Review Article

Polymerization
Quarterly, 2019
Volume 9, Number 1
Pages 57-67
ISSN: 2252-0449

Polymer Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells

Mozhgan Hosseinnezhad[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: 6 July 2018, Accepted: 26 January 2019

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted interest as clean electrical energy due to their low cost and environmentally friendly. In classical dye-sensitized solar cells, platinum metal is applied as a counter electrode, but due to its high cost and platinum susceptibility towards corrosion, the development and large-scale production of dye-sensitized solar cells have been disputed. To resolve this problem, polymers can be taken as a replacement for platinum due to their affordability, synthetic simplicity and easy usage. The conjugated polymers suitable for use in the counter electrode are: polypyrrole (PPy), polyaniline (PANI), poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyreneslufonate(PEDOT-PSS) copolymer. By referring to its high electrical conductivity, stability and nanoporous structure, PEDOT, is very suitable for use in solar cells as the counter electrode. The performance of the polymer counter electrode in a dye-sensitized solar cells are determined by various factors: catalytic activity, electronic conductivity, surface area, matching, electrochemical stability, surface morphology, surface roughness, thickness, porosity, adhesion, particle size, and crystal structure. The purpose of this article is to introduce and delineate the kind of polymer to employ as counter electrode in dye-sensitized solar cells and the parameters affecting the performance of polymer counter electrode. Finally, some brief accounts on the performances and outlook for the polymer counter electrode are presented.

Key Words

dye-sensitized solar cell,
polymer counter electrode,
PEDOT,
stability,
efficiency

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

مقاله مروری

الکترود مقابل پلیمری در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه

مژگان حسین‌نژاد*

تهران، پژوهشگاه رنگ، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴؛

۱- گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی و ۲- قطب علمی رنگ

دریافت: ۱۳۹۷/۴/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۶

بسپارش
فصلنامه علمی
سال نهم، شماره ۱،
صفحه ۶۷-۵۷، ۱۳۹۸
ISSN: 2252-0449

چکیده

سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه، به‌دلیل قیمت مناسب و عدم آلایندگی محیط زیست، برای تولید انرژی پاک مورد توجه هستند. در سلول خورشیدی کلاسیک از پلاتین به‌عنوان الکترود مقابل استفاده می‌شود، اما به‌دلیل هزینه زیاد و قابلیت خوردگی پلاتین، توسعه و تولید انبوه سلول خورشیدی حساس‌شده به رنگینه با چالش روبه‌رو شده است. برای حل این مشکل، پلیمرها می‌توانند به‌دلیل قیمت مناسب، سادگی سنتز و آسانی اعمال، به‌عنوان ماده جایگزین پلاتین درنظر گرفته شوند. پلیمرهای رسانای مناسب برای استفاده در الکترود مقابل عبارت از پلی‌پیرول (PPy)، پلی‌آنیلین (PANI)، پلی(۴،۳-پروپیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PProDOT)، پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PEDOT) و کوپلیمر پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)-پلی‌استیرن سولفونات (PEDOT-PSS) هستند. PEDOT با توجه به رسانندگی الکتریکی زیاد، پایداری و ساختار نانومتخلخل آن برای استفاده در سلول خورشیدی در نقش الکترود مقابل، بسیار مناسب است. عملکرد الکترود مقابل پلیمری در سلول خورشیدی تحت تاثیر عوامل متعدد مانند فعالیت کاتالیزی، رسانندگی الکتریکی، تطابق، سطح موثر، پایداری شیمیایی، شکل‌شناسی سطح، ضخامت، تخلخل، چسبندگی، اندازه ذره و ساختار بلوری است. هدف از این مقاله، معرفی و تشریح انواع پلیمرهای مناسب برای کاربرد در الکترود مقابل سلول‌های خورشیدی و عوامل موثر بر عملکرد این الکترودهاست. در انتها، مختصری درباره عملکرد و چشم‌انداز الکترودهای مقابل پلیمری در ساختار سلول خورشیدی بحث می‌شود.

مژگان حسین‌نژاد

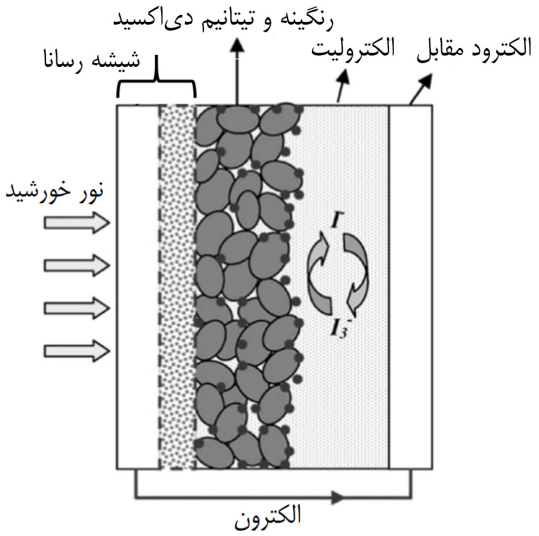
واژگان کلیدی

سلول خورشیدی حساس‌شده به رنگینه،
الکترود مقابل پلیمری،
PEDOT،
پایداری،
بازده

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
hosseinnezhad-mo@icrc.ac.ir

مقدمه

سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه، به‌عنوان فناوری فوتوولتایی نسل سوم یا فناوری نوظهور شناخته شده است. این فناوری به‌دلیل سازگاری با محیط زیست و قیمت کم با نسل‌های پیشین قابل رقابت است [۱]. در سال‌های گذشته، پیشرفت‌هایی در زمینه توسعه فناوری سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه از نظر علمی و عملی انجام شده است [۲]. سلول خورشیدی حساس‌شده به رنگینه شامل یک فوتوالکترود حساس‌شده (آند)، الکترولیت حاوی یک جزء اکسنده و کاهنده و یک الکترود مقابل (کاتد) است [۳]. نمایی از سلول خورشیدی حساس‌شده به رنگینه در شکل ۱ نشان داده شده است [۴]. فوتوالکترود در سلول‌های خورشیدی از یک اکسید فلزی (اغلب تیتانیم دی‌اکسید)، به‌شکل فیلم نازک که رنگینه روی آن جذب‌شده، تشکیل می‌شود. نقش رنگینه، جذب فوتون از نور فرودی و تولید الکترون است [۵]. الکترون تولیدشده در رنگینه برانگیخته به نوار رسانش اکسید فلزی منتقل شده و حفره رنگینه پدید می‌آید. رنگینه با دریافت الکترون از الکترولیت به حالت پایه برمی‌گردد. در نهایت، الکترون تولیدی به مدار تکمیل‌شده با الکترود مقابل، منتقل می‌شود. بنابراین، تمام اجزای سلول خورشیدی، دارای نقش خاصی هستند که بهینه‌سازی ابزار نهایی وابسته به بهبود عملکرد هر یک از این اجزاست [۶]. بهینه‌سازی اجزا و مواد و معماری سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه برای تولید پیوسته، از چالش‌های مهم در تجاری‌سازی این فناوری است. برای مثال، معرفی و توسعه زیرآیندهای پلاستیکی که نقص شکنندگی و شکل‌ناپذیری زیرآیندهای شیشه‌ای را ندارند،



