

بررسی اثر میزان Ni لایه نازک آلیاژی Pt-Ni در الکتروود شمارنده سلول خورشیدی

حساس شده به رنگ

بهرامی، امیر^۱؛ کاظمی نژاد، ایرج^۱؛ عبدی، یاسر^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز

^۲ دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

چکیده

در این کار، الکتروودهای شمارنده متنوع از لایه نازک آلیاژ Pt-Ni با شیوه الکتروانباشت جهت کاربرد در DSSC ساخته شد. از SEM و EDXA برای بررسی ریخت شناسی و نانوساختار لایه‌ها استفاده شد. پس از بستن سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ با لایه‌های مختلف Pt-Ni نمودار مشخصه J-V هر یک از آنها توسط دستگاه پای پتانسیل گرفته شد. با تعیین و آنالیز پارامترهای فتوولتایی مشخص شد که لایه آلیاژ Pt-Ni ساخته شده با این شیوه به عنوان الکتروود شمارنده؛ برخلاف افزایش ولتاژ مدار باز، بازده تبدیل انرژی و ضریب پرتشدگی را به طور مناسب افزایش نمی‌دهد.

Investigation of Ni content of Pt-Ni alloy thin film in dye-sensitized solar cell counter electrode

Bahrami, Amir¹; Kazeminezhad, Iraj¹; Yaser, Abdi²

¹ Department of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz

² Department of Physics, University of Tehran, Tehran

Abstract

In this work, various counter electrodes of electrodeposited Pt-Ni thin alloy film were used for fabricating dye-sensitized solar cells. In order to investigate the morphology and structure of the films SEM and EDX analysis were performed. J-V characteristic curve of each solar cell with various Pt-Ni alloy films was determined by a potentiostat. With determination and analysis of the photovoltaic parameters of the products it is found that despite increasing the open circuit voltage, the energy conversion efficiency and fill factor do not rise.

PACS No.6800

وظیفه اساسی یک ماده برای الکتروود شمارنده در DSSC این است که بتواند؛ (۱) به عنوان کاتالیتی برای باز تولید یون‌های I^- از I_3^- در فصل مشترک الکتروود شمارنده/الکتروولیت عمل کند و (۲) جمع‌کننده سریع الکترون‌ها از مدار خارجی به الکتروولیت یا جمع‌کننده حفره‌ها از ماده رسانای حفره در DSSC حالت جامد باشد [۶، ۷]. بنابراین؛ یک ماده الکتروود شمارنده برای DSSC، باید مشخصاتی از جمله؛ (۱) مقاومت الکتریکی صفحه‌ای کم، (۲) رسانندگی الکتریکی و گرمایی زیاد، (۳) فعالیت کاتالیست بسیار بالا

مقدمه

امروزه سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ (DSSC)، یکی از برجسته‌ترین سلول‌های خورشیدی نسل سوم هستند که به دلیل برخی ویژگی‌های ماندگ؛ روش ساخت ساده، هزینه ساخت کمتر، انعطاف‌پذیری مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. به‌طور کلی یک DSSC از چهار جزء اصلی تشکیل شده است [۳-۵]: (۱) فوتوآند، (۲) مولکول رنگ یا حساس‌کننده، (۳) الکتروود شمارنده (CE) و (۴) یک محلول الکتروولیتی شامل زوج ریداکس. یکی از مهمترین اجزاء در DSSC الکتروود شمارنده می‌باشد.

