

An Overview on Polymer Electrolytes for Dye-sensitized Solar Cells

Mozhgan Hosseinneshad^{1,2*}, Shohreh Rouhani^{1,2}

1. Department of Organic Colorants;

2. Center of Excellence for Color Science and Technology;

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

Received: 4 September 2017, Accepted: 20 November 2017

Abstract

Today's energy crisis is one of the most important concerns of mankind. As the population grows, the need for sustainable and low-risk energy is felt more and more. One of the most accessible and renewable sources of energy is the sun. Solar cells are used to convert solar energy to electrical energy. So far, solar cells have been divided into three generations of silicon solar cells, thin-film solar cells, and third generation solar cells. Dye-sensitized solar cells, also known as an important category of third-generation solar cells, have five main components, including the anode electrode, dye, metal oxide, electrolyte, and counter electrode. An important component in dye-sensitized solar cells (DSSCs), electrolytes, is the role of dye electron supply to return to the ground state. Electrolytes used in dye-sensitized solar cells are divided into two classes of liquid and polymer electrolytes. Polymer electrolytes are an interesting technology for increasing of fastness of dye-sensitized solar cells. There are four main kinds of polymer electrolytes as thermoplastic polymers, thermosetting polymer, composites and ionic liquid polymers. The aim of this article is introduce and describe the components of the polymer electrolytes including materials and components. Finally, some brief performance and general perspectives on polymer electrolytes are presented.

Key Words

dye-sensitized solar cell,
polymer electrolyte,
gel electrolyte,
efficiency,
liquid electrolyte

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hosseinneshad-mo@icrc.ac.ir

مروری بر الکترولیت‌های پلیمری سلول‌های خورشیدی حساس با رنگینه

مژگان حسین‌نژاد^{۱*}، شهره روحانی^۲

تهران، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴؛

۱- پژوهشکده مواد رنگزا، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، ۲- قطب علمی رنگ

دریافت: ۱۳۹۶/۶/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۹

امروزه بحران انرژی از مهم‌ترین دغدغه‌های بشر است. با رشد روزافزون جمعیت، نیاز به انرژی پایدار و کم‌خطر بیش از پیش احساس می‌شود. از منابع در دسترس و تجدیدپذیر انرژی، خورشید است. برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی از سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود. تاکنون سلول‌های خورشیدی تهیه شده به سه نسل کلی سیلیکونی، لایه‌نازک و نسل سوم تقسیم می‌شوند. سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگینه، طبقه مهمی از نوع نسل سوم بوده که دارای پنج جزء اصلی شامل الکتروود آند، ماده رنگینه، اکسید فلزی، الکترولیت و الکتروود مقابل است. الکترولیت‌ها جزء مهمی در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگینه بوده که نقش تامین الکترون رنگینه را برای بازگشت به حالت پایه دارند. الکترولیت‌های استفاده شده در سلول‌های خورشیدی به دو طبقه مایع و پلیمری تقسیم می‌شوند. الکترولیت‌های پلیمری، فناوری درخور توجهی برای افزایش پایداری سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه هستند. الکترولیت‌های پلیمری به چهار طبقه پلیمرهای گرمانرم و گرماسخت، کامپوزیت‌ها و مایع‌های یونی پلیمری تقسیم می‌شوند. هدف از این مقاله، معرفی و تشریح انواع الکترولیت‌های پلیمری شامل مواد، اجزا و اتصال آن‌هاست. در نهایت، مختصری درباره عملکرد و چشم‌انداز الکترولیت‌های پلیمری در ساختار سلول خورشیدی بحث می‌شود.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال هشتم، شماره ۱،

صفحه ۸۹-۸۰، ۱۳۹۷

ISSN: 2252-0449

چکیده



مژگان حسین‌نژاد



شهره روحانی

واژگان کلیدی

سلول خورشیدی حساس شده به

رنگینه،

الکترولیت پلیمری،

الکترولیت ژلی،

بهره‌وری،

الکترولیت مایع

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

نشت حلال، خوردگی و عدم پوشش‌دهی کامل سبب معرفی و کاربرد الکترولیت‌های پلیمری شد. اگرچه سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه حاوی الکترولیت‌های پلیمری عملکرد و بازده کمتری نسبت به سلول‌های حاوی الکترولیت‌های مایع دارند، ولی این الکترولیت‌ها پایداری بیشتر و قابلیت آب‌بندی بهتری دارند. بنابراین، طراحی و تولید الکترولیت‌های جدید با انتقال بسیار موثر حامل‌های بار و پایداری طولانی مدت هنوز در دست بررسی است [۵].

در این مقاله، نقش الکترولیت‌های پلیمری در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه به‌طور مفصل مرور می‌شود. انواع الکترولیت‌های پلیمری معرفی شده و درباره مواد انتقال‌دهنده الکترون و حفره در آن‌ها بحث می‌شوند. در پایان پیشنهادهایی برای بهبود مواد و طراحی الکترولیت‌های استفاده شده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه ارائه می‌شود.

الکترولیت‌های پلیمری

الکترولیت‌های پلیمری در واقع کوپلیمرهای پیچیده حاوی گروه‌های عاملی قطبی روی زنجیر اصلی پلیمر بوده که با برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی گونه‌های یونی را منتقل می‌کنند. انتقال بار با نفوذ یون‌های جدا شده و عبور از میان فضاها خالی ماتریس پلیمر انجام می‌شود. الکترولیت‌های پلیمری افزون بر خواص منسجم حالت جامد، دارای خواص نفوذی حالت مایع نیز هستند. به عبارتی، الکترولیت‌های پلیمری پایداری طولانی بیشتری نسبت به الکترولیت‌های مایع دارند. در عین حال آن‌ها از ویژگی‌های الکترولیت‌های مایع مانند رسانش یونی زیاد و خاصیت تماس بین‌سطحی عالی نیز برخوردارند. بدین دلیل، الکترولیت‌های پلیمری به‌طور گسترده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه و سایر افزاره‌های الکترونیکی و الکتروشیمیایی، مانند باتری‌های ثانویه، سلول‌های سوختی، حسگرها و محرک‌ها، ابرخازن‌ها و صفحه نمایش‌های الکترورننگی استفاده می‌شوند [۶].