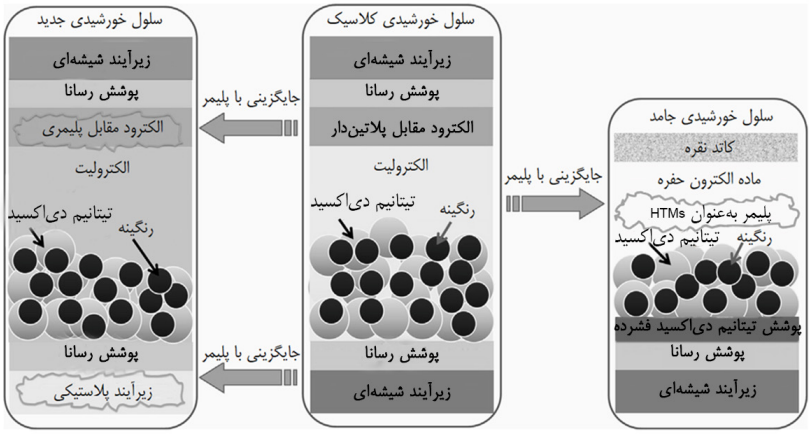
شکل ۱- نمایی از سلول خورشیدی و نحوه عملکرد اجزای آن [۵].

سبب تولید سلول‌های خورشیدی انعطاف‌پذیر با استفاده از فرایند غلتک تا غلتک (roll to roll) شد [۷]. برای ارتقای عملکرد سلول خورشیدی، هریک از اجزای آن باید با دقت مطالعه شود. در این راستا، پیشرفت‌های مهمی در زمینه معرفی و جایگزینی مواد کارآمد، به‌ویژه پلیمرها، برای حل مشکلات و نقص‌های سلول‌های خورشیدی کلاسیک حاصل شده است [۸].

از اجزای مهم سلول‌های خورشیدی نسل سوم، الکترود مقابل است که سبب تکمیل مدار الکتریکی و تولید الکتریسیته می‌شود. الکترود مقابل کارآمد باید رسانندگی الکتریکی خوبی داشته و فعالیت الکتروکاتالیزی زیادی برای کاهش زوج کاهشی الکترولیت داشته باشد. از اولین گزینه‌ها برای استفاده در این بخش انواع فلزات بوده که دارای رسانش ذاتی هستند، اما به‌دلیل سنگین‌شدن ابزار و امکان خوردگی چندان مناسب به‌نظر نمی‌رسند. گزینه دوم برای این منظور، استفاده از شیشه‌های رسانای قلع اکسید دوپه‌شده با فلوئور (FTO) و با ایندیم (ITO) است. اما واکنش کاهش الکترولیت، به‌ویژه الکترولیت ید، روی این شیشه‌ها بسیار آهسته است. بنابراین، برای به‌حداقل رساندن پدیده بازترکیب، مواد کاتالیزی مثل پلاتین یا طلا باید بر آن لایه‌نشانی شود. این ترکیبات اغلب بسیار گران‌قیمت‌اند و هزینه تمام‌شده ابزار را افزایش می‌دهند. از سوی دیگر، کاربرد شیشه مانع از انعطاف‌پذیری سلول تهیه‌شده می‌شود. گزینه سوم که به‌دلیل انعطاف‌پذیری و قیمت مناسب، بسیار مورد توجه قرار گرفته است، پلیمرهای رسانا هستند [۴]. در کار حاضر، مواد و پیشرفت‌های اساسی در زمینه استفاده از پلیمرها به‌عنوان اجزای کامپوزیتی در الکترود مقابل (کاتد) به‌منظور فراهم‌شدن تجاری‌سازی این فناوری بحث و بررسی می‌شود.

کاربرد پلیمرها به‌عنوان الکترود مقابل در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه

در سلول‌های خورشیدی مرسوم از زیرآیند شیشه‌ای در فوتوالکترود و الکترود مقابل استفاده می‌شود. در فوتوالکترود رنگینه روی فیلم بلوری از اکسید فلزی لایه‌نشانی‌شده بر شیشه رسانا جذب شده و در الکترود مقابل، بستر شیشه‌ای رسانا با پلاتین لایه‌نشانی می‌شود. چنانکه قبلا اشاره شد، زیرآیندهای شیشه‌ای در سلول خورشیدی سبب شکل‌ناپذیری و افزایش احتمال تخریب ناشی از شکست می‌شوند. برای حل این مشکل، استفاده از پلیمرهای رسانا و هیبریدی پیشنهاد شده است. افزون بر زیرآیند، امکان استفاده از پلیمرها در بخش الکترولیت نیز وجود دارد که در این حالت سلول خورشیدی کاملا جامد تهیه می‌شود (شکل ۲) [۹].



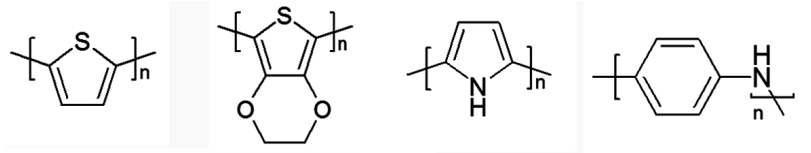
شکل ۲- نمایی از سلول خورشیدی حساس‌شده به رنگینه جدید (چپ)، کلاسیک (وسط) و کاملا جامد (راست) [۹].

الکترود مقابل در سلول خورشیدی دارای دو نقش مهم و حیاتی تکمیل مدار الکتریکی و امکان چرخش الکترون تولیدشده و تسهیل بازتولید زوج کاهشی الکترولیت در فصل مشترک الکترود مقابل-الکترولیت است. بنابراین، تمام مواد انتخابی برای استفاده در الکترود مقابل، باید دارای دو ویژگی اصلی رسانندگی الکتریکی زیاد و فعالیت کاتالیزی قوی باشند. اغلب پلیمرهای رسانا به‌دلیل روش سنتز سریع، ساختار متخلخل، رسانندگی الکتریکی زیاد، هزینه کم، فراوانی و خواص کاتالیزی مناسب برای کاربرد در الکترود مقابل مطلوب هستند. پلیمرهای رسانا قابلیت استفاده در الکترود مقابل سلول‌های خورشیدی یگانه، دوگانه و دوپشته (tandem) را دارند. البته برای دست‌یابی به بازده حداکثری، سازگاری اجزای سلول‌های خورشیدی دارای اهمیت ویژه‌ای است [۹]. بیشترین بازده سلول‌های خورشیدی حاوی الکترود مقابل پلیمری در حدود ۱۰/۳٪ گزارش شده است. فرایند مجتمع‌سازی در این ابزارها، مهم‌ترین چالش برای تجاری‌سازی این فناوری است [۱۰].

