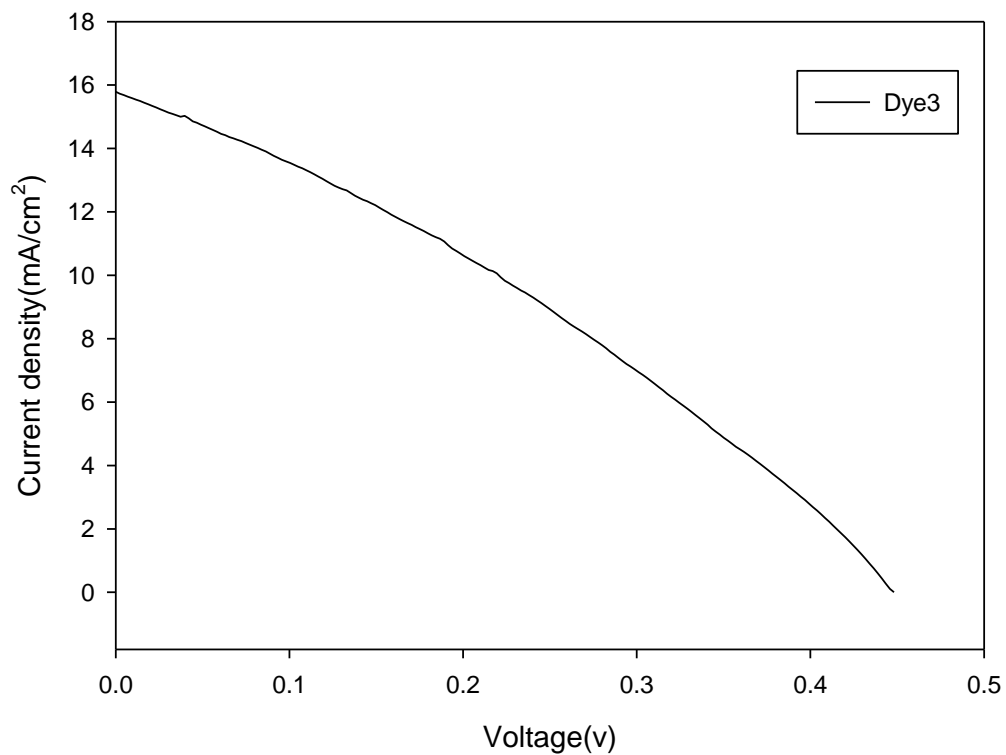
FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η/.
۰/۵	۰/۲۵	۰/۱۶	۰/۰۳



شکل ۴-۲۳: منحنی جریان-ولتاژ سلول  $\text{SnO}_2/\text{D}_2$

جدول ۴-۶: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول  $\text{SnO}_2/\text{D}_2$