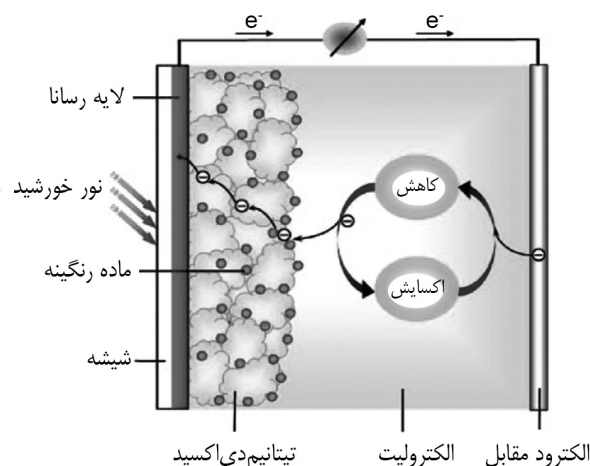
ویژگی‌های الکترولیت پلیمری مناسب عبارت‌اند از:

۱- پس از اینکه ماده رنگینه الکترون را به تیتانیم دی‌اکسید انتقال داد، باید قابلیت انتقال حفره را از ماده رنگینه حساس‌کننده داشته باشد و لبه بالایی نوار ظرفیت نیمه‌رساناهای نوع p باید بالاتر از سطح انرژی حالت پایه رنگینه باشد.

۲- در حالت بی‌شکل باید قابلیت نشان دادن در فیلم متخلخل تیتانیم دی‌اکسید را داشته باشد. زیرا بلورینگی الکترولیت مانع از پرسیدن مناسب منافذ فیلم تیتانیم دی‌اکسید متخلخل می‌شود که عامل

از چالش‌های مهم و درخور توجه در جهان، انرژی و تامین آن برای مصارف خانگی و صنعتی است. با توجه به جمعیت روبه رشد انسان‌ها، نگرانی‌ها برای یافتن منابع انرژی پایدار افزایش یافته است. منابع انرژی مرسوم، شامل سوخت‌های فسیلی و هسته‌ای، از سویی روبه پایان بوده و از سوی دیگر آلاینده محیط زیست هستند. بنابراین، توجه به منابع انرژی تجدیدپذیری جلب شده است که پایان‌ناپذیر بوده و مشکلات زیست‌محیطی نیز نداشته باشند [۱]. از مهم‌ترین منابع انرژی تجدیدپذیر، خورشید است. برای استفاده از این انرژی، سلول‌های خورشیدی معرفی شده‌اند که براساس جذب نور و جدایش بار کار می‌کنند. به طور کلی، سلول‌های خورشیدی به سه نسل سیلیکونی، لایه‌نازک و نسل سوم طبقه‌بندی می‌شوند [۲]. سلول‌های خورشیدی نسل سوم به دلیل ارزانی و سهولت تولید مورد توجه قرار گرفته‌اند. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه از نوع نسل سوم‌اند. این سلول‌ها دارای اجزای مختلفی چون فوتوالکترو (زیرآیند رسانا و اکسید فلزی)، ماده رنگینه، الکترولیت و الکتروود مقابل هستند. نمایی از اجزا و نحوه عملکرد آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است [۲].

نقش الکترولیت‌ها تولید الکترون لازم برای بازگشت ماده رنگینه به حالت پایه و تکرار فرایند برانگیختگی است. بنابراین، عملکرد طولانی مدت سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه وابسته به بخش الکترولیت است [۳]. الکترولیت‌های استفاده شده در سلول‌های خورشیدی به دو طبقه کلی الکترولیت‌های مایع و پلیمری تقسیم‌بندی می‌شوند [۴]. اولین بار در سال ۱۹۹۱ Gratzel و همکاران، سلول خورشیدی با استفاده از الکترولیت مایع تهیه کردند. اما معایب الکترولیت‌های مایع مانند تبخیر، احتمال



شکل ۱- نمایی از سلول خورشیدی و نحوه عملکرد اجزای آن [۲].

به دلیل رسانش یونی زیاد و انتقال بار سریع با افزایش چشمگیر در حدود $9/5 \text{ mAcM}^{-2}$ به دست آمد [۱۱]. روش دیگر برای کاربرد الکترولیت پلیمری جامد، قراردادن غشای نازکی به عنوان الکترولیت روی اکسید فلزی حساس شده با رنگینه است. در سال ۲۰۱۰ لایه نازکی متشکل از کopolymerهای زیستی به همراه آمونیوم و کیتوسان در دمای محیط تهیه و در ساختار سلول خورشیدی اعمال شد. مقدار نور جریان و نورولتاژ سلول خورشیدی تهیه شده به ترتیب $0/07 \text{ mAcM}^{-2}$ و $0/23 \text{ V}$ گزارش شد [۱۲].