سرعت انتقال الکترون در فلز پلاتین بسیار زیاد است، بدین دلیل در سلول‌های خورشیدی کلاسیک همواره لایه نازکی از این فلز بر الکترود مقابل لایه‌نشانی می‌شود. اما قیمت زیاد پلاتین و دمای زیاد رسوب‌دهی آن، امکان تجاری‌سازی این فناوری را به‌شدت محدود کرده است. برای حل این مشکل، استفاده از مواد کربنی، پلیمرهای رسانا و ترکیبات هیبریدی پیشنهاد شده است. در این میان، پلیمرهای رسانا مانند پلی‌پیرول (PPy)، پلی‌آنیلین (PANI)، پلی(۴،۳-پروپیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PProDOT)، پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PEDOT) و کوپلیمر پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)-پلی‌استیرن سولفونات (PEDOT-PSS) به‌دلیل سنتز در دمای محیط و آسانی رسوب‌گذاری برای کاربرد در الکترود مقابل مناسب هستند. ساختار شیمیایی پلیمر رسانا قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی نسل سوم در شکل ۳ آورده شده است. ویژگی‌های فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی مبتنی بر الکترود مقابل پلیمری در جدول ۱ آورده شده است [۱۱].

پلی‌پیرول

فیلم پلی‌پیرول لایه‌نشانی‌شده بر زیرآیندهای مختلف در مقایسه با الکترود پلاتین دارای مقاومت انتقال بار کمتر و فعالیت کاتالیزی بیشتر در تماس با یون ید در الکترولیت است. در نتیجه، سلول خورشیدی تهیه‌شده بازده بیشتری نسبت به ابزار دارای الکترود پلاتین دارد. اما اگر فیلم پلی‌پیرول با پلیمرشدن فاز بخار تهیه شود، بازده سلول خورشیدی به‌دلیل کاهش فعالیت کاتالیزی ناشی از یکنواختی اندازه



(ت) (پ) (ب) (الف)

شکل ۳- ساختار شیمیایی پلیمرهای رسانا: (الف) پلی‌آنیلین، (ب) پلی‌پیرول، (پ) PEDOT و (ت) پلی‌تیوفن [۱۲].

جدول ۱- ویژگی‌های فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی مبتنی بر الکترود مقابل پلیمری [۱۱].

الکترود مقابل	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)	رنگینه
پلی‌پیرول	۱۵/۰۱	۷۴۰	۰/۶۹	۷/۶۶	N719
پلی‌پیرول	۹/۲	۶۸۴	۰/۵۴	۳/۴	Z907
پلی‌پیرول	۸/۹	۷۰۴	۰/۵۱	۳/۲	Z907
پلی‌آنیلین شفاف	۱۵/۲۴	۷۱۰	۰/۶۰۴	۶/۵۴	N3
پلی‌آنیلین شفاف	۹/۴۸	۶۸۷	۰/۶۵۵	۴/۲۶	N3
PEDOT	۱۵/۰	۶۹۳	۰/۷۶	۷/۹۳	N719
PEDOT	۱۵/۲	۶۸۳	۰/۷۵	۷/۸۶	N719
PEDOT	۱۵/۵	۶۷۳	۰/۷۵	۷/۸۷	N719
PProDOT	۱۶/۸۰	۷۱۵	۰/۵۹	۷/۰۸	N3
PProDOT	۱۶/۴	۷۷۰	۰/۷۲	۹/۱۲	N3
PProDOT	۱۷/۰	۷۶۱	۰/۷۱	۹/۲۵	N719
PEDOT-PSS	۹/۱	۶۸۰	۰/۶۷	۴/۲	N719
PEDOT-PSS	۱۱/۰	۶۸۰	۰/۲۸	۲/۱۰	N719

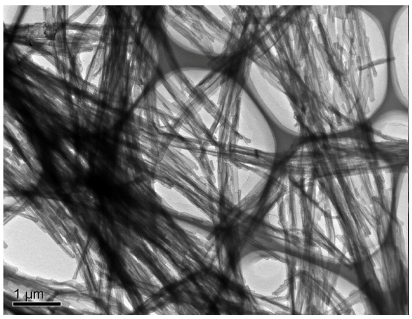
ذره، کاهش می‌یابد [۱۳]. در سلول خورشیدی، شیشه‌های رسانای پوشش‌یافته با پوشش رسانای شفاف (TCO) از مهم‌ترین اجزای سلول خورشیدی است که تقریبا ٪۵۰ کل هزینه ساخت سلول خورشیدی را پوشش می‌دهد. بنابراین، تهیه الکترود عاری از TCO با رسانندگی الکتریکی زیاد می‌تواند سبب کاهش هزینه‌های تولید سلول خورشیدی شود. بدین منظور، Zhao و همکاران با استفاده از فرایند خودگردایش موفق به تهیه غشای نانولوله پلی‌پیرول شدند. این غشاها با فعالیت کاتالیزی زیاد، بازدهی در حدود ٪۵/۲ در سلول خورشیدی نشان می‌دهند [۱۴]. غشاهای ورقه‌ای پلی‌پیرول می‌توانند به‌عنوان الکترود مقابل در سلول خورشیدی انعطاف‌پذیر، به‌منظور حذف لایه گران‌قیمت TCO استفاده شوند. ضخامت مناسب برای این ورقه‌ها در حدود ۳۰-۱۰ mm است که در این حالت، سلول خورشیدی عملکرد بهتری نسبت به کاربرد الکترود پلاتینی نشان می‌دهد [۱۵]. تصویرهای TEM و SEM نانولوله پلی‌پیرول، نمودار J-V سلول خورشیدی مبتنی بر نانوپلی‌پیرول ورقه‌ای و نمونه الکترود مقابل تهیه‌شده در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۴].