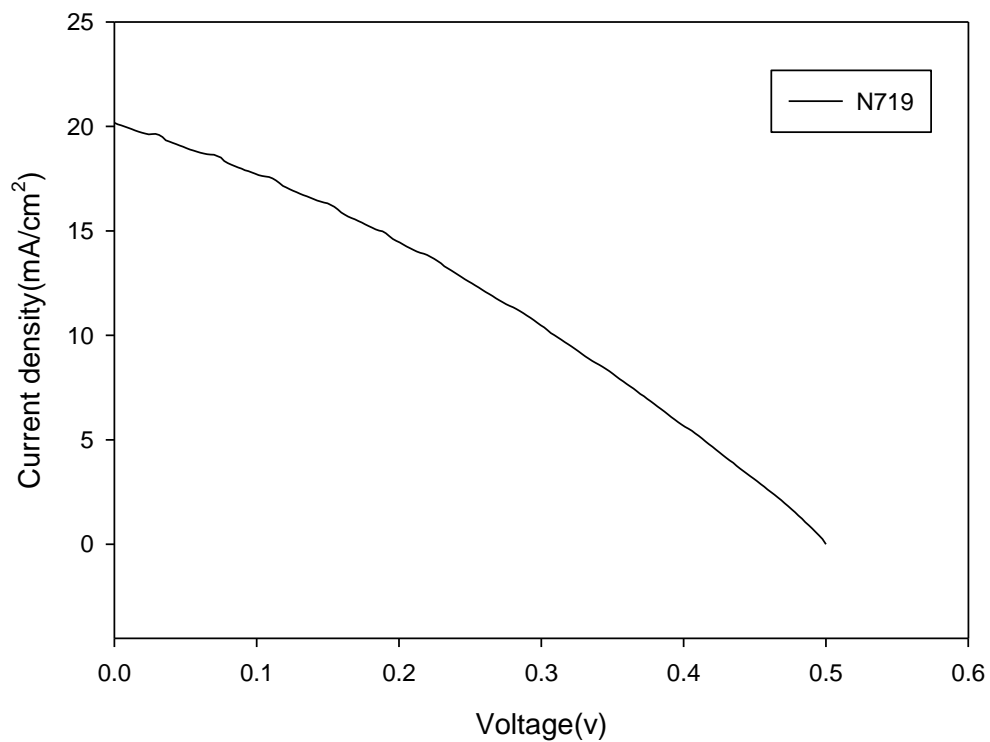
FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	$\eta/\%$
۰/۴۹	۰/۲۸	۰/۳۴	۰/۰۵



شکل ۴-۲۴: منحنی جریان-ولتاژ سلول  $\text{SnO}_2:\text{D}_3$

جدول ۴-۷: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول  $\text{SnO}_2:\text{D}_3$

FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	$\eta/\%$
۰/۲۸	۰/۴۴	۱۵/۷۶	۲/۲۴



شکل ۴-۲۵: منحنی جریان-ولتاژ سلول SnO<sub>2</sub>:N719

جدول ۴-۸: ویژگی‌های فتوولتائیک سلول SnO<sub>2</sub>:N719

FF	Voc(v)	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	η/.
۰/۲۸	۰/۵	۲۰/۱۷	۳/۱۸

## ۴-۴-نتیجه گیری

فتوآند، رنگدانه و الکترولیت سه بخش اصلی در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا هستند که هر کدام از آن‌ها می‌تواند نقش مهمی را در کاهش هزینه ساخت این نوع از سلول‌ها ایفا کند. به همین جهت در این پروژه از طرفی سه نوع ماده رنگزای جدید بر پایه ایندولین سنتز شد و از طرفی دیگر بجای  $TiO_2$  مرسوم از نیم‌رساناهای اکسیدروی و اکسیدقلع در ساخت فتوآند استفاده شد.

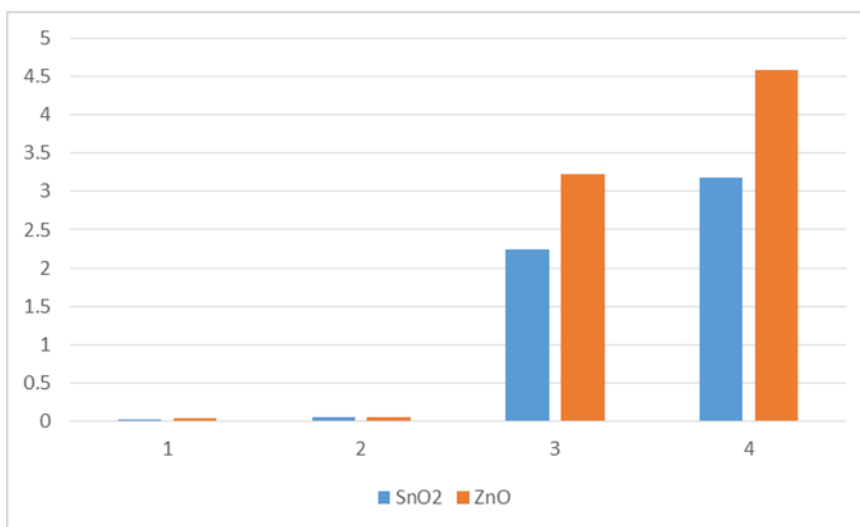
در مورد مواد رنگزا، به منظور تایید صحت ساختار مواد سنتز شده از آنالیزهای FTIR، HNMR و CNMR استفاده شد. آنالیزها نشان دادند که مواد رنگزای سنتز شده تطابق خوبی با ساختار شیمیایی خود دارند. همچنین خواص اسپکتروسکوپی جذبی ماده رنگزای سنتز شده در فاز حلال مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که این مواد دارای طول موج ماکزیمم جذب حدود ۵۰۰ تا ۵۳۰ نانومتر هستند.

