فصل دوم

سلول‌های خورشیدی

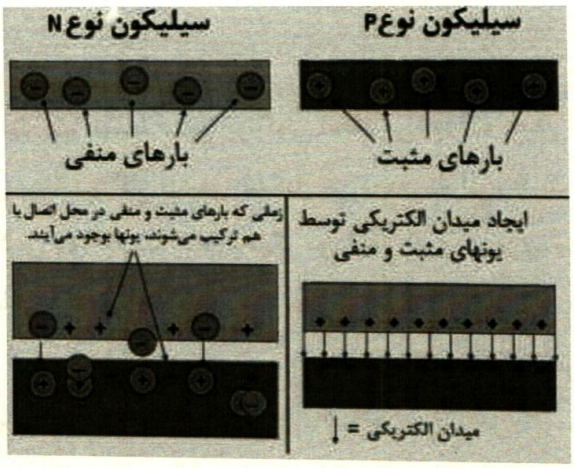
۲- مقدمه:

امروزه، تأمین انرژی مورد نیاز بشر توسط منابع گوناگونی انجام می‌شود که بخش عمده‌ای از آن را سوخت-های فسیلی مانند نفت، زغال سنگ و گاز طبیعی تشکیل می‌دهد. بنابراین، گسترش منابع انرژی متنوع و تجدیدپذیر برای کاهش نشر کربن دی اکسید، متان و دیگر مواد مضر امری ضروری است. خورشید یکی از منابع تأمین انرژی رایگان، پاک و عاری از اثرات مخرب زیست محیطی است که از دیرباز به روش‌های گوناگون مورد استفاده بشر قرار گرفته است. انرژی که از طریق خورشید به زمین می‌رسد ۱۰۰۰۰ بار بیشتر از انرژی مورد نیاز انسان است. در سال های اخیر، استفاده از این منبع انرژی باعث به وجود آمدن کوره‌ها و سلول‌های خورشیدی مبدل انرژی شده است. سلول خورشیدی، وسیله‌ای است که انرژی خورشید را به وسیله اثر فوتوولتائیک (تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به الکتریسیته) و بدون اتصال به منبع ولتاژ خارجی به برق تبدیل می‌کند.

مصرف انرژی در سال ۲۰۵۰ یعنی سال ۱۴۲۹ خورشیدی ۵۰ تا ۳۰۰ درصد بیشتر از مصرف امروزی آن خواهد بود. با اینحال اگر فقط ۰/۱ درصد از سطح زمین با مبدل‌های انرژی خورشیدی با بازده تنها ۱۰ درصد پوشیده شوند، برای تأمین انرژی مورد نیاز بشر کافی خواهد بود.

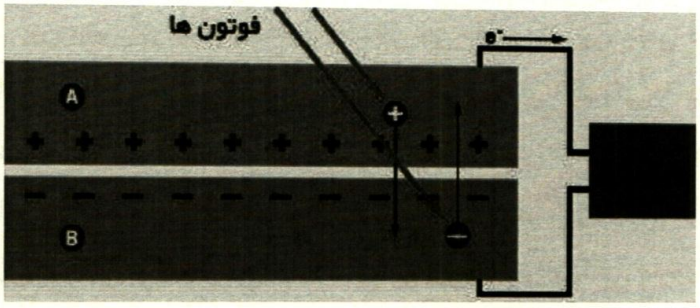
۲-۱- ساختار و عملکرد سلول خورشیدی

با اتصال یک نیمه رسانای نوع N (مانند سیلیکونی که در داخل آن برخی اتم‌ها با اتم‌های فسفر و یا آنتیموان جایگزین شده باشد) به یک نیمه رسانای نوع P (مانند سیلیکونی که در داخل آن برخی اتم‌ها با اتم‌های بور جایگزین شده باشد)، یک قطعه الکترونیکی به نام دیود ساخته می‌شود. در این حالت، الکترون‌ها از نیمه رسانای نوع N به نیمه رسانای نوع P و بارهای مثبت از نیمه رسانای نوع P به نیمه رسانای نوع N منتقل می‌شوند. با انتقال هر الکترون، یک یون مثبت در ماده دهنده و با انتقال هر حفره، یک یون منفی در ماده گیرنده باقی می‌ماند. بوجود آمدن این یون‌های مثبت و منفی در دو طرف دیود، میدان الکتریکی داخلی ایجاد می‌کند که جهت آن از ماده دهنده به ماده گیرنده است. این میدان با انتقال بیشتر بارها (الکترون‌ها و بارهای مثبت)، قوی‌تر و قوی‌تر شده تا جایی که انتقال خالص این بارهای الکتریکی به صفر می‌رسد. اگر در چنین شرایطی، نور خورشید به پیوندگاه نیمه رسانای نوع N و نوع P بتابد، فوتون‌هایی که انرژی کافی دارند، زوج الکترون–حفره تولید کرده و توسط میدان داخلی پیوند، از هم جدا می‌شوند. این ساختار در شکل ۲-۱ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱- اتصال یک نیمه رسانای نوع N به یک نیمه رسانای نوع P و ساخت یک قطعه الکترونیکی به نام دیود. میدان الکتریکی در پیوندگاه نیز به خوبی نمایش داده شده است.