پلی‌آنیلین

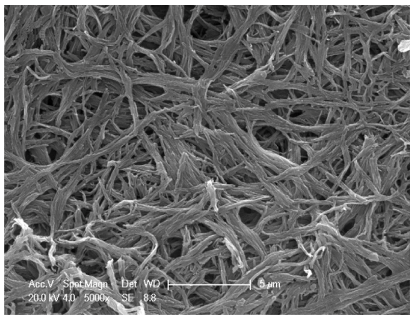
پلی‌آنیلین از پلیمرهایی است که به‌طور گسترده مطالعه شده و یکی از کاربردهای آن در الکترود مقابل سلول‌های خورشیدی است. Wu و همکاران فیلم متخلخلی از پلی‌آنیلین حاوی نانوذرات با اندازه ۱۰۰ nm تهیه و به‌عنوان الکترود مقابل در سلول خورشیدی استفاده کردند. نتایج نشان داد، فعالیت کاتالیزی الکترود تهیه‌شده بیش از الکترود پلاتین است و ابزار مدنظر دارای بازدهی در حدود ٪۷/۱۵ بود. این بازده ٪۰/۲۵ بیشتر از سلول خورشیدی دارای الکترود مقابل پلاتینی است [۱۶].

در پژوهش دیگری از نانوذرات گرافن در ترکیب پلی‌آنیلین استفاده شد و فیلم کامپوزیتی با ضخامت ۳۳۰ nm تهیه و در ساختار سلول خورشیدی اعمال شد. بازده این سلول ٪۷/۳۶ گزارش شد. این کامپوزیت عملکرد نورکاتالیزی بیشتری نسبت به فیلم پلی‌آنیلین خالص دارد [۹].

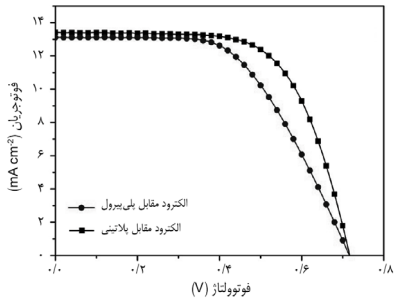
Tai و همکاران با استفاده از روش پلیمرشدن درجا فیلم متخلخل پلی‌آنیلین را بر سطوح FTO تهیه کردند. سلول خورشیدی دارای این الکترود بازده ٪۶/۵۴ را نشان داد. به‌منظور بهبود کارایی الکتروکاتالیزی فیلم‌های پلی‌آنیلین، آرایه نانوسیم آن به‌طور موضعی توسعه یافت. از آنجا که انتقال الکترون در امتداد نانوسیم سریع است، هر نانوسیم پلیمری در معرض خطر کاهش گونه‌های اکسیدشده در الکترولیت است. پژوهش‌ها نشان می‌دهند، پلی‌آنیلین نانوسیم در تماس با الکترولیت کبالت دارای فعالیت کاتالیزی بیشتری نسبت



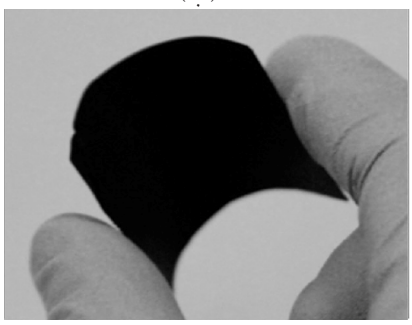
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

شکل ۴- تصویر: (الف) TEM و (ب) تصویر SEM نانولوله پلی‌پیرول، (پ) نمودار J-V سلول خورشیدی مبتنی بر نانوپلی‌پیرول ورقه‌ای و (ت) نمونه الکترود مقابل تهیه‌شده [۱۴].

به پلاتین است و در این شرایط بهترین بازده را نشان می‌دهد. سلول خورشیدی تهیه‌شده با نانوسیم پلی‌آنیلین، پلی‌آنیلین و پلاتین به‌عنوان الکترود مقابل به‌ترتیب دارای بازده ۸/۲۴، ۵/۹۷ و ۶/۷۸٪ است [۱۷]. نانوسیم‌های پلی‌آنیلین می‌توانند به‌راحتی بر زیرآیندهای انعطاف‌پذیری مانند پلاستیک‌ها و الیاف رشد کنند. بدین دلیل به‌راحتی در سلول‌های خورشیدی انعطاف‌پذیر قابل استفاده هستند [۱۸].

پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)

با توجه به رسانندگی الکتریکی زیاد، پایداری و ساختار نانومتخلخل، پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) یا PEDOT گزینه کارآمدی برای استفاده در سلول خورشیدی در نقش الکترود مقابل است. نانولوله‌های PEDOT دارای فعالیت کاتالیزی بسیار زیادی هستند و بازدهی در حدود ۸/۳٪ در ساختار سلول خورشیدی نشان می‌دهند. همانند پلی‌آنیلین، این پلیمر نیز در مجاورت الکترولیت عملکرد بهتری دارد و بازده آن در شرایط برابر حداقل ۱٪ بیش از الکترولیت ید است [۱۹]. پلیمر PEDOT به‌طور چشمگیری سبب کاهش مقاومت انتقال بار ناهمگن می‌شود، محدودیت‌های مربوط به انتقال فوتوجریان را کاهش می‌دهد و موجب افزایش مقدار بازده ابزار می‌شود، در نتیجه هزینه کلی ساخت سلول خورشیدی، کاهش می‌یابد. در حال حاضر، بیشترین بازده سلول خورشیدی دارای الکترود مقابل پلیمری، مربوط به PEDOT و معادل ۱۰/۳٪، گزارش شده است [۲۰].

پلی(۴،۳-پروپیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)

پلی(۴،۳-پروپیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PProDOT) از دسته پلیمرهای تیوفنی است. این پلیمر به‌دلیل سطح بسیار زیاد و شکل‌گیری مطلوب، گزینه عالی برای جایگزینی الکترودهای پلاتینی با بازده مطلوب است. این کاتد بهترین عملکرد را در تعامل با الکترولیت کبالت دارد. ویژگی دیگر این پلیمر، جلوگیری از تشکیل لایه غیرفعال در تماس با الکترولیت است، بنابراین برای اغلب زوج‌های اکسنده و کاهنده قابل استفاده است. این پلیمرها دارای تخلخل بسیاری هستند که سبب آسانی نفوذ و انجام واکنش با الکترولیت و در نتیجه کارکرد طولانی‌مدت ابزار می‌شود. بیشترین بازده گزارش‌شده برای سلول خورشیدی حاوی الکترود مقابل PProDOT در مجاورت الکترولیت ید ۹/۲۵٪ و الکترولیت کبالت ۱۰/۰۸٪ است. تاکنون بیشترین بازده همراه با حداکثر عمر به جایگزینی الکترود پلاتینی با پلیمر PProDOT مربوط است [۲۱]. هر دو پلیمر PEDOT و PProDOT نامحلول بوده و روش مناسب برای رسوب‌گذاری آن‌ها استفاده از الکتروپلیمرشدن است. البته این

روش برای تولید سلول‌های پیوسته، به‌دلیل نایکنواختی مناسب در فیلم‌های مقیاس بزرگ، تجاری‌سازی آن را با چالش روبه‌رو کرده است [۲۲].

