خلايا شمسية ذات صبغات متحسسة باستعمال صبغة الرمان كمحفز ضوئي واقطاب نانوية

عامر فاضل داود النعيمي [1] ، عبد الكريم محمد علي السامرائي[2] و زينب اسماعيل صادق[3]

[1,3] قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة ديالى

[2] قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة بغداد

الخلاصة

في هذه الدراسة تم تصنيع عدة انواع من الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة باستخدام نوعين من اشباه موصلات التيتانيا (TiO_2) كأنودات ضوئية واربع انواع من الاقطاب الموصلة (الكاثودات) والمحلول الالكتروليتي هو (I^-/I_3^-). اشباه الموصلات (TiO_2) تتضمن : دقائق TiO_2 النانوية (مطلية على زجاج الانديوم المشوب بأوكسيد القصدير ITO) وانابيب التيتانيوم النانوية (TNTs)المحضرة بطريقة الطلاء على ورق التيتانيوم. الاقطاب الموصلة تتضمن : البلاتين، متعدد الانلين (PANI)متعدد الثايوفين(PTh) ومتعدد البايرول (ppy) المتبلمرة كهربائيا (ايضا متموقعة على زجاج ITO). الصبغة الطبيعية المستخدمة صبغة الرمان (الانثوسيانين). الانودات الضوئية والاقطاب الموصلة تم اخضاعها الى تحاليل التركيب السطحي بعدة تقنيات تتضمن الـ مجهر القوه الذرية (AFM) ومجهر الماسح الالكتروني (SEM) وحيود الاشعة السينية (XRD) وكذلك الـ FTIR. طيف الامتصاص للصبغة الطبيعية تم تشخيصها بمطيافية UV-Visible والتي تبين بأنها تمتص الضوء عند 520nm و 310nm. تم تخمين كفاءة الـخلايا الشمسية ذات الصبغات المتحسسة DSSCs من خلال تشخيص تيار -فولتية (I-V)، عامل الملئ (ff) و كفاءات التحويل (%η) تم قياسها باستخدام المجهاد الساكن. تم تعيين كفاءات جميع الـ DSSCs كالتالي :

ITO/Pt – Ti/TNTs > ITO/PANI – ITO/TiO_2 > ITO/Pt – ITO/TiO_2 > ITO/PTh – Ti/TNTs > ITO/PANI – Ti/TNTs > ITO/PPY – ITO/TiO_2 > ITO/PTh – ITO/TiO_2 > ITO/PPY – Ti/TNTs.

تم الحصول على افضل الكفاءات باستخدام Ti/TNTs و ITO/TiO_2 كأنود و ITO/Pt و ITO/PANI ككاثود في صبغة الرمان اذ كانت 2.64% و 0.74% على التوالي.

الكلمات المفتاحية: خلايا شمسية ذات صبغات متحسسة، انابيب التيتانيوم النانوية ،بوليمرالانيلين النانوي .بوليمر الثايوفين النانوي ،بوليمرالبايرول النانوي، صبغة الرمان

خلايا شمسية ذات صبغات متحسسة باستعمال صبغة الرمان كمحفز ضوئي واقطاب نانوية

عامر فاضل داود النعيمي ، عبد الكريم محمد علي السامرائي و زينب اسماعيل صادق

Dye Sensitized Solar Cells by using Pomegranate Dye as Photosensitizer and Nano electrodes

Amir .F .Dawood AL-Niaimi[1] , AbdulKareem .M.Ail.ALsamarai[2] and Zianab. I.Sadq[3]

[1,3]Chemistry Department - College of Science - Diyala University
[2] Chemistry Department - College of Science - Bagdad University
[1] dr.amer960@sciences.uodiyala.edu.iq
[2] samuraee2000@hotmail.com

Accepted 26 October 2016 **Received 26 September 2016**

Abstract

In this study different types of DSSCs were fabricated using two kinds of titania (TiO_2) semiconductors as photo anodes and four kinds of counter electrodes, while the sensitized pomegranate dye (Anthocynin) and the electrolyte (I^-/I_3^-) are the same. TiO_2 semiconductors includes; nanosized powder (deposited on ITO glass) and anodized nanotubes(TNTs) template on titanium foil. The counter electrodes include; platinium, electropolymerized polyaniline(PANI), polythiophene (PTh) and polypyrrole(ppy) (also all deposited on ITO glass). The prepared photoanodes and counter electrodes were subjected to surface structure analysis by AFM, SEM,XRD and FTIR. The absorption spectra of natural dye was investigated by UV-Visible spectroscopy which showed absorbed light at 520nm and 310nm. The efficiency of prepared DSSCs were estimated through I-V characterization, the fall factors (ff) and electrical conversion efficiencies (ɳ%) were measured using potentiostat. The efficiencies of all DSSCs follow the order;

ITO/Pt – Ti/TNTs > ITO/PANI – ITO/TiO_2 > ITO/Pt – ITO/TiO_2 > ITO/PTh – Ti/TNTs > ITO/PANI – Ti/TNTs > ITO/PPY – ITO/TiO_2 > ITO/PTh – ITO/TiO_2 > ITO/PPY – Ti/TNTs.

The best efficiencies were achieved using Ti/TNTs and ITO/TiO_2 as anode and ITO/Pt and ITO/PANI as cathode they are 2.64% and 0.74% respectively.

Key words: Dyes sensitized solar cells, titanium nanotubes. Nano polyaniline, Nano polypyroale, Nano polythiophene, pomegranate dye.

المقدمة

الخلايا الشمسية ذات الصبغات المتحسسة(DSSCs) تعد حلا للطاقة العالمية والمشاكل البيئية بسبب انها نظيفة، قلة التكلفة، كفاءتها ومتانتها عالية وسهلة التصنيع. على اية حال ،رفع كفاءتها لايزال قضية مهمة. تعد من الجيل الثالث للخلايا الشمسية بعد السليكون والاغشية الرقيقة ،اذ ان الجيلين الاول والثاني عال الكفاءة ولكن عال الكلفة .تتضمن الـ DSSC المثالية ثلاثة مكونات: صبغة محفزة ممتزه كيميائيا على دقائق TiO_2 النانوية انود ضوئي ،الكتروليت اكسدة واختزال iodide/triiodide وقطب موصل (الكاثود). مبدأ هذا النوع من الخلايا الشمسية [1-4] .

تثار المحسسات الضوئية من الحالة الارضية (D) الى الحالة المثارة للصبغة (D*).

$$D + h\nu \longrightarrow D^* \qquad (1)$$

تحقن الالكترونات المثارة الى حزمة التوصيل لقطب الـ TiO_2 شبه الموصل نوع n.

$$D^* \longrightarrow D^+ + e^- (TiO_2)_{injected} \qquad (2)$$

تنتقل الالكترونات المحقنة بين الدقائق النانوية لـ TiO_2 الى القطب المعاكس(الكاثود)خلال الدائرة الخارجية load. صيغ الوسط المؤكسد (I^-/I_3^-) الذي يحصل تباعا على الالكترونات المحقنة على القطب الموصل .

$$I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^- \qquad (3)$$

الالكترونات تفقد خلال اكسدة الصبغة وبسرعة يستبدل الايون I^- الى الايون I_3^-، يعاد توليد الحالة الارضية (D).

$$2D^+ + 3I^- \longrightarrow 2D + I_3^- \qquad (4)$$

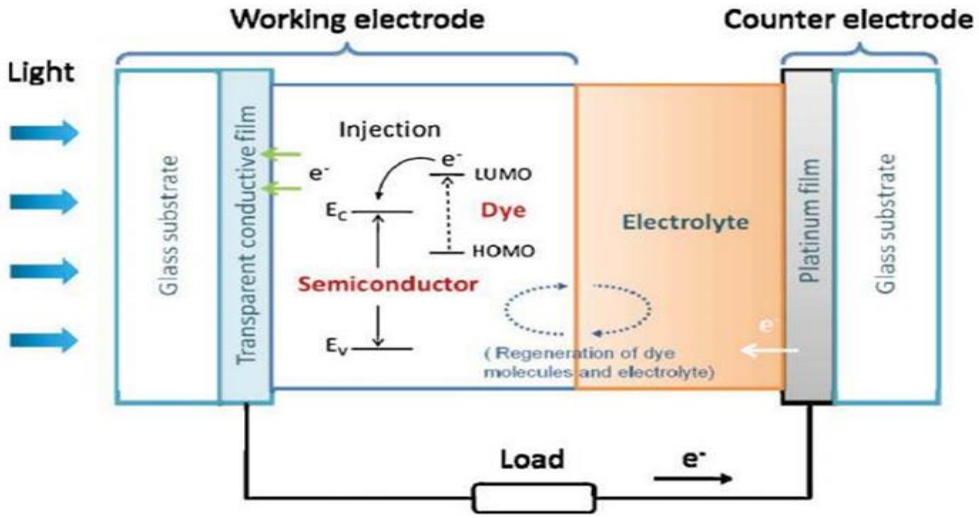
هذه الخطوات تحصل مليارات المرات في الثانية، المخطط (1) يبين مبدأ عمل DSSC.

