

مطالعه مروری روی خواص خوردگی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای انعطاف پذیر

سید محمد جواد یوسفی شریک آباد^{۱*}، سیروس جوادپور^۲، احمد ایران نژاد^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲- استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۳- استادیار بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

*Smjyousefi@gmail.com

ارسال: تیر ماه ۹۶ پذیرش: مرداد ماه ۹۶

چکیده

محدود بودن انرژی‌های فسیلی و آلاینده بودن آن‌ها، همچنین بحران انرژی موجود در دنیای امروز باعث شده است تا بشر رو به سوی انرژی‌های نو مانند انرژی خورشیدی بیاورد. سلول‌های خورشیدی از کاربردهای رایج و اساس انرژی خورشیدی هستند که به دلیل امکان تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی و نیز مزایایی از قبیل قابلیت اطمینان بالا، عدم ایجاد آلودگی، عمر طولانی و امکان بکارگیری در مقیاس‌های کوچک مورد توجه قرار دارند. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به دلیل بازدهی نسبتاً بالا و هزینه تولید کم به سرعت در دهه‌های اخیر توسعه یافته و تجاری شده اند. امروزه این دسته از سلول‌های خورشیدی به منظور داشتن قابلیت انعطاف‌پذیری و قیمت مناسب روی زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر مختلف از جمله زیرلایه‌های فلزی تولید می‌شوند. علی‌رغم مزایای بسیار زیاد زیرلایه‌های فلزی، مشکلات خوردگی یکی از چالش‌هایی است که از پیشرفت روز افزون آن‌ها جلوگیری می‌کند. در پژوهش حاضر مطالعاتی که تاکنون در این زمینه صورت گرفته است مرور شده است.

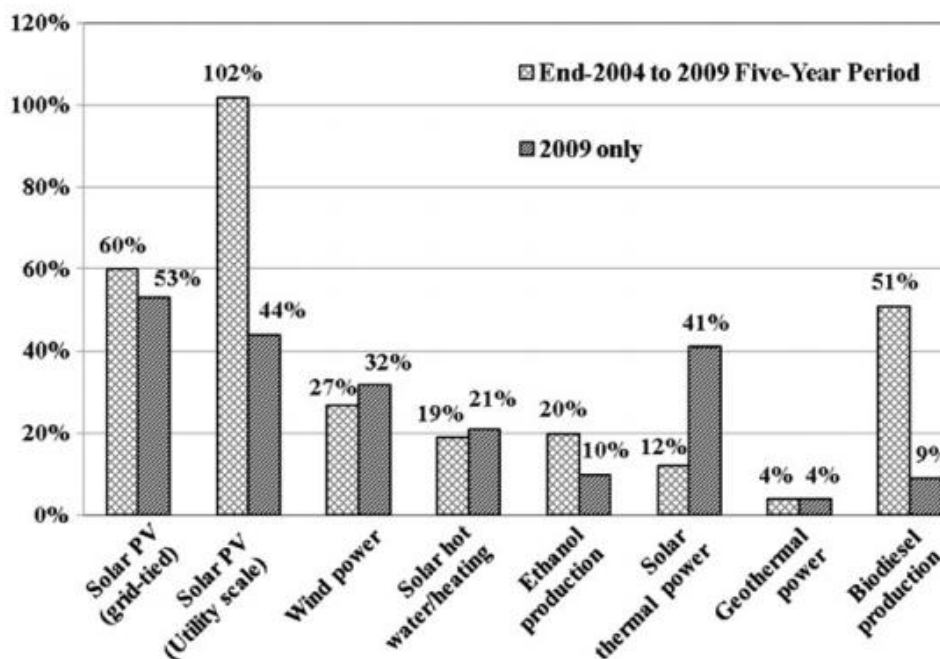
کلمات کلیدی: سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه، زیرلایه‌های فلزی، خوردگی.

۱. مقدمه

تقاضا برای انرژی در جهان مدام رو به افزایش است و پیش‌بینی می‌شود که توان مصرفی جهان که امروزه ۱۳ تراوات است تا سال ۲۰۵۰ به ۲۳ تراوات برسد. همچنین سوخت‌های فسیلی که ۸۰٪ انرژی مورد نیاز جهان را تولید می‌کنند به سرعت رو به اتمام هستند [۱] و در آینده نزدیک قطعاً قیمت آن‌ها به شدت افزایش خواهد یافت [۲]. از طرفی با سوزاندن سوخت‌های فسیلی میزان کربن دی‌اکسید موجود در اتمسفر افزایش خواهد یافت و مشکلات اساسی اعم از آلودگی محیط زیست و گرم شدن کره‌ی زمین را در پی خواهد داشت [۳]. به همین منظور توجه‌ها به سمت منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر معطوف شده و انواع مختلفی از انرژی‌های تجدیدپذیر از جمله انرژی هسته‌ای، انرژی خورشیدی، انرژی بادی، انرژی امواج دریایی^۱ و

^۱ - Marine Energy

بیوانرژی^۱ توسعه پیدا کرده‌اند [۴]. به عنوان مثال اتحادیه‌ی اروپا که در سال ۲۰۰۸ فقط ۱۰/۳٪ از انرژی مورد نیاز خود را با استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر تامین می‌کرد، برنامه دارد که این میزان به ۲۰٪ در سال ۲۰۲۰ برسد [۵]. در همین راستا ایالات متحده نیز سرمایه‌گذاری بیش از ۸۰ میلیارد دلار برای گسترش انرژی‌های نو و کاهش اثر گازهای گلخانه‌ای انجام داده است. و به طور کلی استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر مدام رو به افزایش است، به طوری که از سال ۲۰۰۳ تا ۲۰۰۸ افزایش ۵۰٪ داشته است [۵]. در بین منابع انرژی تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی زیاد مورد توجه قرار گرفته است. زیرا میزان تشعشع خورشیدی که به زمین می‌رسد حدوداً ده هزار برابر بیشتر از نیاز کنونی انرژی در دنیا است [۲]. انرژی خورشیدی را می‌توان به طور مستقیم با تکنولوژی حرارتی خورشیدی^۲، سلول‌های خورشیدی و تکنولوژی‌های تولید گاز هیدروژن از خورشید^۳ مورد استفاده قرار داد [۴]. اما از آنجایی که سلول‌های خورشیدی قادرند به طور مستقیم تشعشع خورشیدی را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند خیلی بیشتر از سایر تکنولوژی‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته‌اند. به گونه‌ای که در یک دوره ۵ ساله بین اواخر سال ۲۰۰۴ تا ۲۰۰۹ این سیستم‌ها رشد سالیانه ۶۰٪، در برابر سایر تکنولوژی‌های تجدیدپذیر داشته‌اند که در شکل ۱ نشان داده شده است [۵].



