



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تصنيع ودراسة كفاءة خلايا شمسية ذات اصباغ متحسسة (DSSC)

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم /جامعة ديالى

جزءاً من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

الطالبة

زينب اسماعيل صادق

بكالوريوس علوم كيمياء 2014 / جامعة ديالى

إشراف

أ.د. عامر فاضل داود النعيمي /جامعة ديالى

أ.م.د. عبدالكريم محمد علي السامرائي/جامعة بغداد

الفصل الأول المقدمة

المقدمة

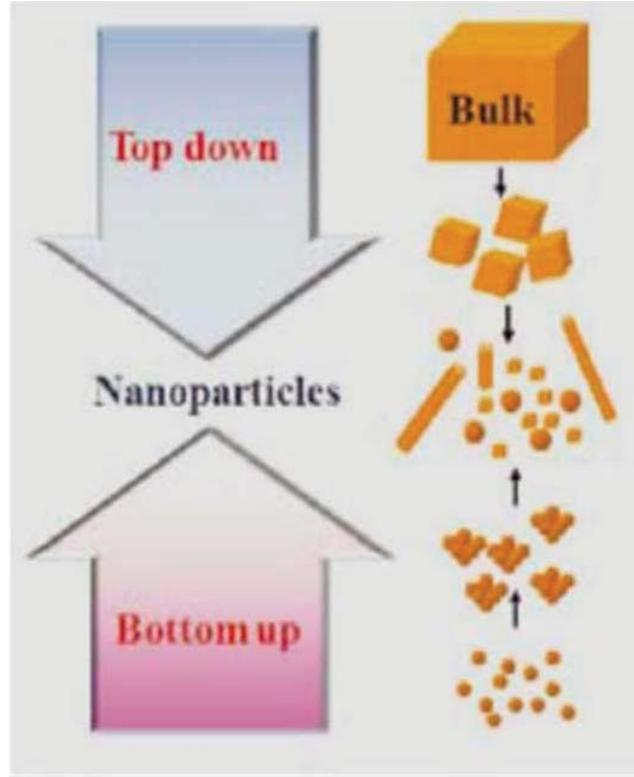
Introduction

1.1 المواد النانوية: Nanomaterial

تعني كلمة نانو في اللغة الاغريقية (قزم)، والنانومتر (nm) هو وحدة الطول المترية ويساوي 10^{-9} متر ويسمى هذا المقياس بالمقياس النانوي. المواد النانوية هي مواد تمتلك مكونات تركيبية اصغر من 1 مايكرومتر في بعد واحد على الاقل أما تكنولوجيا النانو فتعني تصميم وتحضير للمواد والاجهزة بحيث يكون حجمها وشكلها مصمماً على المقياس النانوي. تظهر المواد النانوية خواص كيميائية، فيزيائية، كهربائية وميكانيكية مختلفة عن المواد التقليدية {1}. وهذا يعود مبدئياً الى الحجم النانومتري للمواد الذي يجعلها عالية المساحة السطحية واعداداً كبيرة من الذرات على السطح و هي التي تكون غير موجودة في المواد التقليدية. مما يكسبها نشاطاً "كيميائياً" ملحوظاً، لذا تستخدم بصفاتها محفزات ولها صفات فيزيائية جديدة، فهي أكثر صلادة ومتانة وتنخفض درجة انصهارها كلما تناقصت اقطارها، فالذهب النقي الطبيعي درجة انصهاره (1064°C) وعندما يصغر الى (2nm) تنخفض درجة انصهاره الى (500°C) بسبب زيادة مساحة الأسطح الخارجية نتيجة تصغيره وترتيب ذراته النانوية، وتعد جسيمات النحاس النانوية التي يصل حجمها الى أقل من (50nm) ذات صلابة عالية وغير قابلة للطرق والسحب وهذا عكس ما يحدث لمادة النحاس العادية. يمكن تصنيع المواد النانوية بأشكال متعددة بناءً على استخدام هذه المواد ومن أهمها (النقاط الكمية، الفلورين، الكرات النانوية، الجسيمات النانوية، الانابيب النانوية، الألياف النانوية، الأسلاك النانوية والمترابكات النانوية). يمكن فحص خصائص المواد النانوية ودراستها والتأكد من تركيبها باستخدام عدد من الأجهزة والتقنيات العلمية من أهمها: المجهر الالكتروني الانفاذي (TEM)، المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، مجهر القوى الذرية (AFM) وحيود الأشعة السينية (XRD).... الخ {2}.

2.1 تحضير المواد النانوية: Preparation of Nanomaterials

هناك اسلوبان رئيسيان لإنتاج المواد النانوية في مدى من (100 - 1) nm، احدهما من الاسفل للأعلى "الطريقة التصاعدية" والاسلوب الاخر من الأعلى للأدنى "الطريقة التنازلية"، الشكل (1-1) يبين توضيحاً تخطيطياً للطريقتين.



شكل (1-1) مخطط لطرق تحضير المواد النانوية

الطريقة التصاعدية (bottom-up) اذ يتم بناء المادة النانوية من ذرات وجزيئات يتم ترتيبها حتى نصل الى الشكل والحجم النانوي المطلوب وهذه الطريقة غالبا ما تكون كيميائية، وتتميز بصغر حجم المادة الناتجة، وقلة هدر للمادة الاصلية والحصول على روابط قوية للمادة النانوية الناتجة. تكون مع كلا الاطوار الثلاثة للمواد (غاز، سائل و صلب) كمواد بادئة. ومثال للطريقة التصاعدية بالطور الغازي ترسيب الابخرة كيميائيا (CVD) هي اكثر طريقة معروفة لتحضير مواد نانوية مختلفة مثل انابيب الكربون النانوية Carbon Nanotubes (CNTs)، Al_2O_3 الخ....

بينما طريقة الطور السائل وضحت عدة طرق مثل الترسيب الحوضي كيميائيا (CBD)، وكهروكيميائيا مثل الطلاء بأوكسيد الالمنيوم، السائل الهلامي والتقنية الحرارية.

الطريقة التنازلية (top-down) تبدأ بالمواد التقليدية محولة اياها الى الحجم النانوي والتي تحتاج الى معدات خاصة لإتمام ذلك، مثل الطحانة عالية الشفافية او الليزر عالي الطاقة او الادوات الحجرية نانوية الخواص . اكثر ميزة لهذه الطريقة هي القدرة على الانتاج بمقياس كبير، لكن اغلب المساوئ لهذه الطريقة تتضمن: الكلفة العالية، الحاجة لمعدات خاصة وصعوبة السيطرة على حجم الدقائق {3}.

3.1 تشخيص المواد النانوية : Nanomaterials Identification

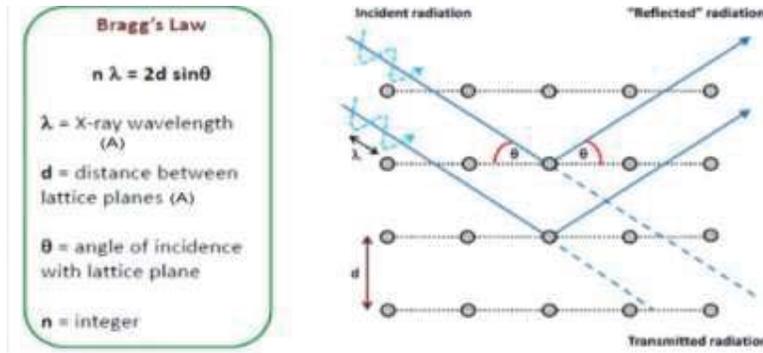
لتمييز المواد النانوية تم استخدام العديد من التقنيات.

1.3.1 حيود الاشعة السينية: (XRD) X-ray Diffraction

دراسة حيود الاشعة السينية هو الاكثر اهمية لاستخدامها في علم المواد النانوية والتي هي اداة سهلة لتقدير حجم وحدة الخلية وشكلها لأي مركب ومن ثم تستخدم للتحليل الكمي، عند تسليط حزمة X-ray ذات طول موجي احادي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء تظهر قمم نتيجة لانعكاسات براغ على سطوح البلورة المتوازية. وتمكن العالم الانكليزي براغ (W.L.Bragg) من استنتاج قانونه المبني على اساس ان الفرق بين شعاعين يساوي مضاعفات الطول الموجي، ويبين الشكل (1-2) الانعكاس الذي يحدث جراء تسليط الاشعة السينية على البلورة، ويكتب قانون براغ في الصيغة التالية:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \dots\dots\dots(1-1)$$

حيث ان λ :- الطول الموجي للاشعة الساقطة، n :- عدد صحيح، d_{hkl} :- المسافة البينية بين مستويين متعاقبين في البلورة و θ :- زاوية السقوط.



شكل (1-2) حيود الاشعة السينية

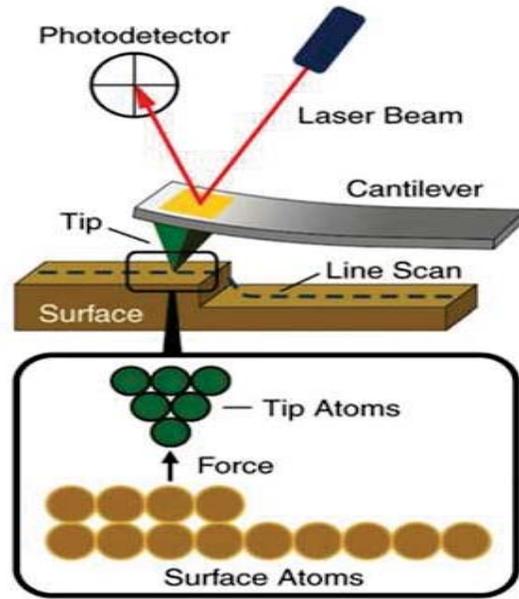
عندما يكون الطول الموجي (λ) للأشعة الساقطة والمنعكسة من مستوى له احدائيات ميلر اصغر أو مساو لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة ، أي شرط براغ للانعكاس هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ {4}.

2.3.1 المجهر الالكتروني الماسح: (SEM) Scanning Electron Microscopy

يستخدم مجهر المسح الالكتروني لاستخراج معلومات كيميائية وتركيبية نقطة بنقطة من المنطقة المهمة في النموذج. تداخل الالكترونات مع السطح يولد عدة انواع من الانبعاث مثل الالكترونات المرسله، الالكترونات الثانوية والمنعكسة، تباطؤ اشعاع الاشعة السينية والاشعة الضوئية. كل من هذه الاشعة يمكن ان يسجل ويحول الى اشارات كهربائية. يتم تضخيم الاشارات لتغذية انبوبة اشعة الكاثود. الانحلال المكاني العالي للـ SEM يجعلها اداة مفيدة لتشخيص مدى واسع للعينات من النانومتر الى المايكرومتر {5}.