برای الکتروانباشت لایه‌های آلیاژ Pt-Ni، یک سری محلول شامل؛ 2mM از $\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$ و 2mM از KCl در 100ml آب یونزدایی به‌عنوان محلول پایه جهت انباشت لایه Pt خالص، 2mM از $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ و 2mM از KCl در 100ml آب یونزدایی به‌عنوان محلول پایه جهت انباشت لایه Ni خالص و در نهایت به ترتیب مخلوطی از محلول‌های 2mM از $\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$ و 2mM ، 4mM ، 6mM ، 8mM ، 10mM از $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ و 2mM از KCl در 100ml آب یونزدایی به‌عنوان محلول‌ها جهت انباشت لایه‌های Pt-Ni استفاده شد. قبل از انباشت، صفحات شیشه رسانای FTO به ابعاد $2\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ برش داده شد و به ترتیب به‌وسیله محلول صابون، 0.1M کلرید اسید (HCl) در اتانول، استون و اتانول به مدت 10min در حمام التراسونیک با دمای 30°C شستشو شدند. مساحت موثر لایه انباشت Pt-Ni بر روی بستر FTO، برابر با $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ می‌باشد.

تهیه فوتوآند و بستن سلول

برای تهیه فوتوآند مراحل زیر انجام شد: (۱) خمیر TiO_2 تجاری P25 روی بستر شیشه FTO با یک مساحت 0.25cm^2 و ضخامت $10\mu\text{m}$ اسپین کوت شد؛ (۲) لایه TiO_2 انباشت شده تا دمای 500°C در هوا به مدت 15min حرارت دهی شد و (۳) الکترودهای TiO_2 برای حساس سازی درون محلول استاندارد رنگ روتنیوم N719 با غلظت 0.4mM در اتانول برای جذب رنگدانه به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق غوطه ور شدند. نهایتاً برای بستن سلول دو الکتروود شمارنده و فوتوآند توسط لایه پارافیلیم به یکدیگر ساندویچ شده و فضای بین آنها با الکترولیت مایع یدید/تی یدید به عنوان زوج ریداکس پر می‌شود تا سلول خورشیدی حساس به رنگ تکمیل گردد.

نتایج و بحث

شکل ۱؛ تصاویر SEM الکترودهای شمارنده Pt-Ni را نشان می‌دهد. این تصاویر معلوم می‌کنند که ریخت‌شناسی سطح لایه‌های

برای احیاء زوج ریداکس، (۴) پایداری شیمیایی بالا در برابر خوردگی در الکترولیت، (۵) هزینه تولید کم داشته باشد [۸-۱۰]. معمولاً یک لایه نازک از پلاتین، به‌عنوان یک ماده مناسب و متعارف برای الکتروود شمارنده در DSSC استفاده می‌شود [۷، ۱۱، ۱۲]. بررسی‌ها نشان داده که دو عامل عمده در کاهش فعالیت الکتروکاتالیستی Pt دخالت دارد؛ یکی تغییر خواص الکتروکاتالیستی ماده و دیگری حذف Pt از بستر الکتروود است [۱۳، ۱۴].

از آنجایی که پلاتین یک فلز نجیب، گران‌بها و کمیاب در پوسته زمین می‌باشد، برای کاهش قیمت تولید DSSC، پلاتین باید با مواد دیگری با قیمت کمتر و فعالیت الکتروکاتالیستی مناسب جایگزین شود. مواد جایگزین پلاتین برای الکتروود شمارنده به‌طور کلی به پنج دسته تقسیم می‌شوند: (۱) فلزات نجیب، (۲) مواد کربن‌دار، (۳) ترکیبات غیرآلی، (۴) پلیمرهای آلی و (۵) کامپوزیت‌ها [۶-۸، ۱۰].

در این کار، ما الکترودهای شمارنده متنوع از لایه نازک آلیاژ Pt-Ni با شیوه الکتروانباشت روی بستر FTO جهت کاربرد در DSSC تهیه نمودیم. برای بررسی خواص ریخت‌شناسی الکترودهای شمارنده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراکنش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده می‌کنیم. با مشخصه J-V سلول‌ها، اثر غلظت‌های متفاوت Ni را بر کارایی DSSC با استفاده از ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و بازده تبدیل بررسی شد.