در مورد دو نیم‌رسانای اکسیدفلزی  $ZnO$  و  $SnO_2$ ، ابتدا نانوپودر هریک از آن‌ها به روش هیدروترمال سنتز شد. آنالیز XRD بیانگر تشکیل مناسب فازهای مورد نظر بود. همچنین با استفاده از تصاویر SEM سطح نسبتاً یکنواخت با سایز ذرات حدود ۶۰ تا ۹۰ نانومتر را شاهد بودیم. سپس لایه نشانی بر روی FTO به روش دکتر بلید (با ضخامت حدود ۱۵ میکرون) صورت گرفت و در نهایت سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا ساخته شدند و پارامترهای فتوولتائیک آن تحت تابش طیف AM1.5 شبیه ساز خورشید باهم مقایسه شدند که نتایج این مقایسه در زیر بیان شده است:

۱- جذب کامل ماده رنگزا بر روی فتوآند نقش مهمی در عملکرد سلول‌های خورشیدی دارد، بنابراین بدست آوردن زمان مناسب غوطه‌وری فتوآند بسیار مهم می‌باشد، لذا زمان غوطه‌وری فتوآند بر پایه  $ZnO$  برای مواد رنگزای سنتز شده، ۷ ساعت و برای  $SnO_2$  ۱۰ ساعت است.

۲- نتایج حاصل از بررسی راندمان نشان دادند، که رنگدانه  $D_3$ ، بازدهی نزدیک به N719 دارد که

قابل جایگزینی با این ماده رنگزای گران قیمت است. مقایسه راندمان سلول‌های خورشیدی ساخته شده در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است. در نمودار زیر بازده‌های مختلف برای هر سه ماده رنگزا، برای سلول‌های بر پایه ZnO و SnO<sub>2</sub> مقایسه شده است. نمودار شماره یک مربوط به Dye1، نمودار شماره دو مربوط به Dye2، نمودار شماره سه مربوط به Dye3 و نمودار شماره چهار مربوط به رنگدانه N719 می‌باشد.



شکل ۴-۲۶: مقایسه راندمان سلول‌های خورشیدی ساخته شده

۳- نتایج نشان می‌دهند که بطور کلی، برای همه رنگدانه‌ها، بازده سلول‌های بر پایه ZnO بیشتر از سلول‌های بر پایه SnO<sub>2</sub> می‌باشد و این موضوع را می‌توان به موبلیتی الکترون بیشتر ZnO نسبت به SnO<sub>2</sub> و نوع بلورینگی آن‌ها نسبت به هدایت الکترون، دانست.