3.3.1 مجهر القوة الذرية: (AFM) Atomic Force Microscopy

تستطيع مجاهير المسح الاستكشافي (SPM) رؤية تفاصيل المستوى الذري والجزيئي لذلك زيادة فهمنا لكيفية عمل الانظمة يقود الى اكتشافات جديدة في اغلب المجالات، في كل تقنيات الـ (SPM) يتم التداخل مع سطح النموذج من خلال ظاهرة فيزيائية، وقياس الكمية الفيزيائية المتعلقة بالتداخل يسمح ببناء صورة عن دراسات السطح، حيث ان جميع المعلومات تنتقل الى الحاسبة الشخصية (PC)، وبأستخدام البرمجيات المناسبة يتم انشاء صورة عن السطح {6}. عمل الـ AFM يشبه المسجل ماعدا انه يمتلك اذرعاً مرنة، وقمة حادة ونظام رد فعل القوة، وانه مثالي لقياس خشونة السطح وتصوير سطح النسيج النانوي على انواع عديدة من سطوح المواد المتضمنة البوليمرات والمترابكات النانوية، ويبين الشكل (1-3) تركيب الـ AFM، اذ يتركب من ذراع (Cantilever) في نهايته مجس مكون من رأس حاد (tip) ويستخدم لمسح سطح العينة، يصنع الذراع من السليكون أو نتريد السليكون بنصف قطر بضع نانومترات، وعند اقتراب رأس المجس من سطح العينة تتولد قوة بينه وبين السطح تؤدي هذه القوة الى انحراف في الذراع بناءً على قوة هوك وقد تكون هذه القوة المتبادلة ميكانيكية أو فاندفالز أو كهروستاتيكية أو مغناطيسية أو قوة رابطة كيميائية أو غيرها من أنواع القوة وفقاً لنوع السطح قيد الدراسة كما يمكن دراسة العديد من انواع هذه القوة باستخدام مجسات خاصة وعندها يسمى المجهر باسمها مثل مجهر القوة المغناطيسية (MFM) او مجهر المسح النفقي (STM) او غيره، وفي جميع هذه المجاهر تحدث القوة المتبادلة باختلاف انواعها انحراف في ذراع المجهر وشعاع الليزر المنعكس يرصد على مصفوفة خطية من الدايدوات الضوئية (Photodiodes)، وهناك طرق أخرى لقياس الانحراف مثل مقياس التداخل الضوئي أو باستخدام بيزوالكترنك أو مجس سعة كهربائية، وحسب طريقة الانحراف يتم تصميم ذراع المجهر {7}.



شكل (3-1) مجهر القوة الذرية (AFM)

4.1 الطاقة المتجددة: Renewable Energy

الطاقة المتجددة تستخدم مصادر الطاقة التي تتجدد باستمرار خلال الطبيعة (الشمس، الرياح، الماء، حرارة الارض و النباتات)، تقنيات الطاقة المتجددة تحول هذه الوقود الى اشكال صالحة للاستخدام من الطاقة، على الاغلب كهربائية، لكنها يمكن ان تكون طاقة حرارية او كيميائية او ميكانيكية {8}.

الوقود الاحفوري (خشب، فحم و نفط) يمثل حالياً 85% من الطاقة العالمية المستهلكة بصفته طاقة غير متجددة، محدودة في التجهيز، تسبب التلوث للبيئة و في نهاية المطاف سوف تنفذ، كان هنالك دافعاً قوياً لتطوير مصادر الطاقة البديلة المستدامة، اعادة مصادر الطاقة المتجددة مطلوب عالمياً ويعود ذلك الى كلا العوامل الاقتصادية و المخاوف البيئية {9}. مصادر الطاقة المتجددة في الطبيعة {10} هي:

1.4.1 طاقة الرياح: Wind Energy

الرياح هي حركة جوية بسيطة. تتسبب بواسطة الحرارة غير المتساوية لسطح الارض. منذ ان كان سطح الارض مكوناً من انواع مختلفة من القارات و المحيطات، الرياح تمتص حرارة الشمس عند سرع مختلفة و الحرارة المختلفة يمكن ان تسبب ضغطاً مختلفاً. الرياح تسمى مصدر طاقة متجددة بسبب انها تهب طالما الشمس مشرقة. الطاقة الحركية للرياح يمكن ان تتحول الى اشكال اخرى من الطاقة (طاقة كهربائية او طاقة ميكانيكية) {11}.

2.4.1 الطاقة الكهرومائية: Hydro Power Energy

الطاقة الكهرومائية هي الطاقة الناتجة من سقوط الماء. مثل شلالات الماء بسبب الجاذبية تسبب طاقة حركية يتم تحويلها الى طاقة ميكانيكية، و بدورها يمكن تحويلها الى شكل صالح للاستخدام من الطاقة الكهربائية {12}.

3.4.1 الكتلة الحيوية: Biomass

عملية حرق المادة العضوية (المحاصيل الزراعية عادة و الاعشاب) لانتاج الحرارة او الكهرباء. الكتلة الحيوية، لا تشبه الشمس و الرياح، فهي تنتج انبعاثات كبيرة من CO₂. يمكن موازنة هذه الانبعاثات بزراعة المحاصيل الجديدة التي تاخذ CO₂ اثناء نموها {8}.

4.4.1 طاقة المحيط: Ocean Energy

طاقة المحيط مشتقة من التقنيات التي تستخدم ماء البحر بصفاتها قوة دافعة او تسخير الجهد الحراري او الكيميائي. وتجهز طاقة المحيط مصدر طاقة متجددة مهماً بسبب انها تعرض امكانية للحد من انبعاثات CO₂ {13}.

5.4.1 الطاقة الحرارية الارضية: Geothermal Energy

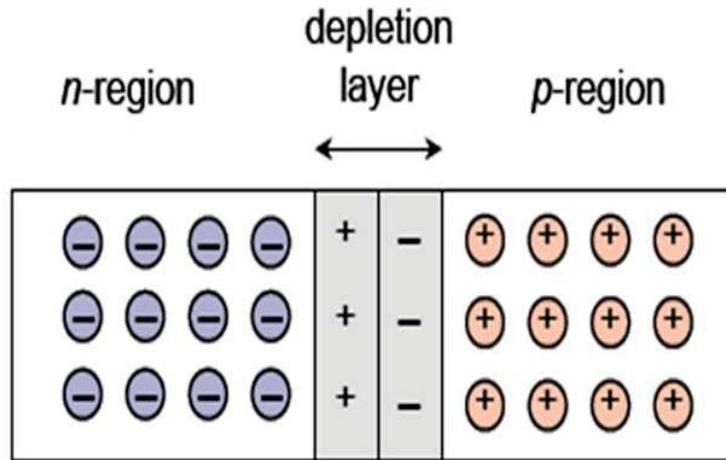
الطاقة الحرارية الارضية تعرف بأنها الحرارة المنبعثة من الارض. انها مصدر طاقة متجددة نظيفة و تجهز الطاقة حول العالم في تطبيقات ومصادر متنوعة. و تسمى بمصدر طاقة متجدد بسبب ان الحرارة النابعة من داخل الارض لا حدود لها بشكل خاص {14}. قشرة الارض، الغطاء و النواة تولد الحرارة باستمرار. هذه الحرارة تتدفق الى الخارج باتجاه سطح الارض 24 ساعة في اليوم وانها قابلة للبقاء و قابلة للتجديد بموجب اي تعريف قيد الاستخدام حالياً {15}.

6.4.1 الطاقة الشمسية: Solar Energy

الطاقة الشمسية هي بكل بساطة الطاقة الناتجة مباشرة من الشمس و المتجمعة على الارض. الاشعاع الذي يأتي من الشمس هو مصدر غير مباشر لكل نوع من الطاقة المستخدمة اليوم. تمتلك الطاقة الشمسية مميزات تفوق الوقود القديم، انها قابلة للتجديد، لن تنفذ ابداً، متوفرة بسهولة حول جميع انحاء العالم فمن تأثيرها على البيئة {16} (لا تبعث غازات البيوت الزجاجية ثنائي اوكسيد النتروجين وثنائي اوكسيد الكربون(CO₂,NO₂) التي تسبب الاحتباس الحراري لامتصاصها الاشعة تحت الحمراء او غازات سامة مثل ثنائي اوكسيد الكبريت (SO₂))، استصلاح الاراضي المتدهورة، الحد من خطوط الانتقال من شبكات الكهرباء، زيادة استقلال الطاقة المحلية و الاقليمية، تنويع و حماية مصادر الطاقة و توفير الكهرباء للرياف في الاقطار المتطورة {17}.

5.1 الخلية الشمسية : Solar Cell

الخلية الشمسية هي آلة تحول ضوء الشمس مباشرة الى كهرباء من خلال عملية ضوئية، مبدئياً انها تعتمد على متغيرين هي توليد التيار بواسطة امتصاص الضوء الحاصل وخسارة حوامل الشحنة عبر مايسمى ميكانيكيات اعادة التركيب {18}. اشباه الموصلات التقليدية للخلايا الشمسية اعتمدت على وصلات p-n، اثنين من اشباه الموصلات مع حوامل الشحنة المختلفة وتراكم المنشطات على المواد المنشطة نوع n ونوع p تكون ذات التصاق وثيق كما مبين في شكل (4-1) {19}.



شكل (4-1) وصلات p-n للخلية الشمسية

1.5.1 لمحة تاريخية عن الخلايا الفولتاضونية : A brief History Of Photovoltaic Cells

عملية تحويل ضوء الشمس مباشرة الى كهرباء تسمى بالتأثير الفولتاضوني. وتم ملاحظته لأول مرة في عام 1839 من قبل بيكريل، بعد ذلك اثارته نظريته فكرة استخدام المواد شبه الموصلة بصفقتها مصدراً لتحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية. تم اكتشاف التأثير الفولتاضوني في القرن العشرين من قبل ألبرت اينشتاين وآخرون. الخلية باستخدام السليكون كمادة خام انتجت كفاءة بمقدار 6% والتي ازدادت بعد ذلك بشكل سريع الى 10% {19}.

في عام 1941، Russel Ohl اخترع خلية السليكون الشمسية ومن خلال اكتشافه بدأت تزداد كفاءة الخلايا الشمسية {20}. علاوة على ذلك تمت ملاحظة التأثير الفولتاضوني الاول في البلورة العضوية من قبل Kallman و Pope في عام 1959 ويتم توضيح تطوير الخلايا الشمسية من خلال تصنيفها الى اربعة اجيال {21}.

2.5.1 Developments Of The Solar Cell : التطوير الخلية الشمسية :

يمكن تصنيف التقدم في الخلايا الشمسية الى اربعة اجيال :

1.2.5.1 الجيل الاول : First Generation

الجيل الاول للخلايا الشمسية هو التكنولوجيا السائدة في الانتاج التجاري للخلايا الشمسية. هذه الخلايا تم تحضيرها باستخدام رقيقة السليكون البلورية، انها تكون ذات مساحة كبيرة وتتألف من اجهزة تقاطعات p-n ذات الطبقة الواحدة. تم تشخيصها بواسطة مجموعة امتصاص الطيف الواسع وحركيات النقل العالية لكنها تتطلب تكنولوجيا عمل عالية {22}.