روش آزمایش

تهیه الکتروود شمارنده Pt-Ni

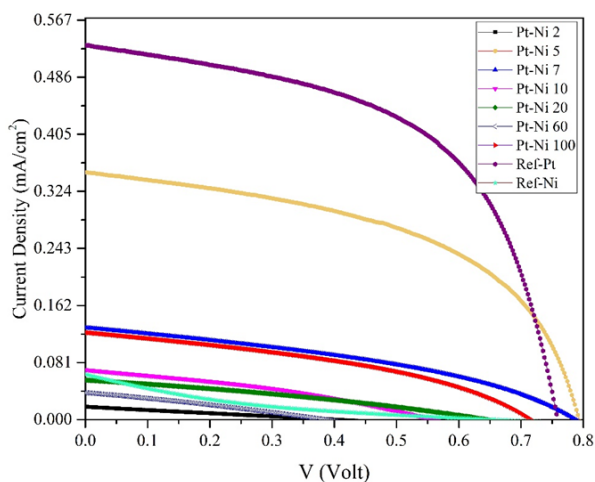
برای تهیه الکتروود شمارنده با لایه Pt-Ni، از روش الکتروانباشت با دستگاه پای پتانسیل و کنترل کامپیوتری در دمای اتاق استفاده شد. محاسبات ما برای لایه با ضخامت 400nm صورت گرفت. از یک سلول سه الکتروودی شامل؛ یک ورقه Pt به‌عنوان الکتروود ثانویه، شیشه رسانای FTO به‌عنوان الکتروودکار (کاتد یا بستر) و Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد.

Pt-Ni2	50	50
Pt-Ni5	28.6	71.4
Pt-Ni7	22.2	77.8
Pt-Ni10	16.66	83.34
Pt-Ni20	9.09	90.91
Pt-Ni60	3.23	96.73
Pt-Ni100	1.96	98.04
Pure Ni	0	100

شکل ۲؛ منحنی مشخصه J-V سلول‌های خورشیدی ساخته شده از الکترودهای شمارنده مختلف با لایه Pt-Ni را نشان می‌دهد. پارامترهای مختلف سلول خورشیدی، شامل؛ در **Error!** **Reference source not found.** ارائه شده است. همچنین، مقاومت‌های سری و شانت (R_s & R_{sh}) برای سلول‌های ساخته شده با الکترودهای مختلف با لایه Pt-Ni از طریق رابطه زیر محاسبه شدند [۱۵]:

$$R_s = \left(\frac{dV}{di} \right)_{i=0=V_{oc}} \quad (1-1)$$

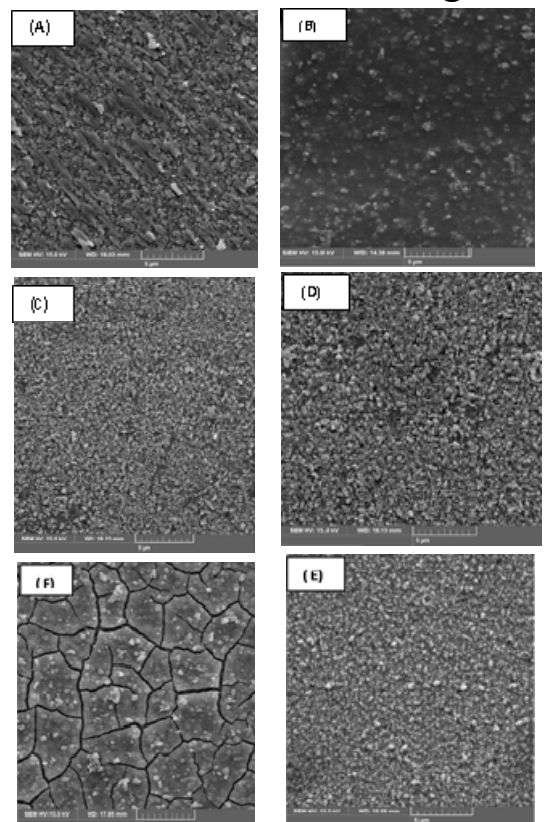
$$R_{sh} = \left(\frac{dV}{di} \right)_{v=0=i_{sc}} \quad (2-1)$$