کامپوزیت‌ها

پلیمر PEDOT-PSS که ترکیبی از پلی‌استیرن سولفونات و پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) است، معروف‌ترین کامپوزیت استفاده‌شده در الکترود مقابل سلول‌های خورشیدی است. تعلیق این پلیمر در آب به‌طور تجاری در دسترس است، اما ثبات و ارتباط الکتروشیمیایی ضعیفی دارد. بدین علت، مطالعات درباره توسعه این کامپوزیت رو به افزایش است. از روش‌های رفع نقص‌های این کامپوزیت، تهیه ترکیبات هیبریدی بر پایه مواد معدنی-پلیمر است. برای این منظور ساختارهای CoS/PEDOT-PSS، Cb/PEDOT-PSS و MWCNTs/PEDOT-PSS تهیه شده‌اند [۹]. پژوهش‌ها نشان می‌دهند، تمام کامپوزیت‌های مرکب مبتنی بر پلیمر در سلول خورشیدی، نسبت به نوع غیرکامپوزیتی آن‌ها، عملکرد بهتری دارند و در اکثر موارد نتایج حاصل با الکترود پلاتین قابل رقابت است. اگرچه ارتقای عملکرد سلول خورشیدی مبتنی بر الکترود مقابل کامپوزیتی کاملا مشخص نیست، اما احتمالا این نتایج ناشی از اثر هم‌افزایی اجزای کامپوزیت است [۲۳]. خواص فوتوولتایی برخی از سلول‌های خورشیدی مبتنی بر الکترود مقابل کامپوزیتی در جدول ۲ آورده شده است.

عوامل موثر بر عملکرد الکترود مقابل پلیمری

عملکرد الکترود مقابل پلیمری در سلول خورشیدی تحت تاثیر عوامل متعددی است که عبارت از فعالیت کاتالیزی، رسانندگی الکتریکی، تطابق، سطح موثر، پایداری شیمیایی، شکل‌شناسی سطح، ضخامت، تخلخل، چسبندگی، اندازه ذره و ساختار بلوری هستند [۲۴]. در ادامه چند عامل بحرانی که اثر چشمگیری بر بازده سلول خورشیدی دارد، بحث می‌شوند.

فعالیت کاتالیزی

از آنجا که نقش مهم الکترود مقابل کاهش الکترولیت کاهش‌یافته است، وجود فعالیت کاتالیزی مناسب در الکترود مقابل در عملکرد سلول خورشیدی اهمیت بسزایی دارد. بنابراین، هرچه تعداد مواضع کاتالیزی بیشتری در دسترس باشد، کاهش الکترولیت آسان‌تر می‌شود. بدین دلیل استفاده از پلیمرهای میان‌تخلخل برای کاربرد در الکترود مقابل پیشنهاد می‌شود [۱۷]. پلاتین فلزی نادر با فعالیت کاتالیزی و رسانندگی الکتریکی عالی است که بهترین عملکرد را در سلول خورشیدی دارد. به لحاظ نظری، مواد جایگزین پلاتین بهتر است، ساختار الکترونیکی شبیه به آن داشته باشند. از این رو، اغلب ترکیبات فلزی انتقال‌دهنده شامل اکسیدها، نیتریدها، کاربیدها، سولفیدها، سلنیدها و غیره به‌عنوان جایگزین پلاتین ارزیابی شده‌اند. با وجود این، اغلب این مواد به‌دلیل ساختار شیمیایی، عملکرد مشابهی با پلاتین ندارند. پلیمرها، به‌ویژه کامپوزیت‌های تیوفنی، با آثار هم‌افزایی ناشی از الحاق اجزای مناسب، فعالیت کاتالیزی زیاد و قابل مقایسه با پلاتین نشان می‌دهند [۲۵].

رسانندگی الکتریکی

الکترود مقابل مکمل مدار الکتریکی بوده و نقش مهمی در حرکت الکترون در مدار و انتقال الکترون به زوج اکسایشی-کاهشی الکترولیت دارد، بنابراین رسانندگی الکتریکی زیاد از مهم‌ترین

جدول ۲- ویژگی‌های فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی مبتنی بر الکترود مقابل کامپوزیتی [۹].

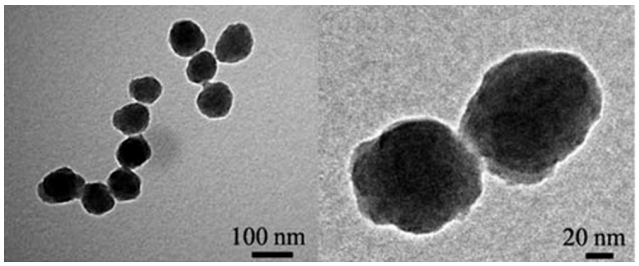
الکترود مقابل	J_{sc} (mAcm^{-2})[۱]	V_{oc} (mV)[۲]	FF[۳]	η (%)[۴]	رنگینه
CoS/PEDOT-PSS	۱۳/۲	۶۵۰	۰/۶۲۷	۵/۴۰	N719
TiN/PEDOT-PSS	۱۴/۴۵	۷۲۷	۰/۶۷۱۸	۷/۰۶	N719
NiO/PEDOT-PSS	۲۲	۷۴۸	۰/۴۶	۷/۵۸	N719
PEDOT-PSS	۱۱/۰۱	۷۳۰	۰/۳۰	۲/۴۱	N3
Cb/PEDOT-PSS	۱۴/۰۵	۷۸۰	۰/۵۳	۵/۸۱	N3
MWCNTs/PEDOT-PSS	۱۵/۵	۶۶۰	۰/۶۳	۶/۵	N719
graphene/PEDOT-PSS	۱۲/۹۶	۷۲۰	۰/۴۸	۴/۵۰	N719

[۱] چگالی فوتوجریان مدار کوتاه، [۲] ولتاژ مدار باز، [۳] ضریب پرشدگی و [۴] بازده تبدیل نیرو

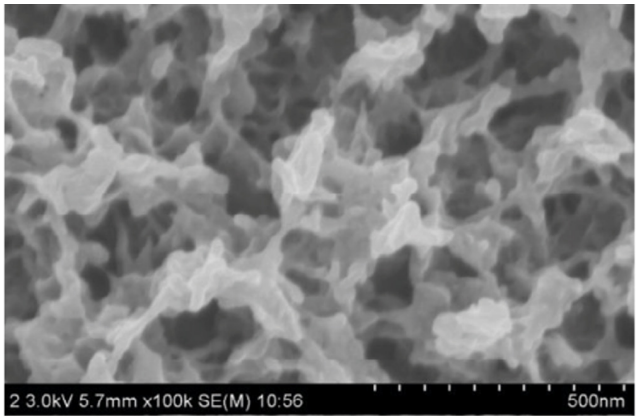
ویژگی‌های یک الکترود مقابل موثر است. اما، اغلب ترکیبات غیرفلزی مانند پلیمرها و مواد کربنی رسانندگی الکتریکی زیادی ندارند. بدین دلیل استفاده از کربن سیاه، گرافن و کربن با شکل‌شناسی نانولوله در امتزاج با پلیمرها به‌عنوان اجزای هیبریدی، می‌تواند رسانندگی الکتریکی را تا حد مطلوبی افزایش دهد، به‌طوری که برای استفاده در سلول خورشیدی مناسب شوند [۹].