2.2.5.1 الجيل الثاني : Second Generation

الجيل الثاني من اجهزة الخلية الشمسية رقيقة الفلم تعتمد على تقنيات التحضير واطئة الطاقة مثل الترسيب البخاري والطلاء بالكهرباء. الخلايا الشمسية رقيقة الفلم رخيصة لكنها اقل كفاءة {23}.

3.2.5.1 الجيل الثالث : Third Generation

الجيل الثالث من الخلايا الفولتاضوئية يشير الى مفهوم الخلية الذي يعالج %31 من الحد الاعلى النظري للخلية الشمسية احادية التقاطع والتي تم تعريفها من قبل Shockley و Queisser. تقنيات الجيل الثالث للخلايا الفولتاضوئية يمكن ان تعالج القيود الاساسية لتحويل الفوتون الى الكترون في اجهزة التقاطع المنفردة وكذلك تحسين الكفاءة والكلفة. الجيل الثالث للخلايا الفولتاضوئية مختلف بشكل كبير عن اجهزة اشباه الموصلات. هذه الاجهزة الجديدة تتضمن خلايا كهروكيميائية ضوئية، خلايا شمسية بوليمرية وخلايا شمسية نانوبلورية {19}.

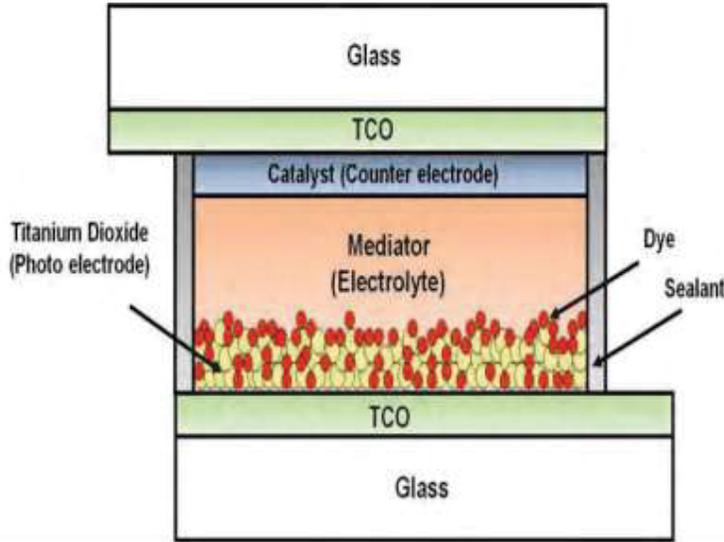
4.2.5.1 الجيل الرابع : Fourth Generation

الجيل الرابع يتضمن التكنولوجيا الفولتاضوئية المركبة مع استخدام البوليمرات مع الجسيمات النانوية و بالأمكان مزجها سوياً لجعل طبقة الطيف المتعدد واحدة. بعد ذلك طبقات الطيف المتعدد يمكن ان تجمع لجعل الخلايا الشمسية متعددة الطيف اكثر كفاءة و احرص بالاعتماد على الخلية الشمسية البوليمرية وتكنولوجيا التقاطع المتعدد {19}.

6.1 الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة: Dye Sensitive Solar Cell (DSSC)

الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة من بين الجيل الثالث ومن الخلايا الشمسية التي تستخدم بكثرة بصفقتها مصدر طاقة متجدد نظيف والذي يحول ضوء الشمس الى كهرباء باستخدام الصبغة. DSSCs كما اقترحت من قبل O'Regan و Gratzel جذبت اهتماما كبيرا منذ عام 1991 بسبب خواصها وهي : سهولة العمل، كفاءة تحويل الطاقة اكثر من 11%، واطئة الكلفة (العمل ورخص المواد) وكذلك الخلية الشمسية

مرنة وغنية بالألوان، الـ DSSC المثالية تتضمن ثلاث مكونات: صبغة محفزة ممتصة من قبل رقيقة شبيهة موصل نانو مسامي مطلي على زجاج موصل يعمل كأنود ضوئي، قطب الزجاج الموصل الآخر تم رشه بالمحفز والذي يعمل كقطب معاكس (كاثود) والمحلول الكتروليتي يكون بين القطبين، {24-26} شكل (5-1) يبين مكونات الـ DSSC.



شكل (5-1) تركيب الخلية الشمسية ذات الصبغة المحفزة {27}

* مبدأ عمل هذا النوع من الخلايا الشمسية {8} :

1- المحسسات الضوئية تثار من الحالة الأرضية (S) الى الحالة المثارة (S*).



2- الإلكترونات المثارة تحقن الى حزمة التوصيل لقطب الـ TiO_2 .



3- الإلكترونات المحقونة تنتقل بين الدقائق النانوية لـ TiO_2 والقطب المعاكس (الكاثود).

4- المحسسات الضوئية المؤكسدة (S^+) تستقبل الإلكترونات من الايون I^- الكتروليت الاكسدة والاختزال (iodide/triiodide).

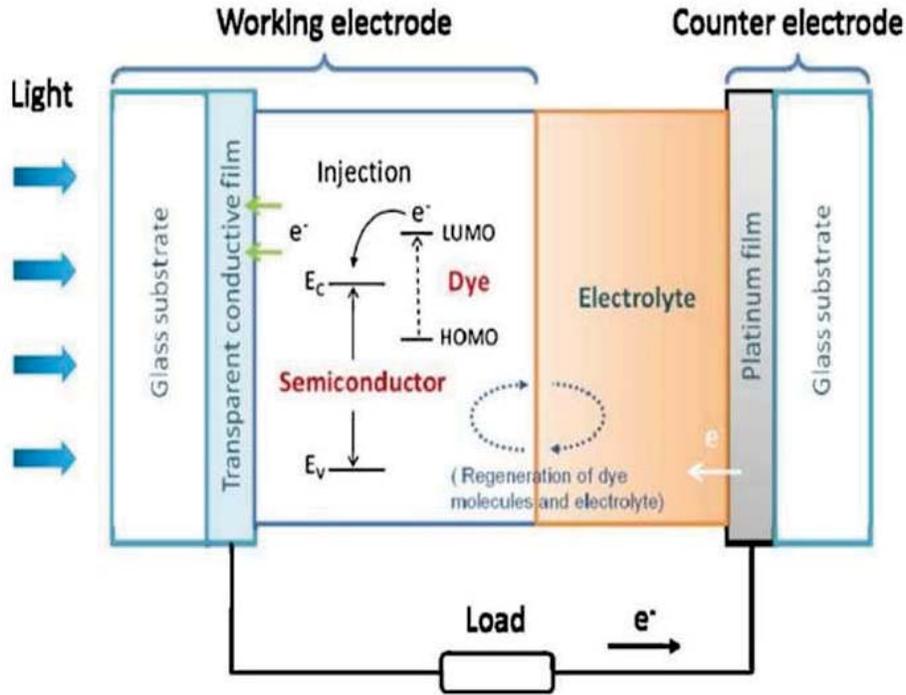


I^- يتأكسد الى الحالة I_3^- .

5- مؤكسد الكتروليت الاكسدة والاختزال (I_3^-) ينتشر باتجاه القطب المعاكس (الكاثود) ويختزل الى ايونات I^- .



هذه الخطوات تحصل مليارات المرات في الثانية، المخطط التالي (6-1) يبين مبدأ عمل DSSC.



شكل (6-1) مبدأ عمل الـ DSSC {28}

مكونات هذه الاداة (DSSC) ستوضح بالتفصيل.

1.6.1 استقراره الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة : The Stability Of The Dye Sensitized Solar Cells

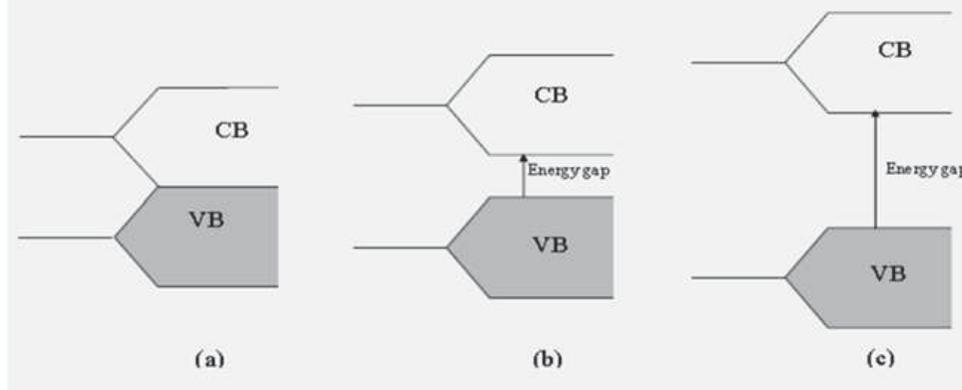
استقراره الخلايا الصبغية يمكن ان تتأثر بالعوامل التالية {29} :

- 1- الاستقرار الكيميائية للصبغة المحفزة المرتبطة بقطب TiO_2 ، المتداخلة مع الالكتروليت المحيط.
- 2- الاستقرار الكيميائية للالكتروليت.
- 3- استقرارية الكرافيت او البلاتين المطلي على الكاثود في بيئة الالكتروليت.

4- جودة احكام الخلية ضد الاوكسجين والماء ومن الهواء المحيط وضد خسارة تبخر مذيبي الالكتروليت من الخلية.

7.1 اشباه موصلات اوكسيد الفلز: Metal Oxide Semiconductor

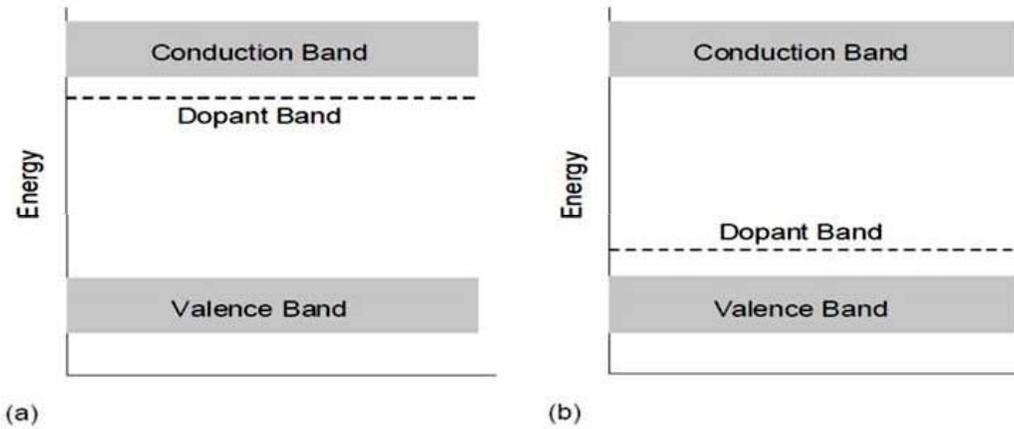
شبه الموصل هو مادة تمتلك وسطاً توصيلياً بين الفلز والعوازل، عادة المواد الصلبة تصنف كأشباه موصلات تمتلك توصيلية بمقدار 10^{-9} الى 10^3 اوم⁻¹.سم⁻¹ {30-31} كما مبين في الشكل (7-1).