شکل ۱- رشد سالیانه انرژی‌های نو بین اواخر ۲۰۰۴ تا ۲۰۰۹ [۵]

سلول‌های خورشیدی ظرفیت آن را دارند که کل نیاز امروز بشر به انرژی را تامین کنند به گونه‌ای که اگر فقط ۱٪ از مساحت کل زمین را با سلول‌های خورشیدی که فقط بازدهی ۱۰٪ دارند پوشانیم، کل نیاز امروز بشر به انرژی تامین خواهد شد [۶]. اما متأسفانه تاکنون در مقایسه با سوخت‌های فسیلی انرژی خورشیدی سهم زیادی در تولید انرژی نداشته است و فقط ۰/۵۴٪ از کل انرژی را به خود اختصاص داده است که از این میزان فقط ۰/۰۴٪ سهم سلول‌های خورشیدی‌ها بوده است [۲]. اما توجه به انرژی‌های خورشیدی و خصوصاً سلول‌های خورشیدی به طور فزاینده‌ای در حال افزایش است و بر طبق سناریوها تا سال ۲۰۵۰، ۱۵-۳۰٪ از کل الکتریسیته با سلول‌های خورشیدی تامین خواهد شد [۷]. و اهمیت بحران انرژی به قدری است که امروزه شرکت‌های بزرگ نفتی مثل Shell و BP سرمایه‌گذاری زیادی را در این زمینه انجام داده‌اند [۲]. تا سال ۲۰۱۵

² - Bio Energy

¹ - Solar Thermal Technology

² - Solar Hydrogen Gas Production Technology

کشورهای چین و آلمان در استفاده از سلول‌های خورشیدی پیشتاز بوده‌اند اما متأسفانه در ایران توجه چندانی به سلول‌های خورشیدی نشده است [۸]. میزان تابش انرژی خورشیدی در ایران از حد متوسط جهانی بالاتر می‌باشد. پس می‌تواند که امروزه توجهی ویژه‌ای به انرژی خورشیدی و احداث نیروگاه‌های عظیم خورشیدی با تکیه بر دانش بومی در کشور داشته باشیم.

۲. معرفی، مزایا و معایب نسل‌های گوناگون سلول‌های خورشیدی

به طور کلی سلول‌های خورشیدی را براساس تکنیکها و موادی که برای ساختشان استفاده می‌شود به سه نسل تقسیم‌بندی می‌کنند [۴]. بازده سلول‌های خورشیدی مختلف از دهه هفتاد میلادی تاکنون توسط سازمان جهانی انرژی‌های تجدیدپذیر^۱ ارائه شده است که در شکل ۲ نشان داده شده است. [۹] نسل اول سلول‌های خورشیدی برپایه‌ی سیلیکون تک کریستال است که در ابتدا بازدهی ۶٪ داشتند [۴]. اما امروزه سلول‌های خورشیدی سیلیکونی تک بلور با بازدهی ۲۵/۶٪ و به صورت تجاری با میانگین بازدهی ۱۶٪ موجود می‌باشد [۸]. اما متأسفانه هزینه‌ی تولید الکتریسیته به وسیله‌ی این دسته از سلول‌های خورشیدی، خیلی بیشتر از هزینه‌ی تولید آن با استفاده از سوخت‌های فسیلی و حتی انرژی هسته‌ای است. به دلیل همین هزینه‌های بالا صنایع تولید کننده این دسته از سلول‌های خورشیدی مورد حمایت‌های دولتی هستند [۱۰]. نسل دوم سلول‌های خورشیدی به دلیل ضخامت کمتر به سلول‌های خورشیدی لایه نازک معروف‌اند. از این دسته می‌توان به سلول‌های خورشیدی مس ایندیم گالیم دی‌سلناید^۲ و کادمیوم تلوراید^۳ اشاره کرد [۱۰]. این دسته از سلول‌های خورشیدی از نسل اول ارزان‌تر بوده ولی در عوض بازده کمتری دارند. ضخامت کم و امکان استفاده از زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر از دیگر مزیت‌های این دسته از سلول‌های خورشیدی است ولی استفاده از مواد سمی و کمیاب باعث عدم پیشرفت این نسل شده است [۱۰]. نسل سوم سلول‌های خورشیدی، سلول‌های خورشیدی هستند که عمدتاً در فاز تحقیقاتی و آزمایشگاهی‌اند این دسته از سلول‌های خورشیدی بر خلاف سلول‌های خورشیدی معمول پیوندگاه p-n ندارند این سلول‌های خورشیدی عبارتند از: سلول‌های خورشیدی مس روی قلع سفید^۴، سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای^۵، سلول‌های خورشیدی آلی^۶، سلول‌های خورشیدی نقطه کوانتومی^۷، سلول-سلول‌های خورشیدی پروسکایتی^۸ [۹ و ۴]. از میان سلول‌های خورشیدی نسل سوم، سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به دلیل بازده نسبتاً بالا و هزینه تولید کمتر، همچنین سمی نبودن و ارزان بودن مواد بیش از همه مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۱]. امروزه به منظور این که بتوان سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای را با استفاده از فرایندهای تولید انبوه روزنامه‌ای^۹ و در نتیجه با هزینه‌ی کمتر ساخت توجه‌ها به سمت تکنولوژی زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر معطوف شده است [۱۲]. از طرفی انعطاف‌پذیر بودن می‌تواند از جنبه‌های کاربردی مزیت بسیار مهمی باشد مثلاً یک سلول خورشیدی انعطاف‌پذیر را می‌توان در مکان‌های مختلف از جمله روی کیف، لباس، لپ‌تاپ و... نصب کرد [۱۳]. زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر مختلفی از جمله فلزات، پلاستیک‌های رسانا، کربن و حتی کاغذ در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به کار می‌رود [۱۰]. زیرلایه‌های فلزی به دلیل قابلیت‌های منحصر به فردشان از جمله مقاومت الکتریکی بسیار پایین و تحمل دمایی زینتر بالا مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند [۱۴].