- [١] S. Nathan, G. Crabtree, A. Nozik, M. Wasielewski, and P. Alivisatos, "Basic research needs for solar energy utilization," in *Report on the basic energy sciences workshop on solar energy utilization. Clo Technology*, 2005.
- [٢] S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, "A review on solar energy use in industries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 1777-1790, 2011.
- [٣] D. M. Chapin, C. Fuller, and G. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," *Journal of Applied Physics*, vol. 25, pp. 676-677, 1954.
- [٤] M. I. Khan, "A Study on the Optimization of Dye-Sensitized Solar Cells," 2013.
- [٥] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (Version 45)," *Progress in photovoltaics: research and applications*, vol. 23, pp. 1-9, 2015.
- [٦] H.-y. Liu, "Dye-Sensitized Solar Cells Based on Hierarchical Flower-like Metal Oxide Semiconductors," 2011.
- [٧] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, "ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 4087-4108, 2009.
- [٨] F. Xu and L. Sun, "Solution-derived ZnO nanostructures for photoanodes of dye-sensitized solar cells," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 81-86, 2011.
- [٩] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *Journal of applied physics*, vol. 32, pp. 510-519, 1961.
- [١٠] M. S. P. Khan and E. Farzana, "Impurity Photovoltaic Effect in Multijunction Solar Cells," *Procedia Technology*, vol. 7, pp. 166-172, 2013.
- [١١] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, pp. 145-153, 2003.
- [١٢] J. Tian and G. Cao, "Design, fabrication and modification of metal oxide semiconductor for improving conversion efficiency of excitonic solar cells," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 320, pp. 193-215, 2016.
- [١٣] M. Grätzel, "Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells," *Accounts of chemical research*, vol. 42, pp. 1788-1798, 2009.
- [١٤] H. Kusama and H. Arakawa, "Influence of pyrazole derivatives in I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redox electrolyte solution on Ru (II)-dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell performance," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 85, pp. 333-344, 2005.
- [١٥] A. Nogueira, C. Longo, and M.-A. De Paoli, "Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, pp. 1455-1468, 2004.
- [١٦] A. A. Refahi, M. R. Mersagh, K. Samavati, and M. Asoudeh, "The Use of Quantum Dots in Photovoltaic Cells".
- [١٧] E. H. Sargent, "Colloidal quantum dot solar cells," *Nature photonics*, vol. 6, pp. 133-135, 2012.
- [١٨] S. Emin, S. P. Singh, L. Han, N. Satoh, and A. Islam, "Colloidal quantum dot solar cells ", *Solar Energy*, vol. 85, pp. 1264-1282, 2011.
- [١٩] N. S. Sariciftci and S.-S. Sun, *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials, and Devices*: Taylor & Francis New York, 2005.
- [٢٠] E. H. Sargent, "Hybrid passivated colloidal quantum dot solids," 2012.
- [٢١] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 6050-6051, 2009.