شكل (7-1) حزمة التوصيل (CB) وحزمة التكافؤ (VB) للفلز (a) لشبه الموصل (b) وللعازل (c)

المادة شبه الموصلة التي تشكل جوهر القطب الضوئي (PE) يجب ان تكون مستقرة كيميائياً وخاملة تجاه العينات الالكتروليتية، انها يجب ان تمتلك تركيباً شبيهاً مناسباً لارتباط الصبغة، ان حزمة التوصيل لها يجب ان تتموقع ببطنى اسفل مستوى LUMO (الاوربييتال الجزيئي غير المشغول الاوطى) للصبغة لتيسير الحقن الالكتروليتي الفعال (شبه الموصل نوع n) ويجب ان تكون ملائمة في التركيب النانوي لزيادة كفاءة المساحة السطحية للصبغة الممتصة تقريباً بمقدار 1000 و تحسين كفاءة حصاد الضوء الشمسي {32}.

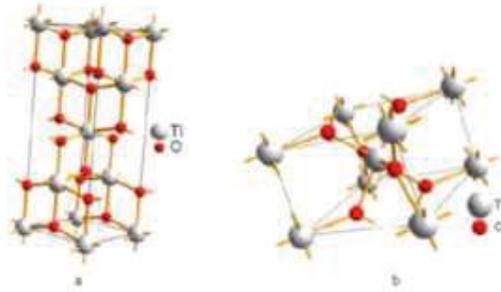
منذ اكتشافها في عام 1991 تم التعامل مع اكاسيد فلزية مختلفة ومتراباتها لتصنيع الـ DSSC {33}. اوكسيد الزنك (ZnO)، ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO₂) هي مرشحات ممتازة لأشباه موصلات نوع n للاندودات الضوئية على العكس تماماً من شبه الموصل اوكسيد النيكل (NiO) نوع p الذي درس بشكل مركز للكاثودات الضوئية في الـ DSSC. ميكانيكية العمل لهذين النوعين من الاقطاب الضوئية مختلفة: حيث ان الصبغة المحفزة ضوئياً تحقن الالكترن الى حزمة التوصيل لشبه الموصل نوع n من الـ LUMO بينما الفجوة (hole) على الـ HOMO (الاوربييتال الجزيئي المشغول الاعلى) تحقن الى حزمة التوازن لشبه الموصل نوع p {34}. شكل(8-1) يبين اشباه الموصلات نوع n ونوع p.



شكل (8-1) اشباه الموصلات، نوع n (a) ونوع p (b)

1.7.1 ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2): Titanium Dioxide

من بين العديد من الاكاسيد الفلزية ، اوكسيد التيتانيوم او التيتانيا (TiO_2) {35} تمتلك هذه المادة تطبيقات عديدة في الصناعات الرئيسية مثل التحفيز الضوئي ، الكيمياء الكهربائية ، الالكترونيات الدقيقة و الخلايا الشمسية {36}. يصنف TiO_2 كشبه موصل ويعود ذلك الى خصائصه الفريدة : انه واطئ الكلفة، متاح بشكل واسع، عالي المقاومة للتآكل، غير سام، عال الاستقرارية ومادة شبه موصلة حيوية. {37} وكذلك خواصه الفيزيائية مثل النفاذية العالية في منطقة الضوء المرئي، عرض الفجوة، معامل الانكسار العالي و السماحية. النتائج العملية بينت طبقة TiO_2 متوسطة المسامية (meso-porous) والتي تمتلك انتقال شحنة فعال عال. اثبتت بأنها مادة نافذة جيدة في التطبيقات الفولتاضوئية. استخدم TiO_2 على نطاق واسع في الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة. {38} صيغ TiO_2 تكون في ثلاثة اشكال طبيعية هي الروتيل (Rutile)، الاناتيس (Anatase) والبروكايت (Brookite). {39} الروتيل هو اكثر استقرارا ثرموديناميكيا من الشكلين الاخرين. {40} شكل (9-1) يبين وحدة الخلية للشكلين الروتيل والاناتيس لـ TiO_2 .



شكل (9-1) وحدة الخلية لـ (a) الاناتيس لـ TiO_2 و (b) الروتيل لـ TiO_2

احد اهم شروط المواد واسعة الفجوة للتطبيق في الخلايا الشمسية هو ان يكون الحد الاقصى للانتقال محتمل. وجد بأن تركيب السطح، حجم وشكل الجزيئة والمسامية عوامل مهمة لاتمام اداء الخلية الشمسية للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة. {41} في هذا النظام مواد TiO_2 المختلفة كأنودات ضوئية تتضمن جسيمات مايكروية، جسيمات نانوية (صفيرية الابعاد) وانايب نانوية (احادية الابعاد) استخدمت كواحدة من الاهداف لهذا العمل. جسيمات TiO_2 المايكروية والنانوية كانت تقليدية وانايب التيتانيوم النانوية (TNT) Titanium Nanotube حضرت بطريقتين :

1- الطلاء كهروكيميائيا لدقائق التيتانيوم في محلول حامض الهيدروفلوريك المائي الذي يكون مفيد لانتاج TNT في اطوال واقطار مختلفة.

2- التحضير الهيدرو حراري القلوي للتراكيب النانوية لـ TiO_2 يمكن ان ينجز بمقياس كبير مع معدات بسيطة، مواد كيميائية واطئة الكلفة ونتاج عال. الانايب النانوية لأكسيد التيتانيوم تم الحصول عليها بعد المعالجات الهيدروحرارية عند 180 درجة سيليزية لمدة 48 ساعة.

8.1 الاصبغ المحفزة ضوئيا : Photosensitive Dyes

الاصباغ المحفزة ضوئيا تلعب دورا رئيسيا في تحويل ضوء الشمس الى كهرباء، الخطوتان الاولى والثانية تم جمعها عن طريق الصبغة الممتصة خلال تمثيل المواد الحاصدة للضوء. الاشعة الشمسية القريبة للحمراء والمرئية الممتصة وكفاءة الحقن هي ناتج انتقال الكترونات الحالة المثارة الى حزمة التوصيل لشبه الموصل الاقرب {42-43}.

المتطلبات الاساسية لجزيئة الصبغة يجب ان تتوافر من اجل ان تعتبر مرشحا جيدا للتحسس الطيفي لاشباه الموصلات ويمكن تلخيصها بالنقاط التالية : {44}

1- امتصاص قوي عبر الطيف المرئي (مدى واسع من الاطوال الموجية ومعاملات الاخماد المولارية العالية).

2- ارتباط قوي الى سطح شبه الموصل (المجموعة الكيميائية التي يمكن ان تتصل بعجينة الـ TiO_2).

3- مستويات الطاقة عند المواقع المناسبة (طاقة عالية للـ LUMO بما يكفي لحقن الشحنة الفعال وواطئة بما يكفي للـ HOMO لاعادة التوليد الفعال).

4- انتقال سريع للالكترن بالنسبة للـ TiO_2 وبالمقابل اضمحلال الحالة الارضية المستقرة للصبغة.

5- الاستقرار لعدة سنين من التعرض لضوء الشمس.

6- الكلفة الواطئة.

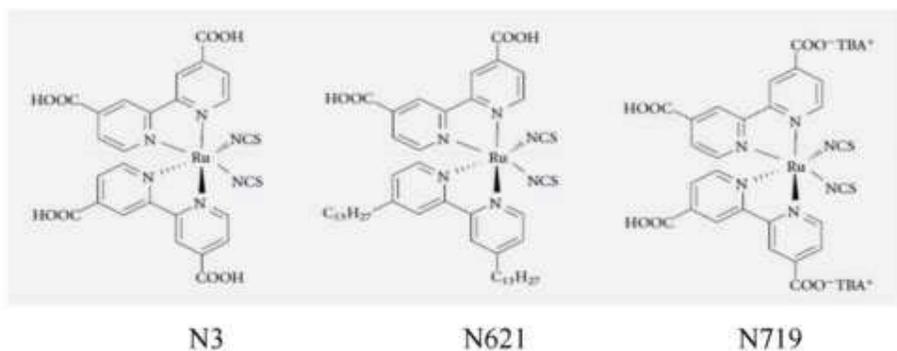
7- تركيب بسيط وقابل لاعادة التشكيل ونقي.

8- اعادة تنظيم بسيط للطاقة بانتقال الكترون الحالة المثارة والارضية لتقليل خسارة الطاقة.

في محاولة للعثور على صبغة تلبي هذه المتطلبات، عدد كبير من جزيئات مختلفة تم تحضيرها وتشخيصها {45}.

1.8.1 اصباغ التحسس الضوئية الصناعية : Industrial Photosensitive Dyes

المركبات التناسقية للعناصر الانتقالية مثل معقدات الروثينيوم، الاوزميوم والبولي بيريديل والاصباغ العضوية المصنفة تستخدم كمحفزات فعالة في الـ DSSCs {46}. معقدات الروثينيوم تمتلك اهتمام خاص كمحفزات ضوئية في تطبيقات الـ DSSC يعود الى خصائصها الكيموكهروضوئية والاستقرارية العالية في الحالة المؤكسدة مما يجعل تطبيقاتها العملية مجدية {47}. اصباغ الروثينيوم مثل N3 و N719 تم استخدامها لاتمام كفاءات تحويل عالية الطاقة تفوق الـ 11% تحت تشعيع (AM 1.5) {48} بسبب امتصاص المنطقة المرئية القوي، زمن الاثارة الطويل وانتقال فعال للشحنة من الفلز الى الليكند {49} شكل (10-1) يبين التراكيب التطبيقية لبعض الاصباغ العضوية الفلزية.