¹ - National Renewable Energy Laboratory

² - Copper Indium Gallium Di selenide (CIGS)

³ - Cadmium Telluride (CdTe)

⁴ - CuZnSnS solar cells

⁵ - Dye Sensitized Solar Cells(DSSCs)

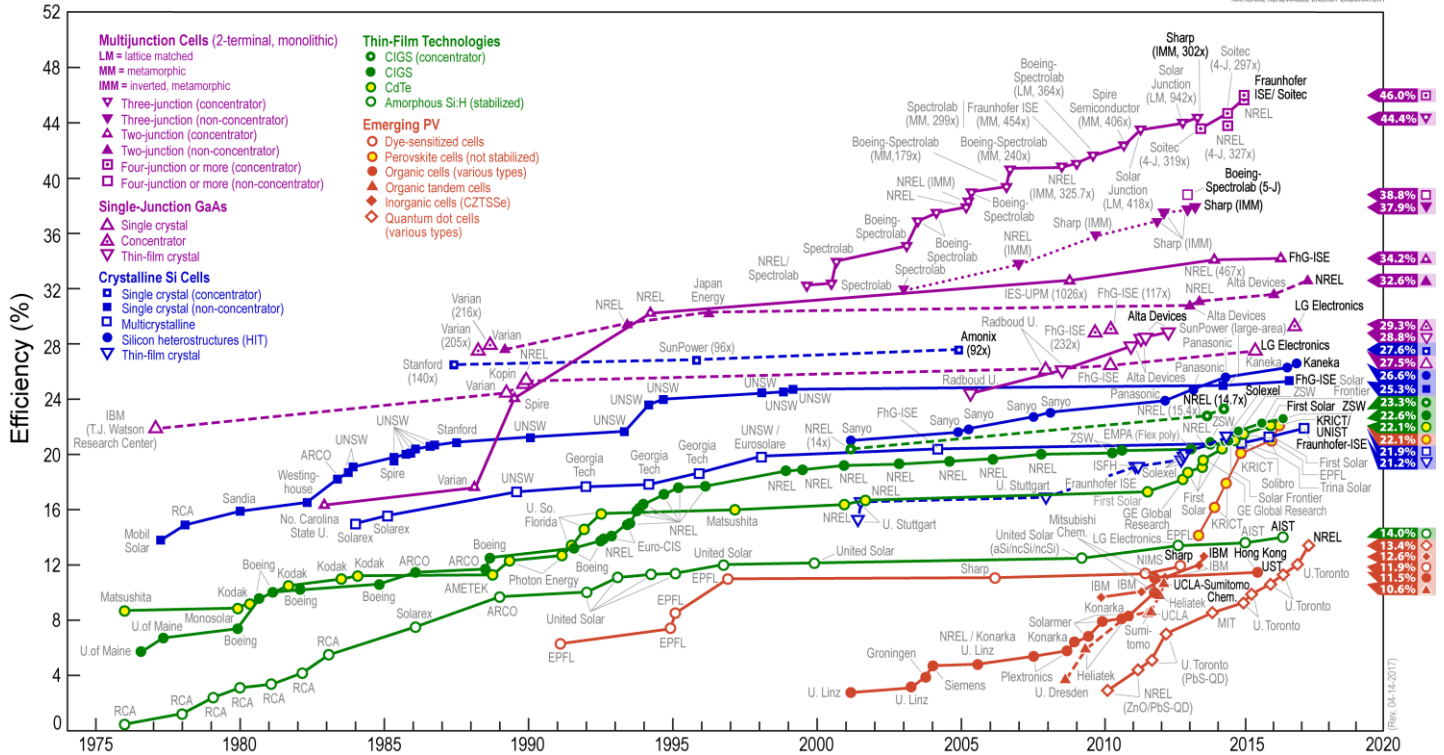
⁶ - Organic Photovoltaics

⁷ - Quantum Dot Solar Cells

⁸ - Perovskite Solar Cells

⁹ - Roll to Roll

Best Research-Cell Efficiencies



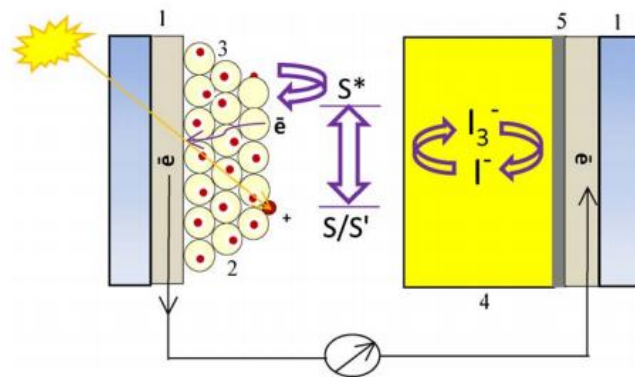
شکل ۲- بازده سلول‌های خورشیدی مختلف از دهه هفتاد میلادی تاکنون [۹]

۳. سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

برخلاف سلول‌های خورشیدی معمول که براساس نیمه رساناها هستند، سلول خورشیدی رنگدانه‌ای یک وسیله‌ی فوتوالکتروشیمیایی است و از دو الکترود ساخته شده است که بر روی زیرلایه‌های رسانا رسوب داده شده اند و با لایه‌ای از الکترولیت حاوی زوج ریدوکس به هم متصل شده‌اند [۲۷].