در سال ۲۰۰۰، Nogueira و همکاران الکترولیت پلیمری الاستومری بر پایه کمپلکس‌های کopolymer پلی(اتیلن اکسید-co-اپی کلروهیدرین) با نمک‌های سدیم یا لیتیم دیدید تهیه کردند. بازده سلول‌ها در حدود $1/6\%$ تا $2/6\%$ بود. پژوهش‌های انجام شده نشان داد، پایداری طولانی مدت الکترولیت حالت جامد نسبت به الکترولیت‌های مایع برتری چشمگیری دارد [۱۳]. روش‌های دیگری مانند پوشانند دورانی و پلیمرشدن نورشیمیایی نیز برای تهیه الکترولیت‌های جامد پلیمری استفاده می‌شود. ترکیباتی مانند پلی پیرول (PPy)، ۳-(پیرول-۱-ایل متیل) پیریدین، پلی آنیلین (PANI) و پلی آنیلین دوپه شده PANI-DBSA با این دو روش تهیه شده و در ساختار سلول خورشیدی اعمال شدند. افزون بر این، سلول‌های مزبور پس از انبارداری به مدت ۳ ماه با قرار گرفتن در معرض نور و هوا ثبات خوبی نشان دادند. به تازگی پژوهش‌هایی در زمینه جایگزینی الکترولیت‌های سنتی با اتصال ناهمگون P3HT/PCBM در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه گزارش شده است. نتایج بررسی‌ها نشان دادند، پیوندهای ناهمگون P3HT یا P3OT، نه تنها می‌توانند جایگزین الکترولیت‌ها شوند، بلکه می‌توانند جایگزین رنگینه حساس کننده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه هم باشند. این گزینه‌های جدید رسانای بدون دیدید یا تری دیدید مزایایی مانند ساخت آسان و هزینه کم تهیه سلول را دارا هستند. با جایگزینی P3HT با پلی(آلکیل تیوفن) مانند پلی(۲،۶-بیس(۴-بیس(۲-اتیل هگزیل)-۴H-سیکلوپنتا-۱،۲-ب-۴،۳-دی تیوفن)-alt-۷،۴-۲،۱-۳-بنزوتیادی آزول) (PCPDTBT)، بازده تبدیل بیشتر شده و تا حدود $6/3\%$ افزایش می‌یابد [۱۴]. پلیمرهای مزدوج مانند پلی(۴،۳-اتیلن دی اکسی تیوفن) (PEDOT) که شفافیت زیاد در محدوده مرئی، رسانش حفره زیاد (تا 550 Scm^{-1}) و پایداری شایان توجه در دمای محیط دارند، انتخاب مناسبی برای الکترولیت در سلول خورشیدی هستند. نوع دیگری از پلیمرهای مزدوج نوع p مانند پلیمرهای مبتنی بر تری آریل آمین، پلی تیوفن (PT) و پلی[۲-متوکسی-۵-(۲-اتیل هگزوفیل)-۴،۱-فنیلن

محدودکننده اصلی در عملکرد سلول است.

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

۴- باید در محدوده مرئی ترانما باشد و رنگینه حساس کننده را طی فرایند نشانندن تخریب یا حل کند [۶].

امروزه برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری، انواع متنوعی از پلیمرها مانند پلی اتیلن اکسید، پلی متیلن متاکریلات، پلی اتیلن گلیکول، پلی اتیلن گلیکول متیل اتر متاکریلات، پلی آکریلونیتریل و پلی وینیل کلرید استفاده می‌شود. به تازگی، پلی ساکاریدها، پلی ساکاریدهای اصلاح شده مانند سلولوز و کاراگیران به دلیل رسانش یونی زیاد در دمای محیط مورد توجه قرار گرفته‌اند. افزون بر این، الکترولیت‌های پلیمری آلی غیرآلی هیبریدی نیز در حال مطالعه و ارزیابی هستند [۷]. اولین بار در سال ۱۹۹۵، الکترولیت پلیمری در ساختار سلول خورشیدی استفاده شد و بازده عملکرد $0/74\%$ به دست آمد. سپس کاربرد این فناوری در سلول خورشیدی گسترش یافت [۸]. در این مقاله، الکترولیت‌های پلیمری استفاده شده در سلول‌های خورشیدی به دو دسته پلیمرهای حالت جامد و ژلی تقسیم شده و هر یک بررسی می‌شود.

الکترولیت‌های پلیمری جامد

اولین بار در سال ۱۹۹۵، Cao و همکاران الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم را در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه استفاده کردند. الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم با وارد کردن الکترولیت‌های پدید در پلیمر پلی آکریلونیتریل تهیه شد. نتایج نشان داد، بازده این الکترولیت در ساختار سلول خورشیدی، مشابه سلول‌های الکترولیت مایع، کمتر بوده، اما پایداری آن بسیار بیشتر از الکترولیت مایه پدید مرسوم است [۹].

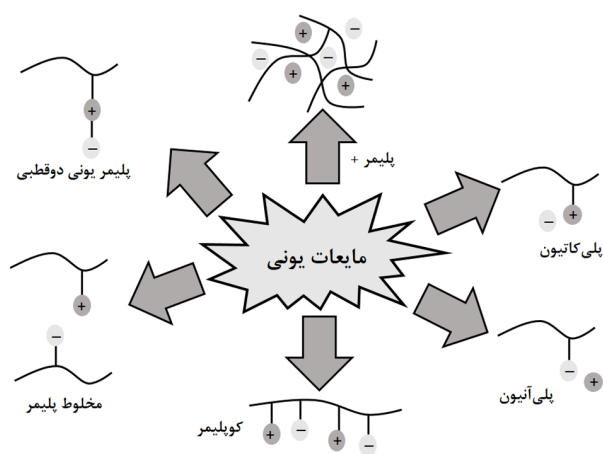
برای اعمال الکترولیت‌های پلیمری جامد در ساختار سلول خورشیدی، اغلب از روش ریخته‌گری استفاده می‌شود. بدین ترتیب، محلول الکترولیتی پلیمر به طور مستقیم روی اکسید فلزی حساس شده با رنگینه اعمال می‌شود [۷]. ریخته‌گری روش ساده‌ای برای تهیه فیلم‌های نازک است که به تجهیزات پیچیده نیاز ندارد. در این فناوری، محلول مناسب ریخته‌گری تهیه و پس از اعمال روی سطح زیرلایه، در نهایت خشک می‌شود. نکته مهم در این فناوری کنترل ضخامت فیلم بوده که نسبتاً دشوار است [۱۰]. در سال ۲۰۰۴ از پلی(اتیلن اکسید دی متیل اتر) با وزن مولکولی ۵۰۰ حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با استفاده از روش ریخته‌گری در ساختار سلول خورشیدی اعمال شد و بازده $4/5\%$ به دست آمد. مقدار نور جریان

جدول ۱- ویژگی‌های نورولتایی الکترولیت‌های پلیمری جامد پرمصرف در سلول خورشیدی [۱۵].