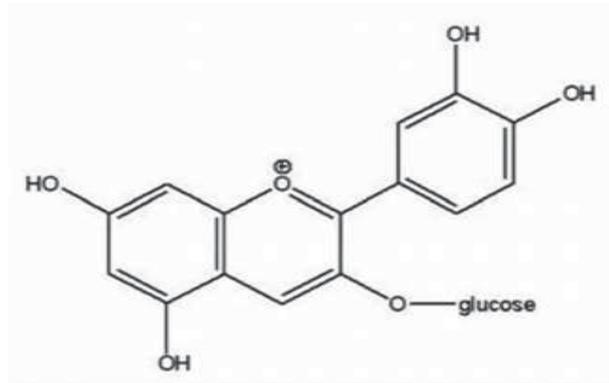


شكل (10-1) التراكيب التطبيقية لبعض الاصباغ العضوية الفلزية

معقدات الروثينيوم بولي بيريديل تحتوي على معادن ثقيلة ثمينة وهو غير مرغوب فيه اقتصادياً وبيئياً {50}. عملية تحضير المعقدات معقدة ومكلفة. نتيجة لذلك تم تعجيل التحقيق في اصباغ منخفضة الكلفة كمحفزات ضوئية للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة {51}، الاصباغ العضوية هي ليست رخيصة فقط بالمقارنة مع اصباغ الروثينيوم لكن ايضا كانت ذات كفاءة اعلى من 9.8%. الاصباغ العضوية كثيرا ما تعرض مشاكل مثل المسارات الصناعية المعقدة والانتاج الواطئ (تحضير وتطوير الاصباغ المصنعة كمحفزات للـ DSSC طبيعيا يتطلب اجراءات متعددة الخطوات التي تتضمن انواع من المذيبات وتستهلك وقتا طويلا لعمليات التنقية جاعلا انتاج الصبغة المصنعة غالٍ جدا) {52}.

2.8.1 الاصباغ المحفزة ضوئياً الطبيعية : Natural Photosensitive Dyes

الاصباغ المحفزة ضوئياً الطبيعية للـ DSSC اصبحت موضوعاً شائعاً للابحاث يعود ذلك الى فعاليتها من حيث التكلفة، ولأنها صديقة للبيئة، وليست سامة وتامة التحلل {53}. الاصباغ الطبيعية وجدت في الزهور، الاوراق، والفواكه التي يمكن استخراجها بطرق بسيطة {54}. ثلاث عائلات رئيسية للاصباغ الطبيعية تم استغلالها محفزاً في الـ DSSC هي : الكلوروفيلات، الانثوسيانين والبيتالين {55}. الانثوسيانين هو صنف من الفلافونيدات المسؤولة عن الالوان الاحمر، الوردى، البنفسجي و الازرق المشرقة الجذابة لاغلب الفواكه، الخضراوات، الزهور، الاوراق، الجذور واجهزة تخزين النبات الاخرى. بالاعتماد على نوع الانثوسيانين، PH، السكر المتصل واين يتموقع السكر على تركيب جزيئة الانثوسيانين سوف تمتص جزيئة الانثوسيانين اطوال موجية مرئية و فوق بنفسجية مختلفة. الانثوسيانين يمتص الضوء في منطقة الاخضر المزرق بين 450-600 nm ؛ وهذا يسمح للعديد من الفواكه والنباتات لعكس اللون الاحمر، الوردى او الازرق. الانثوسيانين جزيئة حلقيه عالية الترابط، تيسر حركة الالكترونات من خلال تركيبها {56}. الشكل (1-11) يبين التركيب الكيميائي للانثوسيانين.



شكل (1-11) جزيئة الانثوسيانين

الانثوسيانين يمتلك مجاميع راسية كاربونيلية ومجاميع هايدروكسيلية للارتباط القوي على سطح شبه الموصل. هذا يسبب انتقال الالكترونات من جزيئة الانثوسيانين الى حزمة التوصيل للـ TiO_2 {57}.

صبغة البيتالين مشتقة من حامض البيتالميك و قسمت الى مجموعتين فرعية : البيتاسيانين الاحمر مع اعظم امتصاصية عند طول موجي 535nm تقريباً والبيتاسيانين الاصفر مع اعظم امتصاصية عند طول موجي 480nm تقريباً. كل الاصباغ تحتوي مجاميع كاربوكسيلية والتي تسهل الارتباط الى سطح TiO_2 . البيتالين يمكن الحصول عليه بسهولة من النباتات الجهنمية {58}.

9.1 الكتروليت الخلية: Cell Electrolyte

الالكتروليت هو واحداً من المكونات الرئيسية للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة وخصائصه لها تأثير كبير على كفاءة التحويل والاستقرارية للخلايا الشمسية {59}. الألكتروليت هو زوج أكسدة-اختزال (redox) مثل (iodide / tri-iodide) الذي يختزل الصبغة بعد الحقن الألكتروني للأنود الضوئي (TiO_2) ويؤكسد بالارتباط مع القطب المعاكس {60}. هنالك عدة جوانب خاصة بالألكتروليتات في ال-DSSC هي :

1- الألكتروليت يجب ان يكون قادراً على نقل حامل الشحنة بين الأنود الضوئي والقطب المعاكس (الكاثود).

2- الألكتروليت يجب ان يكون قادر على السماح بالانتشار السريع لحوامل الشحنة (أعلى توصيلية) وانتاج تماس توصيلي جيد مع الطبقة النانوبلورية المسامية والقطب المعاكس. للألكتروليتات السائلة انه من الضروري منع فقدان الألكتروليت السائل بواسطة التسرب او التبخر للمذيب.

3- الألكتروليت يجب ان يمتلك استقرارية طويلة تتضمن استقرارية كيميائية، وحرارية، وبصرية، وكهروكيميائية وترابطية لكي لا يسبب ابتزازاً وتحلاً للصبغة من سطح الأوكسيد.

4- الألكتروليت يجب ان لا يظهر امتصاصاً هاماً في مدى الضوء المرئي {61}.

الكتروليت الخلية يمكن ان يصنف الى نوعين :

1- الألكتروليت السائل.

2- الألكتروليت الصلب وشبه الصلب (اشباه موصلات لاعضوية نوع p، مواد موصلة عضوية، الكتروليتات جل ايونية تمتلك بوليمر او جيلاتين والكتروليتات السائل الايوني المحتوية مكونات نانوية متناثرة) {62-63}.

الألكتروليت السائل يمكن ان يكتسب كفاءة تحويل عالية بسبب امتلاكه توصيلية ايونية عالية وخاصة اتصال البين الوجوه ممتازة و هي شرط اساس لاداء فولتاضوئي عالي للـ DSSCs {64}. الألكتروليت السائل يتألف من مذيب عضوي مثل الاسيتونترايل، بروبيونترايل وميثوكسي الاسيتونترايل ، وازواج الـ redox مثل (I^-/I_3^- ، Br^-/Br_2 ، $(Co(II)/Co(III))$ ، زوج redox (I^-/I_3^-) قد ثبت بأنه يكون فريد من نوعه تماماً . ولم يتم الحصول لحد الآن على ازواج redox اخرى تؤدي الى تحسين اداء الخلية {65}.

1.9.1 الالكتروليت Co(II)/Co(III)Electrolyte : Co(II)/Co(III)

معقدات بولي بيردين الكوبلت لاقت اهتمام من قبل الباحثين وسبب ذلك انخفاض امتصاصها للضوء المرئي، وجهد redox لها عالٍ وانخفاض التآكل نحو الموصلات المعدنية. الكفاءة الحاصلة مع الكتروليتات الكوبلت كانت ادنى بالمقارنة مع زوج redox (I^-/I_3^-) خاصة تحت ضوء الشمس التام. ويعزى هذا الى ابطاء نقل الكتلة والتفاعل الراجع اسرع للحقن الضوئي للالكتروليتات مع اصناف redox المؤكسدة مع تجديد بطيئٍ لاصناف الـ Co(II) عند الكاثود {66}.

2.9.1 الالكتروليت (I^-/I_3^-) Electrode : (Iodide/tri-iodide)

هو زوج redox اكثر فعالية. نظام (I^-/I_3^-) ناجح بشكل خاص في الـ DSSCs بسبب حركات اعادة التركيب بطيئة بين الكتروليتات في الـ TiO_2 مع الصبغة المؤكسدة و (I_3^-) في الالكتروليت الذي يؤدي الى عمر الكتروليت لفترة طويلة الامد (ما بين 1s and 1ms). ان اعادة التركيب البطيئ وسرع توليد الصبغة السريعة نسبيا لزوج redox للـ (I^-/I_3^-) انتجت وحدة قريبة من كفاءات الكم الداخلية لعدد كبير من الصبغات، مجهزة كفاءات كم خارجية عالية لمكونات الحجم الصغير لـ (I^-/I_3^-) لمكوناته تسمح بالانتشار السريع نسبيا داخل المسامات المتوسطة (mesopores) هذا من جهة ومن جهة اخرى فان نظام الالكتروليتين يسمح لتيار اعظم بالمرور لتكثيف الالكتروليت المعطى. على الرغم من صفات زوج redox (I^-/I_3^-) لكن لديه بعض المضار مثل تسرب وتطاير المذيبات، ابتزاز محتمل، انحلال ضوئي للأصباغ الملحقة، تآكل قطب البلاتين المعاكس والامتصاص الجزئي للمنطقة المرئية قرب 430 nm بواسطة عينات (I^-/I_3^-) تم اعتبارها كعوامل حرجة محددة للداء الطويل للـ DSSCs. لكن حتى الان هي الافضل كفاءة من الانواع الاخرى {67}.

3.9.1 المضافات في الالكتروليتات : Electrolyte's Additives

لوحظ بشكل عام ان مجموعة مميزة من المضافات المنفردة تستخدم لتحسين الالكتروليتات والنتائج التي تم الحصول عليها لهذه الخصائص المثلى تم استخدامها بعد ذلك في الـ DSSC. على اي حال، اداء الالكتروليتات المحتوية مضاف منفرد، مزائج مضافة مزدوجة ايضا تم استخدامها لدراسة تأثيرها على اداء الـ DSSC {68}.

موقع حزمة التوصيل للـ TiO_2 يعتمد بشكل كبير على شحنات السطح والجزئيات ثنائية القطب المتمزة. هذه المضافات في الالكتروليتات من المتوقع بأنها تكون متمزة على سطح TiO_2 لذلك تأثير حزمة التوازن في الـ TiO_2 يرتبط بقوة مع التيار الضوئي والفولتية الضوئية. نتيجة لذلك فان تقديم المضافات الى الالكتروليتات السائلة كانت استراتيجية فعالة لتحسين الاداء الفولتاضوئي للـ DSSC {19}.

10.1 القطب المعاكس (الكاثود) : Counter Electrode (Cathode)

القطب المعاكس (CE) هو العنصر الحاسم للـ DSSCs والذي يخدم كمادة وسطية لجمع الكترولونات من الدائرة الخارجية وكذلك اختزال ايونات I_3^- الى I^- وبذلك اعادة توليد زوج redox {69}.

دور القطب المعاكس ثنائي:

1- ينقل الالكترولونات التي تولدت عند القطب الضوئي والمنتقلة عبر الدائرة الخارجية وترجع الى النظام الالكتروليتي.

2- يحفز اختزال ايون شحنة الوسط المؤكسد {70}.