۱.۳ ساختار یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای به طور معمول از قسمت‌های زیر تشکیل می‌شود. که در شکل ۳ نشان داده شده است [۱]:



شکل ۳- اجزای مختلف سلول خورشیدی رنگدانه‌ای و مکانیزم کار آن: ۱. زیرلایه رسانا ۲. فوتوالکتروود ۳. رنگدانه ۴. الکترولیت ۵. کاتالیست [۱]

۱.۱.۳. زیرلایه‌های رسانا

یک زیرلایه‌ی خوب برای سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، باید ویژگی‌هایی از قبیل مقاومت الکتریکی کم، شفافیت بالا، تحمل دمای بالا به منظور عملیات حرارتی و جلوگیری از نفوذ آب و اکسیژن به داخل سلول و از همه مهم‌تر پایداری شیمیایی را دارا باشد [۲۸]. به طور معمول از زیرلایه‌های شیشه‌ای رسانا در این سلول‌ها استفاده می‌شود [۷]. اما امروزه زیرلایه‌های انعطاف-پذیر مثل فلزات، پلاستیک‌های رسانا، کربن و حتی کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰].

۲.۱.۳. فوتوالکتروود

یک فوتوالکتروود باید ویژگی‌های از جمله ساختار مناسب برای پیوند با رنگدانه، در دسترس بودن به صورت نانو برای جذب کافی رنگدانه، پایداری شیمیایی در الکترولیت و متناسب بودن ترازهای انرژی آن با رنگدانه را دارا باشد. دی اکسید تیتانیم ویژگی‌های بالا را دارد و علاوه بر آن ارزان و در دسترس می‌باشد این ماده در سه فرم کریستالی آناتاس^۱، روتیل^۲ و بروکیت^۳ موجود می‌باشد که فرم مناسب آن برای سلول خورشیدی رنگدانه‌ای آناتاس است. از موارد دیگر به جای دی اکسید اکسید تیتانیم می‌توان به اکسید روی اشاره کرد [۲].

۳.۱.۳. رنگدانه

یک رنگدانه مناسب باید ویژگی‌هایی مثل پایداری طولانی مدت، پیوند خوب با سطح فوتوالکتروود، سازگار بودن با طیف خورشید و پتانسیل ریدوکس مناسب را دارا باشد [۵]. معروفترین رنگدانه‌ها کمپلکس‌های فلز روتنیوم هستند که انواع مختلفی از آن‌ها مثل ۷۱۹ N⁻ به صورت تجاری وجود دارد. لازم به ذکر است از آنجایی که روتنیوم یک فلز گران قیمت و کمیاب است امروزه تلاش‌های زیادی به منظور انتخاب رنگدانه‌های آلی جایگزین به کار گرفته شده است [۱۶].

۴.۱.۳. الکترولیت

به طور کلی الکترولیت دو نقش عمده را در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه ایفا می‌کند: ۱- زوج ریدوکس موجود در آن باعث احیای رنگدانه می‌شود. ۲- و با نفوذ، انتقال بار به سمت الکترود متقابل را تسهیل می‌کند [۲۳]. الکترولیت‌هایی که در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه استفاده می‌شوند در چهار دسته کلی جای می‌گیرند: مایع‌های آلی^۴، مایع‌های یونی^۵، یونی^۵، الکترولیت‌های حالت شبه جامد^۶، الکترولیت‌های حالت جامد^۷ [۷]. رایج‌ترین دسته از الکترولیت‌هایی که در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه کاربرد دارند نوع مایع‌های آلی هستند. الکترولیت‌های مایع آلی معمولاً دارای سه قسمت اصلی می‌باشند [۱]: حلال آلی، زوج ریدوکس و مواد افزودنی. مرسوم‌ترین الکترولیت آلی که امروزه به طور گسترده در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه استفاده می‌شود، حاوی زوج ریدوکس I^- / I_3^- است که حلال آلی آن معمولاً استونیتریل^۸ و ۳-متوکسی پروپینیتریل^۹ می‌باشد و مواد افزودنی مثل ۴-تترابوتیل پیریدین^{۱۰} و یا N-متیل بنزیمیدازول^{۱۱} به آن اضافه می‌شود [۷]. از ویژگی‌های الکترولیت حاوی زوج ریدوکس I^- / I_3^- که باعث استفاده‌ی گسترده آن شده است

¹ - Anatase

² - Rutile

³ - Brookite

⁴ - Organic liquid

⁵ - Ionic liquid

⁶ - Quasi Solid State

⁷ - Solid State

⁸ - Acetonitril

⁹ - Methoxypropionitrile

¹⁰ - Tetrabutylpyridine(TBP)

¹¹ - N-methylbenzimidazol(NMBI)

می‌توان به سینتیک انتقال بسیار سریع، نداشتن بازترکیب الکترون موجود در لایه‌ی رسانش فوتوالکتروود با H^+ موجود در الکتروولیت، پتانسیل احیای مناسب، جذب کم نور و نفوذ بسیار خوب آن در فوتوالکتروود اشاره کرد [۲۹]. بر همین اساس سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، که با این زوج ریدوکس و رنگدانه‌های کمپلکس فلزی ساخته می‌شوند تا بازدهی ۱۲٪ را نیز داشته‌اند و هر زوج ریدوکس جایگزینی که به کار رود به مراتب بازدهی کمتری برای سلول خورشیدی خواهیم داشت [۲۳]. اما متأسفانه ماهیت بسیار خورنده این زوج ریدوکس، مشکل اصلی آن می‌باشد که باعث می‌شود زیرلایه‌های فلزی مثل طلا، نقره، مس و آلومینیوم به راحتی خورده شوند و حتی باعث انحلال مواد آب بند کننده^۱ سلول می‌شود [۲۹]. به همین منظور امروزه توجه زیادی به الکتروولیت‌های جایگزین با زوج‌های ریدوکس متفاوت مثل کبالت، مس و برم معطوف شده است [۲۲].

۵.۱.۳. لایه‌ی کاتالیست

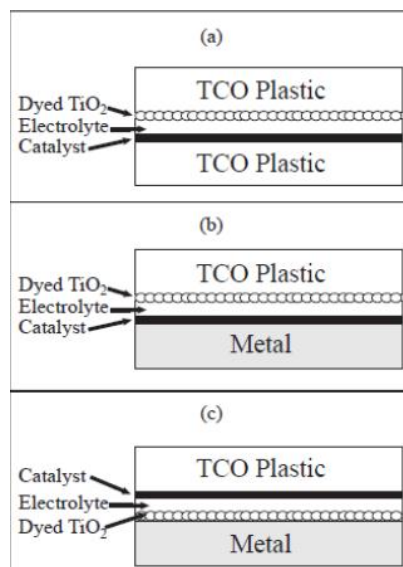
این لایه معمولاً شامل یک لایه‌ی نازک پلاتین است که با فرایندهای مختلفی بر روی زیرلایه‌ی رسانا اعمال می‌شود [۱]. ولی به علت هزینه‌ی بالای پلاتین امروزه جایگزین‌هایی مثل گرافیت به جای آن به کار می‌رود [۱۶].

۲.۳. مکانیزم عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است نور ورودی باعث برانگیخته شدن رنگدانه می‌شود و الکترون از رنگدانه وارد نوار هدایت فوتوالکتروود می‌شود و از طریق زیرلایه‌ی رسانا وارد مدار می‌شود. نقش الکتروولیت احیای رنگدانه به فرم اولیه‌ی آن می‌باشد و در نهایت فرم اکسید شده‌ی الکتروولیت بر روی الکتروود متقابل احیا خواهد شد و مدام این چرخه تکرار می‌شود [۲۷].

۳.۳. انواع سلول خورشیدی رنگدانه‌ای انعطاف‌پذیر

همانطور که قبلاً اشاره کردیم سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه را می‌توان به صورت انعطاف‌پذیر بر روی زیرلایه‌های مختلف از جمله پلاستیک‌های رسانا و فلزات تولید کرد. که این باعث تولید ارزان این سلول‌های خورشیدی با فرایندهای روزنامه‌ای می‌شود. معمولاً سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به صورت انعطاف‌پذیر به سه شکل قابل تولید می‌باشند که در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۰].



¹ - Sealant

شکل ۴- انواع مختلف سلول خورشیدی رنگدانه‌ای انعطاف‌پذیر [۳۰]

همانطور که مشخص است زمانی که از فلزات به عنوان زیرلایه‌های رسانا استفاده می‌کنیم به دلیل شفاف نبودن فلزات حالت معکوس سلول^۱ را خواهیم داشت و برای ورود نور حتما باید یک سمت سلول از پلاستیک رسانا استفاده کرد [۳].

۴.۳. مکانیزم خوردگی زیر لایه‌های فلزی

از میان زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر مختلفی که در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به کار می‌روند، زیرلایه‌های فلزی مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند زیرا با استفاده از این زیرلایه‌ها هزینه‌ی ساخت سلول بسیار کاهش می‌یابد. به عنوان مثال فولاد زنگ نزن قیمتی بسیار کمتر از شیشه‌های رسانا دارد [۳]. مقاومت الکتریکی فلزات بسیار کمتر از سایر زیرلایه‌هاست، که این موضوع باعث افزایش بازده سلول می‌شود به عنوان مثال فولاد زنگ نزن که در مقایسه با سایر فلزات مقاومت بالاتری دارد، مقاومتش حدوداً ۴ برابر کمتر از شیشه‌های رساناست [۳]. فلزات قابلیت تحمل دمای بالایی دارند که باعث می‌شود فوتوالکتروود به خوبی زینتر شود و افزودنی‌های موجود در خمیر^۲ فوتوالکتروود حذف شوند و در نتیجه بازده سلول افزایش یابد [۱۰]. همچنین در برخی از منابع فلزات را براساس اکسیدی که در فصل مشترک فلز و فوتوالکتروود در حین عملیات زینتر انجام می‌شود به دو گروه تقسیم می‌کنند:

- گروه اول: فلزاتی مثل تیتانیوم و تنگستن هستند که اکسید آن‌ها نوع n است.
- گروه دوم: فلزاتی مثل آلومینیوم و نیکل، که اکسیدهای عایقی تشکیل می‌دهند.

به طور کلی گروه اول بسیار مناسب‌تر از گروه دوم می‌باشند و سلول‌های خورشیدی، با بازده بالاتر تشکیل می‌دهند [۳۱]. اما متأسفانه مشکل بزرگ زیرلایه‌های فلزی خوردگی آن‌ها می‌باشد [۳]. زمانی که از خوردگی یک ماده صحبت می‌کنیم هدف اساسی جلوگیری از تخریب آن ماده در اثر واکنش با محیط اطراف می‌باشد. اما زمانی که از خوردگی زیرلایه‌های فلزی در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه صحبت می‌کنیم مهم‌تر از زیرلایه‌های فلزی، تغییرات شیمیایی الکترولیت آن‌ها در اثر انجام واکنش‌های خوردگی می‌باشد که در شکل ۳ مکانیزم این تخریب برای یک زیرلایه‌ی فلزی به عنوان الکترود متقابل نشان داده شده است. به عنوان مثال اگر این زیرلایه از جنس فلز آهن باشد آن گاه واکنش‌ها به صورت زیر خواهد بود:

واکنش آندی:



واکنش کاتدی:

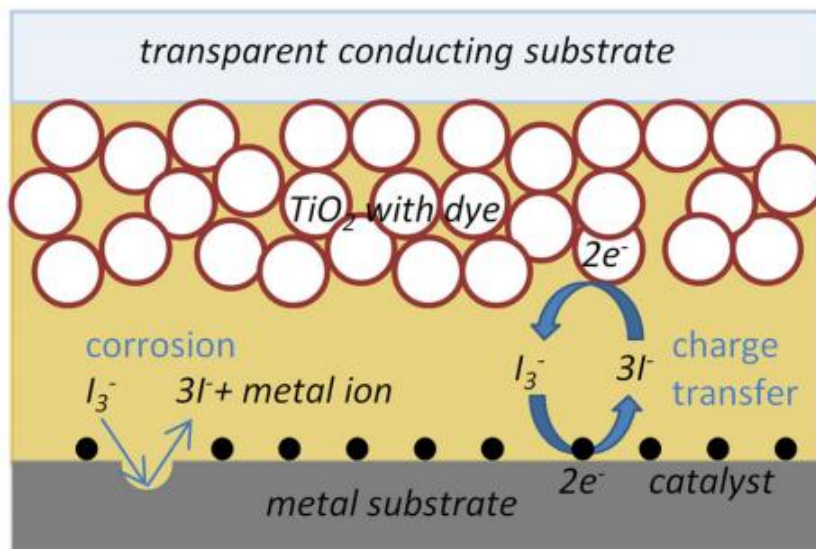


واکنش کلی:



¹ - Reverse Illumination

² - Paste



شکل ۵- مکانیزم خوردگی زیرلایه فلزی در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای [۱۴]

همانطور که مشخص است در نتیجه‌ی این وکنش‌ها الکترولیت از I_3^- تهی خواهد شد که در نتیجه سلول عملکرد خود را از دست خواهد داد [۱۴]. از جمله مشکلات دیگر خوردگی در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: مصرف سطح زیرلایه‌ها خصوصاً الکتروود متقابل که در نتیجه این امر انتقال بار کم شده و فاکتور انباشتگی سلول کم خواهد شد از طرفی محصولات خوردگی می‌توانند در الکترولیت حل شوند و ولتاژ مدار باز سلول را کاهش دهند [۱۴].

در بحث مهندسی خوردگی، نرخ خوردگی کمتر از ۱ mpy عددی بسیار مناسب می‌باشد زیرا صرفاً بحث از تخریب ماده‌ی مورد مطالعه است، اما اگر در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای چنین نرخ‌ی داشته باشیم سلول در کمتر از ۲/۵ ساعت عملکرد خود را از دست خواهد داد. به عنوان یک قانون سرانگشتی^۱ نرخ خوردگی در این سلول‌ها نباید از 10^{-4} mpy بیشتر شود به بیان دیگر دانسیته جریان خوردگی در این حالت باید زیر 1 nA/cm^2 باشد اما همانطور که می‌دانیم در خوردگی‌های معمول دانسیته جریان خوردگی در کمترین حالت‌ها $2 \mu\text{A/cm}^2$ می‌باشد [۱۴]. پس باید توجه ویژه‌ای به خوردگی در این زمینه داشت.

۴. مروری بر مطالعات پیشین

اولین بار یک دانشمند فرانسوی به نام ادموند بکرل^۲ اثر فوتوالکتریک را کشف کرد و همین موضوع باعث توجه محققان و مهندسان به فکر ایده‌ی تبدیل نور به توان الکتریکی و سوخت‌های شیمیایی (هیدروژن) با استفاده از سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی^۳ شد [۶]. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای در دسته‌ی سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی‌اند. از ابتدا نیمه رسانای (فوتوآند) موجود در این نوع سلول‌ها دی‌اکسید تیتانیم بود. اگرچه دی‌اکسید تیتانیم به دلیل گاف انرژی بزرگ جذب کمی خواهد داشت، اما متأسفانه نیمه رساناها با گاف انرژی مناسب در این سلول‌ها از پایداری کافی برخوردار نیستند [۶].

به دلیل گاف انرژی بزرگ دی‌اکسید تیتانیم و در نتیجه جذب کم نور توسط آن اولین بار در سال ۱۹۸۸ شخصی به نام وچ پولوس^۴ گزارش داد که می‌توان از یک الکتروود دی‌اکسید تیتانیم حساس شده با رنگدانه با فروردن در الکترولیت انرژی الکتریکی تولید کرد. اما در این نوع سلول خورشیدی رنگدانه‌ها در سطح نسبتاً صاف دی‌اکسید تیتانیم جذب می‌شدند و نتیجه

^۱ - Rule of Thumb

^۲ - Edmond Becquerel

^۳ - Photoelectrochemical Cells

^۴ - Vlachopoulos

این جذب یک رنگدانه تک لایه بود که باعث می شد با وجود راندمان بالا در جدایش بارها، هنوز جذب نور بسیار کم و در نتیجه بازدهی این سلول خورشیدی خیلی پایین باشد [۱۵].

در سال ۱۹۹۱، میشل گراتزل^۱ و براین اورگان^۲ این مشکل را با به کار بردن الکتروکود دی اکسید تیتانیم نانومتخلخل که دارای سطح زیادی است حل کردند که در این حالت نانوالکتروکود قادر است هزاربرابر بیشتر جذب رنگدانه داشته باشد [۱۶]. از ابتدای اختراع، مطالعات زیادی بر روی سلولهای خورشیدی رنگدانه‌ای انجام شده است [۱۷]. از جمله:

- سنتز مولکولهای رنگدانه جدید
- آنالیزهای تئوری فرایندهای انتقال بار در آنها
- بررسی الکترولیت‌های جدید به منظور استفاده در آنها
- ساخت سلولها با روش‌های نوین
- مطالعات بر روی زیرلایه‌های رسانا در آنها

همانگونه که در ابتدای بحث اشاره شد از جمله زیرلایه‌های رسانا که در سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه به کار می‌روند زیرلایه‌های فلزی‌اند که متاسفانه اکثر آنها در الکترولیت‌های سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه به سرعت دچار خوردگی می‌شوند بر همین اساس تحقیقات زیادی در این زمینه صورت گرفته است که در ادامه به برخی از این کارها اشاره خواهد شد:

در سال ۲۰۰۴ ما^۳ و همکاران [۱۸] فولاد زنگ نزن، نیکل، مس و آلومینیوم را در کنار زیرلایه‌های پلاستیکی و فلزی به منظور استفاده به عنوان الکتروکود متقابل مورد بررسی قرار دادند. مس و آلومینیوم به سرعت در الکترولیت حاوی زوج ریدوکس^۴ I^-/I_3^- خورده شدند، در حالی که فولاد زنگ نزن و نیکل از مقاومت خوبی برخوردار بودند.

در سال ۲۰۰۵ فنگ^۵ و همکاران [۱۹] ورقه‌های نیکل، و فولاد زنگ نزن را در مقایسه با سایر زیرلایه‌های پلاستیکی و شیشه‌ای در الکترولیت حاوی زوج ریدوکس I^-/I_3^- مورد بررسی قرار دادند. ورقه‌های نیکل دچار خوردگی می‌شدند اما فولادهای زنگ نزن به عنوان گزینه‌ای مناسب برای زیرلایه‌های فوتوالکتروکود معرفی شدند زیرا به دلیل کاهش مقاومت داخلی سلول حدوداً ۲۰٪ بازده سلول را بهبود می‌دادند.

در سال ۲۰۰۶ تیوولا^۶ و همکاران [۲۰] پایداری فلزات مختلف از جمله فولاد زنگ نزن، مس، و فولاد کربنی ساده با پوشش روی، را در الکترولیت حاوی زوج ریدوکس I^-/I_3^- با تستهای غوطه‌وری و کپسوله کردن مورد بررسی قرار دادند که فولاد زنگ نزن، و فولاد کربنی پایداری خوبی داشتند و وقتی به عنوان الکتروکود متقابل به کار می‌رفتند سلول خورشیدی به ترتیب بازدهی ۳/۶٪ و ۳/۱٪ را نشان می‌داد.

در سال ۲۰۰۷ اونودا^۷ و همکاران [۱۱] از فلزات تیتانیم، فولاد زنگ نزن و شیشه رسانا به عنوان زیرلایه‌ی سلول خورشیدی حساس به رنگدانه استفاده کردند که از این میان، بازدهی سلولها با تیتانیم خیلی بهتر از فولاد زنگ نزن و شیشه رسانا بود. در سال ۲۰۰۸ پارک^۸ و همکاران [۲۱] فولاد زنگ نزن را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای زیرلایه‌های رسانا در سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه با بازده بالاتر از ۸٪ پیشنهاد دادند و مشکل این زیرلایه را نداشتن پایداری در درازمدت ذکر کردند.

⁵ - Michael Gratzel

⁶ - Brain Oregan

¹ - Tingli Ma

² - Redox

³ - Xiaoming Fang

⁴ - Minna Toivola

⁵ - K. Onoda

⁶ - Jong Hyeok Park

در سال ۲۰۱۰ لی^۱ و همکاران [۲۲] یک الکترولیت برپایه ی زوج ریدوکس $\text{TMFDS}^+ / \text{TMTU}^-$ به جای الکترولیت مرسوم حاوی زوج ریدوکس $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ معرفی کردند که از نظر خوردگی، زیرلایه های آلومینیوم و فولاد زنگ نزن در این الکترولیت جدید پایداری خوبی داشتند.

در سال ۲۰۱۱ داینکه^۱ و همکاران [۲۳] از نوعی رنگدانه جدید بدون فلز و الکترولیت حاوی زوج ریدوکس Fc / Fc^+ در سلول های خورشیدی حساس به رنگدانه استفاده کردند و به بازدهی ۷/۵٪ رسیدند. آن ها ماهیت زوج ریدوکس Fc / Fc^+ را غیرخورنده تر از زوج ریدوکس $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ذکر کردند.

در سال ۲۰۱۱ رینولدز^{۱۱} و همکاران [۲۴] یک روش جدید مانیتورینگ خوردگی به منظور بررسی خوردگی مولیبدن، تیتانیم، روی، آلومینیوم، آهن و فولاد زنگ نزن در تماس با الکترولیت حاوی زوج ریدوکس $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ارائه کردند و نتیجه این بود که فلزی مثل تیتانیم در برابر خوردگی بسیار مقاوم و بهترین گزینه به منظور استفاده به عنوان زیرلایه ی رسانا می باشد. همچنین مولیبدن و فولاد زنگ نزن هم مقاومت خوبی داشتند در حالی که سایر نمونه ها در این محیط به شدت دچار خوردگی می شدند.

در سال ۲۰۱۳ میتونز^۲ و همکاران [۲۵] زیرلایه های فلزی فولاد زنگ نزن، نیکل، تیتانیم، آلومینیوم، مس و روی را به عنوان الکترومد مقابل در سلول های خورشیدی رنگدانه ای که الکترولیت آن ها حاوی زوج ریدوکس کبالت بود، بکار بردند. آلومینیوم، مس و روی در این سلول ها بازده و پایداری کمی نشان دادند.

در سال ۲۰۱۵ بارگیوا^۳ و همکاران [۲۶] الکترولیت جایگزینی برپایه ی تیولیت^۴ به جای الکترولیت مرسوم حاوی زوج ریدوکس $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ معرفی کردند، مشاهده کردند که این الکترولیت قادر است بر روی زیر لایه های فلزی یک لایه ی پسیو تشکیل دهد و از خوردگی آن ها جلوگیری کند.

در سال ۲۰۱۷ ایونهی شین^۵ و همکاران [۳۲] با استفاده از خوردگی لایه های نازک تیتانیم بر روی زیرلایه ی شیشه ای در سلول خورشیدی رنگدانه ای موفق به تولید شبکه ی نانوسیمی دی اکسید تیتانیم شفاف شدند که سلول خورشیدی رنگدانه ای تولید شده با این فوتوالکترومد رسانایی نوری متوسط و بازده تبدیل توان بیشتری از سلول های قبلی نشان داد.

۵. نتیجه گیری

به طور کلی سلول های خورشیدی انعطاف پذیر حساس به رنگدانه که بر روی زیرلایه های فلزی ساخته می شوند به دلیل هزینه ی کم و استفاده از فرایندهای تولید روزنامه ای برای ساختشان، پتانسیل بالایی برای تجاری شدن دارند اما با این وجود مشکلات پایداری و نداشتن مقاومت به خوردگی زیرلایه های فلزی در این نوع از سلول های خورشیدی مشکل اصلی در تجاری سازی آن ها است مطالعات صورت گرفته تاکنون تیتانیم را بهترین فلز برای ساخت این نوع از سلول های رنگدانه ای پیشنهاد کرده اند اما به دلیل قیمت بالای این فلز، باید مطالعات بیشتری بر روی فلزات مختلف از جمله آلومینیوم صورت گیرد تا تولید این نوع از سلول های خورشیدی رنگدانه ای از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد.

⁷ - Dongmei Li

⁸ - Dimer Tetramethylformainium Disulfide Dication

⁹ - Tetramethylthiourea

¹⁰ - Torben Daeneke

¹ - Kati Miettunen

² - Rishabh Bhargava

³ - Thiolate

⁵ - Eunhye Shin

1. Mehmood, U., Rahman, S. U., Harrabi, K., Hussein, I. A., & Reddy, B. V. S. (2014). Recent advances in dye sensitized solar cells. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014
2. Toivola, M. (2010). Dye-sensitized solar cells on alternative substrates. Ph.D. Thesis, University of TKK Finland
3. Toivola, M., Halme, J., Miettunen, K., Aitola, K., & Lund, P. D. (2009). Nanostructured dye solar cells on flexible substrates. *International Journal of Energy Research*, 33(13), 1145-1160.
4. T. V Arjunan and T. S. Senthil,(2013) "Review: Dye sensitised solar cells," *Mater. Technol.*, vol. ۲۸, no. ۱-۲, pp. ۹-۱۴.
5. Gong, J., Liang, J., & Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848-5860.
6. M. Grätzel,(2001) "Photoelectrochemical cells Michael," *Nature*, vol. ۴۱۴, no. ۹۵۱۸, pp. ۳۳۸-۳۴۵.
7. Hashmi, G., Miettunen, K., Peltola, T., Halme, J., Asghar, I., Aitola, K., ... & Lund, P. (2011). Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3717-3732.
8. Luque, A., & Hegedus, S. (Eds.). (2011). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons.
9. "Research Cell Efficiency Records," National Center for Photovoltaics, (2017). [Online]. Available: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
10. Fan, K., Li, R., Chen, J., Shi, W., & Peng, T. (2013). Recent Development of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Flexible Substrates. *Science of Advanced Materials*, 5(11), 1596-1626.
11. Wang, H., Liu, Y., Huang, H., Zhong, M., Shen, H., Wang, Y., & Yang, H. (2009). Low resistance dye-sensitized solar cells based on all-titanium substrates using wires and sheets. *Applied surface science*, 255(22), 9020-9025.
12. Watson, T. M., Reynolds, G. J., & Worsley, D. A. (2011). Painted steel mounted dye sensitised solar cells: titanium metallisation using magnetron sputtering. *Ironmaking & Steelmaking*, 38(3), 168-172.
13. Miettunen, K., Halme, J., & Lund, P. (2013). Metallic and plastic dye solar cells. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 2(1), 104-120.
14. J. R. and P. L. Kati Miettunen, Jarkko Etula, Tapio Saukkonen, Sami Jouttijärvi, Janne Halme,(2014) "Insights into corrosion in dye solar cells Kati," *Prog. photovoltaics*, vol. ۱۵, no.
15. Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J., & Grätzel, M. (1988). Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films. *Journal of the American Chemical Society*, 110(4), 1216-1220.
16. Soga, T. (Ed.). (2006). *Nanostructured materials for solar energy conversion*. Elsevier.
17. Ito, S., Rothenberger, G., Liska, P., Comte, P., Zakeeruddin, S. M., Péchy, P., ... & Grätzel, M. (2006). High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode. *Chemical Communications*, (38), 4004-4006.
18. Ma, T., Fang, X., Akiyama, M., Inoue, K., Noma, H., & Abe, E. (2004). Properties of several types of novel counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 574(1), 77-83.
19. Fang, X., Ma, T., Akiyama, M., Guan, G., Tsunematsu, S., & Abe, E. (2005). Flexible counter electrodes based on metal sheet and polymer film for dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 472(1), 242-245.

20. Toivola, M., Ahlskog, F., & Lund, P. (2006). Industrial sheet metals for nanocrystalline dye-sensitized solar cell structures. *Solar energy materials and solar cells*, 90(17), 2881-2893.
21. Park, J. H., Jun, Y., Yun, H. G., Lee, S. Y., & Kang, M. G. (2008). Fabrication of an efficient dye-sensitized solar cell with stainless steel substrate. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(7), F145-F149.
22. Li, D., Li, H., Luo, Y., Li, K., Meng, Q., Armand, M., & Chen, L. (2010). Non-Corrosive, Non-Absorbing Organic Redox Couple for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 20(19), 3358-3365.
23. Daenke, T., Kwon, T. H., Holmes, A. B., Duffy, N. W., Bach, U., & Spiccia, L. (2011). High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes. *Nature chemistry*, 3(3), 211-215.
24. Reynolds, G. J., Watson, T. M., Williams, G., & Worsley, D. (2011). Corrosion resistance of metallic substrates for the fabrication dye-sensitized solar cells. *ECS Transactions*, 33(17), 129-138.
25. Miettunen, K., Saukkonen, T., Li, X., Law, C., Sheng, Y. K., Halme, J., ... & Lund, P. (2013). Do counter electrodes on metal substrates work with cobalt complex based electrolyte in dye sensitized solar cells?. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(2), H132-H137.
26. Bhargava, R., Daenke, T., Thompson, S. J., Lloyd, J., Palma, C. A., Reichert, J., ... & Bach, U. (2015). Dual-Function Smart Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells: 5-Mercaptotetrazoles as Redox Mediator and Corrosion Repressor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(34), 19613-19618.
27. Watson, T., Reynolds, G., Wragg, D., Williams, G., & Worsley, D. (2013). Corrosion monitoring of flexible metallic substrates for dye-sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2013.
28. Fan, X., Wang, F., Chu, Z., Chen, L., Zhang, C., & Zou, D. (2007). Conductive mesh based flexible dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 90(7), 073501.
29. Hardin, B. E., Snaith, H. J., & McGehee, M. D. (2012). The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics*, 6(3), 162-169.
30. Yugis, A. R., Mansa, R. F., & Sipaut, C. S. (2015). Review on metallic and plastic flexible dye sensitized solar cell. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 78, No. 1, p. 012003). IOP Publishing.
31. Balasingam, S. K., Kang, M. G., & Jun, Y. (2013). Metal substrate based electrodes for flexible dye-sensitized solar cells: fabrication methods, progress and challenges. *Chemical communications*, 49(98), 11457-11475.
32. Shin, E., Jin, S., & Hong, J. (2017). Transparent TiO₂ nanowire networks via wet corrosion of Ti thin films for dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 416, 353-357.