شکل‌شناسی

شکل‌شناسی مواد به‌کاررفته در الکترود مقابل، اثر چشمگیری در عملکرد سلول خورشیدی حساس‌شده به رنگینه دارد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، پلیمرهای مختلف با ساختارهای متفاوت می‌توانند اثربخشی متنوعی داشته باشند. بنابراین، شکل‌شناسی مناسب برای پلی‌پروپیلن، حالت کروی بوده که بازده آن در سلول خورشیدی با رنگینه N719 و الکترولیت ید معادل ٪۷/۷۳ است. پلی‌آنیلین با ساختار نانوسیم، بهترین بازده معادل ٪۸/۲۴ را نشان می‌دهد. پلیمر PEDOT با ساختار نانولوله و نانوالیاف به‌ترتیب با بازده ٪۸/۳ و ٪۹/۷۵، بهترین شکل‌شناسی استفاده‌شده برای سلول خورشیدی است. شکل ۵ تصویری از شکل‌شناسی پلیمرهای رسانای مناسب برای کاربرد در الکترود مقابل سلول‌های خورشیدی را نشان می‌دهد. شکل‌شناسی و ساختار بلوری دو ویژگی مهم برای تمام مواد استفاده‌شده در الکترود مقابل سلول‌های خورشیدی، حتی اکسیدهای فلزی مانند تنگستن اکسید، منیزیم اکسید و غیره است [۹].



(الف)



(ب)

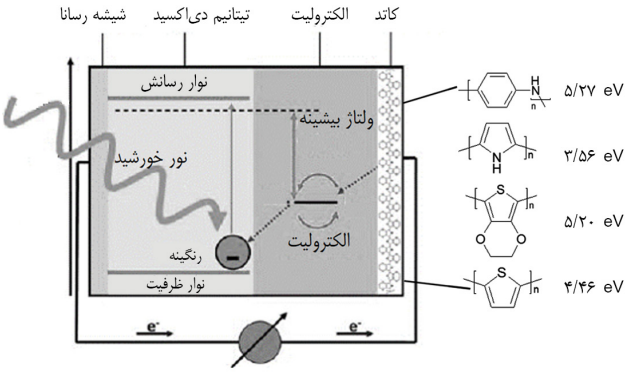
شکل ۵- (الف) تصویر TEM از پلی‌پروپیلن کروی [۲۶] و (ب) تصویر SEM از PEDOT [۲۷].

تطابق

کارایی زیاد سلول خورشیدی به‌شدت به استفاده از اجزای بهینه و تطابق سطوح انرژی آن‌ها وابسته است. بدین منظور، به انتخاب حساس‌کننده، الکترولیت و الکترود مقابل پلیمری باید به‌طور هم‌زمان توجه شود. در ابزاری که PEDOT الکترود مقابل، N719 حساس‌کننده و ید الکترولیت باشد، بازده ٪۸/۰ است. اما با تغییر رنگینه به Y123 در همین ساختار، بازده ٪۱۰/۳ به‌دست می‌آید. با انتخاب PProDOT به‌عنوان الکترود مقابل در ساختار مزبور به‌ترتیب بازده ۹/۲۵ و ٪۱۰/۰۸ به‌دست می‌آید. فیلم‌های پلی‌پروپیلن و الکترولیت ید تطابق خوبی با رنگینه N719 دارند. اما، الکترود مقابل برپایه پلی‌آنیلین در ترکیب با رنگینه N3 عملکرد بهتری دارد. ساختار سلول خورشیدی پلیمری و سطوح انرژی پلیمرهای رسانای مناسب به‌عنوان الکترود مقابل در شکل ۶ نشان داده شده است [۱۹].

پایداری

پایداری شامل ثبات الکتروشیمیایی و مکانیکی بوده که از عوامل مهم در جایگزینی پلاتین با سایر مواد در الکترود مقابل است. اولین مورد که در انتخاب مواد پلیمری در تهیه الکترود مقابل بررسی می‌شود، واکنش‌پذیری پلیمر گزینشی با الکترولیت‌های مرسوم ید و کبالت است. برای بررسی ثبات الکتروشیمیایی سلول تهیه‌شده از آزمون ولتامتری

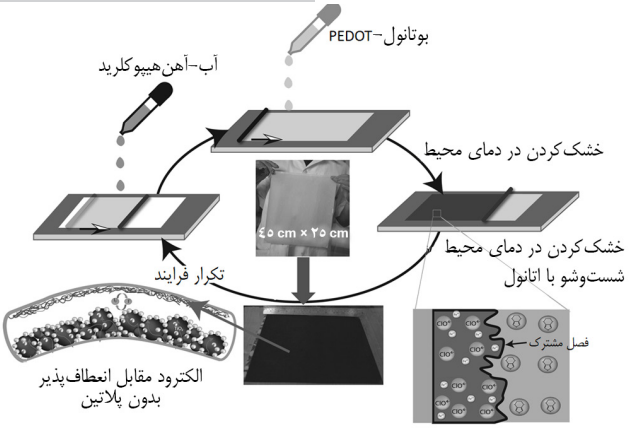


شکل ۶- ساختار سلول خورشیدی و سطوح انرژی الکترود کاتد پلیمری.

چرخه‌ای (CV) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده می‌شود. نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای نشان می‌دهند، واکنش الکترود مقابل پلیمری و الکترولیت‌های مرسوم مطلوب است و ثبات الکتروشیمیایی قابل قبولی دارد. نکته دوم، ثبات مکانیکی الکترود مقابل بوده که ناشی از قدرت چسبندگی لایه پلیمری به زیرآیند است. به‌عنوان مثال، ترکیبات کربنی مانند گرافیت به‌دلیل قیمت کم، گزینه محتملی برای جایگزینی پلاتین در ساخت سلول خورشیدی است. اما پایداری مکانیکی و چسبندگی ضعیف آن به زیرآیند (با کمترین تماس دست پاک می‌شود)، کاربرد ترکیبات کربنی در سلول‌های خورشیدی بزرگ‌اندازه را محدود کرده است. بنابراین، پایداری مکانیکی و چسبندگی رابطه مستقیمی دارند. اغلب پلیمرهای رسانا دارای چسبندگی مناسب و قابل قبولی به زیرآیند هستند که امکان استفاده از آن‌ها در سلول‌های خورشیدی تجاری را فراهم کرده است [۱۰].