المتطلبات الاساسية لكي تستخدم المادة قطباً معاكساً (موصل) في الـ DSSCs هي انخفاض مقاومة نقل الشحنة، الاستقرارية الكيميائية والكهروكيميائية في نظام الالكتروليت المستخدم في الخلية، (يتطلب القطب المعاكس مقاومة تآكل عالية) وكذلك سرعة تفاعل عالية عند اختزال الـ Iodine في الالكتروليت الى ايون الـ Iodide (ينبغي ان يمتلك فعالية محفزة عالية وتوصيلية عالية لنقل الشحنة الفعال) {71}.

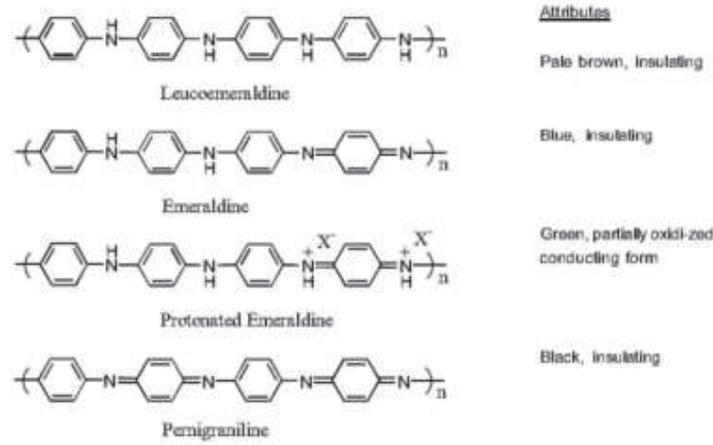
بالاعتماد على هذه العوامل عدة انواع من المواد المحفزة مثل البلاتين، مواد كربونية، بوليمرات موصلة ومركبات معدنية تم اقتراحها ودراستها باعتبارها قطب معاكس للـ DSSCs.

الايوكسيد الموصل الشفاف (TCO) المطلي على ركائز الزجاج يستخدم حالياً ككاثود في الـ DSSCs والذي يبين خاصية محفزة ضعيفة لاختزال الـ Iodine، لهذا السبب تم تحويله بترسيب المواد عالية التحفيز عليه {72}. البلاتين كان العنصر المفضل للقطب المعاكس (الموصل) {73}. مميزات البلاتين هي انه ذو فعالية تحفيزية عالية تجاه تفاعل redox لـ (I^-/I_3^-) وهذا هو السبب في ان فقط عدد قليل من طبقات نانوية للبلاتين مطلوبة وهذا يبقي عمل الخلية منخفض التكلفة حتى لو كان البلاتين عنصر غالي وكذلك بسبب كون طبقة Pt الرقيقة شفافة غالباً، الاقطاب المعاكسة المغطاة بالبلاتين يمكن استخدامها ايضا في الخلايا التي تتطلب اضاءة عكسية بسبب شفافية طبقة Pt الرقيقة ايضا. البلاتين ايضا مستقر كيميائياً في الالكتروليت وانحلاله غير ملحوظ بمرور الوقت {74}. اداء الطبقة المحفزة يعتمد على الطريقة التي بواسطتها يترسب الـ pt على سطح الـ TCO. وقد استخدمت اساليب مختلفة لتكوين طبقة Pt الرقيقة تتضمن ترسيباً تناثرياً (sputtering deposition)، وتفكك حراري عند درجة حرارة عالية وترسيب كهروكيميائي. الترسيب التناثري يتطلب بيئة مفرغة بشكل عال جدا وتستخدم كميات من البلاتين لإنتاج سطح مستوي واحد بينما فقط كميات صغيرة جدا من البلاتين ضرورية للحصول على التأثير التحفيزي المطلوب {75}. الترسيب الحراري هو القدرة على تحضير الاقطاب المغطاة بالبلاتين مع اداء

تحفيزي ممتاز لكن هذه العملية تتطلب درجة حرارة تليدين عالية 390 درجة سيليزية يعني غير عملي لاستخدام مواد اولية بوليمرية. الاختزال الكيميائي والترسيب الكهروكيميائي (electrophoretic deposition) هي تقنيات لتحضير الاقطاب المغطاة بالبلاطين تحت درجة حرارة الغرفة {76} بسبب ان الكواشف العضوية المستخدمة في هذه العمليات لتحسين الالتصاق بين طبقة البلاطين المطلية والمادة الاولية وهذا يمكن ان يقلل الفعالية التحفيزية للأقطاب المعاكسة. الترسيب الكهربائي بسيط، واقتصادي لا يتطلب فراغ فائق العلو ولا حرارة عالية وذلك يكون مناسب للإنتاج على نطاق واسع. الاكثر اهمية، ان الـ DSSCs المعتمدة على الترسيب الكهربائي لأقطاب البلاطين المعاكسة تظهر كفاءات تحويل طاقة مقارنة الى الأدوات مع اقطاب البلاطين المعاكسة المحضرة بالترسيب الحراري. تحضير الفلم الفلزي وترسيبه على الكاثود سيأثر على خواص تركيب الفلم النهائي وبالتالي الأداء النهائي. وفي هذا الاطار، من الواضح بأن نتائج استخدام الجسيمات النانوية يتطلب مواد ذات سطح عالي و متقدمة. لتحقيق كلا التحفيز الكهربائي الكافي وميزة انعكاس الضوء في مادة واحدة مع تحميل pt قليل نقترح تصميم لعمل اداء عالي لقطب البلاطين المعاكس بشكل مسيطر عليه مع اشكال تراكيب نانوية مختلفة يعتمد على الترسيب الكهربائي الرجوعي (cyclic electro-deposition) في المحلول الالكتروليتي المحتوي حامض سداسي كلورو البلاطين H_2PtCl_6 و نترات الصوديوم $NaNO_3$ مسبقا. على اي حال للصناعة المربحة واستقرار طويل الاجل للـ DSSCs، اقطاب البلاطين المعاكسة تعاني من ارتفاع سعرها، ندرتها وقابليتها للتآكل بواسطة محلول اليود الالكتروليتي {77}. نتيجة لذلك من المتوقع تطويع اقطاب البلاطين المعاكسة الحرة بأستخدام مواد بديلة لاختزال كلفة الإنتاج للـ DSSCs. مواد الكربون مثل الكربون المنشط، الانابيب النانوية للكربون، الكرافيت والكربون الاسود تم ادخالها كمحفزات للـ DSSCs. سمك القطب المعاكس في هذه الحالة يجب ان يكون اكبر بكثير من ذلك لقطب البلاطين للحصول على كفاءة عالية للـ DSSC {78}. بينما الكرافيت يمتلك فعالية تحفيزية قليلة تجاه اختزال I_3^- ، له مساحة سطحية عالية كنظيره مثل الكربون الاسود والانابيب النانوية للكربون وقد ثبت انها تكون فعالة جدا وفي بعض الحالات حتى تجاوزت اداء البلاطين {79}. المشكلة الحيوية لاقطاب البلاطين المعاكسة الحرة هو انها ضعيفة الالتصاق للمادة الاولية الموصلة والذي يجعلها غير ملائمة في التطبيقات الصناعية. لزيادة التصاق الاقطاب المعاكسة، تم استخدام متعدد (الاثلين كلايكول) في انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران. استخدام كواشف اللصق العازلة هذه يمكن ان يقلل التوصيل الكهربائي للمحفزات {80}.

النهج الثاني لقطب البلاطين المعاكس الحر تم استخدم عدة بوليمرات موصلة، البوليمرات الموصلة (متعدد الانلين، متعدد البايرون، متعدد (4،3- اثلين ثنائي اوكسي ثايوفين) ومتعدد الثايوفين) تم التحقق منها كمواضع للاقطاب المعاكسة للـ DSSCs {81}. من بين جميع الفئات المذكورة اعلاه برز متعدد الانلين كبوليمر موصل مهم بسبب انه جيد بيئيا، مستقر كيميائيا وحراريا وسهل التحضير. متعدد الانلين هو واحد من اقدم البوليمرات الموصلة المعروفة

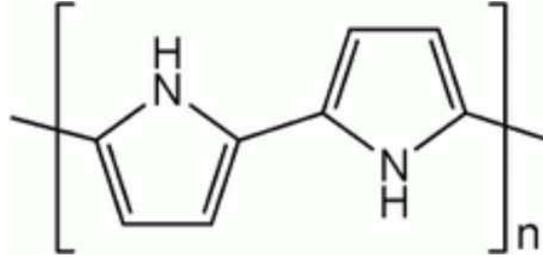
{82}. متعدد الانلين (PANI) موجود في اشكال متنوعة والتي تختلف بالخواص الفيزيائية والكيميائية كما في شكل (12-1).



شكل (12-1) اشكال متعدد الانلين

الاكثر شيوعا الامرالدين المهدرج الاخضر (green protonated emeraldine) يمتلك توصيلية على مستوى شبه الموصل بمقدار 10^{-9} S/cm . اعلى بكثير من البوليمرات الشائعة ($<10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$) ولكن اوطأ من تلك للفلزات ($>10^4 \text{ Scm}^{-1}$). متعدد الانلين المبرتن (مثل هيدروكلوريد متعدد الانلين) يتحول الى قاعدة امرالدين زرقاء عازلة عندما يعالج مع هيدروكسيد الامونيوم {83}. الانلين يمكن ان يتأكسد بسهولة بوجود الكتروليتات داعمة متنوعة. يجب ان يأخذ بعين الاعتبار ان بوليمرات الانلين تمتلك توصيلية جيدة فقط عند PH واطئ. بوليمرات الانلين حضرت عادة بواسطة البلمرة المؤكسدة المباشرة للانلين بوجود مؤكسد كيميائي او بواسطة البلمرة الكهروكيميائية على مواد القطب المختلفة. تمتلك البلمرة الكهروكيميائية عدة مميزات مثل التصاقه افضل، نقاوة عالية وعمل وصناعة اسهل وبلمرة في المكان الطبيعي {84}.

متعدد البايروول (PPY) هو واحد من اهم البوليمرات المدروسة بسبب توصيلته العالية وخواصه الكهروكيميائية الجيدة. انه يستخدم بشكل واسع في تطبيقات متنوعة مثل المكثفات الفائقة، وانبعاث المجال، واجهزة الاستشعار والخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة. حضرت جسيمات متعدد البايروول النانوية بواسطة البلمرة الكيميائية وبعد ذلك تم الصاق هذه المادة البوليمرية على زجاج التوصيل والذي تم استخدامه كقطب معاكس للـ DSSCs. وتم الحصول على كفاءة تحويل مقاربة لـ 7.66%. في هذه الدراسة تم الحصول على كفاءة تحويل عالية للـ DSSCs تقريبا بمقدار 7.33%. اداء الخلية الشمسية العالي هذا يعود غالبا الى زيادة مساحة عمل القطب المعاكس {85}. شكل (13-1) يبين جزيئة متعدد البايروول.