- [٢٢] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," *Nature*, vol. 501, pp. 395-398, 2013.
- [٢٣] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, *et al.*, "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," *Science*, vol. 348, pp. 1234-1237, 2015.
- [٢٤] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, and M. Grätzel, "Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films," *J. Am. Chem. Soc.:(United States)*, vol. 110, 1988.
- [٢٥] B. O'regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized," *nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [٢٦] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, "Nanowire dye-sensitized solar cells," *Nature materials*, vol. 4, pp. 455-459, 2005.
- [٢٧] J. B. Baxter and E. S. Aydil, "Nanowire-based dye-sensitized solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 053114, 2005.
- [٢٨] A. E. Suliman, Y. Tang, and L. Xu, "Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1658-1662, 2007.
- [٢٩] Q. Zhang, T. P. Chou, B. Russo, S. A. Jenekhe, and G. Cao, "Aggregation of ZnO Nanocrystallites for High Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells," *Angewandte Chemie*, vol. 120, pp. 2436-2440, 2008.
- [٣٠] W. Yang, F. Wan, S. Chen, and C. Jiang, "Hydrothermal growth and application of ZnO nanowire films with ZnO and TiO<sub>2</sub> buffer layers in dye-sensitized solar cells," *Nanoscale research letters*, vol. 4, p. 1486, 2009.
- [٣١] S. Chappel and A. Zaban, "Nanoporous SnO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18nm SnO<sub>2</sub> colloids," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 71, pp. 141-152, 2002.
- [٣٢] Y. Zhou, C. Xia, X. Hu, W. Huang, A. Aref, B. Wang, *et al.*, "Dye-Sensitized solar cells based on nanoparticle-decorated ZnO/SnO<sub>2</sub> core/shell nanoneedle arrays," *Applied Surface Science*, vol. 292, pp. 111-116, 2014.
- [٣٣] K. R. Millington, K. W. Fincher, and A. L. King, "Mordant dyes as sensitizers in dye-sensitized solar cells," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 91, pp. 1618-1630, 2007.
- [٣٤] P. Xie and F. Guo, "Molecular engineering of ruthenium sensitizers in dye-sensitized solar cells," *Current Organic Chemistry*, vol. 11, pp. 1272-1286, 2007.
- [٣٥] J. Halme, "Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests," *Master of Science in Technology, Helsinki University of Technology, Helsinki, Finland*, 2002.
- [٣٦] Z. Chen, F. Li, and C. Huang, "Organic D- $\pi$ -A dyes for dye-sensitized solar cell," *Current Organic Chemistry*, vol. 11, pp. 1241-1258, 2007.
- [٣٧] Y.-S. Chen, C. Li, Z.-H. Zeng, W.-B. Wang, X.-S. Wang, and B.-W. Zhang, "Efficient electron injection due to a special adsorbing group's combination of carboxyl and hydroxyl: dye-sensitized solar cells based on new hemicyanine dyes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 1654-1661, 2005.
- [٣٨] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, G. Schneider, *et al.*, "Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by zinc and aluminum phthalocyanines," *Journal of porphyrins and phthalocyanines*, vol. 3, pp. 230-237, 1999.

- [39] P. Persson, R. Bergström, and S. Lunell, "Quantum chemical study of photoinjection processes in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 10348-10351, 2000.
- [40] K. Sayama, K. Hara, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, *et al.*, "Photosensitization of a porous TiO<sub>2</sub> electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain," *Chemical Communications*, pp. 1173-1174, 2000.
- [41] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, and H. Arakawa, "A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%," *Chemical Communications*, pp. 569-570, 2001.
- [42] Z.-S. Wang, F.-Y. Li, and C.-H. Huang, "Photocurrent enhancement of hemicyanine dyes containing RSO<sub>3</sub>-group through treating TiO<sub>2</sub> films with hydrochloric acid," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 9210-9217, 2001.
- [43] S. Ferrere and B. A. Gregg, "New perylenes for dye sensitization of TiO<sub>2</sub>," *New Journal of Chemistry*, vol. 26, pp. 1155-1160, 2002.
- [44] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, *et al.*, "Dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells based on novel coumarin dyes," *Solar Energy materials and Solar cells*, vol. 77, pp. 89-103, 2003.
- [45] T. Horiuchi, H. Miura, and S. Uchida, "Highly efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 164, pp. 29-32, 2004.
- [46] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. L. Officer, W. M. Campbell, A. K. Burrell, and M. Grätzel, "Application of metalloporphyrins in nanocrystalline dye-sensitized solar cells for conversion of sunlight into electricity," *Langmuir*, vol. 20, pp. 6514-6517, 2004.
- [47] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, *et al.*, "Novel Conjugated Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 15, pp. 246-252, 2005.
- [48] K. TANAKA, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO, K. KAWABUCHI, S. KAJIHARA, and Y. HARIMA, "オリゴチオフェン増感 TiO<sub>2</sub> 太陽電池の開発および光起電性能の向上," *Chem Lett*, vol. 35, pp. 592-593, 2006.
- [49] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, and K. Hara, "Thiophene-functionalized coumarin dye for efficient dye-sensitized solar cells: electron lifetime improved by coadsorption of deoxycholic acid," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 7224-7230, 2007.
- [50] W.-H. Liu, I.-C. Wu, C.-H. Lai, C.-H. Lai, P.-T. Chou, Y.-T. Li, *et al.*, "Simple organic molecules bearing a 3, 4-ethylenedioxythiophene linker for efficient dye-sensitized solar cells," *Chemical Communications*, pp. 5152-5154, 2008.
- [51] D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Organic Dye-Sensitized Ionic Liquid Based Solar Cells: Remarkable Enhancement in Performance through Molecular Design of Indoline Sensitizers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 1923-1927, 2008.
- [52] T.-Y. Wu, M.-H. Tsao, F.-L. Chen, S.-G. Su, C.-W. Chang, H.-P. Wang, *et al.*, "Synthesis and characterization of organic dyes containing various donors and acceptors," *International journal of molecular sciences*, vol. 11, pp. 329-353, 2010.
- [53] C. G. Wu, M. F. Chung, H. H. G. Tsai, C. J. Tan, S. C. Chen, C. H. Chang, *et al.*, "Fluorene-Containing Organic Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells," *ChemPlusChem*, vol. 77, pp. 832-843, 2012.
- [54] L.-F. Lai, C.-L. Ho, Y.-C. Chen, W.-J. Wu, F.-R. Dai, C.-H. Chui, *et al.*, "New bithiazole-functionalized organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells," *Dyes and Pigments*, vol. 96, pp. 516-524, 2013.