میدان الکتریکی ایجاد شده، الکترون‌ها را به ماده دهنده (نیمه رسانای نوع N) و حفره‌ها را به ماده گیرنده (نیمه رسانای نوع P) سوق می‌دهد. به این ترتیب تراکم بار منفی و تراکم بار مثبت زیاد می‌شود. این تراکم بار، به شکل ولتاژی در دو سر پیوند قابل اندازه‌گیری است. اگر دو سر پیوند با یک سیم، به یکدیگر اتصال کوتاه شود، الکترون‌های اضافی ماده دهنده از طریق سیم به ماده گیرنده رفته و جریان اتصال کوتاهی را شکل می‌دهند. اگر به جای سیم از یک مصرف‌کننده استفاده شود، عبور جریان از مصرف کننده، به آن انرژی می‌دهد. به این ترتیب انرژی فوتون‌های نور خورشید به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. نمایی از نحوه ساخت و عملکرد سلول خورشیدی در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲- نمایی از نحوه ساخت و عملکرد سلول خورشیدی و نحوه تبدیل انرژی خورشید به جریان الکتریکی

۲-۲- فناوری‌های ساخت سلول‌های خورشیدی

مواد گوناگونی تاکنون در ساخت سلول‌های خورشیدی استفاده شده‌اند که بازده و هزینه‌های ساخت متفاوتی دارند. در واقع این سلول‌ها باید طوری طراحی شوند که بتوانند طول‌موج‌های نور خورشید را که به سطح زمین می‌رسد با بازده بالا به انرژی مفید تبدیل کنند. موادی که برای ساخت سلول‌های خورشیدی استفاده می شوند در چهار نسل قرار می‌گیرند که همراه با مزایا و معایب در جدول ۲-۱ نشان داده شده است.

جدول ۲-۱- مواد تشکیل دهنده سلول‌های خورشیدی

سلول خورشیدی	ترکیبات تشکیل دهنده (انواع)	مزایا	معایب
نسل اول	ویفرهای سیلیکون تک بلوری (Single crystal silicon wafers, c-Si)	دامنه‌ی طیف جذبی گسترده (1/12 الکترون‌ولت) سیلیت بالای حامل	۱- هزینه‌های بالا: فناوری‌های تولید بر هزینه مانند الف) استخراج سیلیسیوم از ماسه و خالص‌سازی آن قبل از رشد بلورها، ب) مصرف بالای انرژی به هنگام رشد و برش شمش‌ها ۲- هدر رفتن بیشترین مقدار فوتون‌های پر انرژی در انتهای طول موج آبی و بنفش به صورت حرارت ۳- مصرف انرژی در حد سوخت‌های فسیلی
نسل دوم	سیلیکون بی‌شکل (Amorphous silicon, a-Si) سیلیکون چند بلوری (Polycrystalline silicon, poly-Si) کادمیوم تلوراید (Cadmium telluride, CdTe) آیلز مس ایندیوم گالیوم دی سلنایید (Copper indium gallium diselenide alloy, CIGS)	هزینه‌ی پایین تولید نیاز به مواد کمتر به دلیل پایین بودن نسبت هزینه به واحد توان (وات) و نیز سبک بودن انعطاف‌پذیری و تاثیر آن در تطبیق پنل‌ها روی سطوح منحنی شکل یا مواد انعطاف‌پذیر و سبک مانند پارچه‌ها قابلیت لوله‌شدن	بازده پایین‌تر نسبت به ویفرهای سیلیکونی نسل اول نقص‌های ذاتی به دلیل کیفیت پایین‌تر روش کنترل عدم پایداری سیلیکون بی‌شکل سمیت بالا
نسل سوم	سلول‌های نانو بلور (Nanocrystal solar cells) سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی (Photoelectrochemical cells, PEC) سلول‌های پلیمری (Polymer solar cells) سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ (Dye sensitized solar cells, DSSC)	فناوری‌های کم انرژی جهت تولید انبوه قابل کنترل بودن سلول‌های پلیمری از نظر ساختار شیمیایی و همچنین هزینه‌ی پایین ساخت کار کردن در شرایط نوری کم، پیوندپذیری و قابل نازک بودن سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ	بازده پایین در مقایسه با ویفرهای سیلیکونی سلول‌های خورشیدی پلیمری: تخریب‌پذیری و کاهش کارایی در طول زمان به دلیل اثرات محیطی، کاف انرژی بالا تخریب الکترودها توسط الکترولیت در سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی
نسل چهارم	بلورهای معدنی هیبرید شده داخل ماتریکس پلیمری (Hybrid inorganic crystals within a polymer matrix)	قابلیت کنترل در حالت محلول مواد کم هزینه (پلیمرها) خود چیدمانی (مونتاژ) نانو بلورهای قابل چاپ روی لایه‌ی پلیمری بازده تبدیل انرژی بهبود یافته	بازده کمتر نسبت به ویفرهای سیلیکونی تخریب‌پذیر همانند سلول‌های پلیمری پیچیدگی سازی مطابق با پلیمرهای رسانا و نانو بلورها