الکترولیت	$\sigma (\times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1})$	$\eta (\%)$	$V_{oc} (V)$	$J_{sc} (\text{mAcm}^{-2})$	$I (\text{mWcm}^{-2})$
PEOPME/MPII/I ₂ /SiO ₂	۰/۰۰۱	۴/۵۰	۰/۶۵	۹/۵۰	۱۰۰
PEO-KI/I ₂	۰/۰۰۲	۴/۰۱	۰/۶۸	۹/۳۲	۱۰۰
PEO-PPG-KI/I ₂	۰/۰۳	۳/۸۴	۰/۷۲	۱۱/۲	۱۰۰
PU-LiI/I ₂	۰/۷۴	۳/۰۵	۰/۶۷	۱۰/۴	۱۰۰

(۱) رسانندگی، (۲) بازده تبدیل توان، (۳) ولتاژ نوری، (۴) چگالی جریان نوری و (۵) شدت تابش نور.

به‌طور کلی، الکترولیت‌های ژل پلیمری شامل پلیمر یا اولیگومر، حلال آلی و نمک(های) معدنی هستند. گاهی نمک‌های معدنی دارای افزودنی هستند. نقش اصلی پلیمر یا اولیگومر به‌عنوان ماتریس یا چارچوبی برای ژل شدن، سفت شدن، جذب شدن، متورم شدن، نگه داشتن و برهم‌کنش با الکترولیت مایع (حاوی حلال و نمک) است. اغلب پلیمر ژل‌کننده یا جاذب سطح نامیده می‌شود و حلال معمولاً نرم‌کننده است. حلال فضا و محیطی برای مهاجرت نمک‌های یونی فراهم می‌کند و مقدار تبلور و دمای شیشه‌ای شدن الکترولیت‌ها را کاهش می‌دهد. زیرا حلال، بین زنجیرهای پلیمر مجاور وجود دارد و برهم‌کنش پلیمر-پلیمر را کاهش و حجم آزاد و تحرک قطعه‌های زنجیر پلیمر را افزایش می‌دهد. هنگامی که ماتریس پلیمر با الکترولیت مایع مخلوط می‌شود، سامانه به تدریج از حالت سلب به حالت ژل تبدیل می‌شود. در این فرایند ژل شدن، با توجه به برهم‌کنش ضعیف بین ماتریس‌های پلیمر (ژل‌کننده) و حلال (نرم‌کننده)، الکترولیت ژل پلیمر با ژل شدن، جذب سطحی شدن، تورم و درهم رفتن شبکه پلیمر در الکترولیت مایع به دست می‌آید [۱۶].



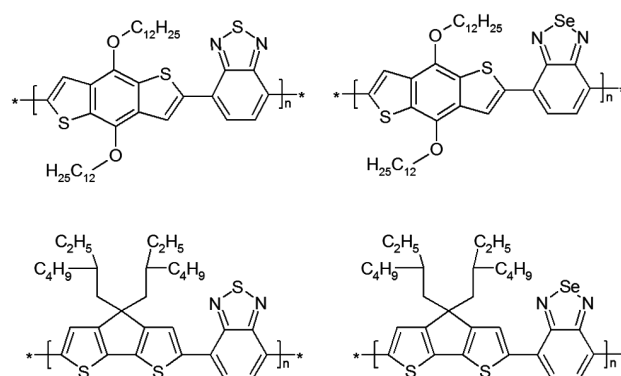
شکل ۳- روش‌های پلیمر شدن مایعات یونی برای تهیه الکترولیت نیمه جامد [۶].

وینیلن] نیز به‌عنوان الکترولیت پلیمری حالت جامد استفاده می‌شوند. اما به دلیل پرکردن محدود منافذ، بازده تبدیل سامانه‌های حاوی این ترکیبات به‌ندرت از ۱٪ تجاوز می‌کند [۶]. خلاصه‌ای از ویژگی‌های نورولتایی الکترولیت‌های جامد پرمصرف در جدول ۱ آورده شده است. ساختار شیمیایی برخی از این پلیمرها در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۵].

الکترولیت‌های ژل پلیمری

برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری ژلی سه روش کلی وجود دارد که عبارت‌اند از:

- ۱- الکترولیت‌های مایع با استفاده از ژل‌کننده‌های پلیمری آلی به‌شکل جامد درمی‌آیند تا الکترولیت‌های پلیمری گرم‌انرم یا گرم‌سخت شکل گیرند (شکل ۳).
- ۲- الکترولیت‌های مایع با ژل‌کننده‌های معدنی مانند زیرکونیم دی‌اکسید، تیتانیم دی‌اکسید و سیلیسیم دی‌اکسید و پودر نانو خاک رس به‌حالت جامد درمی‌آیند و تشکیل الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی را می‌دهند.
- ۳- الکترولیت‌های مایع یونی با ژل‌کننده‌های معدنی یا پلیمرهای آلی جامد می‌شوند و الکترولیت‌های مایع یونی نیمه‌جامد تشکیل می‌شوند [۶].



شکل ۲- ساختار شیمیایی برخی از الکترولیت‌های پلیمری پر کاربرد [۶].

نمک به انقباض زنجیرهای پلیمر و رهايش فاز منجر شده که مانع از انتقال یون می‌شود. افزون بر این، غلظت زیاد نمک حرکت قطعه‌های زنجیرهای پلیمر را محدود می‌کند که باعث کاهش رسانش یون می‌شود. با افزایش شعاع یونی کاتیون در الکترولیت ژل پلیمری، ولتاژ نوری سلول خورشیدی حالت جامد افزایش می‌یابد. در مقایسه با الکترولیت‌های مایع این روند آشکارتر است، مانند الکترولیت ژل برپایه پلی‌اتیلن اکسید که به افزایش سطح فرمی الکترون تیتانیم دی‌اکسید ناشی از کاهش نفوذ یون تری‌یدید با افزایش شعاع کاتیون مربوط است. با افزایش طول زنجیر گروه آلکیل نمک‌های دیدی آلی بازده سلول خورشیدی حالت جامد کاهش می‌یابد، زیرا گروه‌های آلکیل بلندتر باعث گرانش بیشتر، ضریب نفوذ و رسانش یونی کمتر می‌شوند [۶].