شکل ۲؛ مشخصه J-V برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده با الکترودهای شمارنده مختلف با لایه Pt-Ni

نتایج نشان می‌دهد که سلول خورشیدی با لایه Pt خالص بالاترین بازده تبدیل انرژی و ضریب پرشدگی را در مقایسه با دیگر الکترودها دارد. این نتیجه بیانگر این است که با ورود Ni به لایه آلیاژ، فعالیت الکتروکاتالیستی در برخی از الکترودها کاهش می‌یابد. سلول‌های خورشیدی ساخته شده با لایه Pt-Ni 5 و Pt-Ni

آلیاژ الکترودهای شمارنده Pt-Ni وابسته به استوکیومتری عناصر Ni و Pt است. الکترودهای خالص Pt ساختار ورقه‌ای دارد، درحالی‌که الکترودهای خالص Ni دارای ساختار دانه‌ای همگن می‌باشد. الکترودهای آلیاژ Pt-Ni با مقدار کمتر Ni، متخلخل هستند و با افزایش مقدار نیکل در لایه آلیاژ Pt-Ni تعدادی نقاط سفید روی سطح توزیع شده‌اند و همچنین شیاری در سطح مشاهده می‌شود. این اثر ممکن است نسبت داده شود به تشکیل لایه‌های آلیاژ Pt-Ni منتج شده از دوباره آرایش اتمها در شبکه Pt و یا Ni.



شکل ۳؛ تصاویر SEM الکترودهای شمارنده آلیاژ مختلف Pt-Ni: (A) Pt-Ni 2، (B) خالص Ni، (C) Pt-Ni 5، (D) Pt-Ni 7، (E) Pt-Ni 10، (F) Pt-Ni 100

نتایج EDXA در جدول ۱ خلاصه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار Ni در محلول، غلظت Ni در لایه الکترودها افزایش می‌یابد.

جدول ۱: میانگین ترکیبات شیمیایی روی تمام الکترودهای شمارنده با غلظت مختلف Ni

specimens	$\frac{Pt}{Pt-Ni} \%$	$\frac{Ni}{Pt-Ni} \%$
Pure Pt	100	0

Pt-Ni ساخته شده با این شیوه به عنوان الکترود شمارنده؛ علیرغم افزایش ولتاژ مدار باز، ولی بازده تبدیل انرژی و ضریب پرتشدگی را به طور مناسب افزایش نمی‌دهد.

مرجع‌ها

- [1] S.-W. Rhee and W. Kwon, "Key technological elements in dye-sensitized solar cells (DSC)," Korean Journal of Chemical Engineering. **28**(7), 1481-1494 (2011).
- [2] A. Mohammad Bagher, "Types of Solar Cells and Application," American Journal of Optics and Photonics. **3**(5), 94 (2015).
- [3] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," J. Photochem. Photobiol. C: Photochem Rev. **4**(2), 145-153 (2003).
- [4] A. Hagfeldt, et al., "Dye-Sensitized Solar," Chem. Rev. **110**, 6595-6663 (2010).
- [5] J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials," Renewable and Sustainable Energy Reviews. **16**(8), 5848-5860 (2012).
- [6] S. Thomas, et al., "A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells," J. Mater. Chem. A. **2**(13), 4474-4490 (2014).
- [7] R. Irani, N. Naseri, and S. Beke, "A review of 2D-based counter electrodes applied in solar-assisted devices," Coordination Chemistry Reviews. **324**, 54-81 (2016).
- [8] M. Wu and T. Ma, "Platinum-free catalysts as counter electrodes in dye-sensitized solar cells," ChemSusChem. **5**(8), 1343-57 (2012).
- [9] M. Ye, et al., "Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes," Materials Today, (2014).
- [10] M. Wu and T. Ma, "Recent Progress of Counter Electrode Catalysts in Dye-Sensitized Solar Cells," The Journal of Physical Chemistry C. **118**(30), 16727-16742 (2014).
- [11] D. Fu, P. Huang, and U. Bach, "Platinum coated counter electrodes for dye-sensitized solar cells fabricated by pulsed electrodeposition—Correlation of nanostructure, catalytic activity and optical properties," Electrochimica Acta. **77**, 121-127 (2012).
- [12] S.-S. Kim, et al., "Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells," Electrochimica Acta. **51**(18), 3814-3819 (2006).
- [13] N. Papageorgiou, "An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media," Journal of The Electrochemical Society. **144**(3), 876 (1997).
- [14] N. Papageorgiou, "Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations," Coordination Chemistry Reviews. **248**(13-14), 1421-1446 (2004).
- [15] Z. Wang, et al., "Organic/inorganic hybrid solar cells based on SnS/SnO nanocrystals and MDMO-PPV," Acta Materialia. **58**(15), 4950-4955 (2010).