عملية واحدة تحدد كفاءة الـDSSC تسترد الالكترون المحقن من قبل الوسط المؤكسد قبل الالكترون يجمع ويعبر خلال الدائرة الخارجية الى القطب الموصل [5] .

$$I_3^- + 2\,e^-_{(TiO2)} \longrightarrow 3I^- \qquad (5)$$

التفاعل المحدد الاخر اعادة اتحاد (recombination)الالكترون المحقن مع الصبغة المؤكسدة [1].

$$D^+ + e^-_{(TiO2)} \longrightarrow D \qquad (6)$$



الشكل (1) تصميم نموذجي لخلية شمسية ذات صبغة متحسسة

المتطلبات الاساسية لجزيئة الصبغة يجب ان تتوافر من اجل ان تعتبر مرشحا جيدا للتحسس الطيفي لأشباه الموصلات [6]. امتصاص قوي عبر الطيف المرئي (مدى واسع من الاطوال الموجية ومعاملات الاخماد المولارية العالية)، ارتباط قوي الى سطح شبه الموصل (المجموعة الكيميائية التي يمكن ان تتصل بعجينة الـ TiO_2). مستويات الطاقة عند المواقع المناسبة (طاقة عالية للـ LUMO بما يكفي لحقن الشحنة الفعال وواطئة بما يكفي للـ HOMO لإعادة التوليد الفعال). انتقال سريع للإلكترون بالنسبة للـ TiO_2 وبالمقابل اضمحلال الحالة الارضية للصبغة. حاليا ،الاصباغ المحفزة ضوئيا المفضلة تجاريا هي المركبات التناسقية للعناصر الانتقالية مثل معقدات البولي بيريديل للروثينيوم، الاوزميوم [7] يعود الى خصائصها الكيمياكهروضوئية والاستقرارية العالية في الحالة المؤكسدة مما يجعل تطبيقاتها العملية مجدية [8]. اصباغ الروثينيوم مثل N3 و N719 تم استخدامها لإتمام كفاءات تحويل عالية الطاقة تفوق الـ 11% تحت تشعيع (AM 1.5) [9] بسبب امتصاص المنطقة المرئية القوي، زمن الاثارة الطويل وانتقال فعال للشحنة من الفلز الى الليكند [10] .

معقدات الروثينيوم بولي بيريديل تحتوي على معادن ثقيلة ثمينة وهو غير مرغوب فيه من قبل وجهات النظر لكلا الكلفة والبيئة [11]. عملية تحضير المعقدات هي معقدة ومكلفة. نتيجة لذلك تم البحث عن اصباغ منخفضة الكلفة كمحفزات ضوئية للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة [12]، 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 [13] (تحضير وتطوير الاصباغ المصنعة كمحفزات للـ DSSC طبيعيا يتطلب اجراءات متعددة الخطوات التي تتضمن انواع من المذيبات وتستغرق وقتا طويلا لعمليات التنقية جاعلا انتاج الصبغة المصنعة غال جدا) [14].

الاصباغ الطبيعية المحفزة ضوئيا للـ DSSC اصبحت موضوع شائع للأبحاث يعود ذلك الى فعاليتها من حيث التكلفة، صديقة للبيئة، ليست سامة وتامة التحلل [15]. الاصباغ الطبيعية وجدت في الزهور، الاوراق، والفواكه والتي يمكن استخراجها بطرق بسيطة [16]. ثلاث عائلات رئيسية للأصباغ الطبيعية تم استغلالها كمحفز في الـ DSSC هي : الكلوروفيلات، الانثوسيانين والبيتالين [17]. في هذا البحث تم استعمال صبغة الرمان الطبيعية كمحفز ضوئي لتصنيع الـ DSSC باستعمال زجاج ITO، ، الكتروليت I^-/I_3^-، انواع مختلفة من اشباه موصلات TiO_2 وانواع مختلفة من الاقطاب الموصلة (البلاتين، متعدد الانلين، متعدد الثايوفين ومتعدد البايرول).

الجزء العملي

المواد الكيميائية المستخدمة عالية النقاوة مجهزه من شركةFluka ،مسحوق TiO_2 النانوي مجهز من (MTI,USA)اما ورق التيتانيوم بسمك 0.25 ملم مجهز من (Aldrich) اما H_2PtCI_6مجهز من شركة Fluka, مطيافية UV-VIS وكذلك FTIR مجهزه من شركة شيمادزو اليابانية .فضلا عن استخدام AFM.Advanced Inc.USA, SEM ,Hitachife-SEM model 5.416، XRD Cukα philipsPW1050 لتحديد التركيب والابعاد النانوية، مصباح زينون ياباني 100Watt،المجهاد الساكن الماني المنشأ ,Mlab200 ومجهز قدرة Gwinsetekb-psp-603 .

تنظيف زجاج ITO وورق Ti : Cleaning of ITO glass and Ti foil

تمت عملية التنظيف زجاجITO(Indium doped Tin oxide) ($2.5 * 2.5\ Cm^2$) **وورق Ti** بالماء لمدة 8 دقائق ثم 8 دقائق بالايثانول ثم التجفيف .

تحضير انود باستخدام جسيمات TiO_2 النانوية Preparation of TiO_2nanoparticles anode

تم اذابة 1 غم من مسحوق TiO_2 في قطرات من حامض النتريك المخفف (0.1M) لتصنيع عجينة لزجة. ثم تم طلاء الطبقة على الجانب الموصل لزجاج ITO النظيف والذي تم تحديده باستخدام جهاز الآفوميتر. بعد ذلك تم وضعها بالفرن عند درجة حرارة°C 400 لمدة ساعتين، ثم تركت لتبرد وتم غمرها بعد ذلك في محلول الصبغة لمدة 3 ساعات ثم غسلها بالإيثانول بعد التنقيع[18].

تحضير انود انابيب التيتانيوم النانوية Preparation of Titanium nano tube anode(TNT)

تم تحضيره بطريقة الطلاء تتضمن الخلية الكهروكيميائية قطبين احداهما ورق التيتانيوم النظيف والذي يعمل كقطب عمل و الآخر هو البلاتين والذي يمثل القطب الموصل للخلية.

تحضير محلول الطلاء : تم تحضيره بمزج 100 مل من الاثلين كلايكول مع 0.4 غم من فلوريد الامونيوم NH_4F المذاب في 3 مل من الماء اللايوني و تم تحريكه باستخدام محرك مغناطيسي لمدة 30 دقيقة.

تمت عملية الطلاء تحت جهد ثابت بمقدار 60V لمدة ساعة عند درجة حرارة الغرفة. بعد طلاء ورق التيتانيوم تم غسله بالماء اللايوني ومن ثم بالايثانول لإزالة المحلول المتبقي على السطح ثم تم تجفيفه بمجفف الشعر ومن ثم تم اجراء عملية تلبيد في الفرن عند درجة حرارة 400 °C لمدة ساعة لكي تتم عملية انتقال الـ TNT من الطور غير المتبلور الى طور الـ Anatase للتيتانيوم. بعد ذلك تم وضع قطب الـ TNT في الصبغة لمدة 3 ساعات ومن ثم غسله بالماء المقطر وتجفيفه.

تحضير قطب البلاتين الموصل Preparation of Pt counter electrode

تم وضع قطرات من محلول H_2PtCl_6 على الجانب الموصل لزجاج ITO بعد ذلك تم فرش هذه القطرات على الزجاجة باستخدام قطرات من محلول زاهي الغسيل ثم ترسيبها باستخدام الحرارة. بعد ذلك تم وضعها في الفرن لمدة ساعتين بدرجة حرارة 450 °C. ومن ثم غسلها بالماء المقطر والايثانول لإزالة المتبقي من المحلول ثم تجفيفها.

تصنيع اقطاب متعدد الانلين ومتعدد البايرول ومتعدد الثايوفين كهروكيميائيا بطريقة الطلاء

والتي تتضمن خلية كهروكيميائية ذات قطبين احداهما زجاج ITO والذي يمثل قطب العمل ويتم الطلاء عليه والآخر هو البلاتين والذي يمثل القطب الموصل للخلية وكما موضح في شكل (2). الطلاء تم تحت جهد ثابت 12V لمدة 5 دقائق في درجة حرارة الغرفة. وبعد الطلاء تم غسل القطب بالماء المقطر والايثانول ثم تجفيفه.

شكل (2) الخلية الكهروكيميائية المستخدمة في تحضير قطب متعدد الانلين

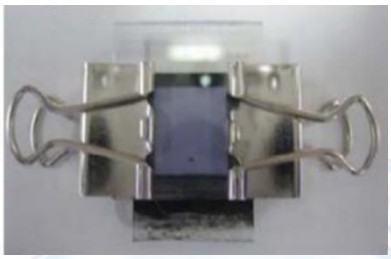
تحضير محلول الطلاء : لتحضير متعدد الانيلين : تم تحضيره بوضع 0.3M من الانيلين في بيكر سعة 500 مل وتم اكمال الحجم بالماء المقطر وفي بيكر آخر سعة 500 مل تم وضع 0.1M من حامض الكبريتيك وتم اكمال الحجم بالماء المقطر ثم بعد ذلك تم مزج المحلولين في قنينة حجمية سعة 1000 مل.

تحضير محلول الطلاء لتحضيرمتعدد الثايوفين: يحضر بمزج 0.1M من الثايوفين مع 0.5M من بيركلورات الصوديوم عند درجة حرارة الغرفة.

تحضير محلول الطلاء لتحضير متعددالبايرول : يحضر بمزج 0.1M من البايرول مع 0.25M من حامض الاوكزاليك.

تجميع الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة : Assembling The Dye Sensitive Solar Cells

يتم تجميع الخلية بإضافة قطرات من الكتروليت الخلية (I^-/I_3^-) المحضر بإذابة 0.5M من KI مع 0.05M من I_2 في الاثلين كلايكول على قطب الانود الضوئي ثم وضع كلا القطبين فوق بعض (الانود والكاثود). يتم كبس القطبين باستخدام ماسكة. يبين الشكل (3) الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة.



شكل (3) الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة

تقييم الخلايا الشمسية : Evaluation Of The Fabricated DSSCs

يبين الشكل (4) مكونات الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة اللازمة لفرض تقييم هذه الخلايا.

شكل (4) تقييم نظام الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة

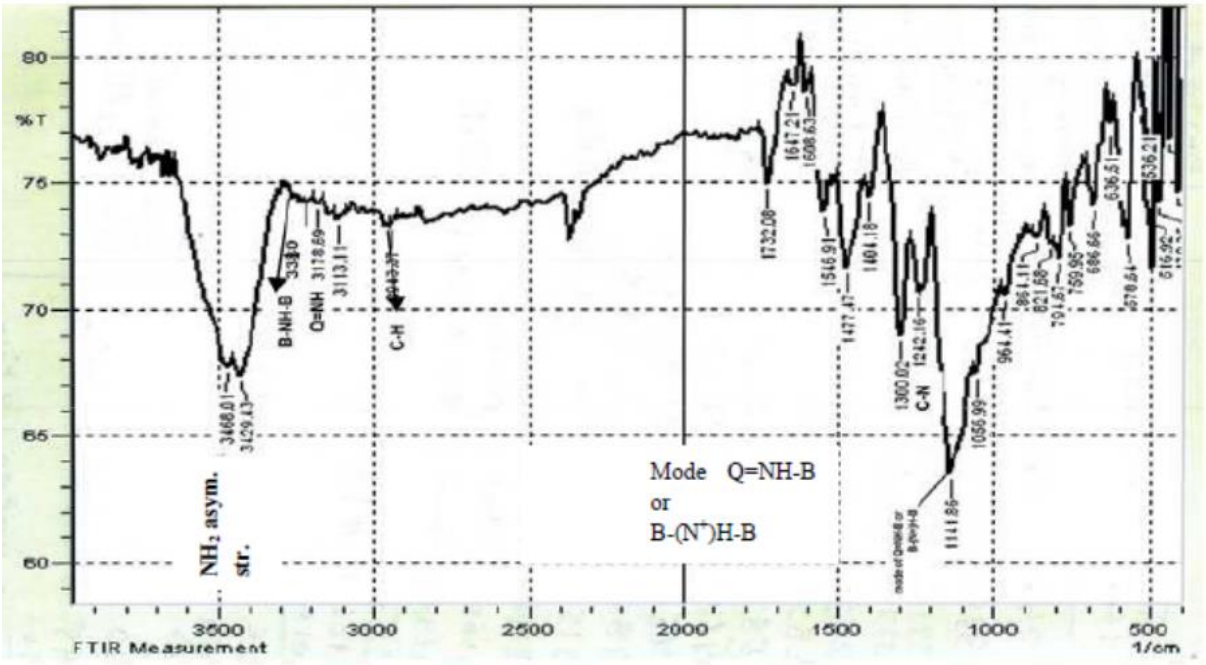
المتطلبات هي مصدر ضوء (مصباح زينون)، كابلات و جهاز المجهاد الساكن لتقييم عمل الـ DSSC. تتم السيطرة على قيمة الفولتية خلال الجهاز الذي يعطي جدول ومخطط لتشخيص I-V.

النتائج والمناقشة

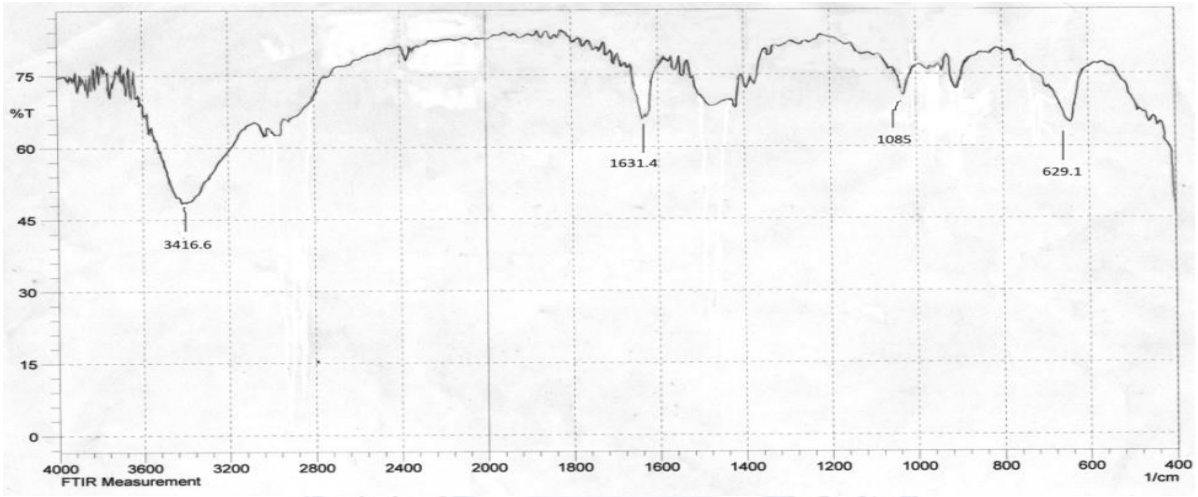
تتضمن مناقشة ما يلي : طلاء ورق التيتانيوم لإنتاج انابيب التيتانيوم النانوية، القياسات الطيفية للأقطاب والتي تشمل مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR (لأقطابPANI ، PPY و PTh)، حيود الاشعة السينية XRD (لقطبي TiO_2 و TNT) و مجهر القوة الذرية AFM (لأقطاب TiO_2، TNT، Pt، PANI، PPY و PTh)، الخصائص البصرية لصبغة الرمان واخيرا اداء وكفاءات مختلف الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة التي تم تجميعها.

دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء FTIR

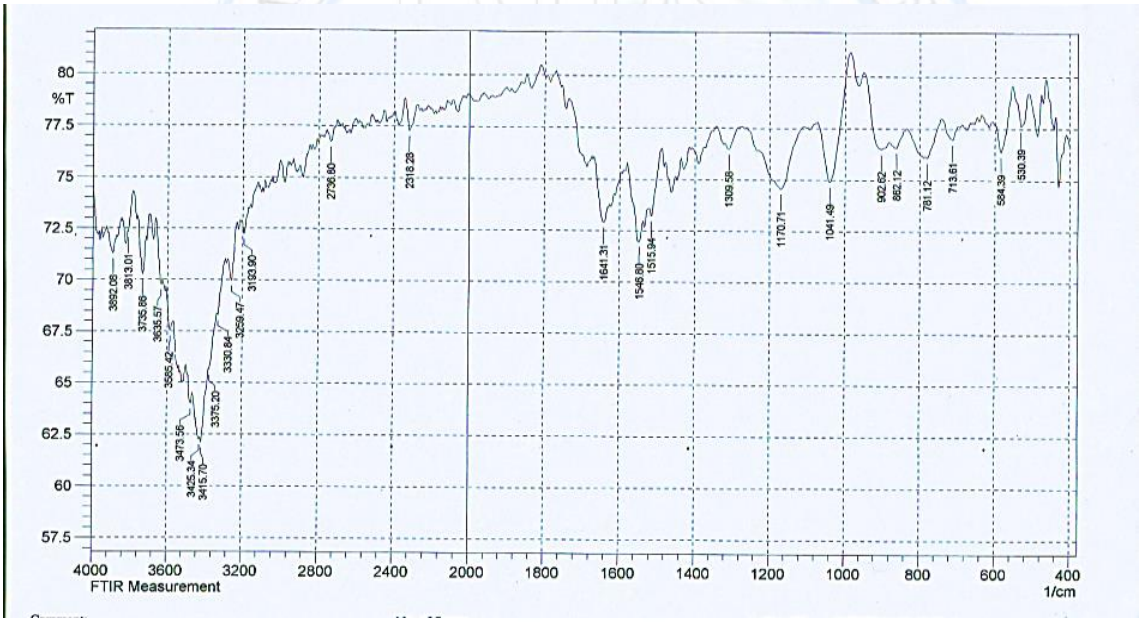
اظهر طيف الـ FTIR لمتعدد الانلين قمم الامتصاص الرئيسية هي $3468\ Cm^{-1}$، $3310\ Cm^{-1}$، $3178\ Cm^{-1}$، 2943 Cm^{-1}، $1647.2\ Cm^{-1}$، $1477.4\ Cm^{-1}$، $1300\text{-}1200\ Cm^{-1}$ و $1141\ Cm^{-1}$ والتي تعود الى وجود مط اصرة N-H في الحلقة الاروماتية، التآصر الهيدروجيني لاصرة N-H، مجموعة الكينويد الطرفية (Q=NH)، مط اصرة C-H، مط اصرة C=C في الحلقة الاروماتية، مط اصرة C=N في المركب الاروماتي، مط اصرة C-N للامينات الاروماتية و القمة الاخيرة تمثل الوضع التذبذبي لـ (B^{+}-NH=Q) و (B=NH^{+}-Q) في مركب متعدد الانلين على التوالي. في القمة الاخيرة تكون الحزمة شديدة جدا و عريضة وهذا يعود الى وجود الشحنات الموجبة [19]. تشير القمة عند $1546.91\ Cm^{-1}$ بأن مركب الكينويد لا يظهر اي تغيرات هامة لكل حامض H_2SO_4 يمكن ان يتداخل مع الـ PANI عن طريق منح اما انيونات HSO_4^- او انيونات SO_4^{-2} كأنيونات مشوبة وقد اتفق العديد من الباحثين بأن انيونات HSO_4^- المشوبة متواجدة في $PANI/H_2SO_4$ [20]. يعطي طيف الـ FTIR في مدى ترددات ($4000\text{-}400\ Cm^{-1}$) لمتعدد الثايوفين المحضر بواسطة البلمرة المؤكسدة. القمم الرئيسية عند $629.1\ Cm^{-1}$، $1085\ Cm^{-1}$، $1631\ Cm^{-1}$ و $3416.6\ Cm^{-1}$ تعود الى وجود اواصر C=C ،C-S, C-C و C-H في متعدد الثايوفين على التوالي. طيف FTIR لمتعدد البايرول. والذي يبين مط اصرة N-H عند 3415 Cm^{-1}. مط اصرة C=C خارج الحلقة يظهر عند $1641\ Cm^{-1}$ بينما لا تظهر مثل هذه الاصرة في طيف FTIR لجزيئ البايرول وهذا يؤكد نجاح عملية البلمرة.اطياف الـ FTIR موضحة في الاشكال (7-5) .



الشكل (5) طيف الـ FTIR لقطب متعدد الانيلين



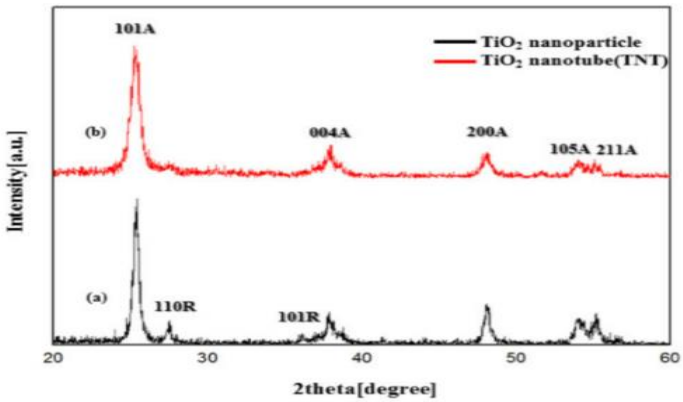
الشكل (6) طيف الـ FTIR لقطب متعدد الثايوفين



الشكل (7) طيف الـ FTIR لقطب متعدد البايرول

قياس حيود الاشعة السينية لأقطاب الـ TiO_2 و الـ TNT

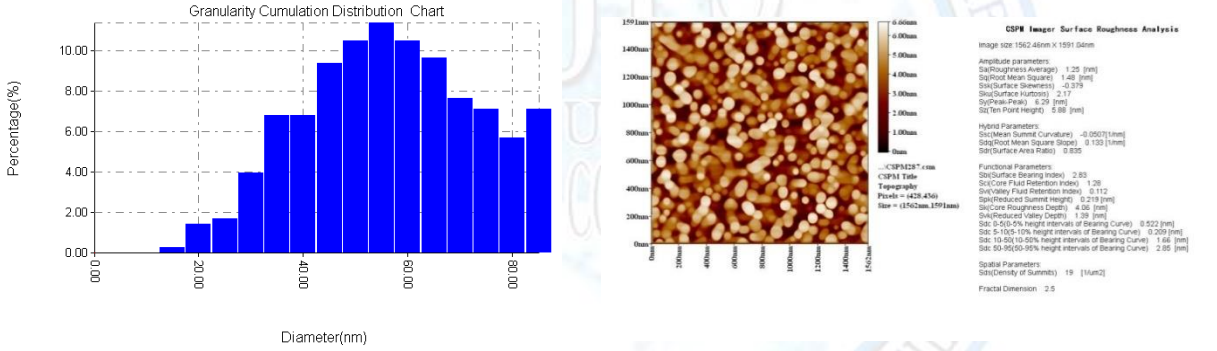
شكل (8) يعطي انماط XRD لكل من الـ TiO_2 والـ TNT والذي يقارن بينهما حيث يبين بأن الـ TNT يمر بدرجة عالية من التبلور لطور الـ Anatase وبدون اي شوائب مرحلية.



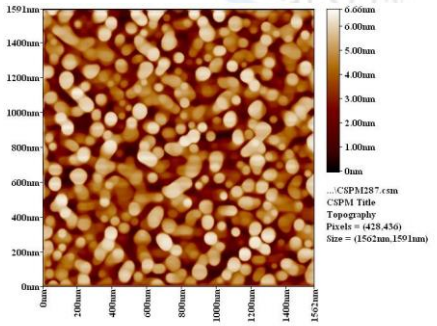
شكل (8) يبين انماط XRD لـ TiO_2 -a و TNT -b

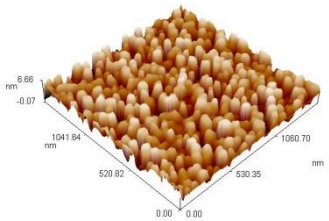
القياس بمجهر القوة الذرية (AFM) : AFM Measurement

تبين الاشكال (9-14) قياسات مجهر القوة الذرية والجداول (1-6)توزيع الجسيمات للأقطاب النانوية السته المحضرة.



A





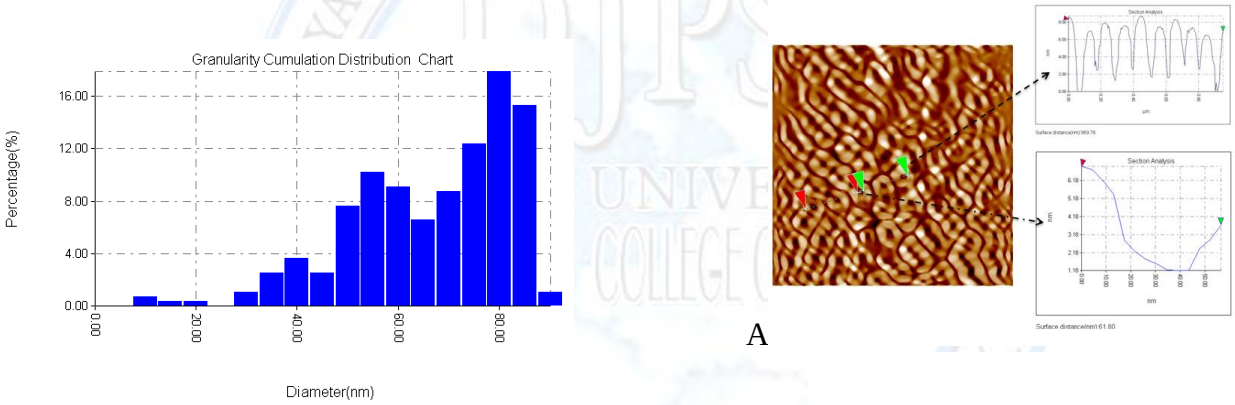
B C

شكل (9) A- صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C – صور 2D AFM و 3D لقطب TiO_2 (عجينة TiO_2 المطلية على زجاج ITO).

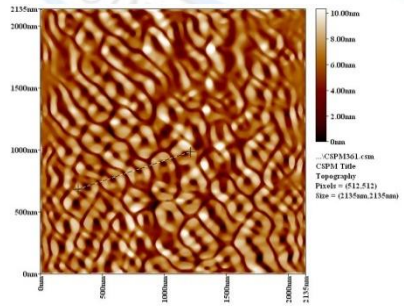
جدول (1) توزيع حجم الجسيمات لقطب TiO_2

Avg. Diameter:54.25 nm	<=10% Diameter:30.00 nm
<=50% Diameter:50.00 nm	<=90% Diameter:75.00 nm

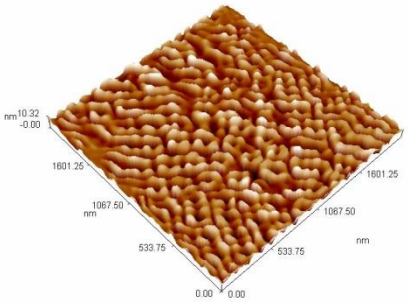
Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)
15.00	0.28	0.28	40.00	6.82	21.02	65.00	9.66	72.44
20.00	1.42	1.70	45.00	9.38	30.40	70.00	7.67	80.11
25.00	1.70	3.41	50.00	10.51	40.91	75.00	7.10	87.22
30.00	3.98	7.39	55.00	11.36	52.27	80.00	5.68	92.90
35.00	6.82	14.20	60.00	10.51	62.78	85.00	7.10	100.00



A



B



C

شكل (10) A- صورة AFM التي تبين تحليل المقطع الخطي B و C – صور 2D AFM و 3D لقطب الـ TNT المحضر بطريقة الطلاء (0.4wt% من NH_4F، 3vol% من H_2O و 87.8vol% من الاثلين كلايكول) مع جهد طلاء 60V لمدة ساعة واحدة.

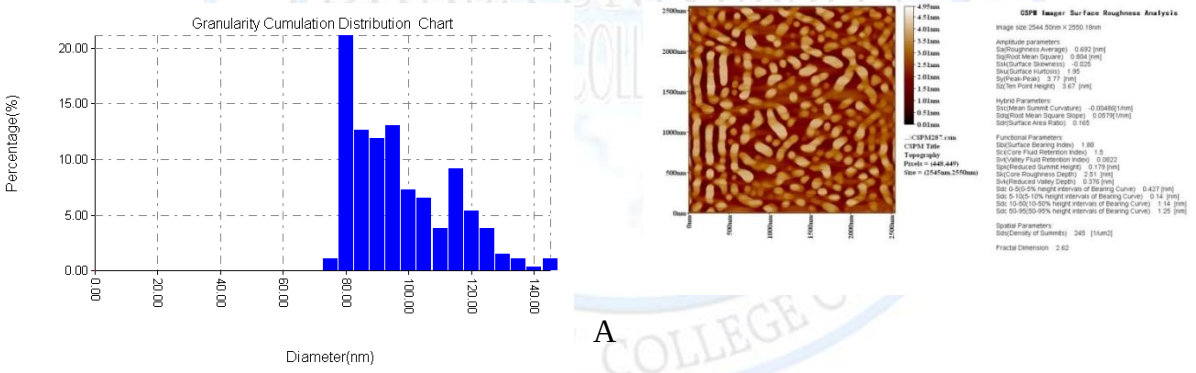
خلايا شمسية ذات صبغات متحسسة باستعمال صبغة الرمان كمحفز ضوئي واقطاب نانوية

عامر فاضل داود النعيمي ، عبد الكريم محمد علي السامرائي و زينب اسماعيل صادق

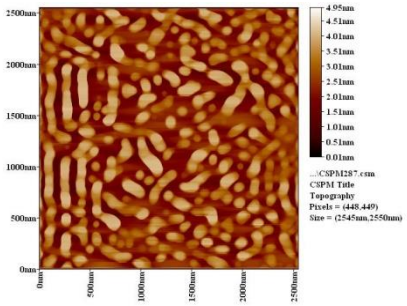
جدول (2) توزيع حجم الجسيمات لقطب TNT

Avg. Diameter:64.34 nm	<=10% Diameter:40.00 nm
<=50% Diameter:65.00 nm	<=90% Diameter:80.00 nm

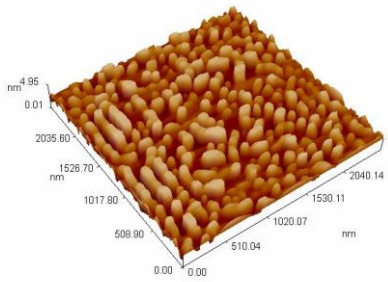
Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)
10.00	0.73	0.73	45.00	2.55	11.27	75.00	12.36	65.82
15.00	0.36	1.09	50.00	7.64	18.91	80.00	17.82	83.64
20.00	0.36	1.45	55.00	10.18	29.09	85.00	15.27	98.91
30.00	1.09	2.55	60.00	9.09	38.18	90.00	1.09	100.00
35.00	2.55	5.09	65.00	6.55	44.73			
40.00	3.64	8.73	70.00	8.73	53.45			



A



B



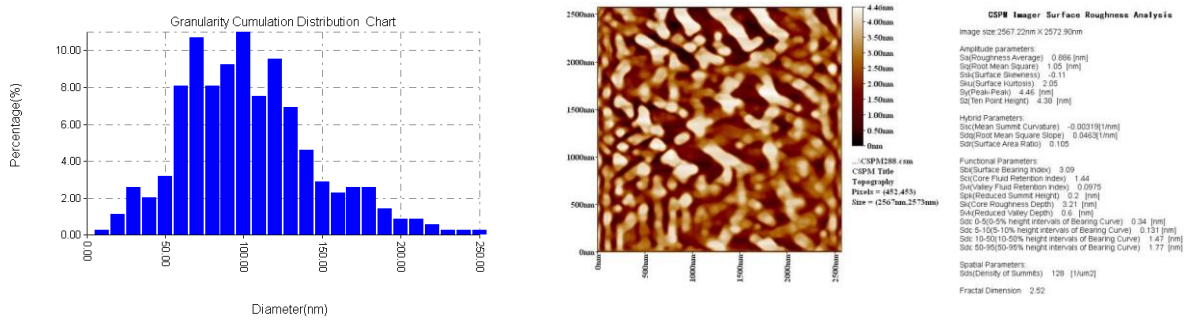
C

شكل (11) A- صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لقطب متعدد البايرول المحضر بطريقة البلمرة (0.1M من البايرول مع 0.25M من حامض الاوكزاليك).

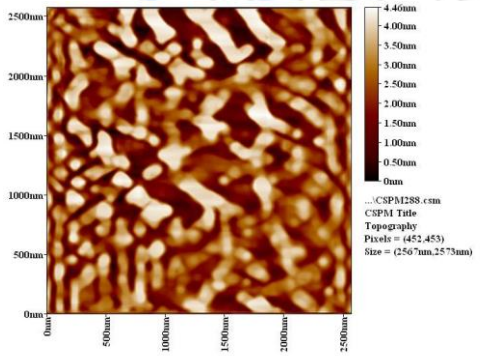
جدول (3) توزيع حجم الجسيمات لقطب PPY

Avg. Diameter:94.79 nm	**<=10% Diameter:75.00 nm**
<=50% Diameter:90.00 nm	**<=90% Diameter:115.00 nm**

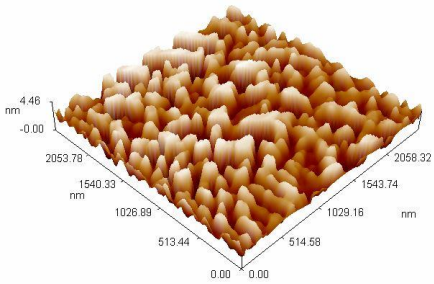
Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)
75.00	1.15	1.15	100.00	7.28	67.05	125.00	3.83	95.79
80.00	21.07	22.22	105.00	6.51	73.56	130.00	1.53	97.32
85.00	12.64	34.87	110.00	3.83	77.39	135.00	1.15	98.47
90.00	11.88	46.74	115.00	9.20	86.59	140.00	0.38	98.85
95.00	13.03	59.77	120.00	5.36	91.95	145.00	1.15	100.00



A



B



C

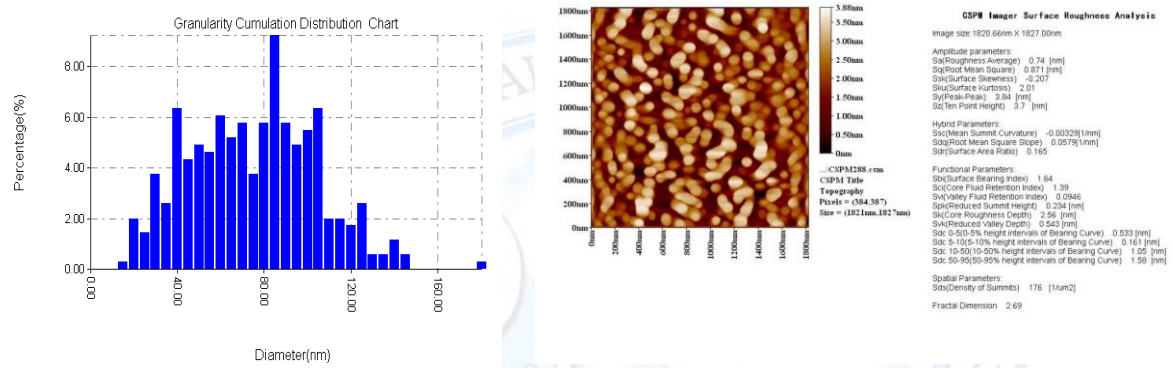
شكل (12) A- صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لقطب متعدد الانلين المحضر بطريقة البلمرة (0.3M من الانلين مع 0.1M من حامض الكبريتيك).

جدول (4) توزيع حجم الجسيمات لقطب PANI

Avg. Diameter:98.76 nm	**<=10% Diameter:50.00 nm**
<=50% Diameter:90.00 nm	**<=90% Diameter:150.00 nm**

Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)
10.00	0.29	0.29	100.00	10.98	56.36	190.00	1.45	96.82
20.00	1.16	1.45	110.00	7.51	63.87	200.00	0.87	97.69
30.00	2.60	4.05	120.00	9.54	73.41	210.00	0.87	98.55
40.00	2.02	6.07	130.00	6.94	80.35	220.00	0.58	99.13

50.00	3.18	9.25	140.00	4.62	84.97	230.00	0.29	99.42
60.00	8.09	17.34	150.00	2.89	87.86	240.00	0.29	99.71
70.00	10.69	28.03	160.00	2.31	90.17	250.00	0.29	100.00
80.00	8.09	36.13	170.00	2.60	92.77			
90.00	9.25	45.38	180.00	2.60	95.38			



A

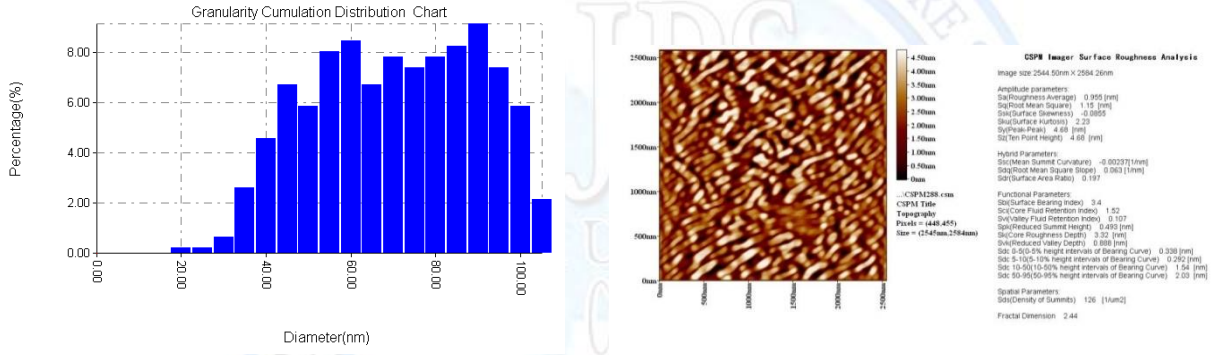
B C

شكل (13) A- صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لطبقات البلاتين المطلية على زجاج ITO.

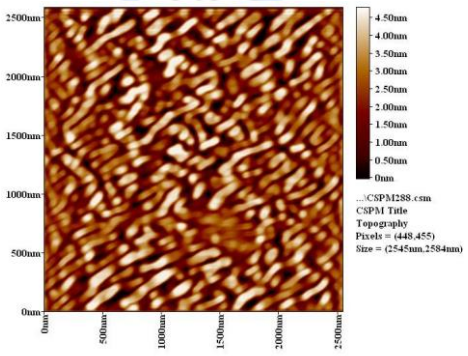
جدول (5) توزيع حجم الجسيمات لقطب Pt

Avg. Diameter:72.28 nm	<=10% Diameter:30.00 nm
<=50% Diameter:70.00 nm	<=90% Diameter:105.00 nm

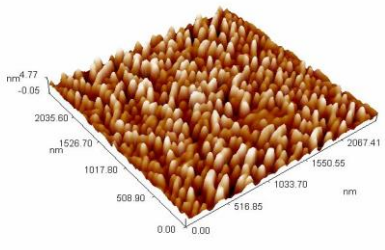
Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)
15.00	0.29	0.29	65.00	5.19	41.50	115.00	2.02	92.51
20.00	2.02	2.31	70.00	5.76	47.26	120.00	1.73	94.24
25.00	1.44	3.75	75.00	3.75	51.01	125.00	2.59	96.83
30.00	3.75	7.49	80.00	5.76	56.77	130.00	0.58	97.41
35.00	2.59	10.09	85.00	9.22	65.99	135.00	0.58	97.98
40.00	6.34	16.43	90.00	5.76	71.76	140.00	1.15	99.14
45.00	4.32	20.75	95.00	4.90	76.66	145.00	0.58	99.71
50.00	4.90	25.65	100.00	5.48	82.13	180.00	0.29	100.00
55.00	4.61	30.26	105.00	6.34	88.47			
60.00	6.05	36.31	110.00	2.02	90.49			



A



B



C

شكل (14) A- صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لقطب متعدد الثايوفين المحضر بطريقة البلمرة(0.1M من الثايوفين مع 0.5M من بيركلورات الصوديوم).

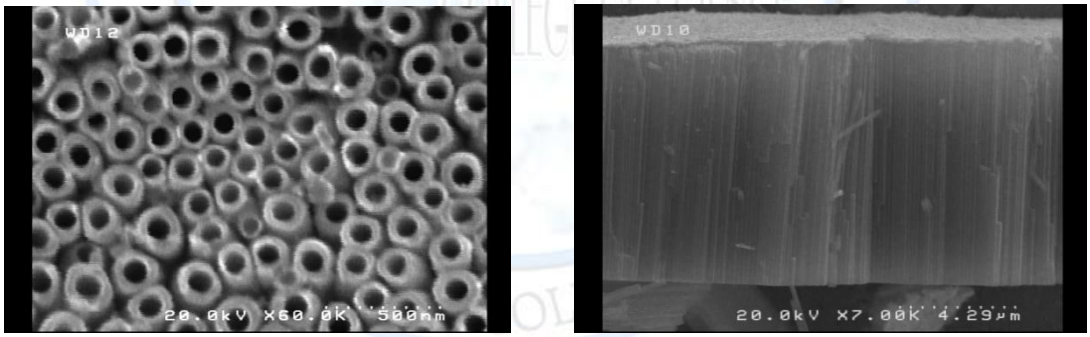
جدول (6) توزيع حجم الجسيمات لقطب PTh

Avg. Diameter:68.04 nm	**<=10% Diameter:40.00 nm**
<=50% Diameter:65.00 nm	**<=90% Diameter:90.00 nm**

Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume (%)	Cumulation(%)
20.00	0.22	0.22	50.00	5.87	20.87	80.00	7.83	67.17
25.00	0.22	0.43	55.00	8.04	28.91	85.00	8.26	75.43
30.00	0.65	1.09	60.00	8.48	37.39	90.00	9.13	84.57
35.00	2.61	3.70	65.00	6.74	44.13	95.00	7.39	91.96
40.00	4.57	8.26	70.00	7.83	51.96	100.00	5.87	97.83
45.00	6.74	15.00	75.00	7.39	59.35	105.00	2.17	100.00

القياس بمجهر المسح الالكتروني (SEM): SEM Measurement

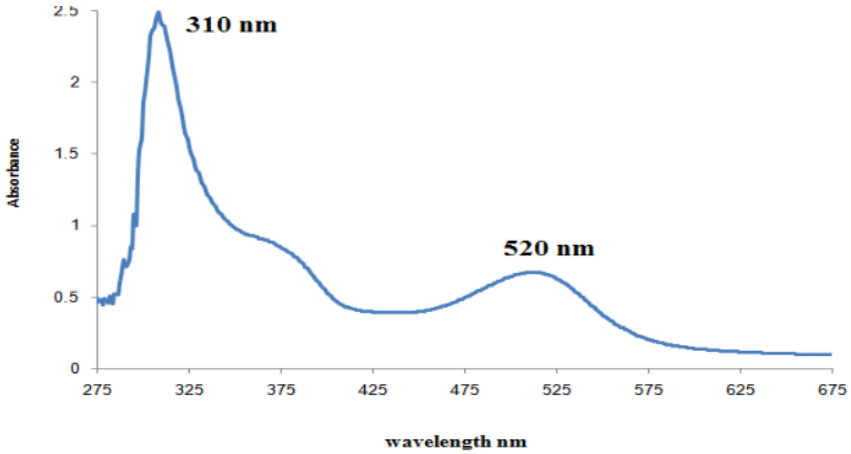
تم اجراء قياسات الـ SEM لقطب الـTNT المحضر بالإضافة لقياس الـ AFM تبين ان ابعاد الانبوب النانوي (الطول ، القطر ،سمك الجدار) هي 30nm, 64 nm,8µm على التوالي.