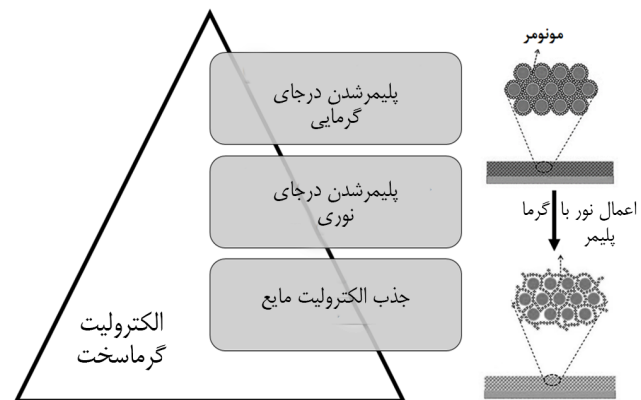
نوع دیگری از الکترولیت‌های ژل پلیمری، الکترولیت پلیمری گرماسخت است. این نوع از الکترولیت‌ها با استفاده از مولکول‌های آلی یا اتصال عرضی کووالانسی تشکیل شده و موجب تشکیل شبکه پلیمری سه‌بعدی می‌شود. بنابراین، الکترولیت‌های مایع درون این شبکه پلیمری به دام می‌افتند. از آنجا که این نوع از الکترولیت‌های ژل شده با تغییر دما برگشت‌ناپذیرند، با عنوان الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت شناخته شده‌اند. در ظاهر الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت شبیه به نوع حالت جامد هستند. از آنجا که مقداری الکترولیت مایع در سامانه باقی می‌ماند، آن‌ها با عنوان الکترولیت‌های نیمه‌جامد طبقه‌بندی می‌شوند. تفاوت اصلی بین الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت در آن است که اتصال عرضی در نوع گرماسخت به شکل فیزیکی بوده، در حالی که در گرماسخت‌ها به شکل شیمیایی است. هر چند الکترولیت پلیمری گرماسخت رسانش یونی کمتری نسبت به الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت و مایع داشته، ولی پایداری شیمیایی، فیزیکی و گرمایی بهتری نسبت به آن‌ها دارند. بنابراین، الکترولیت پلیمری گرماسخت می‌تواند برای عملکرد ولتاژ نوری زیاد و پایداری طولانی‌مدت در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه مناسب باشد [۱۹]. سه روش معمول برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت وجود دارد: پلیمر شدن در جای نوری و گرمایی و جذب الکترولیت مایع (شکل ۴).

نخستین روش، پلیمر شدن درجا با القای نور است. به عنوان مثال، مونومر بدون اتصال عرضی یا اولیگومر در الکترولیت مایع حل می‌شود. سپس، اتصال عرضی الکترون‌دهنده را به الکترولیت یا الکتروده‌های سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه وارد می‌کنند. پس از آنکه سلول ساخته شد، واکنش ایجاد اتصالات

در این فناوری از پلیمرهای خطی به عنوان ژل‌کننده استفاده می‌شود. به عنوان مثال، می‌توان از پلی‌اتیلن اکسید یا پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) یا (PEO)، پلی‌آکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی‌استیرن (PS)، پلی‌وینیل کلرید (PVC)، پلی‌وینیلیدین استر (PVE)، پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF)، پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) و غیره نام برد [۱۷]. پژوهش‌های انجام‌شده در باره استفاده از الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت نشان داد، افزون بر بازده مشابه سلول‌های خورشیدی مایع، پایداری طولانی‌مدت این افزارها به شدت افزایش می‌یابد. گرانش، رسانش و حالت فاز الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت را می‌توان با تغییر دما و نوع الکترولیت تنظیم کرد. در سال ۲۰۰۶ الکترولیت پلیمری گرماسختی برپایه PEG/PC/KI+I₂ با گرانش ۰/۷۶ Pa.s تهیه شد. این الکترولیت در دمای بیش از ۵۰°C، از نفوذ عمیقی به درون فیلم تیتانیم دی‌اکسید متخلخل و تماس بین‌سطحی مطلوبی بین الکترولیت و الکتروده برخوردار بود. این الکترولیت در دمای ۲۵°C گرانش ۲/۱۷ Pa.s را نشان داد [۱۸].

از روش‌های تولید الکترولیت ژلی برهم‌کنش بین اسید و باز لویس است. به عنوان مثال، از نمک‌های دیدی AlI₃ و حلال آلی آنیلین (ANI) کمپلکس ANI-AlI₃ تشکیل می‌شود که آزمون‌های دستگاهی، صحت ساخت آن را تایید می‌کند. بازده سلول خورشیدی تهیه شده با این الکترولیت در شرایط مشابه در حدود یک درصد بیشتر از کاربرد الکترولیت مایع است [۶]. به‌طور کلی، رسانش یونی الکترولیت‌های ژل پلیمر با افزایش غلظت پلیمر میزبان کاهش می‌یابد. این پدیده به دلیل آن است که پلیمر میزبان از حرکت یون‌ها ممانعت می‌کند و قفس‌های پلیمری، الکترولیت‌های مایع را به دام می‌اندازند. بنابراین، الکترولیت کمی به حالت مایع باقی می‌ماند. با کاهش غلظت پلیمر، الکترولیت رسانش زیادی خواهد داشت، اگر چه مشکلات آب‌بندی الکترولیت‌ها هنوز هم وجود دارد.