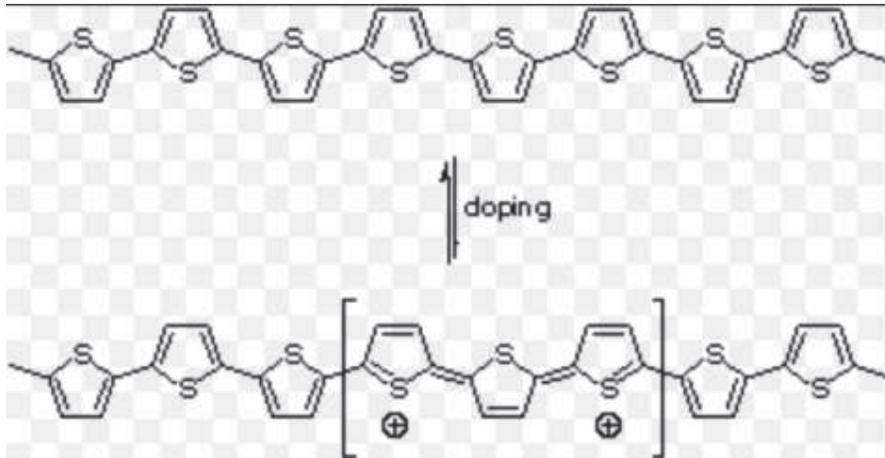


شكل (13-1) جزيئة متعدد البايروول

متعدد الثايوفين (PTh) هو بوليمر مشترك يشبه متعدد الاستلين ومتعدد الانلين. انه يمتلك تركيب غير متجانس مشابه لمتعدد البايروول. تم الحصول عليه من بلمرة الثايوفين خلال انتشار السلسلة بواسطة الجذور الحرة الموجبة .

عندما حضر متعدد الثايوفين كهروكيميائيا وجد ان لديه توصيلية كهربائية جيدة (-10² S/Cm) اكثر بكثير من تحضيره كيميائيا (10⁻⁴ S/Cm). رقيقة فلم متعدد الثايوفين المحضرة كهروكيميائيا في الحالة المؤكسدة تشبه بيروكلورات متعدد البايروول ويمكن ايضا ان تختزل الى البوليمر الطبيعي {86}.

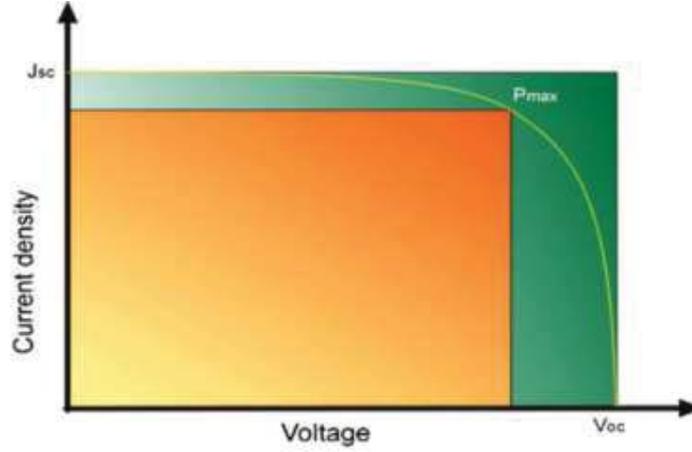
استقرارية متعدد الثايوفين في الشكل المؤكسد، وتوصيلته العالية وتصرفه الكهروكيميائي المهم يسمح لهذه المادة ان تستخدم كمواد للاقطاب {87}. يبين الشكل (14-1) جزيئة متعدد الثايوفين.



شكل (14-1) جزيئة متعدد الثايوفين

11.1 تقييم الخلية الشمسية : Solar Cell Evaluation

القياسات لجهد- كثافة التيار الضوئي (I-V) تصف خواص تحويل الطاقة للـ DSSCs وهي على الأرجح الطريقة الاساسية الافضل لهذا التقييم {33}. شكل (15-1) يبين منحنى تيار- فولتية.



شكل (15-1) منحنى تيار- فولتية التوضيحي

منحنيات تيار- فولتية تسمح بالوصول الى واحدة من اهم المعلومات عن الخلايا الشمسية المحضرة، العوامل المهمة مثل كثافة تيار دائرة قصيرة Isc، جهد دائرة مفتوحة Voc، أقصى تيار ضوئي Maximum Current (Imax) وأقصى فولتية ضوئية Maximum Voltage (Vmax) لأعظم قدرة خارجة Maximum Power (Pmax) {88}. هذه العوامل تقاس تحت ظروف قياسية من درجة حرارة الخلية 25 درجة سيليزية، اشعاع شمسي ساقط 100 mw/cm² وتوزيع قدرة طيفية (AM 1.5) {89}.

اعظم قدرة خارجة للـ DSSCs (Pmax) هي اعظم قيمة تم الحصول عليها للتطبيق المتعدد لكثافة التيار والفولتية لكل نقطة من منحنى تيار- فولتية ويمكن التعبير عنها بيانيا بواسطة المستطيل البرتقالي في شكل (15-1)، عامل الملئ (ff) Fill Factor هو اسم لكمية المستطيل الاخضر الذي يملئ بواسطة الوحدة البرتقالية ولذلك (ff) يعبر عن الخسارة الكهربائية للـ DSSCs. رياضيا، ff يمكن ان يقدر بواسطة المعادلة (2-1) {29}.

$$ff = I_{max} * V_{max} / I_{sc} * V_{oc} \text{ ----- (2-1)}$$

Isc : تيار دائرة قصير Short circuit current.

Voc : فولتية دائرة مفتوحة Open circuit voltage {90}.

اخيرا كفاءة تحويل الطاقة للخلية الشمسية (η) تعرف بأنها القدرة الخارجة مقسومة على القدرة الداخلة (Pin) :

$$\text{Power conversion efficiency } (\eta) = (\text{output power} / \text{input power} \times A) \times 100\% \text{(3-1)}$$

$$\% \eta = (I_{sc} \times V_{oc} \times ff / P_{in} \times A) \times 100\% \text{ --- (4-1)}$$

A: هو المساحة الفعالة ضوئياً للخلية {91}.

(لهذه الدراسة $A = 1\text{cm}^2$ and $P_{in} = 100\text{mw/cm}^2$)

12.1 المسح الادبي : Literature Survey

Kiyoaki Imoto وآخرون (2003) {92} حضروا قطب كاربون جديد بواسطة الكاربون المنشط وكان متفوق على قطب البلاتين كقطب معاكس للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة. الاداء الفولتاضوئي قد تأثر الى حد كبير بواسطة عامل خشونة لقطب الكاربون. فولتية الدائرة المفتوحة ازدادت بمقدار 60mv باستخدام قطب الكاربون المعاكس مقارنة بقطب البلاتين المعاكس بسبب الازاحة الموجبة للجهد المتكون للزوج (I_3^-/I) .

Michael Grätzel (2003) {93} وهو مخترع الـ DSSC في عام 1991 وسميت باسمه، ان الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة تجهز مفهوماً بديلاً موثقاً به تقنيا واقتصادياً الى يومنا هذا لأجهزة تقاطع p-n الفولتاضوئية. وعلى النقيض من الانظمة التقليدية إذ تتحمل اشباه الموصلات كلتا المهمة الامتصاص للضوء ونقل حامل الشحنة. هنا الوظيفتان تم فصلها إذ يمتص الضوء بواسطة المحفز الذي يركز على سطح حزمة شبه الموصل العريضة ويحدث نقل الشحنة في الواجهة عن طريق حقن الالكترنات المحفز ضوئياً من الصبغة الى حزمة التوصيل للصلب بينما تنتقل الحوامل من حزمة التوصيل لشبه الموصل الى جامع الشحنة.

Zhen Huang وآخرون (2007) {94} قاموا بدراسة كرية الكاربون الصلب hard carbon spherule (HCS) كقطب معاكس للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة. كفاءة التحويل الكلية للخلاية وصلت 5.7%، مقارنة بـ 6.5% لقطب البلاتين المعاكس المترسب على زجاج الفلور المشوب بأوكسيد القصدير Fluorine Tin Oxide (FTO) المستخدم في الخلايا الشمسية نوع جرازيل تحت نفس الظروف العملية. وجد ان الاداء الفولتاضوئي للخلاية تأثر بقوة بمساحات السطح النوعية لمواد الكاربون.

Seigo Ito وآخرون (2008) {95} اكتشفوا بأن تقنيات تصنيع غشاء TiO_2 للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة تمتلك كفاءة تحويل من كتلة هوائية عالمية 1.5 (AM 1.5, 1000W/m^2) لضوء الشمس الى طاقة كهربائية تفوق 10%. تقنيات صناعية مطبقة حديثاً تشمل قبل المعالجة للقطب الضوئي العامل بواسطة $TiCl_4$ ، التغيرات في سمك الطبقة لـ TiO_2 النانوبلوري الشفاف وتطبيق طلاء خفيف طبقة استتارة ضوء بالإضافة الى التصاق غشاء مضاد للانعكاس على سطح القطب . معالجات $TiCl_4$ حثت التحسينات في الالتصاق والقوة الميكانيكية لطبقة TiO_2 النانوبلورية. السمك الامثل لطبقة TiO_2 المتمثلة كقطب عمل يؤثر على كلا التيار الضوئي والفولتية الضوئية للأجهزة. تغطية قطب TiO_2 الضوئي بواسطة الغشاء المضاد للانعكاس ينتج زيادة في التيار الضوئي. كل من هذه المكونات الصانعة للغشاء يتمتع بنفوذ كبير على المتغيرات الفولتاضوئية العامة للأجهزة ناتجا تحسينات في اداء كفاءة الطاقة النهائية.

Thomas W. Hamann وآخرون (2008) {96} بينو ان الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة الاكثر كفاءة كانت تمتلك نفس التكوين (جسيمات نانوية للـ TiO_2 محفزة مع $\{Ru(4,4\text{'-dicarboxy-2,2\text{'-bipyridine)}_2(NCS)_2\}$ وفي تماس مع (I^-/I_3^-) على مدى الـ 17 سنة الماضية. في هذه الدراسة وضعت الخطوط العريضة للاستراتيجيات من اجل تطوير المكونات الثلاثة الرئيسية المتعلقة بالضوء للـ DSSC.

Tae-sik Kang وآخرون (2009) {97} تمكنوا من عمل انابيب TiO_2 النانوية المطلوبة بكثرة من خلال استخدام طريقة عمل قوالب الالمنيوم متوسطة المسامية النموذجية. تم استخدام طريقة sol-gel المعدلة لتسلل مسام الالومينا مع ايزوبروبوكسايد التيتانيوم $Ti(OC_3H_7)_4$ والذي تم تحويله في وقت لاحق الى انابيب TiO_2 النانومسامية. تم تحقيق متوسط قطرها الخارجي، اطوال الانبوبة وسمك الجدار لتكون 295nm، 6-15 μm و 42-21nm على التوالي. معلومات الحيود تكشف بأن الانابيب النانوية تتألف فقط من طور الـ Anatase للتيتانيوم. والخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة باستخدام انابيب TiO_2 النانوية المرتبة كقطب عمل انتجت كفاءة تحويل طاقة اعلى من 3.5% مع اعظم فوتون ساقط الى كفاءة تحويل تيار بمقدار 20% عند 520 nm.