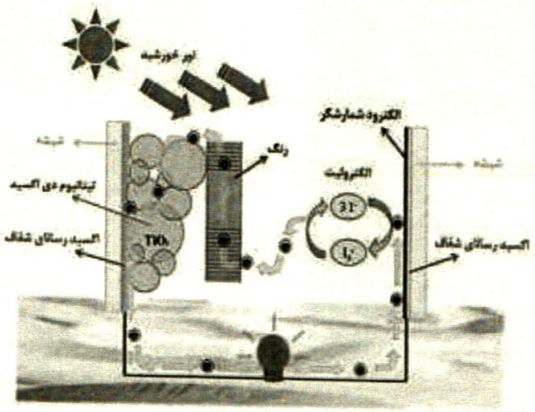
۲-۳- سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ:

تاریخچه حساس‌سازی با رنگ به قرن نوزدهم یعنی زمان اختراع عکاسی بر می‌گردد. کار ووگل در برلین بعد از سال ۱۸۷۳ را می‌توان به عنوان اولین مطالعه مهم حساس‌سازی مواد نیمه رسانا با رنگ بررسی کرد که در آن

امولسیون‌های نقره هالید برای تولید فیلم‌های عکاسی سیاه و سفید توسط رنگ‌ها سنتز شدند. به هر حال، استفاده از اثر فوتوولتائیک در حساس‌سازی با رنگ، نسبتاً ناموفق باقی ماند تا زمانی که یک پیشرفت غیر قابل انتظار در اوایل دهه ۱۹۹۰ در دانشگاه صنعتی فدرال در لوزان سوییس توسط مایکل گرتزل و برایان اورگان به دست آمد. پروفسور گرتزل و همکارانش با ترکیب موفق الکترودهای نانوساختار و رنگ‌های تزریق‌کننده بار، یک سلول خورشیدی با بازده تبدیل انرژی بیش از ۷٪ را تهیه کردند. این سلول خورشیدی به عنوان "سلول خورشیدی نانو ساختار حساس شده با رنگ" یا "سلول گرتزل" نامگذاری شد. با توجه به هزینه پایین، عدم پیچیدگی ساختاری، بازده خوب و پایداری طولانی مدت سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ، پژوهش‌ها در این فناوری به سرعت در طول دو دهه اخیر پیشرفت کرده است.

۲-۳-۱- ساختار سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ بر پایه اکسید تیتانیوم:

اجزای تشکیل دهنده سلول خورشیدی حساس شده با رنگ شامل بخش‌های مهمی همچون شیشه پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف، نانو ذرات اکسید تیتانیوم، رنگ‌های حساس به نور، الکترولیت اکسایش- کاهش، الکترود شمارشگر (کاتد) می‌باشد که در زیر به طور خلاصه و مفید به نقش آنها اشاره شده است.