- [55] L.-L. Tan, L.-J. Xie, Y. Shen, J.-M. Liu, L.-M. Xiao, D.-B. Kuang, *et al.*, "Novel organic dyes incorporating a carbazole or dendritic 3, 6-diiodocarbazole unit for efficient dye-sensitized solar cells," *Dyes and Pigments*, vol. 100, pp. 269-277, 2014.
- [56] J.-S. Ni, T.-Y. Chiu, W.-S. Kao, H.-J. Chou, C.-c. Su, and J. T. Lin, "Organic Photosensitizers Incorporating Rigidified Dithieno-[2,3'-h] quinoxaline Segment Tethered with Thiophene Substitutes for Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, pp. 23066-23073, 2016.
- [57] K. Zhang, W. Zhang, J. Huang, A. Pang, and M. S. Wong, "Metal-free photosensitizers based on benzodithienothiophene as  $\pi$ -conjugated spacer for dye-sensitized solar cells," *Organic Electronics*, vol. 42, pp. 275-283, 2017.
- [58] P. C. Fuenfschilling, P. Hoehn, and J.-P. Mutz, "An improved manufacturing process for fluvastatin," *Organic process research & development*, vol. 11, pp. 13-18, 2007.

## **Abstract**

Today, due to no expensive materials and easy fabrication processes, dye sensitized solar cells have been placed at the center of researcher's attention. The popular dye material used for preparing these cells, is N719 which includes the Ru as ingredient. The Ru is rarely available in nature and its synthesis as artificial process is an expensive procedure due to using Ag and Pt as catalytic.

Because of the lower cost compared to Ru containing materials and the nearly same outcome efficiencies, the organic dye materials are proper replacement for these cells.

In this thesis, three types of new metallic dye materials were synthesized in base of Indoline. Then, the solar devices were prepared by synthesizing of ZnO and SnO<sub>2</sub> nanoparticles. Finally, the efficiency of each device was calculated. Among the fabricated solar cells, the maximum efficiency of ZnO and SnO<sub>2</sub> solar cell were about 4.59% and 3.18%, respectively.

**Keywords:** Dye sensitized solar cell, Zinc Oxide, Tin Oxide, Dye



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Physics and Nuclear Engineering**

**M.Sc. Thesis in Nano Physics**

**Fabrication and Study of Dye Sensitized Solar Cells Based on  
ZnO & SnO<sub>2</sub> Nanostructures**

**By: Javad Movahedi**

**Supervisors:**

**Dr. Hamid Haratizadeh**

**Dr. Mozhgan Hoseinnezhad**

**July 2017**