Amaresh Mishra وآخرون (2009) {98} اظهرو ان الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة جذبت اهتماما كبيرا في السنين الاخيرة اذ انها تعرض احتمالية تحويل واطئ الكلفة للطاقة الفولتاضوية. هذه الدراسة تركز على آخر التطورات في التصميم الجزيئي والجوانب التكنولوجية للاصباغ العضوية حرة المعادن من اجل التطبيق في الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة. وقد اولي اهتمام خاص لمبادئ التصميم لهذه الاصباغ وكذلك تأثير نظام الالكتروليت المتنوع. التحفيز المشترك والتقنية الناشئة لتحديد مدى الامتصاص ايضا تم مناقشته كطريقة لتحسين اداء الالة. بالإضافة لذلك تم عمل تقريراً عن الاصباغ العكسية للكاثودات الضوئية التي تشكل طريقة جديدة نسبياً لإنتاج الخلايا جنباً الى جنب. وقد تم وضع اهتماماً خاصاً للعلاقة بين التركيب الجزيئي والخواص الفيزيائية لهذا الاداء في الـ DSSCs.

Di Wei (2010) {99} بين ان الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة هي الخلية الشمسية الوحيدة التي يمكن ان تعرض كلا المرونة والشفافية. وكفاءتها مشابهة لخلايا السليكون الشمسية غير المتبلورة لكن مع كلفة اقل بكثير. هذه الدراسة لا تغطي فقط اساسيات الـ DSSC لكن ايضا تغطي البحوث ذات الصلة المتطورة وكذلك تطويرها للتطبيقات الصناعية. معظم المواضيع البحثية الاخيرة للـ DSSC كمثال تطبيقات التراكيب النانوية للـ TiO_2 ، اقطاب ZnO، الكتروليتات السائل الايوني، انابيب الكربون النانوية، الكرافيت والـ DSSC ذات الحالة الصلبة كلها تم تضمينها ومناقشتها.

Md. K. Nazeeruddin وآخرون (2011) {100} الهدف من دراستهم هو اعطاء لمحة موجزة وبسيطة لتقنية الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة من مبادئ العمل الى التطبيقات التجارية الاولى. فهي تؤكد دور المحفز و الاستراتيجيات لتحسين اداء الصبغة وكذلك بعض التطورات الاخيرة التي تهدف للرد على قضايا محددة.

R. de.Arms وآخرون (2011) {101} اظهروا ان الكاتيكول والاليزارين (Catechol and alizarin) اصبحت محفزات نموذجية للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة في السنين الاخيرة وهذا يعود الى قدرتها على الحقن السريع للالكترونات المثارة ضوئيا الى حزمة توصيل شبه الموصل. وبسبب هندستها وتراكيبها الالكترونية المختلفة على حد سواء تظهر الاصباغ اختلافات هامة كمحسسات وتعمل من خلال ميكانيكيات مختلفة للحقن الالكتروني الى حزمة توصيل شبه الموصل. الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة المستخدمة الاليزارين تم تصنيفها كنوع I DSSC. وفي هذه الانظمة الحقن الالكتروني يحدث خلال ميكانيكية غير مباشرة، بينما الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة المستخدمة الكاتيكول كمحفز هي امثلة نموذجية لنوع II DSSCs. وفي هذا الدراسة تم تحليل التركيب الالكتروني والاستجابة البصرية لكل الاصباغ، حرة وملزمة للـ TiO_2 ومقارنتها باستعمال العمليات الحسابية لنظرية دالة الكثافة المعتمدة على الزمن (TD-DFT) إذ اوضحت النتائج هذه الجوانب التشخيصية لكل محفز لمتابعة آليات الحقن الالكتروني المختلفة.

Anees.U.Rehman وآخرون (2012) {102} قاموا بتشخيص الدراسات المقارنة للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة العاملة مع مواد كاثود مختلفة. فقد لوحظ ان مواد الكاثود المختلفة تمتلك طاقات فجوة حزمة مختلفة وانها تؤثر بشكل مباشر على كفاءة الـ DSSC. المواد المختبرة للقطب الموصل هي الكاربون الاسود والكرافيت. على الرغم من ان هذه المواد تستند على الكاربون لكن هناك اختلاف كبير في كفاءات التحويل الكهروضوئية لهذه الخلايا. وتبين النتائج ان الكاربون الاسود (4.19%) يمتلك فعالية اكثر من الكرافيت (2.10%).

Hyunkook Kim وآخرون (2012) {103} قاموا بدراسة ثلاث اقطاب كاربون معتمدة كأقطاب موصلة في ضوء الانشطة التحفيزية مثل الترددات الكهروكيميائية والمانعات الترابطية. وتم تحضير اقطاب معاكسة للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة بالاعتماد على الكاربون باستخدام الكرافين، انابيب كاربون نانوية احادية الجدران (SWNTs) ومترابك (كرافين-انابيب الكاربون نانوية احادية الجدران) بطريقة الترسيب الكهربائي. تم ملاحظة الخواص البصرية والكهروكيميائية للاقطاب المعاكسة اعلاه. اظهر الكرافين المرسب من خلال سلوكه قطباً معاكساً افضل كفاءة تحويل بمقدار 5.87% تحت AM 1.5.

Congcong Wuet وآخرون (2012) {104} اظهروا بأن ايونات ثلاثي اليوديد في الزوج الالكتروني ليتي (I_3^-/I^-) يمتلك مساوى هي التآكل والامتصاص الطيفي الذي يقيد تطبيقات الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة. في هذه الدراسة تم تطوير الكتروليت اليود الحر بدون اضافة الكتروليت المستند على اليوديد وتم تقييم الاداء الكهروكيميائي للكتروليت الجديد. النتائج تشير الى ان الكتروليت اليود الحر يمكن ان يكون مادة فعالة لعمل الـ DSSC. نظرا لتغيب ثلاثي اليوديد المتولد بواسطة اليود، الكتروليت اليود الحر يمتلك اعادة تركيب شحنة منخفض وخصائص نقل الكتروني سريعة مما يؤدي الى فولتية دائرة مفتوحة عالية نسبيا. على اي حال تم الحصول على تيار الدائرة

القصيرة المقبول (Isc) نظرا لمحدودية النقل الجماعي لالكتروليت اليود الحر. تشير النتائج الى ان الكتروليت اليود الحر يمتلك اداء عالي الفولتية للـ DSSC.

Yong Hua وآخرون (2013) {105} قاموا بتطوير نوعين من الاصباغ المستندة على الفينوثيازين الجديدة. في النوع الاول تم الحاق جزيئات مع مجموعة الاريل المانحة عند C7 ومجموعة الهكسيل عند N10 للفينوثيازين (PT1 و PT2) بينما في النوع الثاني تمت اضافة جزيئات مع مجموعة الاريل المانحة عند N10 للفينوثيازين (PT3 و PT4) سوية مع السيانوكر ايليت الشارد عند C3 في كلا النوعين من العينات. الميزات التركيبية لمجموعة الاريل المانحة عند N7 للفينوثيازين يمتد على معوض p للكروموفور بينما مجموعة الاريل المانحة عند N10 تسبب زيادة كبيرة في الاعاقة الفراغية للصبغة يعود الى خصائصها التركيبية العمودية المتبادلة مع كل حلقة فنيل من الفينوثيازين المنحني. كنتيجة، يمتلك نوع الاصباغ الاول افضل خصائص حصاد للضوء بتماس مع افلام TiO_2 ويعطي اداء خلية شمسية محفزة بالصبغة افضل بكثير من اصباغ النوع الثاني. DSSC المحفزة ب PT1 تبين فولتية دائرة مفتوحة عالية بمقدار 0.829 وتقدر الى كفاءة تحويل طاقة نهائية بمقدار 6.72% .

Giuseppe Calogero وآخرون (2014) {106} اثبتوا ان الاصباغ المستندة على الكلوروفيل تم الحصول عليها من الاعشاب البحرية المتمثلة كبداية جذابة عن معقدات البريديل المستندة على الريبديوم الملوثة للبيئة والعالية التكلفة بسبب وفرتها في الطبيعية. تم استخدام الكلوروفيل من نماذج الطحالب البيئية كمحفز في الـ DSSCs. إذ تم استخراج الصبغة بواسطة الاعشاب البحرية المجمدة واستخدمت بدون اي تنقية كيميائية مبنية عامل ملئ جيد بمقدار (0.69). حتى المتغيرات الكيموكهروضوئية اذا ما قورنت مع الادبيات الموجودة فهي مثيرة للاهتمام.

Ari A. Mohammed وآخرون (2015) {107} اوضحوا ان الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة تلعب دور مهم بسبب كلفة المواد الواطئة، سهولة الانتاج وكفاءة التحويل العالية بالمقارنة مع تقنيات الخلية الشمسية رقيقة الغشاء. هدفهم الرئيس هو عمل وايجاد الترتيب الافضل للخلية الشمسية المعتمدة على المواد التي تكون غالية الثمن وعالية الكفاءة في تحويل الطاقة الشمسية ومن ثم اختبار الكفاءة لخلية ثنائي اوكسيد التيتانيوم الشمسية المحفزة بالصبغة. بدأ العمل بأثنين من الواجه الزجاج المطلية بأوكسيد القصدير المشوب بالفلور (FTO). إذ يتم تطبيق ثنائي اوكسيد التيتانيوم على الجانب الموصل للوح الاول بينما اللوح الثاني يطلى بالكرافيت. تمتص الصبغة من قبل طبقة TiO_2 وبعد ذلك توضع الالواح فوق بعضها وتلصق سويا. تضاف قطرة من الكتروليت اليود بين اللوحين قبل كبسها. وتنفذ الاختبارات داخليا تحت مصابيح تبعث كل منها اطوال موجية في الضوء المرئي.

13.1 الهدف من الدراسة : Aim of Study

1- عمل الـ DSSC بأستعمال زجاج ITO، انواع مختلفة من الصبغات، الكتروليت I^- (I_3^- ، انواع مختلفة من اشباه موصلات TiO_2 وانواع مختلفة من الاقطاب الموصلة (البلاتين، متعدد الانلين، متعدد الثايوفين ومتعدد البايرول).

2- العمل على انشاء منحنيات الفولتية-تيار بأستعمال انواع مختلفة من الانودات والمقارنة فيما بينها (جسيمات TiO_2 النانوية وانايبب التيتانيوم النانوية) وكذلك انواع مختلفة من الصبغات (صبغة الرمان وصبغة الشمندر).

3- دراسة تأثير المحفز على كفاءة الخلية.

4- دراسة الاقطاب الافضل كفاءة للـ DSSC.