7، فاکتور پرتشدگی و بازده تبدیل انرژی بهتری نسبت به بقیه الکترودهای شمارنده نشان می‌دهند. درحالی که ولتاژ مدار باز (V_{oc}) در سلول‌های شامل الکترود با لایه Pt-Ni 5 و Pt-Ni 7 نسبت به الکترود با لایه Pt خالص بالاتر است. این نتایج نشان می‌دهد که با ورود Ni به لایه الکترود با غلظت کم، فعالیت الکتروکاتالیستی به طور نسبی بهبود یافته و با زیاد شدن غلظت Ni فعالیت الکتروکاتالیستی کاهش می‌یابد که به تبع آن، جمع آوری الکترون‌ها از مدار خارجی و همچنین احیاء یون تری یدید به کندی صورت می‌گیرد و بازده تبدیل انرژی کاهش می‌یابد.

جدول ۲: پارامترهای فوتولتاییک سلول خورشیدی با لایه‌های شمارنده

با لایه مختلف Pt-Ni

specimen	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η %	R_s (Ω/cm^2)	R_{sh} (Ω/cm^2)
Pt-Ni 2	0.39	0.02	0.25	0.002	17.82	21.99
Pt-Ni 5	0.79	0.35	0.51	0.142	0.31	13.32
Pt-Ni 7	0.79	0.13	0.38	0.039	1.92	9.98
Pt-Ni 10	0.56	0.07	0.34	0.013	4.7	9.52
Pt-Ni 20	0.64	0.06	0.31	0.011	7.08	20.01
Pt-Ni 60	0.38	0.04	0.28	0.004	8.51	11.76
Pt-Ni 100	0.71	0.12	0.39	0.034	1.64	15.41
Pure-Pt	0.76	0.53	0.55	0.222	0.22	6.63
pure-Ni	0.65	0.06	0.14	0.006	23.67	48.79

برای بیشتر شدن بازده سلول خورشیدی باید تا حد ممکن مقاومت سری کاهش یابد و برعکس مقاومت موازی باید بزرگ شود تا از افت جریان جلوگیری شود. در سلول‌های خورشیدی ساخته شده با الکترودهای شمارنده با لایه مختلف Pt-Ni، سلول ساخته شده با الکترود شمارنده با لایه خالص Pt دارای کمترین مقاومت سری است و سپس با افزایش غلظت Ni در لایه الکترودها، مقاومت سری به طور جزئی افزایش می‌یابد. همین روند نیز در مقاومت شانت مشاهده می‌شود.

نتیجه‌گیری

الکترودهای شمارنده متنوع از لایه نازک آلیاژ Pt-Ni با شیوه الکتروانباشت به شکل FTO/Pt-Ni جهت کاربرد در DSSC ساخته شد. محاسبات پارامترهای فوتولتاییک نشان داد که لایه آلیاژ