از سوی دیگر، افزایش مقدار پلیمر به کاهش رسانش یونی منجر می‌شود و این نقصی است که پژوهشگران در این زمینه با آن روبه‌رو هستند [۱۹]. رسانش الکترولیت‌های ژل پلیمری نخست با افزایش غلظت نمک‌های یونی افزایش یافته و سپس با رسیدن به بیشترین حد رسانش، کاهش می‌یابد. افزایش رسانش در مراحل اولیه به راحتی قابل درک است و کاهش رسانش در مرحله بعد را می‌توان با مدل جفت‌های یونی و رهايش فازی توضیح داد. غلظت زیاد نمک به تغییر حالت بیشتر یون‌ها از حالت یون‌های حلال‌پوشیده به یون‌های تماسی منجر می‌شود و یون‌های تماسی مشارکت کمتری در رسانش دارند. به عبارت دیگر، غلظت زیاد



شکل ۴- روش‌های تهیه الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت [۱۹].

افزوده شوند تا الکترولیت‌های نیمه‌جامد تحت عنوان الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی تهیه شوند. در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه، هدف اصلی از افزودن نانوذرات معدنی دست‌یابی به پایداری و رسانش بیشتر است. زیرا، نانوذرات معدنی می‌توانند الکترولیت‌های مایع را به نیمه‌جامد تبدیل کنند و از این رو باعث پایداری الکترولیت شوند. در همین حال، شبکه آلی یا آلی-معدنی با افزودن نانوذرات معدنی به الکترولیت تشکیل شده و یون‌های دیدی-تری دیدی دارای قابلیت هم‌تراز شدن و انتقال دادن در شبکه ذرات معدنی هستند. این عمل به تسریع دینامیک انتقال بار منجر می‌شود [۲۰]. Falaras و همکاران اثر افزودن نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید با اندازه ذره ۲۵ nm را به الکترولیت پلیمری حاوی LiI، PEO و I₂ بررسی کردند. زنجیرهای پلیمر جدا شده به وسیله ذرات تیتانیم دی‌اکسید به صورت شبکه سه‌بعدی پایدار آرایش می‌یابند. در این شبکه، حفره آزاد ایجاد می‌شود، به طوری که یون‌های دیدی و تری دیدی به سهولت به درون آن مهاجرت می‌کنند [۲۱].

افزودن انواع نانوذرات از قبیل نانوذرات سیلیکا و سیلیسیم اکسید به درون الکترولیت‌های پلیمری به طور گسترده مطالعه شده‌اند. استفاده از نانوذرات کربنی نظیر نانوخاک رس، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و چنددیواره و الیاف کربن به دلیل ایجاد نانوکناال‌های هادی، راهی برای انتقال آزادانه دید-تری دیدی فراهم می‌کنند و سبب افزایش بازده سلول خورشیدی می‌شوند. از آنجا که نانوذرات روی اکسید پوشش یافته با پلیمرهای بلند زنجیر با حلال برهم‌کنش دارد و کانالی برای انتقال آزادانه دیدی-تری دیدی فراهم می‌کند، سلول خورشیدی تهیه شده با آن‌ها پایداری بیشتری دارد و بازده تبدیل نهایی آن معادل ۶/۸٪ است [۶].

مواد معدنی نانوخاک رس به عنوان ژل‌کننده در الکترولیت مایع، دارای خواص چند منظوره مانند پایداری شیمیایی و قابلیت تورم زیاد، ظرفیت تبادل یون، خاصیت پخش نور و خواص رئولوژیکی ویژه هستند که آن‌ها را برای تشکیل الکترولیت پلیمر کامپوزیت به حالت نیمه‌جامد مناسب می‌سازد. به عنوان مثال، الکترولیت پلیمر کامپوزیت نیمه‌جامد از ترکیب الکترولیت مایع و نانوخاک رس نیترات-هیدروتالکیت سنتزی تهیه و در ساختار سلول خورشیدی اعمال شد. این افزاره زیر نور کامل آفتاب بازدهی در حدود ۱۰/۱٪ نسبت به بازده ۹/۶٪ الکترولیت مایع نشان داد که در مقایسه ۱۰٪ افزایش داشت. این پژوهش نشان می‌دهد، نانوخاک رس نیترات-هیدروتالکیت، نه تنها الکترولیت مایع را برای جلوگیری از نشست حلال به حالت نیمه‌جامد تبدیل می‌کند، بلکه سبب بهبود بازده دستگاه نیز می‌شود [۶]. با استفاده از نانومواد کربنی می‌توان

عرضی با تابش نور آغاز شده و موجب تشکیل الکترولیتی با اتصالات عرضی شیمیایی در سلول می‌شود. روش دوم، پلیمر شدن درجا با القای گرما بوده که مشابه روش اول است. تفاوت در این است که در این روش واکنش پلیمر شدن با گرما آغاز می‌شود. روش سوم جذب سطحی الکترولیت مایع است. به عنوان مثال، پلیمر با اتصال عرضی شیمیایی، به عنوان میزبان الکترولیت مایع را جذب سطحی کرده یا در الکترولیت مایع متورم می‌شود. اگر پلیمر شدن به طور درجا انجام نشود، مجموعه‌ای از فضاهای خالی در آند نوری و کاتود مقابل، باقی می‌ماند که باز ترکیب الکترون حفره و جریان ناخواسته را سبب می‌شود [۶].

به طور کلی، در مقایسه با سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه بر پایه الکترولیت‌های مایع، سلول‌های بر پایه الکترولیت‌های ژل پلیمری دارای J_{sc} کمتر و V_{oc} بیشتری هستند. کمتر بودن J_{sc} به دلیل کم بودن رسانش یونی ناشی از تحرک کمتر جفت اکسایش-کاهش و زیادتر بودن V_{oc} ناشی از کاهش جریان تاریک به وسیله زنجیرهای پلیمر پوشش‌دهنده سطح الکتروکود تیتانیم دی‌اکسید است [۷].