شکل ۲-۳- اجزای مختلف سلول خورشیدی حساس به رنگ بر پایه اکسید تیتانیوم

۲-۳-۱-۱- فوتو الکترود دی اکسید تیتانیوم

فوتو الکترودهایی که از موادی مانند سیلیکون، گالیم آرسنید، ایندیوم فسفید و کادمیم سولفید ساخته می‌شوند، تحت تابش نور در محلول بر اثر خوردگی نوری تجزیه می‌شوند. در مقایسه، اکسیدهای نیمه رسانا به ویژه

تیتانیوم دی اکسید، تحت تابش مرئی در محلول پایداری شیمیایی خوبی دارند. به علاوه این مواد غیر سمی و ارزان هستند. فوتو الکترود لایه نازک تیتانیوم دی اکسید طی یک فرایند بسیار ساده تهیه می‌شود. در این فرایند به منظور افزایش بازده سلول، از نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید استفاده می‌شود. مساحت سطح به حجم بسیار بالا برای نانو ذرات، امکان جذب مقدار بیشتری از رنگ را روی سطح فراهم می‌سازد.

خواص فیزیکی TiO_2 در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است.

نیمه هادی TiO_2 قادر است با جذب انرژی نور برابر یا بیشتر از انرژی فوتون تابیده شده به آن، یک الکترون از باند والانس کنده و به باند هدایت بفرستد که در نتیجه آن یک حفره در باند والانس باقی می‌ماند.

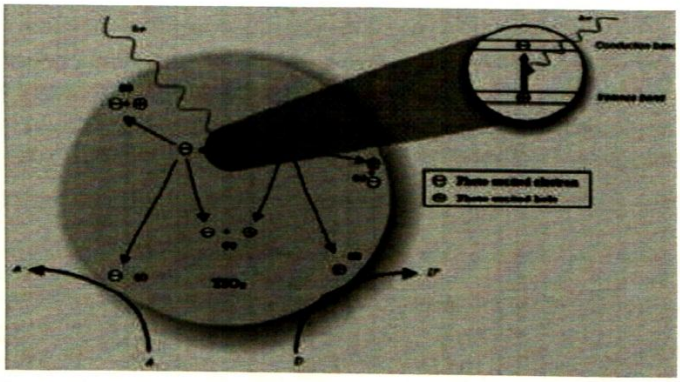
جدول ۲-۲- جدول خواص فیزیکی دی اکسید تیتانیوم در حالت‌های مختلف آلوتروپی آن

Properties	Rutile	Anatase	Brookite
Crystalline form	Tetragonal system	Tetragonal system	Orthogonal system
Density (g/cm^3)	4.27	3.90	4.13
Refractive index	2.72	2.52	2.63
Mohs' hardness	7.0~7.5	5.5~6.0	5.5~6.0
Permittivity	114	48	78
Melting point (℃)	1825	Transformation to rutile	Transformation to rutile

جدول۲-۳- جدول خواص فیزیکی دی اکسید تیتانیوم

Density	4 gcm^{-3}
Porosity	0%
Modulus of Rupture	140MPa
Compressive Strength	680MPa
Poisson's Ratio	0.27
Fracture Toughness	3.2 $Mpa.m^{-1/2}$
Shear Modulus	90Gpa
Modulus of Elasticity	230GPa
Microhardness (HV0.5)	880
Resistivity (25°C)	10^{12} Ohm.cm

Resistivity (700°C)	$2.5x10^{4}$ Ohm.cm
Dielectric Constant (1MHz)	85
Dissipation factor (1MHz)	$5x10^{-4}$
Dielectric strength	4 $kVmm^{-1}$
Thermal expansion (RT-1000°C)	9×10^{-6}
Thermal Conductivity (25°C)	11.7 WmK^{-1}



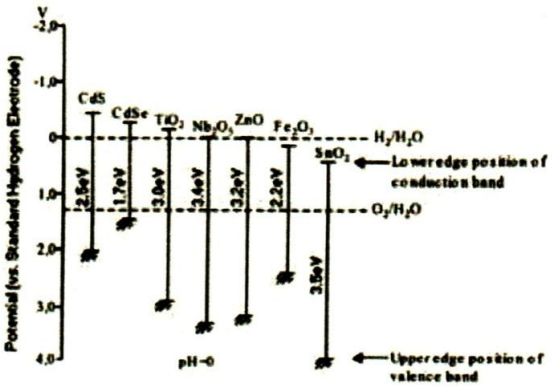
شکل۲-۴- مکانیزم واکنش فوتوکاتالیستی، ایجاد الکترون- حفره و واکنش‌های اکسایش و کاهش

TiO_2 دارای ۳ مورفولوژی می‌باشد که عبارتند از: آناتاس، روتایل و بروکیت. با توجه به باندهای والانس و هدایت که مربوط به پتانسیل‌های اکسایش و کاهش آن‌ها می‌باشد، آناتاس خالص نسبت به روتایل بسیار فوتواکتیوتر (فوتوکاتالیک و سوپرهیدروفیلیسیت) می‌باشد.