A **B**

شكل (15) A- المقطع العلوي، B- المقطع الجانبي لقطب الـ TNT المحضر بطريقة الطلاء (0.4wt% من NH_4F، 3vol% من H_2O و 87.8vol% من الاثلين كلايكول) مع جهد طلاء 60v لمدة ساعة واحدة.

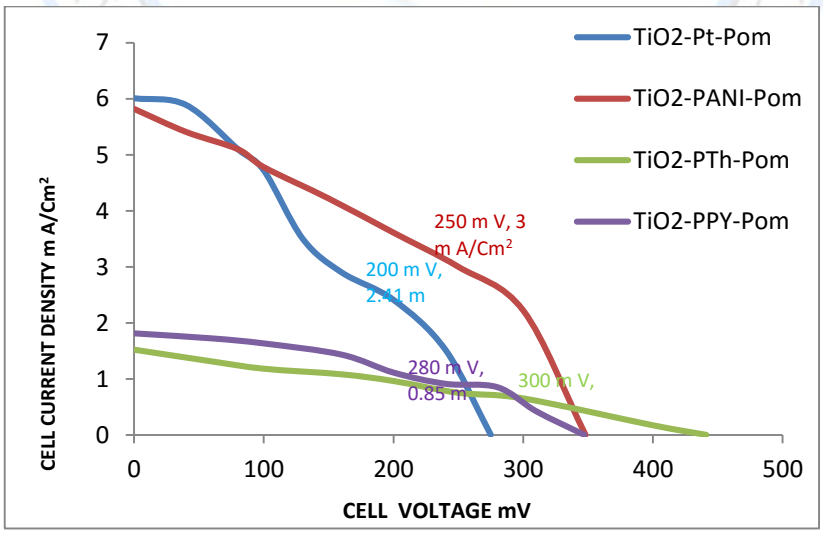
يعطي الشكل (16) طيف امتصاص Uv-visible لصبغة الرمان والذي يبين قمتين امتصاص للصبغة في المنطقة المرئية عند 520 و 310 nm.



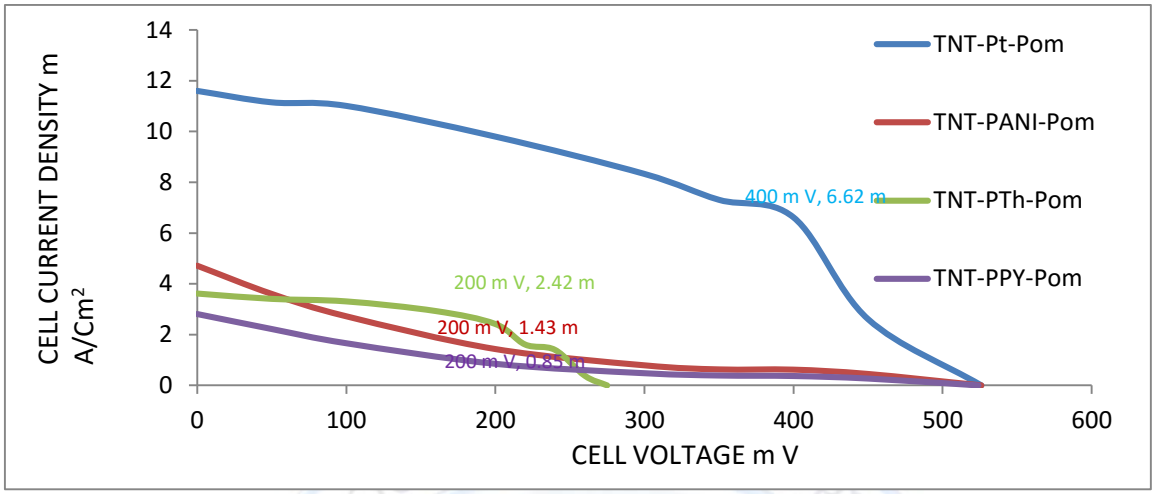
شكل (16) يبين طيف الامتصاص لصبغة الرمان

Characterization of Assembled DSSCs: تشخيص الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة المجمعة

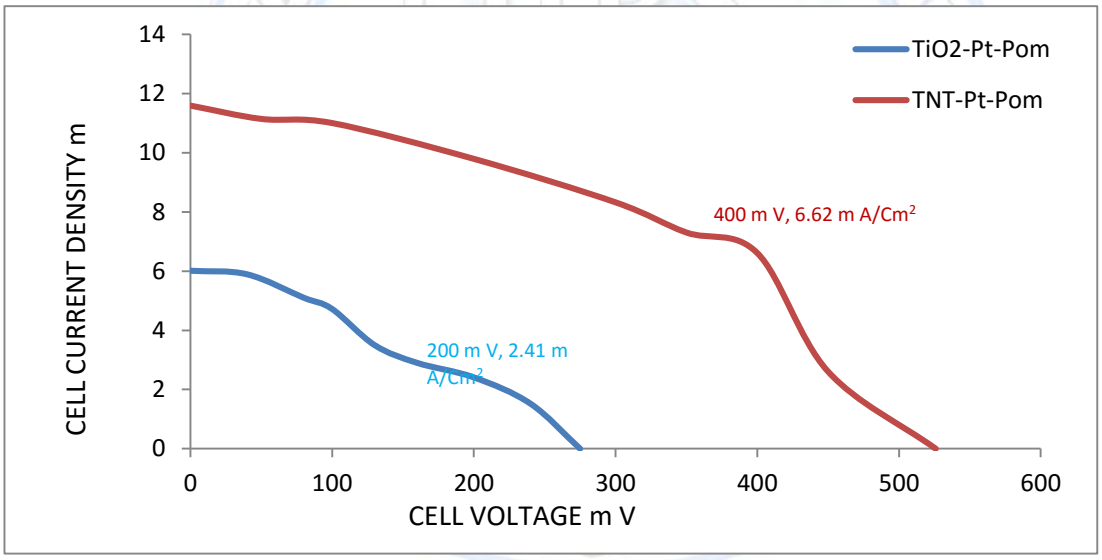
جميع انواع الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة التي تم تجميعها من مزيج مختلط من مختلف الاقطاب الموصلة ومختلف الانودات الفعالة تعرض من خلال تشخيص I-V عن طريق المسح السريع مع اقطاب المجهاد الساكن لتقييم المتغيرات لكل من : تيار دائرة قصيرة Isc، فولتية دائرة مفتوحة Voc، القدرة القصوى للخلية (P_{max})، عامل الملئ (ff) وكفاءة التحويل (η) والتي تم تقديرها باستخدام قياسات اقطاب المجهاد الساكن.



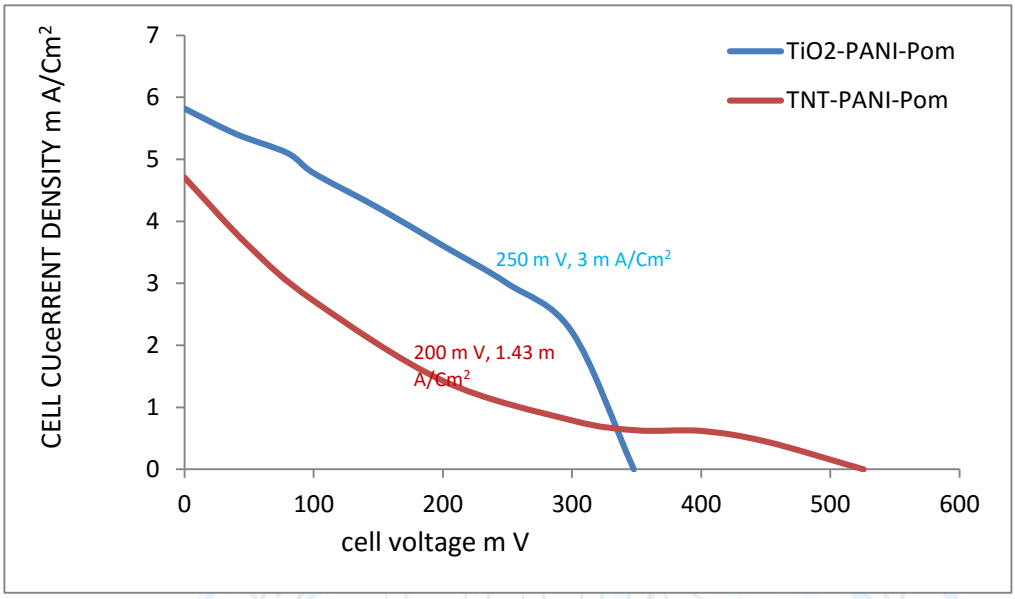
شكل(17) اختبارات I-V لاربع DSSCs مجمعة من TiO_2/ITO glass كأنود وانواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الرمان.



شكل (18) اختبارات I-V لأربع DSSCs مجمعة من TNT/Ti كأنود وانواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الرمان



شكل (19) اختبارات I-V لاثنين الـ من DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و Pt/ITO glass ككاثود



شكل (20) اختبارات I-V لاثنين من الـ DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و PANI/ITO glass ككاثود

متغيرات الخلية : Isc، Voc، Imax و Vmax تم تخمينها من منحنيات I-V اعلاه، بينما عامل الملئ (ff) وكفاءة الخلية تم حسابها باستخدام المعادلات التالية:

$$\eta\ \% = (\ Isc * Voc * ff / Pin) * 100\% \qquad (7)$$

$$ff = Imax * Vmax / Isc * Voc \qquad (8)$$

جميع القياسات تم جدولتها في الجدول (7)

جدول (7) قيم الـ DSSCs المجمعة مع 1- TiO_2 النانوي 2- TNTs المطلي وباستخدام صبغة الرمان

E%	Pmax mW/Cm^2	Pin mW/Cm^2	ff	Imax mA/Cm^2	Vmax mV	Isc mA/Cm^2	Voc mV	DSSC	
								الانود	الكاثود
0.237	0.238	100	0.378	0.85	280	1.81	347	TiO_2/ITO	ITO/PPY
0.194	0.195	100	0.290	0.65	300	1.52	441	TiO_2/ITO	ITO/PTh
0.749	0.75	100	0.370	3	250	5.82	348	TiO_2/ITO	ITO/PANI
0.489	0.482	100	0.296	2.41	200	6.01	275	TiO_2/ITO	ITO/Pt
0.169	0.17	100	0.115	0.85	200	2.81	524	Ti/TNT	ITO/PPY
0.483	0.484	100	0.486	2.42	200	3.62	275	Ti/TNT	ITO/PTh
0.284	0.286	100	0.115	1.43	200	4.71	526	Ti/TNT	ITO/PANI
2.644	2.648	100	0.433	6.62	400	11.60	526	Ti/TNT	ITO/Pt

افضل الكفاءات تحققت باستخدام Ti/TNTs كأنود و ITO/Pt ككاثود وكذلك ITO/TiO_2 كأنود ITO/PANI ككاثود مع صبغة الرمان وكانت 2.64% و 0.74% على التوالي بينما متعدد الثايوفين ومتعدد البايرول اعطى اقل كفاءة. يفضل البلاتين كقطب موصل بسبب فعاليته التحفيز الكهربائي عالية لتفاعل الاكسدة والاختزال I^-/I_3^-

استعمال PANI ككاثود اعطى بديل مقارن جدا لـ ITO/Pt والذي هو جدا غالي ومن الصعب السيطرة على طبقات البلاتين والذي من الممكن ان يقود الى اضعاف الشفافية لزجاج ITO،بسبب خواصه المثالية ،مثل فعالية التحفيز الكهربي جيدة ،عال التوصيلية ،قليل الكلفة، سهل التحضير ومستقر بيئيا[21] بالإضافة لذلك فأن PANI يمتلك الوان جذابة للغاية والذي يعطي مظهر جميل للـ DSSC.

يمكن ان تتلخص النتائج التالية في هذا البحث كما يلي:

يلعب نوع المادة الانودية دورا رئيسيا في عمل الـ DSSC حيث تم ملاحظة اختلاف واسع في قيم كفاءات الخلايا بينما نوع القطب المعاكس اقل اهمية. البلمرة الكهربائية للانلين يمكن ان تجرى بسهولة على زجاج ITO واظهرت الفحوصات تركيب الالياف النانوية مع قطر بمقدار 70nm. ترتيب الكفاءات لكل الـ DSSCs هي كالتالي:

$ITO/Pt - Ti/TNTs > ITO/PANI - ITO/TiO_2 > ITO/Pt - ITO/TiO_2 > ITO/PTh - Ti/TNTs >$
$ITO/PANI - Ti/TNTs > ITO/PPY - ITO/TiO_2 > ITO/PTh - ITO/TiO_2 > ITO/PPY - Ti/TNTs.$

متعدد الانلين يمكن ان يخدم كمحفز للقطب المعاكس في الـ DSSC. TNTs النامي على ورق التيتانيوم ناجح في المحلول العضوي بطول 8 مايكرون وقطر انبوبة 64nm والذي يعطي افضل كفاءة. قطب TiO_2 يعطي كفاءة لكن اقل من كفاءة قطب TNT .

References

1. Md. K. Nazeeruddin, E.Baraanoff ,and M.Grätzel," Dye -sensitized solar cells :A brief overview", Solar Energy,2011,Vol.85,pp.1172-1178.
2. B.Oregan and M. Grätzel,"A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye –sensitized colloidal TiO_2 films",Nature,1991,Vol.353,pp.737-740.
3. G.E.Tulloch,"Light and energy dye solar cells for the 21st century ",Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry,2004,Vol.164, pp209 -219.
4. K.Maabong et al, "Natural pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells with TiO_2 thin films," International Journal of renewable energy research,2015 ,Vol 5,No1,pp.54-60.
5. Gp.Smestad,"Education and solar conversion; demonstrating electron transfer ",Solar Energy Materials and solar Cells,1998,Vol.55,pp.157-178.
6. Listorti A., O'Regan B., and Durrant J.," Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells," Chem. Mater. (2011).23 (15): 3381-3399.
7. Calogero G., Yum J., Sinopoli A., and Di Marco G.," Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells," Solar Energy, (2012).86: 1563–1575.
8. Kohle O., M atzel.Gr¨, Meyer A., and Meyer T.," The photovoltaic stability of bis(isothiocyanato)ruthenium(II)-bis-2,2_- bipyridine-4,4_- dicarboxylic acid and related sensitizers," Advanced Materials, (1997).9(11): 904–906.
9. Ramkumar S., Manoharan S and Anandan S.," Synthesis of D-(p-A)2 organic: chromophores for dye-sensitized solar cells, "Dyes and Pigments, (2012) 94: 503- 511.
10. Grätzel M., "Photovoltaic performance and long-term stability of dye sensitized meosocopic solar cells, "C. R. Chimie, 2006. 9, 578–583.
11. Amao Y., Komori T., "Bio-photovoltaic conversion device using chlorine-e6 derived from chlorophyll from Spirulina adsorbed on a nanocrystalline TiO_2 film electrode," Bio Sens. Bio Electron. 2004. 19. 843–847.

12. Senthil T., Muthukumarasamy N., Velauthapillai D., Agilan S., Thambidurai M., Balasundaraprabhu R., "Natural dye (cyanidin 3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte", Renewable Energy 2011. 36. 2484-2488.

13. Zhou H., Wu L., Gao Y., Ma T., "Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry ,2011. 219, 188–194.

14. Polo S., Iha M., and Itokazu M., "Metal Complex Sensitizers in Dye- Sensitized Solar Cells", Coord. Chem. Rev., 2004. 248.1343–1361.

15. Li N., Pan N., Li D., and Shiwei Lin ."Natural Dye-Sensitized Solar Cells Based on Highly Ordered TiO_2 Nanotube Arrays", International Journal of Photo energy, Article ID 598753: 5. (2013).

16. H. Chang, Y. Lo, "Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells", Solar Energy,2010. 84. 1833–1837.

17. Liu Y.," Synthesis and Characterization of Electron-Responsive Materials", Kochi University of Technology, PhD Thesis Japan (2013).

18. N.A.Hassan, MSc thesis, Fabrication and study of the efficiency of Dye sensitive solar cells DSSCs using Nano materials, College of Science ,University Bagdad,2014.

19. Kobayashi M., et al., *Synthetic Metals* . 1984. 9 .pp77-86.

20. Karim M., et al ., *Synthetic Metals*. 2007. 157 pp,1008 -1012.

21. Jihual Wu et al ,"Bifacial dye-sensitized solar cells :A strategy to enhance overall efficiency based on transparent polyaniline electrode," Scientific Reports ,2014 pp 1-8