تهیه الکترود مقابل

روش‌های مختلفی برای تهیه و آماده‌سازی الکترود مقابل در سلول خورشیدی وجود دارد که عبارت از رسوب الکتروشیمیایی، واکنش کاهش شیمیایی، رسوب‌دهی شیمیایی بخار، واکنش هیدروترمال، رسوب افشانشی و پلیمرشدن درجا هستند. روش‌های آماده‌سازی اثر زیادی بر اندازه ذره، مساحت سطح، شکل‌شناسی و همچنین ویژگی‌های کاتالیزی و الکتروشیمیایی الکترود مقابل دارد. ذرات کوچک‌تر با مساحت سطح بزرگ، مکان‌های کاتالیزی فعال‌تری ایجاد می‌کنند که سبب بهبود فعالیت الکتروکاتالیزی الکترود می‌شوند. فرایند مرسوم برای تهیه الکترود مقابل پلیمری، پلیمرشدن درجاست. بدین منظور، آغازگر مناسب به محلول مونومر آلی اضافه شده که سبب پلیمرشدن این مونومرهای آلی می‌شود. اگر بستر شیشه‌ای رسانایی در محلول واکنش قرار داده شود، پلیمر به‌طور موضعی بر سطح زیرآیند رشد می‌کند و الکترود مقابل پلیمری رسانایی به‌طور درجا تهیه می‌شود. سایر روش‌های پلیمرشدن دارای مزایای متعددی مانند آسانی انجام، آسانی تهیه کامپوزیت‌ها و غیره است. اما، به‌دلیل ایجاد مقاومت زیاد در فیلم پلیمری نهایی برای استفاده در سلول خورشیدی مناسب نیستند [۱۲]. برای مثال، در سال ۲۰۱۶ نوعی الکترود مقابل پلیمری بر پایه PEDOT با ضخامت ۴۰ μm و رسانندگی $۳۵۷\ Scm^{-1}$، مقاومت ویژه ۴ Ω تهیه و در ساختار سلول خورشیدی اعمال شد. ابزار تهیه‌شده بازده ٪۶/۹ را نشان داد. البته در تهیه الکترود مقابل صنعتی شرایط پیچیده‌تر است. با وجود این، روش کارآمدی برای تمام اندازه‌ها وجود ندارد و



شکل ۷- نمایی از آماده‌سازی الکترود مقابل PEDOT برای کاربرد در سلول خورشیدی [۲۸].

انتخاب روش آماده‌سازی باید براساس شرایط واقعی انجام شود (شکل ۷) [۲۸].

راهبرد بهبود عملکرد الکترود مقابل پلیمری

اگرچه مقدار پلاتین لازم برای تهیه سلول خورشیدی کم است، اما پلاتین از طبقه فلزات نادر بوده و بسیار گران‌قیمت است. از سوی دیگر، ممکن است پلاتین درحین فرایند تهیه سلول خورشیدی، از سطح الکترود مقابل جدا شود و به درون محلول الکترولیت نفوذ کند. در نتیجه این رخداد، مکان‌های جدید بازتولید بار ایجاد و نوار ظرفیت الکترود مقابل جابه‌جا می‌شود که در نتیجه مقدار بازده سلول خورشیدی کاهش می‌یابد. پلیمرها به‌دلیل ارزانی، مقاومت الکتریکی کم و فعالیت الکتروکاتالیزی عالی، به‌عنوان جایگزین مناسبی برای پلاتین در الکترود مقابل معرفی شدند. در این میان، پلیمرهای برپایه تیوفن می‌توانند عملکرد قابل قبولی در سلول خورشیدی داشته باشند و قیمت آن را به‌طور چشمگیری کاهش دهند. الکترودهای مقابل پلیمری می‌توانند در دمای محیط و با استفاده از روش‌های مرطوب تهیه شوند. امکان بارگذاری این پلیمر بر زیرآیندهای انعطاف‌پذیر با استفاده از روش‌های مختلف چاپ و پوشش‌دهی وجود دارد که امکان تجاری‌سازی این فناوری را فراهم می‌کند. نقطه قوت الکترود مقابل پلیمری، مساحت سطح زیاد آن در مقایسه با پلاتین است. بنابراین، معرفی فرایندهای جدید که بتواند پلیمرها را با ساختار نانومتخلخل قابل‌کنترل با رسانندگی الکتریکی زیاد تولید کند، بسیار مهم است. خواص فیزیکی و شیمیایی مدنظر می‌تواند با انتخاب صحیح مواد هیبریدی به‌دست آید. ساختارهای نانومتخلخل می‌توانند سبب افزایش سطح شوند که این خود موجب افزایش فعالیت الکتروکاتالیزی می‌شود. از

سوی دیگر، رسانش زیاد، انتقال الکترون را آسان می‌کند. تغییر شکل‌شناسی و تهیه ساختارهای یک‌بعدی مانند نانوسیم‌ها می‌تواند روش دیگری برای افزایش رسانش الکترود مقابل باشد. با وجود این، تولید این ساختارها در مقیاس زیاد بسیار پیچیده بوده و تهیه آن را محدود می‌کند. تولید الکترود مقابل با ضخامت بهینه و یکنواخت نیز اهمیت زیادی دارد، زیرا افزایش ضخامت سبب کاهش سطح می‌شود [۱۹].

نتیجه‌گیری

سلول‌های خورشیدی، فناوری جدیدی برای استفاده از نور خورشید در تولید جریان الکتریسیته است. استفاده از پلیمرها در ساخت سلول‌های خورشیدی توسط گروه‌های پژوهشی مختلف در حال مطالعه و بررسی است. از بخش‌های مهم در سلول خورشیدی که قابلیت جایگزینی با پلیمرها را دارد، الکترود مقابل بوده که نقش آن تکمیل مدار الکتریکی و کاهش الکترولیت است.