ذرات و پوشش‌های با مقیاس نانو (۱ الی ۱۰ نانومتر) و ذرات و پوشش‌های با ابعاد میکرو و ماکروی تیتانیا، خواص متفاوتی از خود نشان می‌دهند. نیمه‌هادی‌ها با ابعاد فیزیکی نانو خواصی از خود نشان می‌دهند که در مقیاس توده‌ای در آنها دیده نمی‌شود که اغلب به صورت نانوذرات، نانوکریستال و نقاط کوانتوم معرفی می‌شوند. پودرهای توده‌ای و ماکروی اکسید تیتانیوم در رنگدانه‌ها و لوازم آرایشی و غذایی استفاده می‌شود در حالی که

تیتانیای با مقیاس نانو در صفحات نوری استفاده می‌شود و خواص جذبی، خواص سطحی و گاف‌های انرژی آن بسته به اندازه و شکل نانوذرات متفاوت خواهد بود.

توانایی نیمه‌هادی‌ها در انتقال الکترون‌های تولید شده توسط نور اعمالی به ذرات جذب شده، توسط موقعیت انرژی‌های باندی نیمه‌هادی‌ها و پتانسیل کاهش ماده جذب شده، مشخص می‌شود. از لحاظ ترمودینامیکی سطوح پتانسیل مربوطه ذرات پذیرنده باید زیر باند هدایت نیمه‌هادی‌ها باشد. به بیان دیگر سطح پتانسیل دهنده باید بالاتر از موقعیت باند والانس نیمه‌هادی باشد تا بتواند یک الکترون به حفره خالی بدهد. موقیت لبه باندی چندین نیمه‌هادی در شکل ۲-۵ آورده شده است.



شکل ۲-۵- لبه باندی چندین نیمه‌هادی معمول

۲-۳-۱-۲- شیشه پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف:

شیشه پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف به عنوان بستر برای فوتوالکترود تیتانیوم دی اکسید استفاده می‌شود. برای عملکرد بالای سلول خورشیدی، بستر باید مقاومت صفحه‌ای پایین و شفافیت بالا داشته باشد. به علاوه، مقاومت صفحه‌ای در دمای بالای ۵۰۰ درجه سانتیگراد باید مستقل از دما باشد؛ زیرا رسوب کردن الکترود تیتانیوم دی اکسید در دمای ۵۰۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. ایندیوم- قلع اکسید (Indium-Tin Oxide, ITO) یکی از مشهورترین اکسیدهای رسانای شفاف است که دارای مقاومت پایینی در دمای اتاق می‌باشد. با این وجود مقاومت آن در دمای بالا در مجاورت هوا افزایش می‌یابد.

۲-۳-۱-۳- رنگ‌های حساس به نور:

معمولاً در بیشتر بررسی‌ها روی سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ، کمپلکس‌های روتنیوم پلی پیریدین (Ruthenium Polypyridine) به عنوان رنگ حساس به نور انتخاب می‌شوند.

۲-۳-۱-۴- الکترولیت اکسایش- کاهش:

الکترولیت استفاده شده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ شامل یون‌های اکسایش- کاهش یدید/ تری یدید (I^-/I_3^-) می باشد که الکترون‌ها را بین فوتو الکترود تیتانیوم دی اکسید و الکترود شمارشگر جابجا می‌کند.

۲-۳-۱-۵- الکترود شمارشگر (کاتد):

یون‌های تری یدید در الکترود شمارشگر به یدید کاهش پیدا می‌کنند. برای کاهش یون‌های تری یدید، الکترود شمارشگر باید فعالیت الکتروکاتالیزوری بالایی داشته باشد. پلاتین پوشش داده شده روی سطح اکسید رسانای شفاف (ضخامت ۱۰-۵ میکروگرم بر سانتی متر مربع یا تقریباً ۲۰۰ نانومتر) یا کربن معمولاً به عنوان الکترود شمارشگر در این سلول‌ها استفاده می‌شود.