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

- ۱- پلیمر شدن باید در مجاورت ید رخ دهد.
 - ۲- پلیمر شدن باید در دمایی کمتر از تجزیه رنگینه رخ دهد.
 - ۳- پلیمر شدن باید بدون تشکیل محصولات جانبی انجام شود که ممکن است عملکرد نورولتایی را کاهش دهند.
 - ۴- پلیمر شدن باید بدون آغازگر انجام شود، زیرا محصولات جانبی آغازگر ممکن است، عملکرد ولتاژ نوری را کاهش دهند.
- ترکیبات معدنی مختلف مانند TiO_2 ، SiO_2 ، ZnO ، Al_2O_3 ، کربن و غیره می‌توانند به عنوان ژل‌کننده به الکترولیت‌های پلیمری مایع

موضوع ممکن است به دلیل مشارکت سازوکار تبادل الکترون در انواع الکترولیت‌های پلیمری باشد [۲۲].

نتایج پژوهش‌ها نشان داده است، عملکرد الکترولیت نیمه‌جامد، پایداری طولانی‌مدت سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه را بهبود بخشیده است. بازده کلی سلول‌های خورشیدی حاوی الکترولیت نیمه‌جامد نسبت به سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه حاوی الکترولیت مایع کمتر است. این موضوع به دلیل سرعت انتقال جرم کم جفت‌های اکسایش-کاهش در محیطی با گرانیوی زیادتر و مقاومت انتقال الکترون زیاد در بین سطوح الکترولیت-الکتروود با توجه به ترنشدن کافی منافذ الکتروود با الکترولیت است. انواع الکترولیت‌های نیمه‌جامد از جمله الکترولیت‌های پلیمری گرمانرم، گرماسخت، کامپوزیتی و مایع یونی ویژگی‌های متفاوتی دارند. با بهینه‌سازی و طراحی برخی سلول‌های خورشیدی بر پایه الکترولیت‌های نیمه‌جامد، افزون بر پایداری بیشتر، عملکرد نورولتایی بهتری نیز می‌توان به دست آورد. براین اساس، در آینده الکترولیت‌های نیمه‌جامد گزینه احتمالی برای سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه با کارایی و پایداری زیاد است (جدول ۲) [۶].

برای الکترولیت‌های نیمه‌جامد، مشکل اصلی همچنان پایداری کم آن‌هاست. زیرا الکترولیت هنوز حاوی حلال بوده و به‌طور کلی از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است. در انبارش طولانی یا قرارگرفتن در معرض هوا، نشت و تراوش حلال اجتناب‌ناپذیر است. در این باره، الکترولیت‌های حالت جامد برتری‌هایی بر الکترولیت‌های نیمه‌جامد و مایع، به‌ویژه در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه، در کاربردهای واقعی و در مقیاس بزرگ دارند.

الکترولیت نیمه‌جامد را از راه شبکه‌ای کردن الکترولیت مایع تهیه کرد.

حالت فیزیکی این الکترولیت‌ها با تغییر غلظت و نوع نانومواد کربنی تغییرپذیر است. افزون بر این، عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه با استفاده از این نانومواد با توجه به رسانش خوب و سطح انتقال الکترون وسیع آن‌ها قابل بهبود است. این نانومواد اثر کاتالیزگری برای کاهش یون‌های تری‌یدید فراهم می‌کنند. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه برپایه الکترولیت کامپوزیت کربنی عملکرد درخور توجهی در مقایسه با الکترولیت‌های مایع یونی یگانه نشان دادند. بنابراین، کاربرد مواد کربنی به‌طور گسترده به‌عنوان ژل‌کننده در الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی مورد توجه قرار گرفته است [۶].

مایع‌های یونی در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه دارای کاربردهای متعدد هستند. آن‌ها، نه تنها به‌عنوان حلال برای الکترولیت‌های مایع استفاده می‌شوند، بلکه به‌عنوان رسانای یونی باعث تشکیل نمک‌های یدید در الکترولیت‌های نیمه‌جامد و حتی جامد استفاده می‌شوند. در مقایسه با الکترولیت‌های مایع یونی، الکترولیت‌های مایع یونی نیمه‌جامد رسانش کمتر و پایداری بهتری نشان می‌دهند. در سال ۲۰۰۲ الکترولیت مایع یونی نیمه‌جامد را با اختلاط PVDF-HFP (۱۰٪ wt) با الکترولیت‌های مایع یونی حاوی ید و N-متیل بنزایمیدازول (NMBI) در ۱-متیل-۳-پروپیل ایمیدازولیوم یدید (MPII) تهیه و در ساختار سلول خورشیدی اعمال کردند. بازده این افزاره در حدود ۵/۳٪ بود. نتایج تقریباً مشابهی برای سلول بر پایه الکترولیت مایع شاهد به دست آمد که نشانگر عدم تاثیر منفی وجود پلیمر بر بازده تبدیل است. این

جدول ۲- ویژگی‌های نورولتایی الکترولیت‌های پلیمری نیمه‌جامد پرمصرف در سلول خورشیدی [۱۵].

I (mWcm ⁻²)	J _{sc} (mAcm ⁻²)	V _{oc} (V)	η (%)	σ (×10 ⁻³ Scm ⁻¹)	الکترولیت
۱۰۰	۲/۸۰	۰/۵۸	۳/۶۰	۵/۲۰	PEO-EC/PC-LiI/I ₂
۱۰۰	۱۱/۹	۰/۶۷	۵/۳۰	-	PVdF-HFP-MPII
۱۰۰	۴/۵۳	۰/۶۹	۲/۷۵	۲/۳۷	PAN-co-S/NaI-I ₂
۱۰۰	۹/۲۰	۰/۷۴	۴/۱۰	-	TEOS-PEG-LiI/I ₂
۱۰۰	۹/۹۱	۰/۷۰	۴/۲۵	-	PVdF-HFP-TiO ₂ -LiI/I ₂
۱۰۰	۱۰/۰۷	۰/۷۸	۴/۷۸	۶/۸۹	PMMA-EC/PC/DMC-NaI/I ₂
۱۰۰	۱۰/۹۶	۰/۷۱	۳/۷۱	۵/۷۱	PVdF-HFP-TBAI/I ₂ -TBP
۱۰۰	۱۴/۰۴	۰/۷۱	۵/۹۷	۷/۱۸	PVdF-HFP-SiO ₂ -TBAI/I ₂ -TBP
۱۰۰	۱۴/۱۱	۰/۷۴	۶/۱۰	۹/۸۰	PU-LiI/I ₂ -BMImI-TBP
۱۰۰	۲/۶۳	۰/۴۷	۰/۷۲	۰/۱۵	PVdF-HFP-EC/PC-NaI

ژل‌کننده‌های آلی یا معدنی استفاده می‌شود. الکترولیت‌های ژلی پلیمری به چهار دسته الکترولیت‌های پلیمری گرماسخت، گرمانرم، کامپوزیت‌ها و پلیمرهای مایع‌یونی تقسیم می‌شوند. سلول‌های خورشیدی تهیه‌شده با الکترولیت‌های ژل دارای پایداری بیشتری نسبت به افزاره‌های حاوی الکترولیت‌های مایع هستند، اما به سبب وجود حلال در این مواد، همچنان احتمال تبخیر و نشت الکترولیت وجود دارد. راه حل این مشکل کاربرد الکترولیت‌های پلیمری جامد است. پایداری این مواد به دلیل فقدان حلال بسیار زیاد است، اما عملکرد آن‌ها نسبت به دو دسته دیگر ضعیف‌تر است.

مراجع

1. Kumavat P.P., Sonar P., and Dalal D.S., An Overview on Basics of Organic and Dye Sensitized Solar Cells, Their Mechanism and Recent Improvements, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **78**, 1262-1287, 2017.
2. Hosseinezhad M. and Gharanjig K., Review on Effect of Various Anchoring Groups on Optical and Electronic Properties Dye-sensitized Solar Cells (Persian), *J. Stud. Color World*, **6**, 61-70, 2016.
3. Hosseinezhad M., Moradian S., and Gharanjig K., Acid Azo Dyes for Efficient Molecular Photovoltaic: Study of Dye-sensitized Solar Cells Performance, *Prog. Color Colorants Coat.*, **9**, 61-70, 2016.
4. Bastianini M., Vivani R., Nocchetti M., Costenaro D., Bisio C., and Oswald F., Effect of Iodine Intercalation in Nanosized Layered Double Hydroxides for the Preparation of Quasi-Solid Electrolyte in DSSC Devices, *Sol. Energy*, **107**, 692-699, 2014.
5. Duan Y., Tang Q., Li R., He B., and Yu L., An Avenue of Sealing Liquid Electrolyte in Flexible Dye-sensitized Solar Cells, *J. Power Sources*, **274**, 304-309, 2015.
6. Wang Y., Recent Research Progress on Polymer Electrolytes for Dye-sensitized Solar Cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1167-1175, 2009.
7. Macaira J., Andrade L., and Mendes A., Review on Nanostructured Photoelectrodes for Next Generation Dye Sensitized Solar Cells, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **27**, 334-349, 2013.
8. Sellami M.H. and Loudiyi K., Electrolytes Behavior During Hydrogen Production by Solar Energy, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **70**, 1331-1335, 2017.
9. Cao F., Oskam G., and Searson P., A Solid State, Dye Sensitized Photoelectrochemical Cell, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1701-1703, 1995.
10. Kazamifard S., Naji L., Afshar Taromi F., and Fakhara Z., Polymer Solar Cells and their Performance Mechanism and Characterization, *Polymerization (Persian)*, **3**, 33-53, 2015.
11. Kim J.H., Kang M.S., Kim Y.J., Won J., Park N.G., and Kang Y.S., Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Based on Composite Polymer Electrolyte Containing Fumed Silica Nanoparticles, *Chem. Commun.*, 1662-1663, 2004, DOI: 10.1039/B405215C
12. Buraidah M.H., Teo L.P., Majid S.R., Yahya R., Taha R.M., and Arof A.K., Characterization of Chitosan-based Polymer Electrolyte Photovoltaic Cells, *Int. J. Photoenergy*, **80**, 1-7, 2010.
13. Nogueira A. and De Paoli M., A Dye Sensitized TiO₂ Photovoltaic Cell Constructed with an Elastomeric Electrolyte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **61**, 135-141, 2000.
14. Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L., and Luo G., Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, **115**, 2136-2173, 2015.
15. Austen Angell C., Polymer Electrolytes Some Principles, Cautions and New Practices, *Electrochim. Acta*, **250**, 368-375, 2017.
16. Wu J., Lan Z., Hao S., Li P., Lin J., Huang M., Fang L., and Huang Y., Progress on the Electrolytes for Dye Sensitized So-

- lar Cells, *Pure Appl. Chem.*, **80**, 2241-2258, 2008.
17. Nogueira A., Longo C., and De Paoli M., Polymers in Dye Sensitized Solar Cells: Overview and Perspectives, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1455-1468, 2004.
 18. Stephan A., Review on Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Eur. Polym. J.*, **42**, 21-42, 2006.
 19. Wu J., Hao S., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fang L., Yin S., and Sato T., A Thermoplastic Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye Sensitized Solar, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2645-2652, 2007.
 20. Lim S., Choi Y., Song K., and Kim D., Quasi Solid State Dye-sensitized Solar Cells Assembled by in-situ Chemical Cross-linking at Ambient Temperature, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1284-1287, 2011.
 21. Katsaros G., Stergiopoulos T., Arabatzis I.M., Papadokostaki K.G., and Falaras P., A Solvent Free Composite Polymer/Inorganic Oxide Electrolyte for High Efficiency Solid State Dye-Sensitized Solar Cells, *Photochem. Photobiol.*, **149**, 191-198, 2002.
 22. Wang P., Zakeeruddin S., Exnar I., and Gratzel M., High Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Based on Ionic Liquid Polymer Gel Electrolyte, *Chem. Commun.*, 2972-2973, 2002, DOI: 10.1039/B209322G