در این میان، پلیمرهای رسانا مانند پلی‌پیرول، پلی‌آنیلین، پلی(۴،۳-پروپیلن‌دی‌اکسی تیوفن)، پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی تیوفن) و کوپلیمر پلی‌استیرن سولفونات-پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) به‌دلیل سنتز در دمای محیط و آسانی رسوب‌گذاری برای کاربرد در الکترود مقابل مناسب هستند. با توجه به رسانندگی الکتریکی زیاد، پایداری و ساختار نانومتخلخل، PEDOT، برای استفاده به‌عنوان الکترود مقابل در سلول خورشیدی، بسیار مناسب است. نانولوله‌های PEDOT دارای فعالیت کاتالیزی بسیار زیادی هستند و بازدهی در حدود ۸/۳٪ در ساختار سلول خورشیدی نشان می‌دهند. عواملی که عملکرد الکترود مقابل پلیمری را تحت تاثیر قرار می‌دهند، عبارت از فعالیت کاتالیزی، رسانندگی الکتریکی، تطابق، سطح موثر، پایداری شیمیایی، شکل‌شناسی سطح، ضخامت، تخلخل، چسبندگی، اندازه ذره و ساختار بلوری هستند. پلیمرها، به‌ویژه کامپوزیت‌های تیوفنی، با آثار هم‌افزایی ناشی از الحاق اجزای مناسب، فعالیت کاتالیزی زیاد و قابل مقایسه با پلاتین نشان می‌دهند.

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, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **78**, 1262-1287, 2017.
2. Kumara N.T.R.N., Lim A., Lim C.M., Iskandar Petra M., and Ekanayake P., Recent Progress and Utilization of Natural Pigments in Dye Sensitized Solar Cells: A Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **78**, 301-317, 2017.
3. Hosseinnezhad M., Rouhani S., and Gharanjig K., Extraction and Application of Natural Pigments for Fabrication of Green Dye-Sensitized Solar Cells, *Opto-Electro. Rev.*, **26**, 165-171, 2018.
4. Martins S., Avo J., Lima J., Nogueira J., Andrade L., Mendes A., et al., Styryl and Phenylethynyl Based Coumarin Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells, *J. Photochem. Photobiol. A*, **353**, 564-569, 2018.
5. Richhariya G., Kumar A., Tekasakul P., and Gupta B., Natural Dyes for Dye Sensitized Solar Cell: A Review, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **69**, 705-718, 2017.
6. Hosseinnezhad M., Moradian S., and Gharanjig K., Natural Dyes Extracted from Black Carrot and Bramble for Dye-Sensitized Solar Cells, *Prog. Color Colorants Coat.*, **8**, 153-158, 2015.
7. Hosseinnezhad M. and Gharanjig K., Review on Effect of Various Anchoring Groups on Optical and Electronic Properties Dye-sensitized Solar Cells, *J. Studies Color World (Persian)*, **6**, 61-70, 2016.
8. Hosseinnezhad 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.
9. Yuna S., Nei Freitasb J., Nogueirac A.F., Wangd Y., Ahmade S., and Wang Z., Dye-Sensitized Solar Cells Employing Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **59**, 1-40, 2016.
10. Yan S., Hagfeldt A., and Ma T., Pt-free Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency, *Adv. Mater.*, **26**, 6210-6237, 2014.
11. Thomas S., Deepak T.G., Anjusree G.S., Arun T.A., Nair S.V., and Nair A.S., A Review on Counter Electrode Materials in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Mater. Chem.* A, **2**, 4474-4490,

2014.

12. Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L., et al., Counter Electrodes in Dye-sensitized Solar Cells, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 5975-6023, 2017.
13. Xia J., Chen I., and Yanagida S., Application of Polypyrrole As a Counter Electrode for a Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4644-4649, 2011.
14. Peng T., Sun W., Tang Q., Lan Z, Li P., Lin J., and Fan L., Self-assembled Free-standing Polypyrrole Nanotube Membrane as an Efficient FTO- and Pt-free Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 14-17, 2013.
15. Wu M., Lin X., Wang Y., Wang L., Guo W., Qi D., et al., Economical Pt-free Catalysts for Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3419-3428, 2012.
16. Li Q., Wu J., Tang Q., Lan Z., Li P., Lin J., and Fan L., Application of Microporous Polyaniline Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1299-1302, 2008.
17. Tai Q., Chen B., Guo F., Xu S., Hu H., Sebo B., and Zhao X.Z., In Situ Prepared Transparent Polyaniline Electrode and its Application in Bifacial Dye Sensitized Solar Cells, *ACS Nano*, **5**, 3795-3799, 2011.
18. Fan X., Chu Z., Wang F., Zhang C., Chen I., Tang Y., and Zou D., Wire-shaped Flexible Dye Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.*, **20**, 592-595, 2008.
19. Trevison R., Dobbelin M., Boix P.P., Barea E.M., Tenazaera R., Morasera I., and Bisquert J., PEDOT Nanotube Arrays as High Performing Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells: Study of the Interactions Among Electrolytes and Counter Electrodes, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 781-784, 2011.
20. Tsao H.N., Burschka J., Yi C., Kessler F., Nazeerudin M.K., and Gratzel M., Influence of the Interfacial Charge-Transfer Resistance at the Counter Electrode in Dye Sensitized Solar Cells Employing Cobalt Redox Shuttles, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4921-4924, 2011.
21. Lee K.M., Hsu C.Y., Chen P.Y., Ikegami M., Miyasaka T., and Ho K.C., Highly Porous PPorDOT-Et_2 Film as Counter Electrode for Plastic Dye Sensitized Solar Cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 3375-3379, 2009.
22. Ghamouss F., Pitson R., Odobel F., Boujtita M., Caramori S., and Bignozzi C.A., Characterization of Screen Printed Carbon Counter Electrodes for Co(II)/(III) Mediated Photoelectrochemical Cells, *Electrochim. Acta*, **55**, 6517-6522, 2010.
23. Yue G., Wu J., Xia Y., Lin J., and Huang M., Low Cost Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Polystyrene sulfonate/ Carbon Black Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells, *Electronchim. Acta*, **67**, 113-118, 2012.
24. Lin X., Wu M., Wang Y., Hagfeldt A., and Ma T., Novel Counter Electrode Catalysts of Niobium Oxides Supersede Pt for Dye Sensitized Solar Cells, *Chem. Commun.*, **47**, 11489-11491, 2011.
25. Yun S., Pu H., Chen J., Hagfedt A., and Ma T., Enhanced Performance of Supported HfO_2 Counter Electrodes for Redox Couples Used in Dye Sensitized Solar Cells, *Chem. Sustain. Chem.*, **7**, 442-450, 2014.
26. Jeon S., Kim C., Ko J., and Im S., Spherical Polypyrrole Nanoparticles as a Highly Efficient Counter Electrode for a Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8146-8151, 2011.
27. Ma J., Qingfeng S., Fengbao Z., and Mindxing W., Improvement on the Catalytic Activity of the Flexible PEDOT Counter Electrode in Dye Sensitized Solar Cells, *Mater. Res. Bull.*, **100**, 213-219, 2018.
28. Anothumakkool B., Agrawal I., Bhang S.N., Soni R., Game O.S., Ogale S.B., and Kurungot S., Pt- and TCO-Free Flexible Cathode for DSSC from Highly Conducting and Flexible PEDOT Paper Prepared Via In-situ Interfacial Polymerization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 553-562, 2016.