۲-۳-۲- عملکرد سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ:

به طور کلی با نگاه اجمالی در ساختار سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ، باید این سلول‌ها را مشابه با یک باتری قلیایی تجاری دانست که در آن یک آند و یک کاتد در دو طرف الکترولیت مایع قرار می‌گیرند. به این ترتیب که نور خورشید از طریق الکترود شفاف وارد لایه رنگ شده و الکترون‌های آن را برانگیخته می‌کند. سپس این الکترون‌ها به نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید نیمه رسانا با نوار ممنوعه حدود ۳/۵ الکترون‌ولت، منتقل خواهد شد. با جذب الکترون‌ها در این نوار ممنوعه، میدان الکتریکی و سپس جریان ایجاد می‌شود. این جریان وارد مدار شده و به کاتد انتقال می‌یابد. کاتد همچنین نقش یک کاتالیزور را دارد و الکترون‌ها را وارد محلول الکترولیت (یدید/ تری یدید) می‌کند تا از طریق واکنش شیمیایی در الکترولیت، الکترون‌ها دوباره وارد مولکول رنگ شوند. در سلول خورشیدی حساس شده با رنگ دو فرآیندی که در سلول‌های قدیمی سیلیکونی توسط

سیلیکون انجام می‌شد تفکیک شده‌اند. در سلول‌های قدیمی، سیلیکون هم به عنوان منبع فوتو الکترون به کار می‌رود و هم میدان الکتریکی لازم برای جداسازی بارها و ایجاد جریان را تولید می‌کند؛ در حالی که در سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، نیمه رسانا تنها برای انتقال بار به کار می‌رود و فوتو الکترون‌ها توسط یک ماده رنگی حساس به نور فراهم می‌شوند.

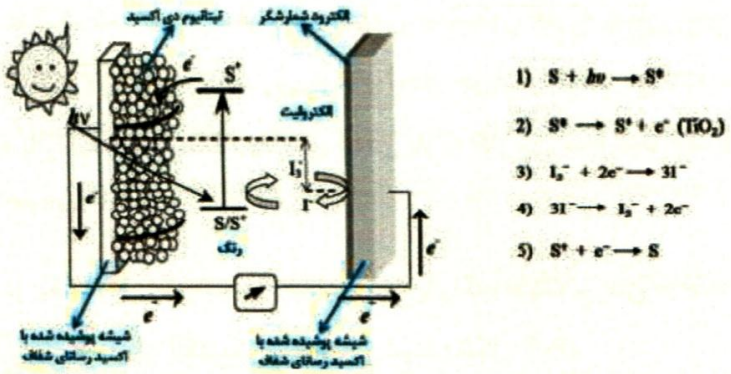
اما در نگاه دقیق‌تر در یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، جهت بررسی مرحله به مرحله، فوتون‌های نور خورشید طی مراحل زیر به جریان الکتریکی تبدیل می‌شوند (شکل ۲-۶):

۱- رنگ نشانده شده روی سطح تیتانیوم دی اکسید، شار فوتون گسیل شده را جذب می‌کند (معادله ۱).
۲- به دلیل انتقال بار از فلز مرکزی به لیگاند، رنگ از حالت پایه (S) به حالت برانگیخته (S^*) می‌رسد. الکترون-های برانگیخته شده به نوار رسانایی الکترود تیتانیوم دی اکسید تزریق شده و منجر به اکسایش رنگ می‌شوند (معادله ۲).

۳- الکترون‌های تزریق شده در نوار رسانایی تیتانیوم دی اکسید بین نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید انتشار یافته و میدان الکتریکی و سپس جریان را ایجاد می‌کنند. جریان به اکسید رسانای شفاف انتقال داده می‌شود تا از طریق سیم کشی خارجی به الکترود شمارشگر و سپس محلول الکترولیت برسد.

۴- یون تری یدید موجود در محلول الکترولیت، الکترون‌ها را از الکترود شمارشگر گرفته و به یون یدید کاهش پیدا می‌کند (معادله ۳).

۵- رنگ اکسید شده (S^+) در تماس با محلول الکترولیت، الکترون‌ها را از یون یدید پذیرش کرده و به حالت پایه (S) برمی‌گردد (معادله ۵). یون یدید نیز پس از انتقال الکترون به حالت اکسید شده خود یعنی یون تری یدید تبدیل می‌شود (معادله ۴).



شکل ۲-۶- نحوه عملکرد دقیق یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگ