



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

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

[لَا يُكَلِّفُ اللَّهُ نَفْسًا إِلَّا وُسْعَهَا لَهَا مَا كَسَبَتْ وَعَلَيْهَا مَا

اَكْتَسَبَتْ رَبَّنَا لَا تُؤَاخِذْنَا إِنْ نَسِينَا أَوْ أَخْطَأْنَا رَبَّنَا وَلَا تَحْمِلْ

عَلَيْنَا إِصْرًا كَمَا حَمَلْتَهُ عَلَى الَّذِينَ مِنْ قَبْلِنَا رَبَّنَا وَلَا تُحَمِّلْنَا مَا

لَا طَاقَةَ لَنَا بِهِ وَاعْفُ عَنَّا وَارْحَمْنَا أَنْتَ مَوْلَانَا

فَانصُرْنَا عَلَى الْقَوْمِ الْكَافِرِينَ]

صَلَّى اللَّهُ الْعَظِيمُ

أقرار المشرفين

نشهد ان اعداد رسالة الماجستير للطالبة (زينب اسماعيل صادق) قد جرى تحت اشرافنا في قسم الكيمياء/كلية العلوم/جامعة ديالى، وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في (علوم الكيمياء).

التوقيع:-

اسم المشرف: أ.د. عامر فاضل داود اسم المشرف: أ.م.د. عبد الكريم محمد علي

المرتبة العلمية:- استاذ المرتبة العلمية:- استاذ مساعد

التاريخ:- 2017 / / التاريخ:- 2017 / /

توصية رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصيات المتوافرة احيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها.

التوقيع:-

الاسم:- د. وسن باقر علي

المرتبة العلمية:- مدرس

التاريخ:- 2017 / /

إقرار المقوم اللغوي

أقر أن إعداد هذه الرسالة الموسومة (تصنيع ودراسة كفاءة خلايا شمسية ذات اصباغ متحسسة (DSSC)) التي قدمتها طالبة الماجستير (زينب اسماعيل صادق) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وصحح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة اللغة وصحة التعبير.

التوقيع:-

الاسم:- أ.د. علي متعب جاسم

المرتبة العلمية:- استاذ

التاريخ:- 2017 / /

إقرار الخبير العلمي

أقر أن رسالة الطالبة الموسومة (تصنيع ودراسة كفاءة خلايا شمسية ذات اصباغ متحسسة (DSSC)) التي قدمتها طالبة الماجستير (زينب اسماعيل صادق) إلى قسم علوم الكيمياء قد تمت مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك اصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع:-

الاسم:- أ.م.د. فراس حبيب عبد الرزاق

المرتبة العلمية:- استاذ مساعد

التاريخ:- 2017 / /

اقرار اعضاء لجنة المناقشة

نشهد اننا اعضاء لجنة المناقشة، اطلعنا على الرسالة الموسومة (تصنيع ودراسة كفاءة خلايا شمسية ذات اصباغ متحسسة DSSC) وقد ناقشنا الطالبة (زينب اسماعيل صادق)، في محتوياتها وفي ما له علاقة بها، ووجدنا انها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

رئيس اللجنة

التوقيع:-

الاسم :- أ.د. كريم هنيكش حسن

المرتبة العلمية:- استاذ

التاريخ:- / / 2017

عضو اللجنة

التوقيع:-

الاسم:- أ.م.د. وضاح ناجي جاسم

المرتبة العلمية:- استاذ مساعد

التاريخ:- / / 2017

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:-

الاسم:- أ.م. د. عبد الكريم محمد علي

المرتبة العلمية:- استاذ مساعد

التاريخ:- / / 2017

عضو اللجنة

التوقيع:-

الاسم:- أ.م.د. احمد نجم عبد

المرتبة العلمية:- استاذ مساعد

التاريخ:- / / 2017

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:-

الاسم:- أ. د. عامر فاضل داود

المرتبة العلمية:- استاذ

التاريخ:- / / 2017

مصادقة عمادة كلية العلوم-جامعة ديالى

التوقيع:-

الاسم:- أ.د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية:- استاذ

التاريخ:- / / 2017

شكر وتقدير

Acknowledgment

الحمد لله رب العالمين. الذي هدانا لنعمة العلم وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا..
الى كل من رافقني في مسيرة حياتي.. والى كل من أدين له بالعرفان والجميل..

الى تلك الشيبة البيضاء.. الى معنى الكرامة والعطاء.. الى أبي
الى جنة الرحمن على الارض.. الى بركة الدعاء.. الى امي
الى معنى حياتي.. ونصفي الأجل.. الى زوجي

الى من صاغوا العلم.. حروفاً فكانوا للفكر منارة..
الى من يصنعون المستقبل.. الى فخر الاجيال..

الى عمادة كلية العلوم المحترمة..

ورئاسة قسم الكيمياء..

الى اساتذتي الكرام مشرفي بحثي..

أ.د. عامر فاضل النعيمي _ أ.م.د. عبد الكريم السامرائي

والى لجنة المناقشة المحترمة..

والى كل من قدم العون والمساعدة لأكمال رسالتي..

الى مدير عام هيئة البحث والتطوير في وزارة الصناعة والمعادن..

د. مظهر صادق سبع..

والى كل من ساعدني فيها..

اقدم لهم شكري وتقديري..

وأهدي جهدي المتواضع هذا..

ومن الله التوفيق..

جدول المحتويات

أ	شكر وتقدير
ب	جدول المحتويات
هـ	قائمة المختصرات
و	قائمة الاشكال
ح	قائمة الجداول
ط	الملخص
1	المقدمة
1	1.1 المواد النانوية
1	2.1 تحضير المواد النانوية
3	3.1 تشخيص المواد النانوية
3	1.3.1 حيود الاشعة السينية
3	2.3.1 المجهر الالكتروني الماسح
4	3.3.1 مجهر القوة الذرية
5	4.1 الطاقة المتجددة
5	1.4.1 طاقة الرياح
6	2.4.1 الطاقة الكهرومائية
6	3.4.1 الكتلة الحيوية
6	4.4.1 طاقة المحيط
6	5.4.1 الطاقة الحرارية الارضية
6	6.4.1 الطاقة الشمسية
7	5.1 الخلية الشمسية
7	1.5.1 لمحة تاريخية عن الخلايا الفولتاضوئية
8	2.5.1 تطوير الخلية الشمسية
8	1.2.5.1 الجيل الاول
8	2.2.5.1 الجيل الثاني
8	3.2.5.1 الجيل الثالث :
8	4.2.5.1 الجيل الرابع

8	6.1 الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة
10	1.6.1 استقراره الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة
11	7.1 اشباه موصلات اوكسيد الفلز
12	1.7.1 ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2):
13	8.1 الاصباغ المحفزة ضوئيا
14	1.8.1 اصباغ التحسس الضوئية الصناعية
15	2.8.1 الاصباغ المحفزة ضوئيا الطبيعية
16	9.1 الكتروليت الخلية
17	1.9.1 الالكتروليت ($Co(II)/Co(III)$)
17	2.9.1 الالكتروليت (I/I_3^-)
17	3.9.1 المضافات في الالكتروليتات
18	10.1 القطب المعاكس (الكاثود)
21	11.1 تقييم الخلية الشمسية
23	12.1 المسح الادبي
27	13.1 الهدف من الدراسة
28	الجزء العملي
28	1.2 المواد والاجهزة
29	2.2 الاجراءات العملية
30	1.2.2 تنظيف زجاج ITO وورق Ti
30	2.2.2 تصنيع الانودات الفعالة
30	1.2.2.2 التصنيع باستخدام جسيمات TiO_2 النانوية
31	2.2.2.2 تصنيع انايبب التيتانيوم النانوية
32	3.2.2 تحضير الاقطاب المعاكسة (الكاثود)
32	1.3.2.2 تحضير قطب البلاتين المعاكس
33	2.3.2.2 تصنيع قطب متعدد الانلين المعاكس
34	3.3.2.2 تصنيع قطب متعدد الثايوفين المعاكس
34	4.3.2.2 تصنيع قطب متعدد البايروول الموصل
35	4.2.2 تحضير الاصباغ الطبيعية
35	5.2.2 تحضير الكتروليت الخلية
35	6.2.2 تجميع الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة
35	3.2 تقييم الخلايا الشمسية
37	النتائج والمناقشة

37	1.3 تحضير انابيب اوكسيد التيتانيوم النانوية بطريقة الاكسدة
38	2.3 القياسات الطيفية للاقطاب
38	1.2.3 قياس FTIR
40	2.2.3 قياس حيود الاشعة السينية (XRD)
42	3.2.3 القياس بمجهر القوة الذرية (AFM)
54	4.3.2 القياس بمجهر المسح الالكتروني (SEM)
54	3.3 اطياف الامتصاص للصبغات
55	4.3 تشخيص الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة المجمعة
61	الاستنتاجات
62	الاقتراحات للعمل المستقبلي
63	المصادر

قائمة المختصرات

المختصر	المعنى
AFM	مجهر القوة الذرية
CB	حزمة التوصيل
CBD	الترسيب الحوضي كيميائيا
CE	القطب المعاكس
CNTs	انابيب الكربون النانوية
CVD	ترسيب الابخرة كيميائيا
DSSC	الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة
ff	عامل الملئ
FTIR	مطيافية الاشعة تحت الحمراء
HOMO	الاوربیتال الجزيئي المشغول الاعلى
ITO	الانديوم المشوب بأوكسيد القصدير
I-V	فولتية - تيار
LUMO	الاوربیتال الجزيئي غير المشغول الاوطئ
m	متر
MFM	مجهر القوة المغناطيسية
nm	نانومتر
PANI	متعدد الانلين
PC	الحاسبة الشخصية
PE	القطب الضوئي
PH	الاس الهيدروجيني
PPY	متعدد البايرون
PTh	متعدد الثايوفين
SEM	المجهر الماسح الالكتروني
SPM	مجهر المسح الاستكشافي
STM	مجهر المسح النفقي
TCO	الاوksيد الموصل الشفاف
TEM	المجهر الالكتروني النافذ
TNTs	انابيب التيتانيوم النانوية
VB	حزمة التكافؤ
Vol%	النسبة المئوية الحجمية
Wt%	النسبة المئوية الوزنية
XRD	حيود الاشعة السينية
% η	كفاءة تحويل الطاقة

قائمة الأشكال

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
1-1	مخطط لطرق تحضير المواد النانوية	2
2-1	حيود الأشعة السينية	3
3-1	مجهر القوة الذرية (AFM)	5
4-1	وصلات p-n للخلية الشمسية	7
5-1	تركيب الخلية الشمسية ذات الصبغة المحفزة	9
6-1	مبدأ عمل الـ DSSC	10
7-1	حزمة التوصيل (CB) وحزمة التكافؤ (VB) للفلز (a)، لشبه الموصل (b) وللعازل (c)	11
8-1	اشباه الموصلات نوع n (a) ونوع p (b)	12
9-1	وحدة الخلية لـ (a) الأنتايس لـ TiO_2 و (b) الروتيل لـ TiO_2	12
10-1	التركييب التطبيقية لبعض الاصباغ العضوية الفلزية	14
11-1	جزيئة الانثوسيانين	15
12-1	اشكال متعدد الانلین	20
13-1	جزيئة متعدد البايروول	21
14-1	جزيئة متعدد الثايوفين	21
15-1	منحنى تيار - فولتية التوضيحي	22
1-2	زجاجة ITO التنظيفة	30
2-2	الانود الضوئي TiO_2	31
3-2	تحضير قطب الـ TNT	31
4-2	قطب TNT	32
5-2	قطب البلاتين الموصل	32
6-2	تحضير قطب متعدد الانلین	33
7-2	قطب متعدد الانلین	33
8-2	قطب متعدد الثايوفين الموصل	34
9-2	قطب متعدد البايروول الموصل	34
10-2	الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة	35
11-2	نظام تقييم الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة	36
1-3	مخطط تيار/زمن لنمو انابيب الـ TiO_2	38
2-3	طيف FTIR لقطب متعدد الانلین PANI	39
3-3	طيف الـ FTIR لمتعدد الثايوفين	39
4-3	طيف الـ FTIR لمتعدد البايروول	40
5-3	انماط XRD لـ TiO_2 (a) و TNT (b)	41
6-3	A- صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور AFM 2D و 3D لقطب TiO_2 (عجينة TiO_2 المطلية على زجاج ITO)	42
7-3	A- صورة AFM التي تبين تحليل المقطع الخطي B و C - صور AFM 2D و 3D لقطب الـ TNT المحضر بطريقة الاكسدة (0.4wt% من NH_4F ، 3vol% من H_2O و 87.8vol% من الاثلین كلايکول مع جهد اكسدة 60v لمدة ساعة واحدة)	44

قائمة الاشكال

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
8-3	A- صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لقطب متعدد البايرون المحضر بطريقة البلمرة (0.1M من البايرون مع 0.25M من حامض الاوكزاليك)	46
9-3	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)	48
10-3	A- صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لطبقات البلاتين المطلية على زجاج ITO	50
11-3	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)	52
12-3	A- المقطع العلوي، B- المقطع الجانبي لقطب الـ TNT المحضر بطريقة الاكسدة (0.4wt% من NH_4F ، 3vol% من H_2O و 87.8vol% من الاثلين كلايكل مع جهد اكسدة 60v لمدة ساعة واحدة)	54
13-3	طيف الامتصاص لصبغة الرمان	54
14-3	طيف الامتصاص لصبغة الشمندر	55
15-3	اختبارات I-V لاربع DSSCs مجمعة من TiO_2/ITO glass كأنود وانواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الشمندر	55
16-3	اختبارات I-V لاربع DSSCs مجمعة من TNT/Ti كأنود وانواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الشمندر	56
17-3	اختبارات I-V لاربع DSSCs مجمعة من TiO_2/ITO glass كأنود وانواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الرمان	56
18-3	اختبارات I-V لاربع DSSCs مجمعة من TNT/Ti كأنود وانواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الرمان	57
19-3	اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و Pt/ITO glass ككاثود وصبغة الشمندر	57
20-3	اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و Pt/ITO glass ككاثود وصبغة الرمان	58
21-3	اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و PANI/ITO glass ككاثود وصبغة الرمان	58
22-3	اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و PTh/ITO glass ككاثود وصبغة الشمندر	59
23-3	اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من TNT/Ti كأنود و PPY/ITO glass ككاثود ونوعين من الصبغات	58

قائمة الجداول

رقم الصفحة	الموضوع	رقم الجدول
28	مواصفات المواد الكيميائية المستخدمة	1-2
29	مواصفات ومنشأ الاجهزة المستخدمة	2-2
38	زمن وصول التيارات الثابتة والقصوى لعملية الاكسدة لورق التيتانيوم في محلول يتألف من 0.4wt% من NH_4F و 3vol% من H_2O و 87vol% من الاثلين كلايكل عند 60v لمدة ساعة	1-3
43	توزيع حجم الجسيمات لقطب TiO_2	2-3
45	توزيع حجم الجسيمات لقطب TNT	3-3
47	توزيع حجم الجسيمات لقطب PPY	4-3
49	توزيع حجم الجسيمات لقطب PANI	5-3
51	توزيع حجم الجسيمات لقطب Pt	6-3
53	توزيع حجم الجسيمات لقطب PTh	7-3
60	قيم الـ DSSCs المجمععة مع 1- TiO_2 النانوي 2- TNTs المؤكسد وبأستخدام صبغة الشمندر	8-3
60	قيم الـ DSSCs المجمععة مع 1- TiO_2 النانوي 2- TNTs المؤكسد وبأستخدام صبغة الرمان	9-3

الملخص Abstract

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) بينما الاصبغ المحفزة تتضمن نوعين من الاصبغ الطبيعية والمحلول الالكتروليتي هو (I^-/I_3^-). تتضمن اشباه الموصلات (TiO_2): دقائق TiO_2 النانوية (مطلية على زجاج الانديوم المشوب بأوكسيد القصدير (ITO) وانايبب التيتانيوم النانوية المحضرة بطريقة الطلاء على ورق التيتانيوم (TNTs)، بينما الاقطاب الموصلة تتضمن: البلاتين (Pt)، متعدد الانلين المتبلر كهرباثيا (PANI)، متعدد الثايوفين (PTh) ومتعدد البايرول (PPY) المتبلرة ايضا كهرباثيا (ايضا متموقعة على زجاج ITO)، اما الاصبغ المستخدمة هي اصبغ طبيعية تتضمن صبغة الرمان (الانثوسيانين) وصبغة الشمندر (البيتالين).

الانودات الضوئية والاقطاب الموصلة تم تشخيصها بعدة تقنيات تتضمن الـ AFM و الـ SEM والـ XRD وكذلك الـ FTIR وتم ايضاح المعلومات من خلال الاشكال التوضيحية. اطياف الامتصاص للاصبغ الطبيعية تم تشخيصها بمطيافية UV-Visible والتي تبين بأن صبغة الرمان تمتص الضوء عند 520nm و 310nm بينما صبغة الشمندر تمتص الضوء عند 479nm و 536nm.

اخيراً تم تخمين كفاءة الـ DSSCs من خلال تشخيص I-V، عامل المليء (ff) و كفاءات التحويل ($\eta\%$) تم قياسها باستخدام المجهاد الساكن.

تم تعيين كفاءات جميع الـ DSSCs كالتالي :

في صبغة الرمان :

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

في صبغة الشمندر :

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

تم الحصول على افضل الكفاءات باستخدام TiO_2/ITO و TNT/Ti كأنودات و Pt/ITO و $PANI/ITO$ ككاثودات في صبغة الرمان حيث كانت 2.64% و 0.75% على التوالي بينما في صبغة الشمندر تم الحصول على اعلى الكفاءات باستخدام TNT/Ti و TiO_2/ITO كأنودات و Pt/ITO ككاثود وكانت 1.38% و 0.56% على التوالي.

الفصل الاول

المقدمة

المقدمة

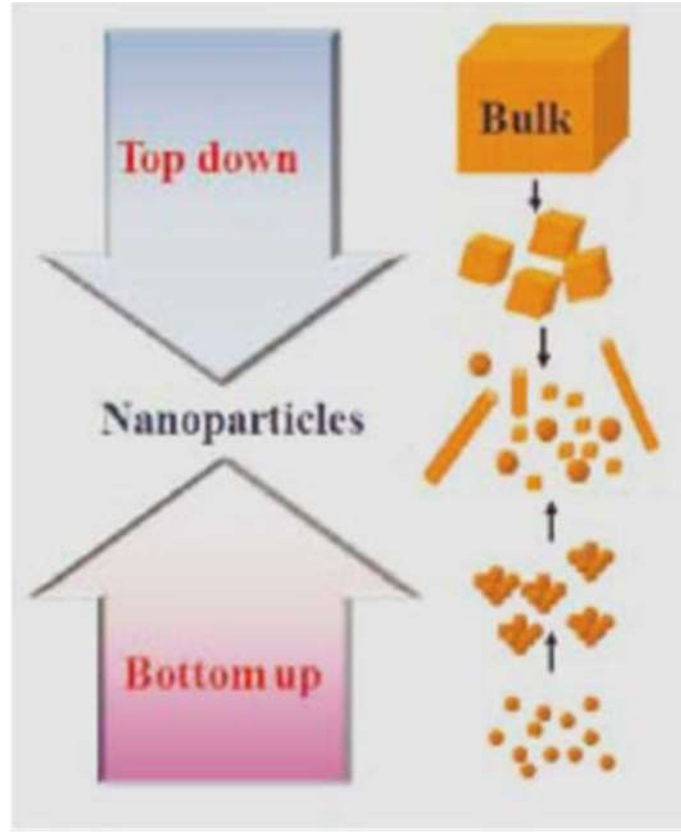
Introduction

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 بصفقتها 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 الاجهزة 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 (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 المساوي لهذه الطريقة تتضمن: الكلفة العالية، الحاجة لمعدات خاصة وصعوبة السيطرة على حجم الدقائق {3}.

3.1 تشخيص المواد النانوية : Nanomaterials Identification

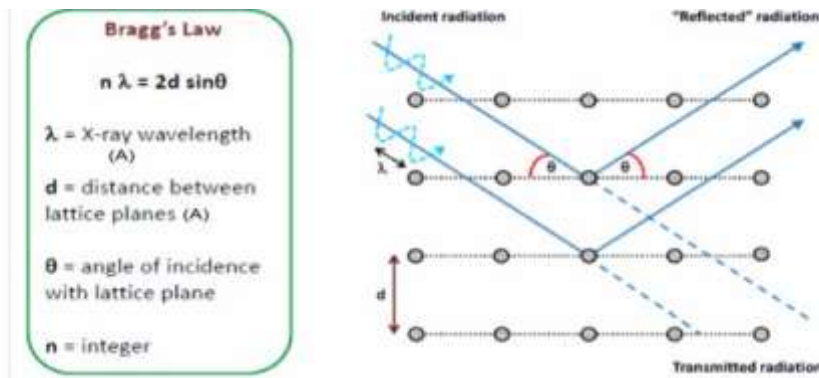
لتمييز المواد النانوية تم استخدام العديد من التقنيات.

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

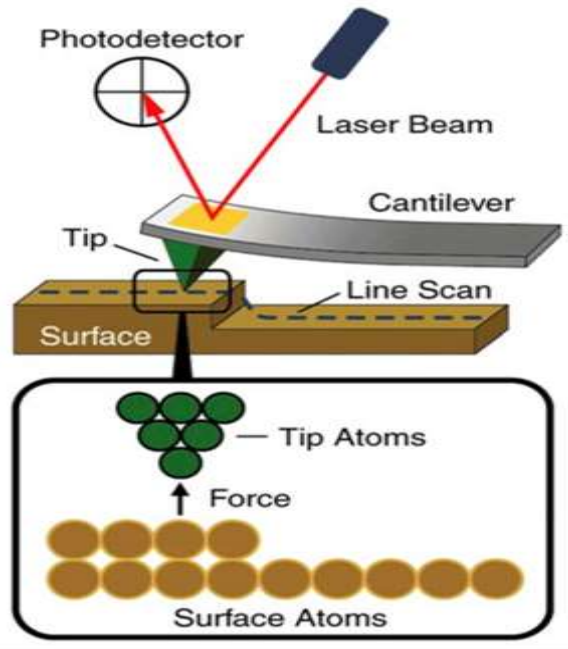
عندما يكون الطول الموجي (λ) للأشعة الساقطة والمنعكسة من مستوى له احداثيات ميلر اصغر أو مساو لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين مستويين متعاقبين في البلورة ، أي شرط براغ للانعكاس هو $\lambda \leq 2d_{hkl}$ {4}.

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 الأرض 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 الأرض. منذ ان كان سطح الأرض 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

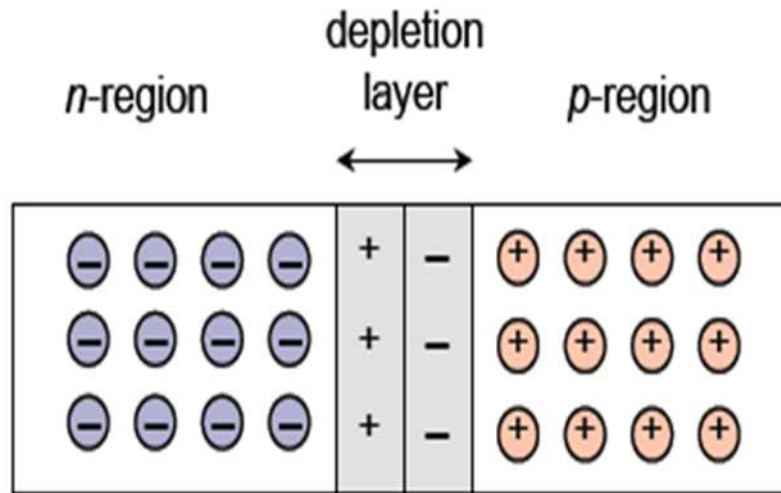
الطاقة الحرارية الارضية تعرف بأنها الحرارة المنبعثة من الارض. انها مصدر طاقة متجددة نظيفة و تجهز الطاقة حول العالم في تطبيقات ومصادر متنوعة. و تسمى بمصدر طاقة متجدد بسبب ان الحرارة النابعة من داخل الارض لا حدود لها بشكل خاص {14}. قشرة الارض، الغطاء والنواة تولد الحرارة بأستمرار. هذه الحرارة تتدفق الى 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 والمتجمعة 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 والاقليمية، تنويع وحماية مصادر الطاقة و توفير الكهرباء للارياف 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 وتراكيز 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 الفولتاضوئية : A brief History Of Photovoltaic Cells

عملية تحويل ضوء الشمس مباشرة الى كهرباء تسمى بالتأثير الفولتاضوئي. و تم ملاحظته لأول مرة في عام 1839 من قبل بيكريل، بعد ذلك اثارته نظريته فكرة استخدام المواد شبه الموصلة بصفتها مصدراً لتحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية. تم اكتشاف التأثير الفولتاضوئي في القرن العشرين من قبل آلبرت 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 الفولتاضوئي 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 وحركات 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}.

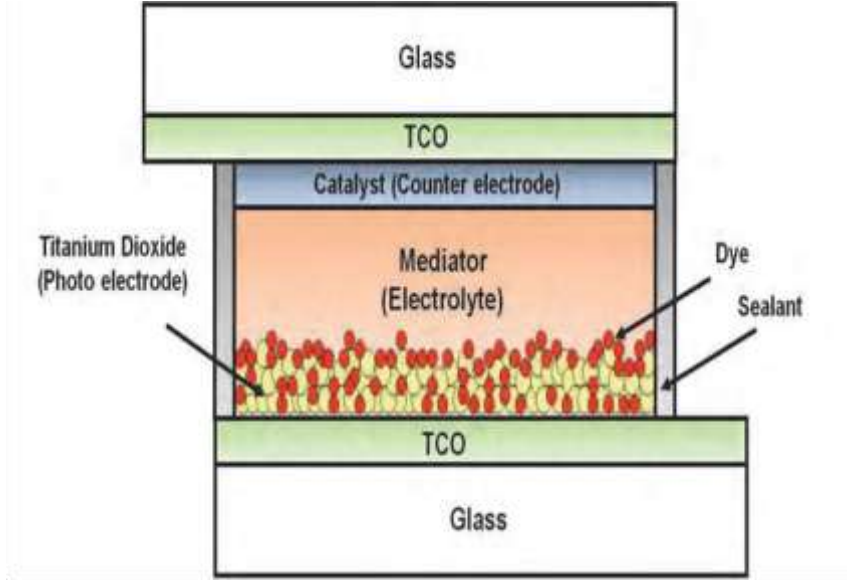
4.2.5.1 الجيل الرابع : Fourth Generation

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 وارخص 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 شبه موصل نانو مسامي مطلي على زجاج موصل يعمل كأنود ضوئي، قطب الزجاج الموصل الآخر تم رشه بالمحفز والذي يعمل كقطب معاكس (كاثود) والمحلول الألكتروليتي يكون بين القطبين، {24-26} شكل (1-5) يبين مكونات الـ DSSC.



شكل (1-5) 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- الالكترونات المثارة تحقن الى حزمة التوصيل لقطب الـ TiO₂.



3- الالكترونات المحقونة تنتقل بين الدقائق النانوية لـ TiO₂ والقطب المعاكس (الكاثود).

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

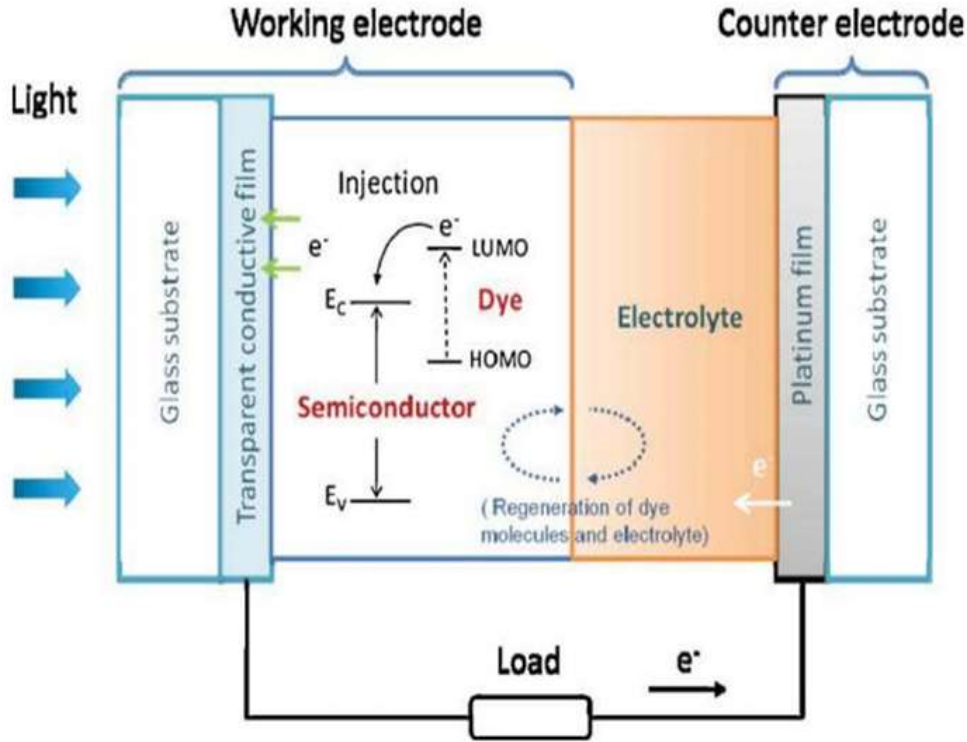


I⁻ يتأكسد الى الحالة I₃⁻.

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

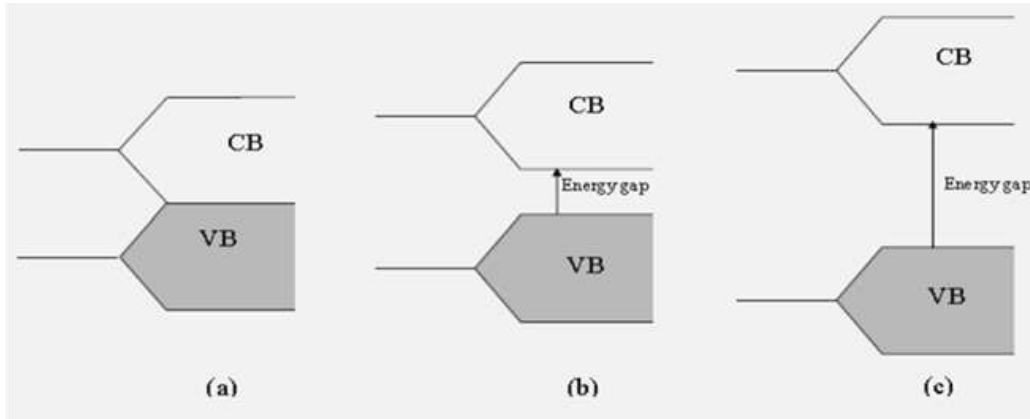
استقراره الخلايا الصبغية يمكن ان تتأثر بالعوامل التالية {29} :

- 1- الاستقرارية الكيميائية للصبغة المحفزة المرتبطة بقطب TiO_2 ، المتداخلة مع الالكتروليت المحيط.
- 2- الاستقرارية 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 مذيب الالكتروليت من الخلية.

7.1 اشباه موصلات اوكسيد الفلز: Metal Oxide Semiconductor

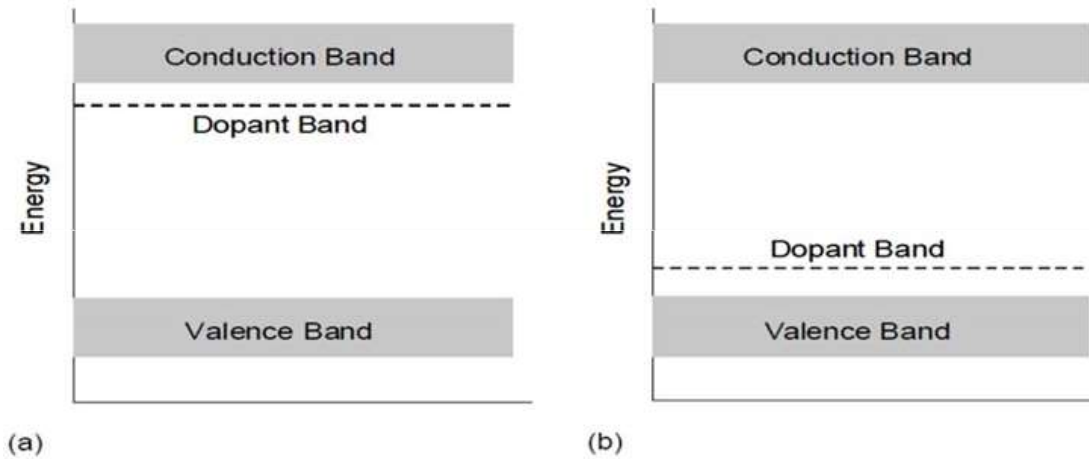
شبه الموصل هو مادة تمتلك وسطاً توصيلياً بين الفلز والعوازل، عادة المواد الصلبة تصنف كأشباه موصلات تمتلك توصيلية بمقدار 10^{-9} الى 10^3 اوم $سم^{-1}$ {30-31} كما مبين في الشكل (7-1).



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 شبكياً مناسباً لارتباط الصبغة، ان حزمة التوصيل لها يجب ان تتموقع ببطئ اسفل مستوى LUMO (الاوربيتال الجزيئي غير المشغول الاوطئ) للصبغة لتيسير الحقن الالكتروليتي الفعال (لشبه 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}.

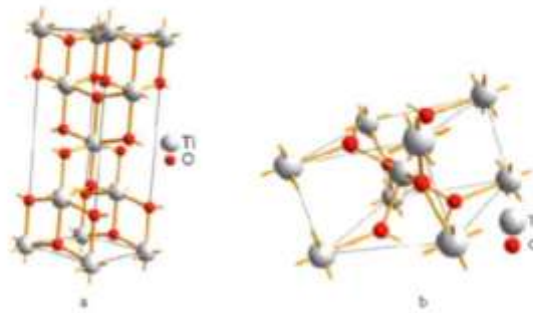
منذ اكتشافها في عام 1991 تم التعامل مع اوكاسيد فلزية مختلفة ومترابطاتها لتصنيع الـ DSSC {33}. اوكسيد الزنك (ZnO)، ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) هي مرشحات ممتازة لأشباه موصلات نوع n للاندودات الضوئية على العكس تماماً من شبه الموصل اوكسيد النيكل (NiO) نوع p الذي درس بشكل مركز للكاثودات الضوئية في الـ DCCS. 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 (الاوربيتال 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 ثاني 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 واطى 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 (صفرية 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 للتركييب النانوية لـ TiO_2 يمكن ان ينجز بمقياس كبير مع معدات بسيطة، مواد كيميائية واطئة الكلفة وانتاج عال. الانايب النانوية لاوكسيد 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 الكترولونات 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 للالكترولون بالنسبة للـ TiO_2 وبالمقابل اضمحلال الحالة الارضية المستقرة للصبغة.

5- الاستقرار لعدة سنين من التعرض لضوء الشمس.

6- الكلفة الواطئة.

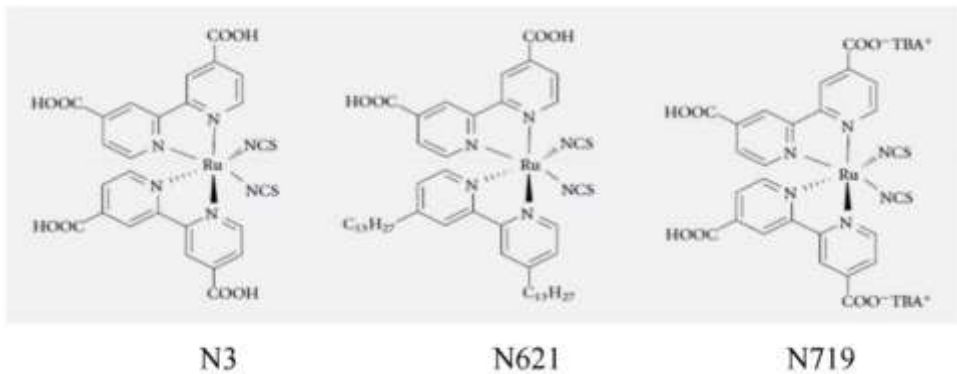
7- تركيب بسيط وقابل لاعادة التشكيل ونقي.

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

في محاولة للعثور على صبغة تلبى 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 بيرديل 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 لاتيام 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.

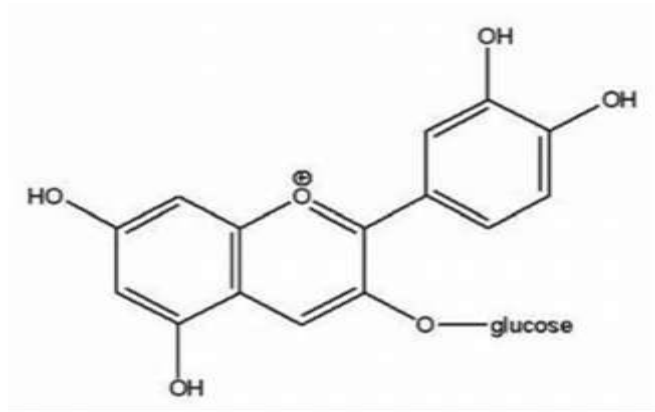


شكل (10-1) التراكيب التطبيقية لبعض الاصباغ العضوية الفلزية

معقدات الروثينيوم بولي بيرديل 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 غالِ 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 الالكترون من جزيئة الانثوسيانين الى حزمة التوصيل للـ TiO_2 {57}.

صبغة البيتالين مشتقة من حامض البيتاميك 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}.
الالكتروليت هو زوج أكسدة-اختزال (redox) مثل (iodide / tri-iodide) الذي يختزل الصبغة بعد الحقن الإلكتروني للأنود الضوئي (TiO_2) ويؤكسد بالارتباط مع القطب المعاكس {60}. هنالك عدة جوانب خاصة بالالكتروليتات في الـ 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. للالكتروليتات 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 وتحللاً 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}.

الالكتروليت السائل يمكن ان يكتسب كفاءة تحويل عالية بسبب امتلاكه توصيلية ايونية عالية وخاصة اتصال البين الوجوه ممتازة و هي شرط اساس لاداء فولتاظوئي 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 بطيئاً 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 نسبياً لزوج redox للـ (I^-/I_3^-) انتجت وحدة قريبة من كفاءات الكم الداخلية لعدد كبير من الصبغات، مجهزة بكفاءات كم خارجية عالية لمكونات الحجم الصغير لـ (I^-/I_3^-) لمكوناته تسمح بالانتشار السريع نسبياً داخل المسامات المتوسطة (mesopores) هذا من جهة ومن جهة اخرى فان نظام الالكتروليت يسمح لتيار اعظم بالمرور لتركيز 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 البلاطين المعاكس والامتصاص الجزئي للمنطقة المرئية قرب 430 nm بواسطة عينات (I^-/I_3^-) تم اعتبارها كعوامل حرجة محددة للاداء 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 ايضاً 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 استراتيجياً 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، الاستقرار 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}.

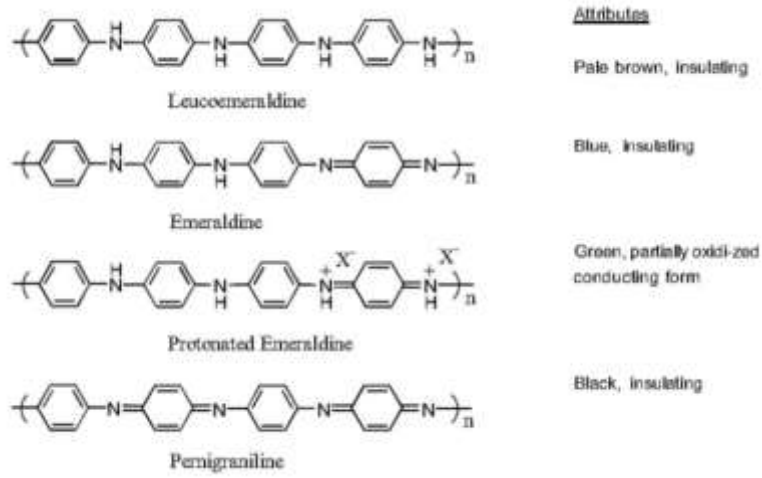
بالاعتماد على هذه العوامل عدة انواع من المواد المحفزة مثل البلاتين، مواد كربونية، بوليمرات موصلة ومركبات معدنية تم اقتراحها ودراستها باعتبارها قطب معاكس للـ DSSCs.

الاوksيد 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 للاقطاب 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 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 تطوير اقطاب البلاطين المعاكسة الحرة بأستخدام مواد بديلة لاختزال كلفة الانتاج 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 استخدام عدة بوليمرات موصلة، البوليمرات الموصلة (متعدد الانلين، متعدد البايرول، متعدد(3،4- 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

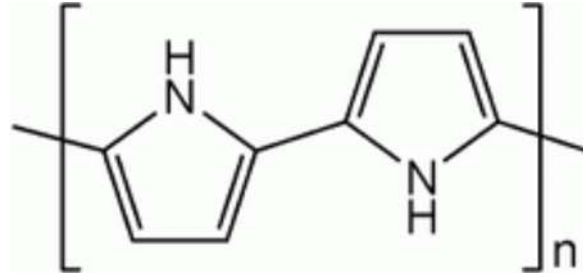
{82}. متعدد الانلين (PANI) موجود في اشكال متنوعة والتي تختلف بالخواص الفيزيائية والكيميائية كما في شكل (12-1).



شكل (12-1) اشكال متعدد الانلين

الاكثر شيوعا الامراالدين 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 واطى. 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.

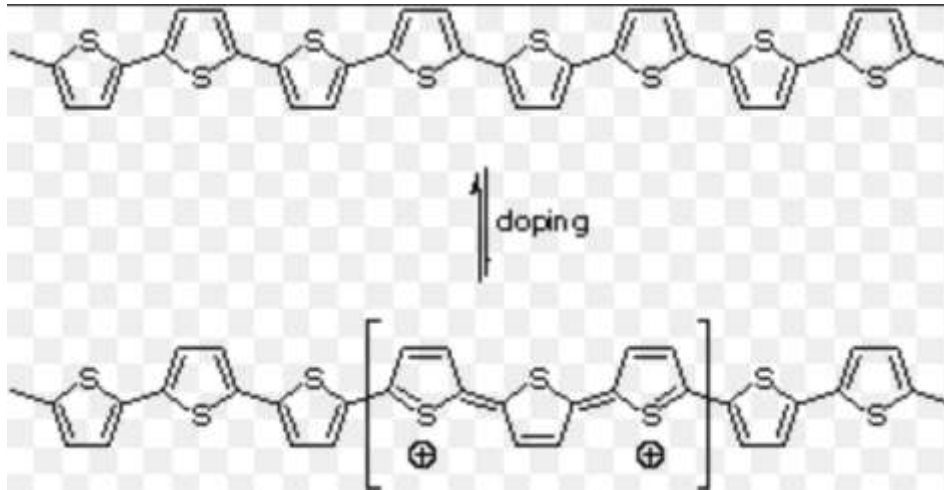


شكل (13-1) جزيئة متعدد البايروول

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}.

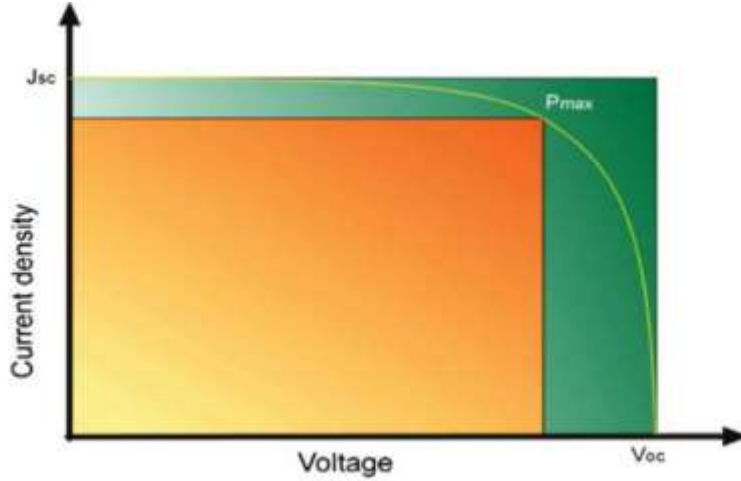
استقرارية متعدد الثايوفين في الشكل المؤكسد، وتوصيلته العالية وتصرفه الكهروكيميائي المهم يسمح لهذه المادة ان تستخدم كمادة للاقطاب {87}. يبين الشكل (14-1) جزيئة متعدد الثايوفين.



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) منحني تيار- فولتية التوضيحي

منحنيات تيار- فولتية تسمح بالوصول الى واحدة من اهم المعلومات عن الخلايا الشمسية المحضرة، العوامل المهمة مثل كثافة تيار دائرة قصيرة I_{sc} ، جهد دائرة مفتوحة V_{oc} ، أقصى تيار ضوئي Maximum Current (I_{max}) وأقصى فولتية ضوئية Maximum Voltage (V_{max}) لأعظم قدرة خارجة Maximum Power (P_{max}) {88}. هذه العوامل تقاس تحت ظروف قياسية من درجة حرارة الخلية 25 درجة سيليزية، اشعاع شمسي ساقط 100 mw/cm^2 وتوزيع قدرة طيفية (AM 1.5) {89}.

اعظم قدرة خارجة للـ DSSCs (P_{max}) هي اعظم قيمة تم الحصول عليها للتطبيق المتعدد لكثافة التيار والفولتية لكل نقطة من منحني تيار- فولتية ويمكن التعبير عنها بيانياً 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. رياضياً، ff يمكن ان يقدر بواسطة المعادلة (2-1) {29}.

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

I_{sc} : تيار دائرة قصير Short circuit current.

V_{oc} : فولتية دائرة مفتوحة Open circuit voltage {90}.

اخيراً كفاءة تحويل الطاقة للخلية الشمسية (η) تعرف بأنها القدرة الخارجة مقسومة على القدرة الداخلة (P_{in}):

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

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

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 الكربون المنشط وكان متفوق على قطب البلاتين كقطب معاكس للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة. الاداء الفولتاضوئي قد تأثر الى حد كبير بواسطة عامل الخشونة لقطب الكربون. فولتية الدائرة المفتوحة ازدادت بمقدار 60mv باستخدام قطب الكربون 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 تقنياً 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 يرتكز 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 الكربون الصلب hard carbon spherule (HCS) كقطب معاكس للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة. كفاءة التحويل الكلية للخلاية وصلت 5.7%، مقارنة ب 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 الكربون.

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 $TiCl_4$ حدثت 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} بينوا ان الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة الاكثر كفاءة كانت تمتلك نفس التكوين (جسيمات نانوية للـ TiO_2 محفزة مع $\{Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)_2(NCS)_2\}$ 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 وسماك 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} اظهروا ان الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة جذبت اهتماما كبيرا في السنين الاخيرة اذ انها تعرض احتمالية تحويل واطى 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} اضهر و ان الكاتيكول والايزارين (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 هندسياتها 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 الايزارين 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 الكربون الاسود والكرافيت. على الرغم من ان هذه المواد تستند على الكربون لكن هناك اختلاف كبير في كفاءات التحويل الكهروضوئية لهذه الخلايا. وتبين النتائج ان الكربون الاسود (4.19%) يمتلك فعالية اكثر من الكرافيت (2.10%).

Hyunkook Kim وآخرون (2012) {103} قاموا بدراسة ثلاث اقطاب كربون معتمدة كأقطاب موصلة في ضوء الانشطة التحفيزية مثل الترددات الكهروكيميائية والممانعات الترابطية. وتم تحضير اقطاب معاكسة للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة بالاعتماد على الكربون باستخدام الكرافين، انابيب كربون نانوية احادية الجدران (SWNTs) ومتراكب (كرافين-انابيب الكربون نانوية احادية الجدران) بطريقة الترسيب الكهربائي. تم ملاحظة الخواص البصرية والكهروكيميائية للاقطاب المعاكسة اعلاه. اضهر 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 (I₃⁻/I) يمتلك مساوي 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 الارييل المانحة عند C7 ومجموعة الهكسيل عند N10 للفينوثيازين (PT1 و PT2) بينما في النوع الثاني تمت اضافة جزيئات مع مجموعة الارييل المانحة عند N10 للفينوثيازين (PT3 و PT4) سوية مع السيانوكرايليت الشارد عند C3 في كلا النوعين من العينات. الميزات التركيبية لمجموعة الارييل المانحة عند N7 للفينوثيازين يمتد على معوض p للكتروموفور بينما مجموعة الارييل 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 وتعود 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 كبدايل جذابة عن معقدات البريدل 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 مبينة 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 الواح 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 الثيوفين ومتعدد البايرون).

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.

الفصل الثاني الجزء العملي

الجزء العملي Experimental

يتضمن هذا الفصل المواد والاجهزة المستخدمة في هذا العمل وكذلك اجراءات العمل المختلفة.

1.2 المواد والاجهزة : Materials and instruments

جميع المواد الكيميائية والشركات المجهزة لها تم ادراجها في جدول (1-2)، وكانت جميعها ذات درجة عالية من النقاوة.

جدول (1-2) مواصفات المواد الكيميائية المستخدمة

المادة	المواصفات	المنتشأ	الوظيفة
ثنائي اوكسيد التيتانيوم مسحوق نانوي	TiO ₂ , assay, 99.9%	MTI, USA	لعمل الـ DSSC
ورق التيتانيوم	Ti, assay, 99.7%; thickness 0.25 mm	China	لعمل الـ DSSC
اوكسيد القصدير المشوب بالانديوم	ITO 30Ω mm ² resistance		لعمل الـ DSSC
ايتانول	CH ₃ CH ₂ OH, assay 95%	BDH	لتنظيف المواد
حامض النتريك	HNO ₃ sp. gr 1.42 and density 1.18	BDH	لعمل طبقة TiO ₂
حامض الكبريتيك	H ₂ SO ₄ , assay, 98%	(GCC). U.K	لتحضير جزيئ الانلين
فلوريد الامونيوم	NH ₄ F, assay, 95%	Analar	لتحضير محلول الطلاء
انلين كلايكول	CH ₂ OHCH ₂ OH, assay, 99%	J.T.Baker	لتحضير محلول الطلاء والكتروليت الـ DSSC
الشريط السائل		Scotch USA	لتغطية ورق التيتانيوم من الجانب غير الموصل في عملية الطلاء
الانلين	C ₆ H ₅ NH ₂ , assay, 99.8%	BDH	لتحضير متعدد الانلين
حامض سداسي كلورو البلاتين	H ₂ PtCl ₆ 44098 ppm	Fluka	لتحضير قطب البلاتين المعاكس
ثايوفين	C ₄ H ₅ S, assay, 99%	Fluka	لتحضير متعدد الثايوفين
بيركلوروات الصوديوم	NaClO ₄ , assay, 99%	Fluka	لتحضير متعدد الثايوفين
بايرونل	C ₄ H ₅ N, assay, 99%	Fluka	لتحضير متعدد البايرونل
حامض الاوكزاليك	C ₂ H ₂ O ₄ , assay, 99%	Fluka	لتحضير متعدد البايرونل
ماء مقطر	H ₂ O	المختبر الخدمي لقسم الكيمياء في علوم بغداد	لتنظيف الاقطاب ولتحضير المحاليل

انواع مختلفة من الادوات والاجهزة تم استخدامها في هذا العمل وقد تم ادراجها في جدول (2-2).

جدول (2-2) مواصفات ومنشأ الاجهزة المستخدمة

الوظيفة	المنشأ	المواصفات	الآلة
لتقييم I-V لـ DSSC	Bank Elelkronic Germany, 2008	MIab 200 مع البرامج	المجهز السكن
لعمليات التليد	U.K	فرن مع منظم حراري رقمي لغاية 1200 درجة سيليزية	فرن
لتجفيف ITO وورق النتانسيوم بعد التنظيف	Germany	HAAKE	مسند الحرارة
قياس فولتية، تيار ومقاومة	Taiwan	mV و μA رقمي	أفوميتر
مصدر فولتية	GWInetek, psp-603	اقصى فولتية 120V 5Amper	مجهز قدرة
للتحرك	Germany	50Hz 220V, 415 Watt محرك ومسخن مؤقت رقمي/مسخن	محرك مغناطسي
لقياس الاطيفاف الالكترونية للاقطاب المحضرة	Shimadzu Japan	UV-Visible 160v	مطياف Visible
لتشخيص الاقطاب المحضرة	Shimadzu Japan	FT-IR spectrophotometer 8400 اقصى فصل 0.5Cm^{-1}	مطياف FTIR
تركيب السطح عند الانحلال الذري	Advanced Inc. USA	vertical 0.26nm lateral precision 50nm 0.1nm	مجهز AFM
التصوير المجهر لتركيب السطح	Hitachi FE-SEM Model 5.4160 Japan	0.5-20 Kv	مطياف المسح الالكتروني SEM
تحليل وتشخيص الاقطاب	Cu Philips PW 1050 K α (1.5406 A)	30m A, 40 KV	جهاز حيود الاشعة السينية XRD
كحماية مع جهاز المجهز السكن	Germany	1000ml، زجاج بايركس	خلية زجاج مغطاة
كحماية لعملية الطلاء	محلي الصنع	75ml	خلية تفلون
لتشخيص I-V	Japan	100 Watt	مصباح زينون

2.2 الاجراءات العملية : Experimental Procedures

يتم تجميع مكونات الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة بأربع خطوات عامة تشمل تنظيف الاقطاب (ITO glass وورق التيتانيوم)، تحضير المواد للانودات الفعالة الذي يتضمن نوعين من الانودات (TiO_2 النانوي وTNTs)، تحضير الاقطاب الموصلة المحفزة (البلاتين، متعدد الانلين، متعدد الثايوفين ومتعدد البايرون) واخيرا تداخل الصبغة والالكتروليت بين طبقة الانود الفعال والكاثود المحفز، وقد تمت جميع هذه الاجراءات في جامعة بغداد-كلية العلوم-قسم الكيمياء.

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

شكل (1-2) يبين زجاج ITO (Indium doped Tin oxide) ($2.5 \times 2.5 \text{ Cm}^2$) نظيف.



شكل (1-2) زجاجة ITO النظيفة

تتم عملية التنظيف باتتباع الخطوات التالية :

1- تنقيع لمدة 8 دقائق بالماء المقطر.

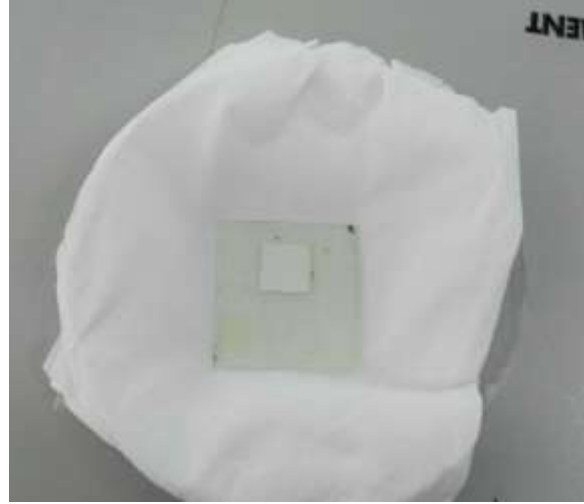
2- تنقيع لمدة 8 دقائق بالايثانول.

3- تجفيف.

2.2.2 تصنيع الانودات الفعالة : Fabrication of Active Anodes

1.2.2.1 التصنيع باستخدام جسيمات TiO_2 النانوية : Fabrication of TiO_2 Nanoparticles Anode

في بداية الامر تم اذابة 1 غم من مسحوق TiO_2 في قطرات من حامض النتريك المخفف (0.1M) لتصنيع عجينة لزجة. وتم وضع الطبقة على الجانب الموصل لزجاج ITO النظيف والذي تم تحديده باستخدام جهاز الأفوميتر. بعد ذلك تم وضعها بالفرن عند درجة حرارة 400 درجة سيليزية لمدة ساعتين، ثم تركت لتبرد وتم غمرها بعد ذلك في محلول الصبغة لمدة 3 ساعات ثم غسلها بالايثانول ثم تجفيفها. شكل (2-2) يبين قطب TiO_2 .



شكل (2-2) الانود الضوئي TiO_2

2.2.2.2 تصنيع انابيب التيتانيوم النانوية :

Fabrication of Titanium Nano Tube Anode (TNT)

تم تصنيعها بطريقة الاكسدة الكهروكيميائية وكما موضح في شكل (2-3) والذي يتضمن خلية كهروكيميائية ذات قطبين احدهما ورق التيتانيوم النظيف والذي يعمل كقطب عمل و الآخر هو البلاتين والذي يمثل القطب المعاكس للخلية.



شكل (3-2) تحضير قطب الـ TNT

تحضير محلول الاكسدة : تم تحضيره بمزج 100 مللتر من الاثلين كلايكل مع 0.4 غم من فلوريد الامونيوم NH_4F المذابة في 3 مللتر من الماء اللايوني و تم تحريكه باستخدام محرك مغناطيسي لمدة 30 دقيقة.

تمت عملية الاكسدة تحت جهد ثابت بمقدار 60V لمدة ساعة عند درجة حرارة الغرفة. بعد اكسدة ورق التيتانيوم تم غسله بالماء اللايوني ومن ثم بالايثانول لإزالة المحلول المتبقي على السطح ثم تم تجفيفه بمجفف الشعر ومن ثم تم اجراء عملية تلييد في الفرن عند درجة حرارة 400 سيليزية 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 يبين الشكل (4-2) قطب TNT المصنع {8}.



شكل (4-2) قطب TNT

3.2.2 تحضير الاقطاب المعاكسة (الكاثود) : Preparation of Counter Electrodes :

1.3.2.2 تحضير قطب البلاتين المعاكس : 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 الزجاج باستخدام قطرات من محلول مادة فعالة (زاهي الغسيل) ثم ترسيبها باستخدام الحرارة. بعد ذلك تم وضعها في الفرن لمدة ساعتين بدرجة حرارة 450 درجة سيليزية. ومن ثم غسلها بالماء المقطر والايثانول لازالة المتبقي من المحلول ثم تجفيفها. شكل (5-2) يبين قطب البلاتين الموصل.



شكل (5-2) قطب البلاتين الموصل

2.3.2.2 تصنيع قطب متعدد الانلين المعاكس :

Fabrication of Poly Aniline Counter Electrode

تم تصنيع قطب متعدد الانلين كهروكيميائيا بطريقة الطلاء وكما موضح في شكل (6-2)

الذي يتضمن خلية كهروكيميائية ذات قطبين احدهما زجاج ITO والذي يمثل قطب العمل ويتم الطلاء عليه والآخر هو البلاطين والذي يمثل القطب المعاكس للخلية {108}.



شكل (6-2) تحضير قطب متعدد الانلين

تحضير محلول الطلاء : تم تحضيره بوضع 0.3M من الانلين في بيكر سعة 500 مللتر وتم اكمال الحجم بالماء المقطر وفي بيكر آخر سعة 500 مللتر تم وضع 0.1M من حامض الكبريتيك وتم اكمال الحجم بالماء المقطر ثم بعد ذلك تم مزج المحلولين في قنينة حجمية سعة 1000 مللتر. الطلاء تم تحت جهد ثابت 12v لمدة 5 دقائق في درجة حرارة الغرفة. وبعد الطلاء تم غسل القطب بالماء المقطر والايثانول ثم تجفيفه. شكل (7-2) يبين قطب متعدد الانلين الموصل.



شكل (7-2) قطب متعدد الانلين

3.3.2.2 Fabrication of poly Thiophene : تصنيع قطب متعدد الثايوفين المعاكس Counter Electrode

تم تصنيع قطب متعدد الثايوفين بطريقة الطلاء وبالطريقة نفسها في تصنيع قطب متعدد الانلين حيث كانت الخلية الكهروكيميائية تتألف من قطبين هما قطب العمل (زجاج ITO الذي يتم الطلاء عليه) والقطب المعاكس (قطب البلاتين).

تحضير محلول الطلاء : يحضر بمزج 0.1M من الثايوفين مع 0.5M من بيركلورات الصوديوم عند درجة حرارة الغرفة. ايضا تم الطلاء تحت جهد ثابت بمقدار 12v لمدة 5 دقائق عند درجة حرارة الغرفة . شكل (8-2) يبين قطب متعدد الثايوفين المعاكس.



شكل (8-2) قطب متعدد الثايوفين الموصل

4.3.2.2 تصنيع قطب متعدد البايروول الموصل :

Fabrication of Poly Pyrrol Counter Electrode

تم تصنيع قطب متعدد البايروول بنفس طريقة تصنيع قطب متعدد الانلين ومتعدد الثايوفين اي بطريقة الطلاء وكانت الخلية الكهروكيميائية ايضا متألفة من زجاج ITO كقطب عمل والبلاتين كقطب معاكس.

تحضير محلول الطلاء : يحضر بمزج 0.1M من البايروول مع 0.25M من حامض الاوكزاليك. ايضا تم الطلاء تحت جهد ثابت بمقدار 7V لمدة 5 دقائق في درجة حرارة الغرفة. شكل (9-2) يبين قطب متعدد البايروول الموصل.



شكل (9-2) قطب متعدد البايروول الموصل

4.2.2 تحضير الاصباغ الطبيعية : Preparation The Natural Dye

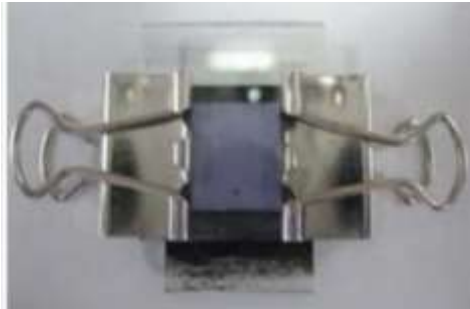
تم تحضير الاصباغ الطبيعية عن طريق عصر كل من الرمان والشمندر. وذلك باستخدام الخلاط لاستخراج صبغة الشمندر من نبات الشمندر بينما تم استخدام اليد لاستخراج صبغة الرمان من فاكهة الرمان.

5.2.2 تحضير الكتروليت الخلية : Preparation of The Cell Electrolyte

الكتروليت الخلية يحضر بإذابة 0.5M من KI مع 0.05M من I_2 في الاثلين كلايكلول للحصول على ايونات (I/I_3^-) التي تستخدم كمستقبل وممانح للالكترولونات خلال تفاعل الاكسدة-اختزال بين الانود والقطب الموصل.

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

يتم تجميع الخلية بأضافة قطرات من الكتروليت الخلية على قطب الانود الضوئي ثم وضع كلا القطبين فوق بعض (الانود والكاثود) بعد ذلك يتم كبسهما بأستخدام ماسكة، وبذلك تم الحصول على المساحة بين القطبين من خلال بعديها. شكل (10-2) يبين الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة.



شكل (10-2) الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة

3.2 تقييم الخلايا الشمسية : Evaluation Of The Fabricated DSSCs

شكل (11-2) يبين نظام تقييم الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة.



شكل (11-2) نظام تقييم الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة

المتطلبات هي :

مصدر ضوء (مصباح زينون)، كابلات و جهاز المجهاد الساكن لتقييم عمل الـ DSSC.

- يتم توصيل الخلية الشمسية مع جهاز المجهاد الساكن بأستخدام الكابلات.

- يتم تسليط الضوء.

- يتم السيطرة على قيمة الفولتية خلال الجهاز الذي يعطي جدول ومخطط لتشخيص I-V.

* تمت عملية القياس للخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة في جامعة بغداد - كلية العلوم - قسم الكيمياء.

الفصل الثالث

النتائج

والمناقشة

النتائج والمناقشة

Results and Discussions

يتضمن هذا الفصل مناقشة ما يأتي : طلاء ورق التيتانيوم لانتاج انابيب التيتانيوم النانوية، القياسات الطيفية للاقطاب والتي تشمل مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR (لاقطاب PANI ، PPY و PTh)، حيود الاشعة السينية XRD (لقطبي TiO₂ و TNT)، مجهر القوة الذرية AFM (لاقطاب TiO₂ ، TNT ، Pt ، PANI ، PPY و PTh) و مجهر المسح الالكتروني SEM لقطب TNT، الخصائص البصرية لصبغة الرمان والشمندر واخيرا اداء وكفاءات مختلف الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة التي تم تجميعها.

1.3 تحضير انابيب اوكسيد التيتانيوم النانوية بطريقة الاكسدة : Preparation of Titanium Oxide Nanotubes by Anodizing

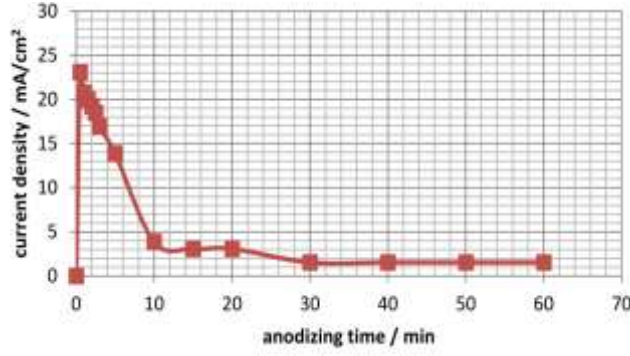
يحضر الانود الضوئي TNT بواسطة عملية الاكسدة وهي عملية كهروكيميائية والتي تحول Ti الى TiO₂ طبقا للمعادلة الكيميائية التالية :



طبقة الاوكسيد المدمجة هذه على سطح التيتانيوم تقود الى انخفاض سريع في كثافة التيار يعود الى توصيلتيه الكهربائية الرديئة. كثافة التيار بعد ذلك تكون شبه ثابتة ويعود ذلك الى الانحلال الكيميائي لطبقة الاوكسيد مكونا معقدات فلوريد ذائبة وكما في المعادلة التالية :



نتيجة لذلك تتشكل التجاويف الرقيقة او المسام على السطح. عند التطبيق تحت جهد كافٍ تحصل الاكسدة عند تداخل TiO₂ بينما ايونات الاوكسجين (O₂⁻) تنتقل من المحلول لطبقة الاوكسيد. في الوقت نفسه ايونات التيتانيوم (Ti⁺⁴) تنتقل من التيتانيوم لمحلول الاوكسيد فتتداخل وتتحل داخل المحلول مما يقود الى زيادة مستمرة في عمق تركيب المسام وبالتالي تشكيل الانابيب النانوية موجهة بشكل عمودي على المادة الاولى {109}. تم الافادة بأن هنالك متغيرات عدة تؤثر على البنية تتضمن قطر الثقب، سمك الجدار، طول الانبوب ونعومة السطح لل TNT المحضر مثل فولتية الاكسدة، الوقت وتركيب محلول الاكسدة {110}. شكل (1-3) يبين عملية الاكسدة بطروف (60V لمدة ساعة والمحلول يتألف من 0.4wt% من NH₄F و 3vol% من H₂O في الاثلين كلايكل عند درجة حرارة الغرفة). سلوك مؤقت I-V يبين بأن التيار في بداية الامر يزداد فجأة ويصل الى اقصى نقطة عند اول 4 دقائق، بعد ذلك بدء الاضمحلال السريع للتيار حتى تم تسجيل قراءة ثابتة والتي استمرت حتى نهاية التجربة.



شكل (1-3) مخطط تيار/ زمن لنمو انابيب الـ TiO_2

هذا السلوك متوقع الحصول بالاعتماد على قانون اوم ($I=V/R$)، هذه المرحلة من عملية الاكسدة هي المسؤولة عن جعل التغطية كاملة للـ TiO_2 على سطح Ti ، ويوضح جدول (1-3) زمن وكثافة التيارات القصوى والثابتة لعملية الاكسدة.

جدول (1-3) زمن وصول التيارات الثابتة والقصوى لعملية الاكسدة لورق التيتانيوم في محلول يتألف من 0.4wt% من NH_4F و 3vol% من H_2O و 87vol% من الاثلين كلايكل عند 60v لمدة ساعة

الزمن Min	كثافة التيار الثابتة m A/Cm ²	الزمن Min	كثافة التيار القصوى m A/Cm ²	جهد الطلاء Volt
10	2	1.5	23	60

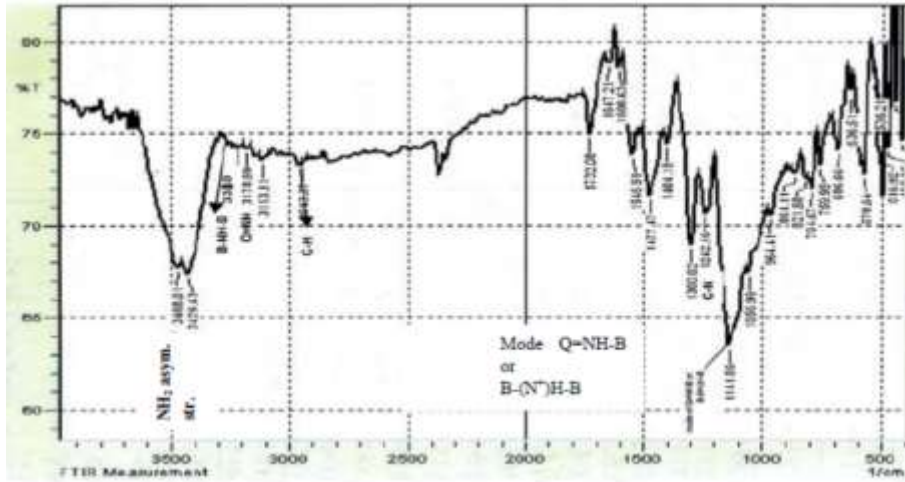
2.3 القياسات الطيفية للأقطاب : Spectral Measurement of Electrodes

1.2.3 قياس FTIR : FTIR Measurement

قطب متعدد الانلئين:

يبين الشكل (2-3) طيف الـ FTIR لمتعدد الانلئين المحضر بواسطة البلمرة الكهربائية. قمم الامتصاص الرئيسية هي 1647.2 ، 2943 cm^{-1} ، 3178 cm^{-1} ، 3310 cm^{-1} ، 3468 cm^{-1} ، 1477.4 cm^{-1} ، $1300-1200$ cm^{-1} و 1141 cm^{-1} والتي تعود الى وجود مط اصرة N-H في الحلقة الاروماتية، التآصر الهيدروجيني لاصرة N-H، مجموعة الكوينويد 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 الانلئين على التوالي. في القمة الاخيرة تكون الحزمة شديدة جدا وعريضة وهذا يعود الى وجود الشحنات الموجبة {111}. تشير القمة عند 1546.91 cm^{-1} بأن مركب الكوينويد لا يظهر اي تغيرات هامة لجميع نماذج البوليمر ومن ذلك نستنتج بأن البوليمرات تحضر باستخدام احماض اساسية ثنائية وثلاثية، وقد وجد بأن حامض H_2SO_4 يمكن ان يتداخل مع الـ PANI عن طريق منح اما انيونات HSO_4^- او انيونات

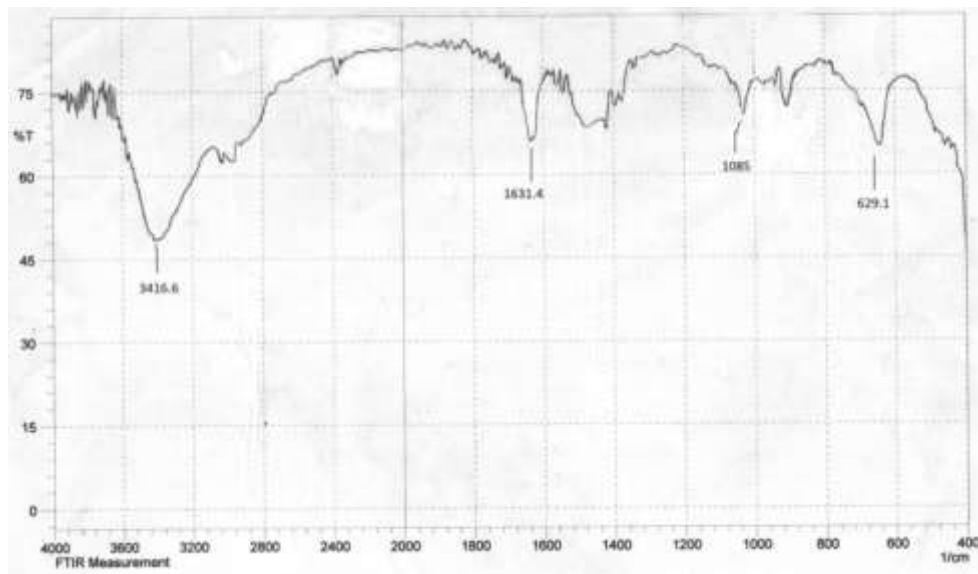
SO_4^{-2} كأيونات مشوبة وقد اتفق العديد من المؤلفين بأن انيونات HSO_4^- المشوبة متواجدة في $\{112\}$ PANI/ H_2SO_4 .



شكل (2-3) طيف FTIR لقطب متعدد الانلين PANI

قطب متعدد الثايوفين:

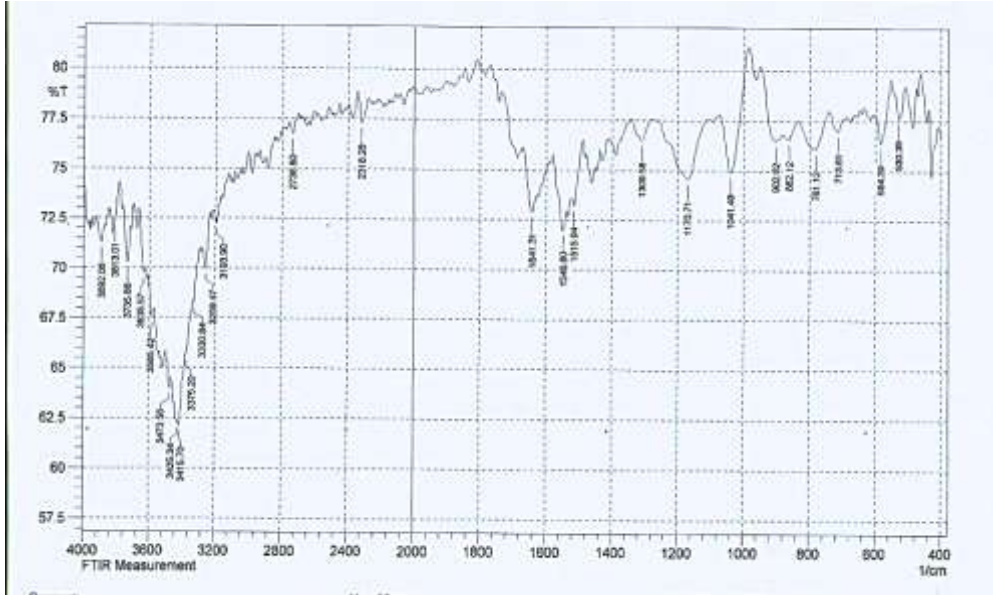
يعطي الشكل (3-3) طيف الـ FTIR في مدى ترددات ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) لمتعدد الثايوفين المحضر بواسطة البلمرة المؤكسدة. القمم الرئيسية عند 1631 cm^{-1} ، 1085 cm^{-1} ، 629.1 cm^{-1} و 3416.6 cm^{-1} تعود الى وجود اواصر C-H و C=C، C-S، C-C في متعدد الثايوفين على التوالي {113}. وهذا مشابه الى طيف FTIR القياسي لمتعدد الثايوفين والاختلاف الكلي عن جزيئ الثايوفين هو الذي يؤكد البلمرة الناجحة لجزيئ الثايوفين وتشكيل متعدد الثايوفين.



شكل (3-3) طيف الـ FTIR لمتعدد الثايوفين

قطب متعدد البايروول:

يعطي الشكل (4-3) طيف FTIR لمتعدد البايروول. والذي يبين مط اصرة N-H عند 3415 cm^{-1} . مط اصرة C=C خارج الحلقة يظهر عند 1641 cm^{-1} بينما لاتظهر مثل هذه الاصرة في طيف FTIR لجزيئ البايروول وهذا يؤكد نجاح عملية البلمرة {114}.

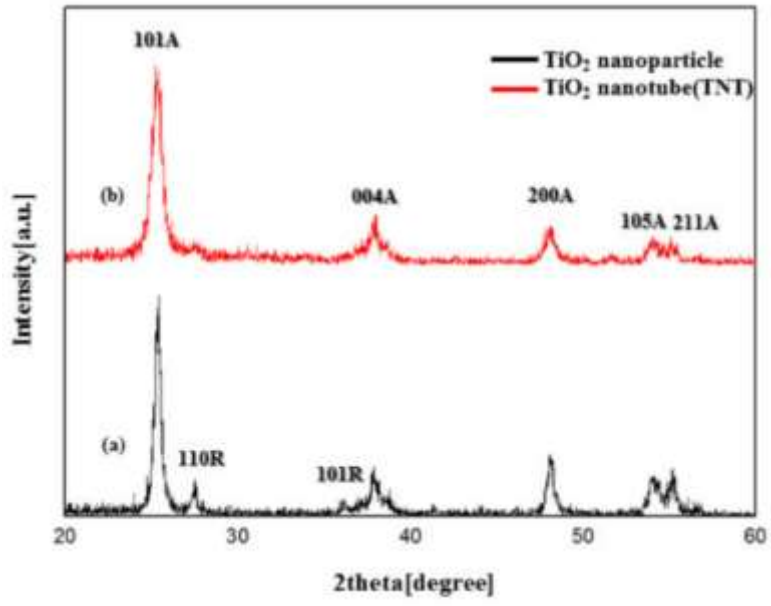


شكل (4-3) طيف الـ FTIR لمتعدد البايروول

2.2.3 قياس حيود الاشعة السينية (XRD) : XRD Measurement

اقطاب الـ TiO_2 و الـ TNT:

شكل (5-3) يمثل طيف الـ XRD لكل من الـ TiO_2 و الـ TNT والذي يقارن بينهما إذ يبين بأن الـ TNT يمر بدرجة عالية من التبلور لطور الـ Anatase وبدون اي شوائب مرئية.

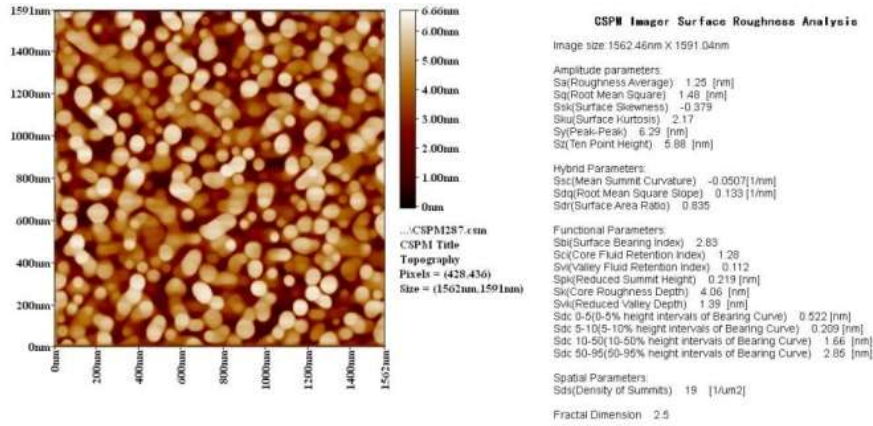


شکل (5-3) انماط XRD لـ TiO_2 -a و TNT -b

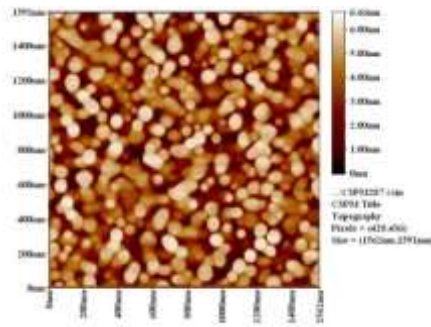
3.2.3 AFM Measurement : (AFM) القياس بمجهر القوة الذرية

قطب ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 :

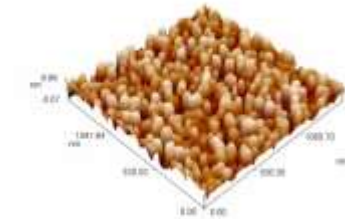
شكل (6-3) يوضح خشونة السطح والابعاد لقطب الـ TiO_2 .



A



B



C

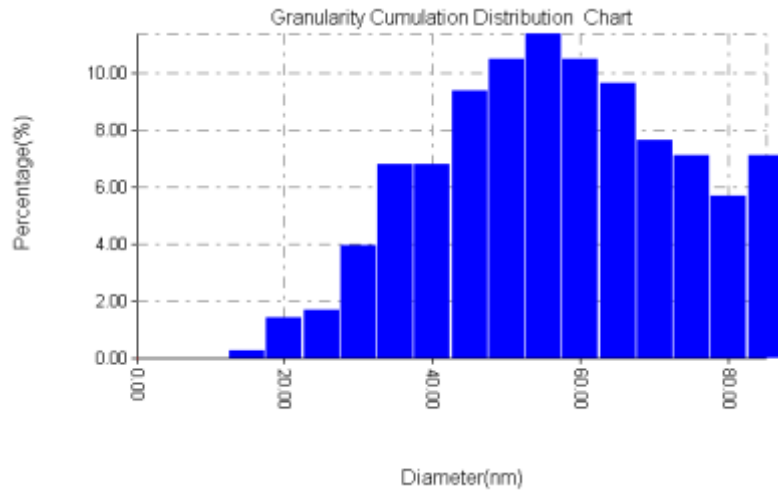
شكل (6-3) -A صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لقطب TiO_2 (عجينة المطلية على زجاج ITO)

جدول (2-3) يبين توزيع حجم الجسيمات لقطب الـ TiO_2 .

جدول (2-3) توزيع حجم الجسيمات لقطب TiO_2

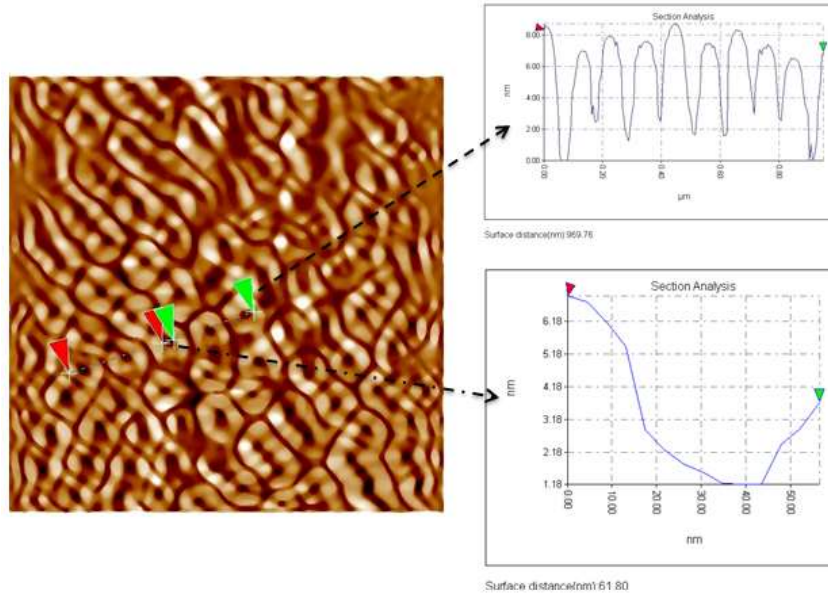
Avg. Diameter:54.25 nm	<=10% Diameter:30.00 nm
<=50% Diameter:50.00 nm	<=90% Diameter:75.00 nm

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

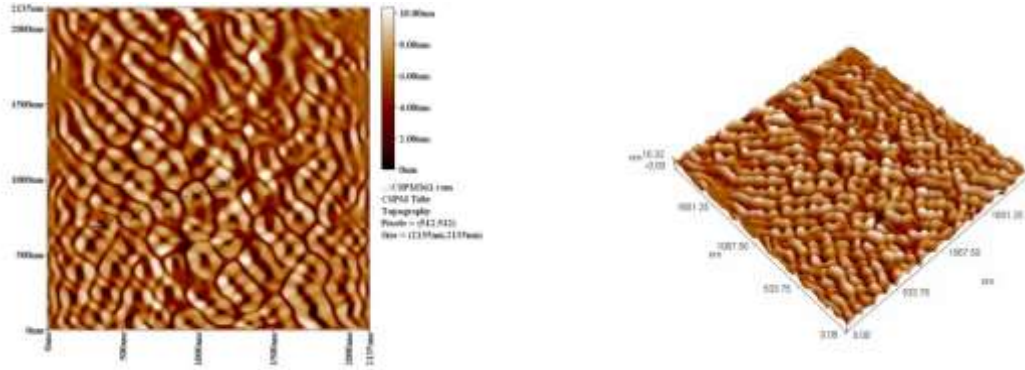


قطب انبوب التيتانيوم النانوي TNT:

شكل (7-3) يوضح تحليل المقطع الخطي والابعاد لقطب الـ TNT.



A



B

C

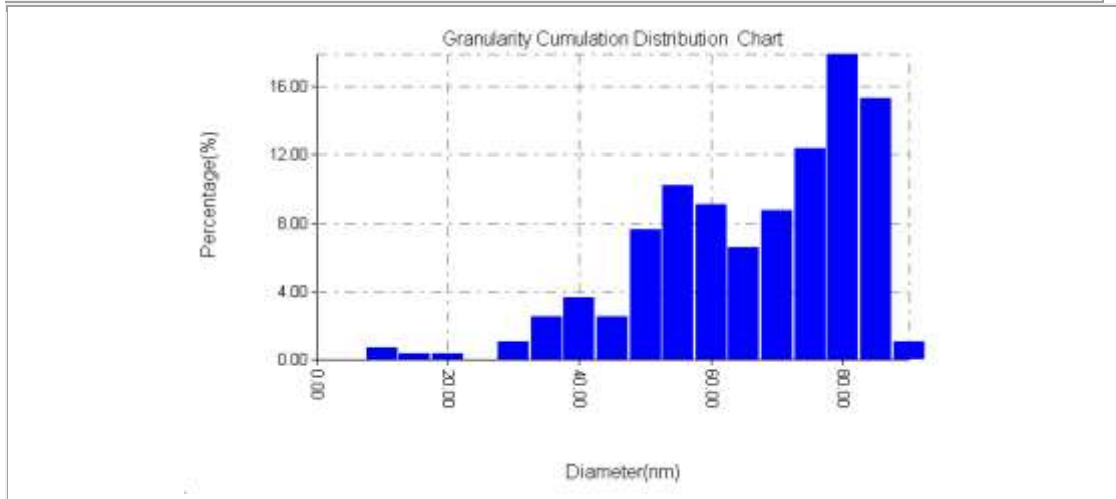
شكل (7-3) A- صورة AFM التي تبين تحليل المقطع الخطي B و C – صور AFM 2D و 3D لقطب الـ TNT المحضر بطريقة الاكسدة (0.4wt% من NH_4F ، 3vol% من H_2O و 87.8vol% من الاثلين كلايكل مع جهد اكسدة 60V لمدة ساعة واحدة)

جدول (3-3) يوضح حجم الجسيمات لقطب الـ TNT.

جدول (3-3) توزيع حجم الجسيمات لقطب TNT

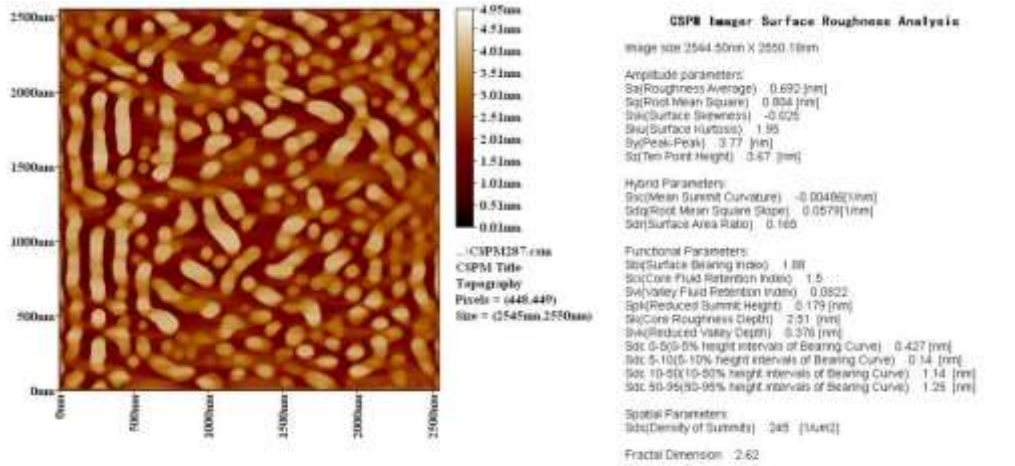
Avg. Diameter:64.34 nm	<=10% Diameter:40.00 nm
<=50% Diameter:65.00 nm	<=90% Diameter:80.00 nm

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			

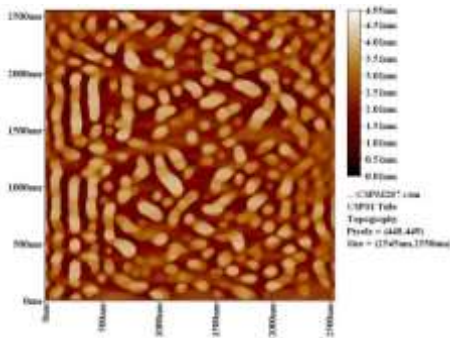


قطب متعدد البايروول :PPY

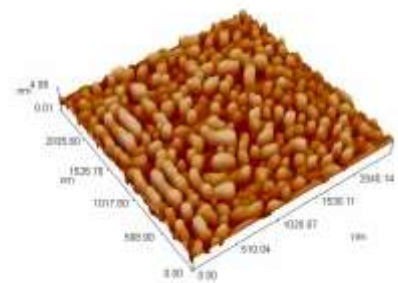
شكل (8-3) يبين خشونة السطح والابعاد لقطب متعدد البايروول.



A



B



C

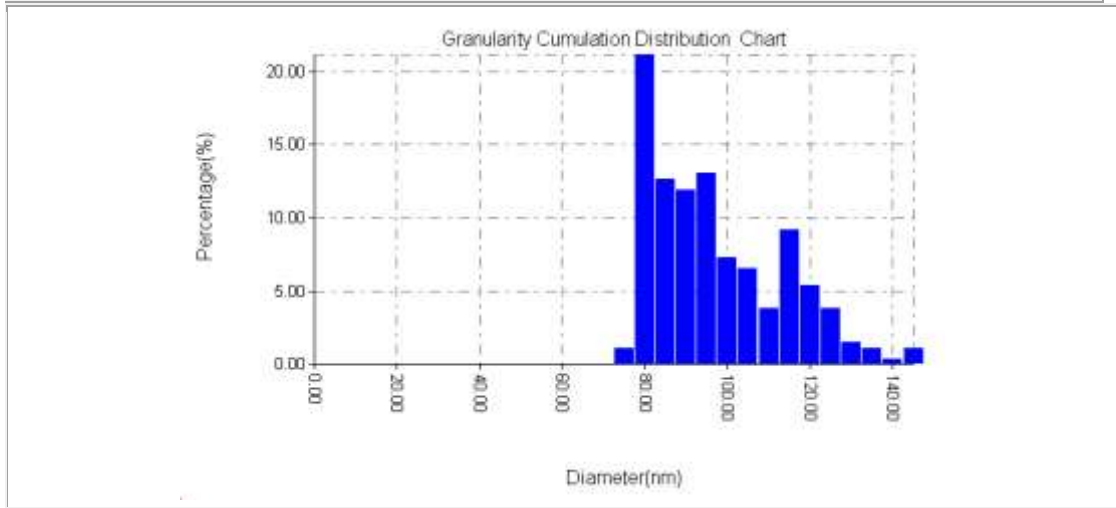
شكل (8-3) -A صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لقطب متعدد البايروول المحضر بطريقة البلمرة (0.1M من البايروول مع 0.25M من حامض الاوكزاليك)

جدول (4-3) يبين توزيع حجم الجسيمات لقطب متعدد البايرون.

جدول (4-3) توزيع حجم الجسيمات لقطب PPY

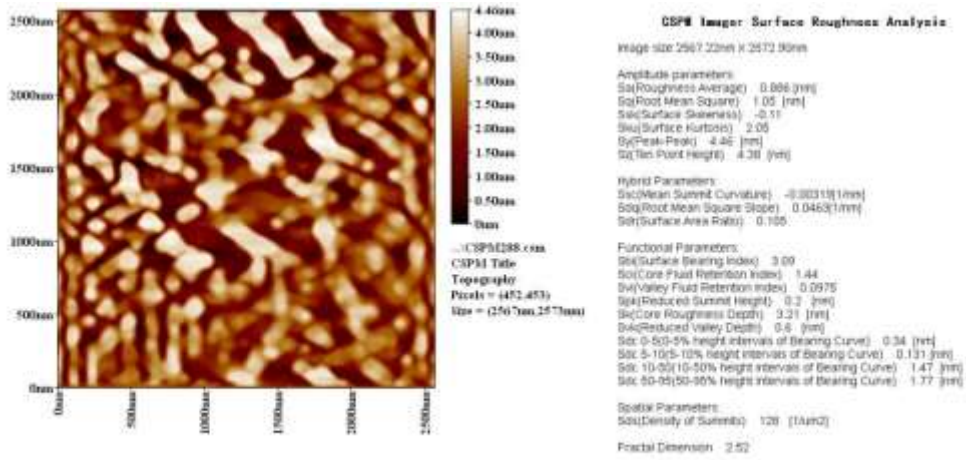
Avg. Diameter:94.79 nm	<=10% Diameter:75.00 nm
<=50% Diameter:90.00 nm	<=90% Diameter:115.00 nm

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

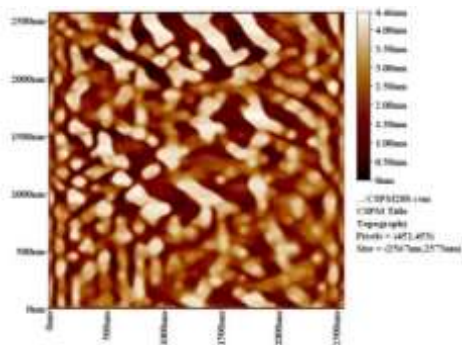


قطب متعدد الانلین PANI:

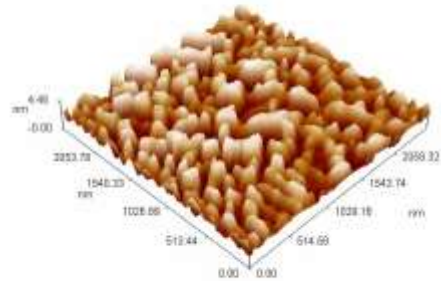
شكل (9-3) يبين خشونة السطح والابعاد لقطب متعدد الانلین.



A



B



C

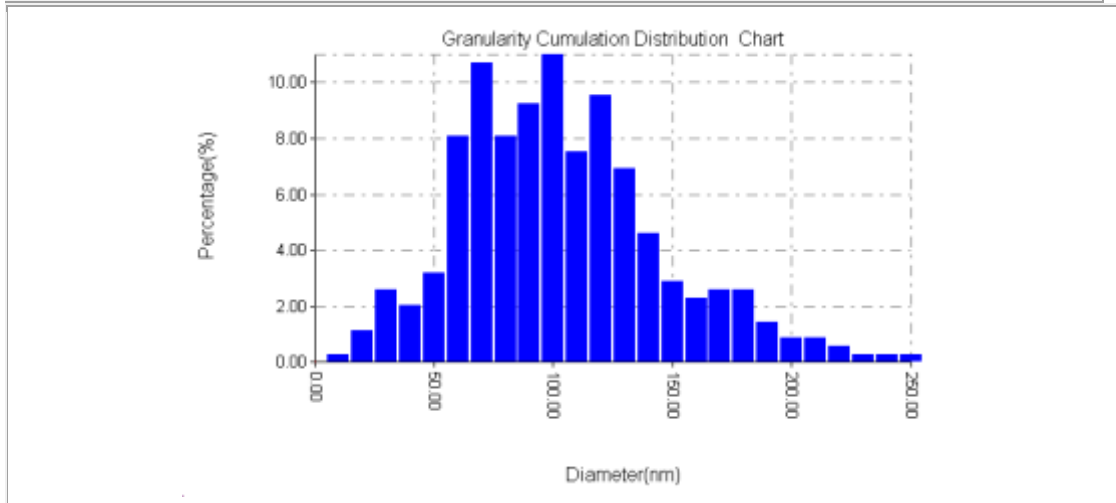
شكل (9-3) - صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لقطب متعدد الانلین المحضر بطريقة البلمرة (0.3M من الانلین مع 0.1M من حامض الكبريتيك)

جدول (5-3) يوضح توزيع حجم الجسيمات لقطب متعدد الانلین.

جدول (5-3) توزيع حجم الجسيمات لقطب PANI

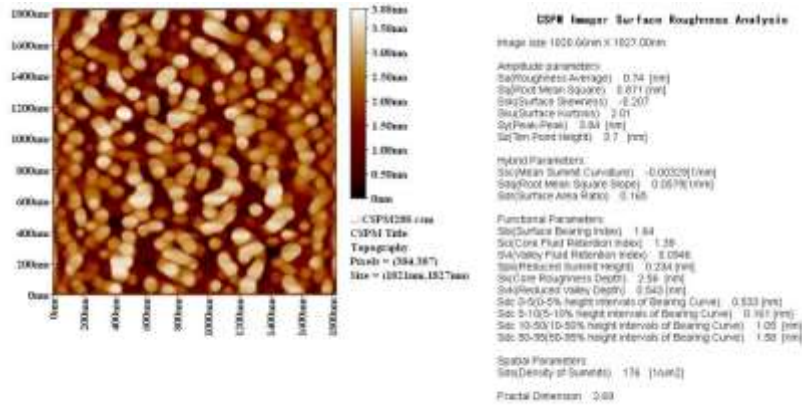
Avg. Diameter:98.76 nm	<=10% Diameter:50.00 nm
<=50% Diameter:90.00 nm	<=90% Diameter:150.00 nm

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			0
90.00	9.25	45.38	180.00	2.60	95.38			

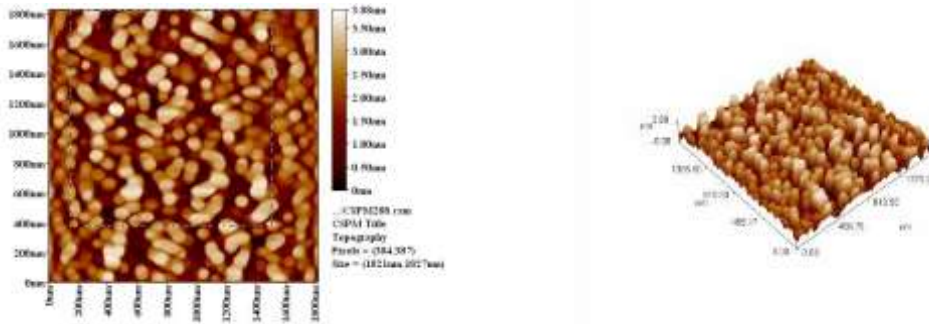


قطب البلاتين Pt:

شكل (10-3) يبين خشونة السطح والابعاد لقطب البلاتين.



A



B

C

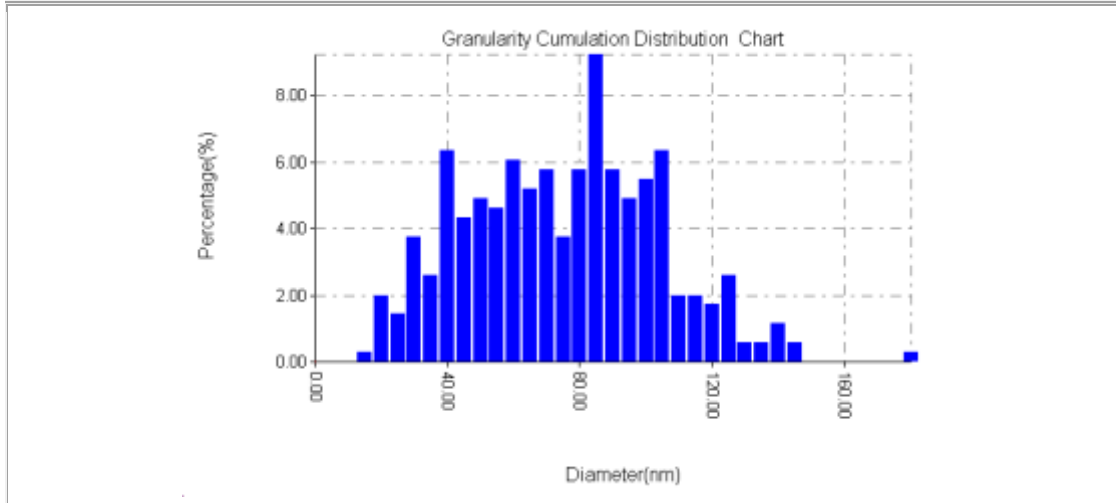
شكل (10-3) -A صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لطبقات البلاتين المطلية على زجاج ITO

جدول (6-3) يبين توزيع حجم الجسيمات لقطب البلاتين.

جدول (6-3) توزيع حجم الجسيمات لقطب Pt

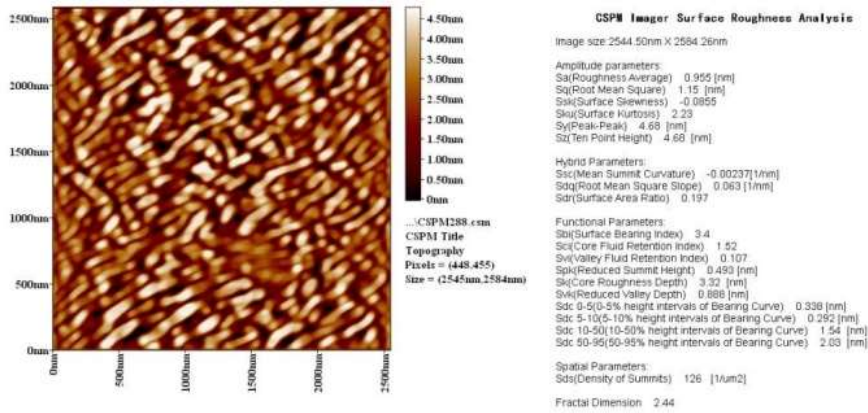
Avg. Diameter:72.28 nm	<=10% Diameter:30.00 nm
<=50% Diameter:70.00 nm	<=90% Diameter:105.00 nm

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			

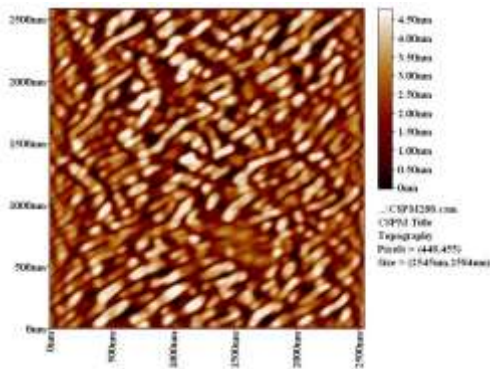


قطب متعدد الثايوفين PTh:

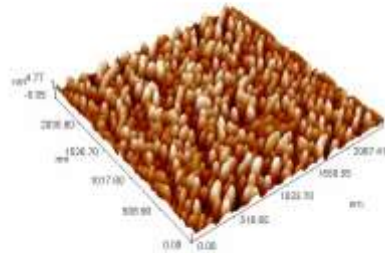
شكل (11-3) يبين خشونة السطح والابعاد لقطب متعدد الثايوفين.



A



B



C

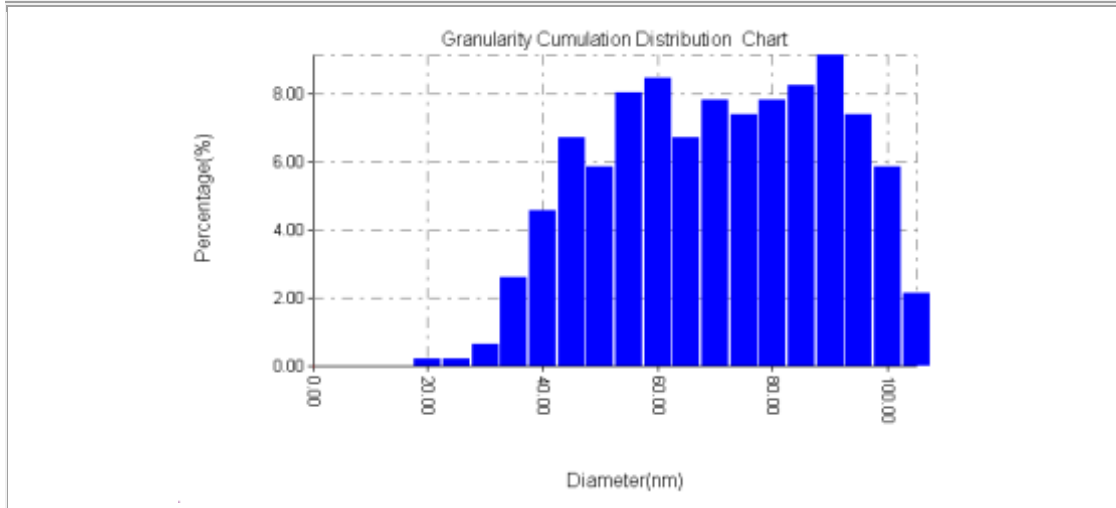
شكل (11-3) - صورة AFM التي تبين تقرير الخشونة B و C - صور 2D AFM و 3D لقطب متعدد الثايوفين المحضر بطريقة البلمرة (0.1M من الثايوفين مع 0.5M من بيركلورات الصوديوم)

جدول (7-3) يبين توزيع حجم الجسيمات لقطب متعدد البايرون.

جدول (7-3) 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

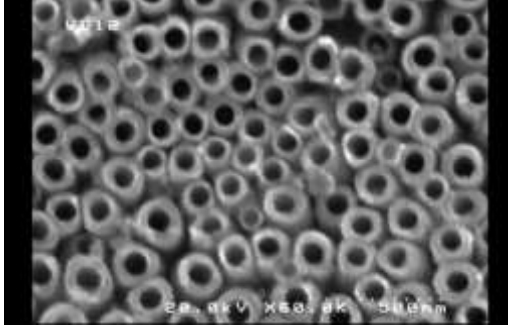
Diameter(nm) <	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter(nm) <	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter(nm) <	Volume(%)	Cumulation(%)
20.00	0.22	0.22	50.00	5.87	20.87	80.00	7.83	67.17
25.00	0.22	0.43	55.00	8.04	28.91	85.00	8.26	75.43
30.00	0.65	1.09	60.00	8.48	37.39	90.00	9.13	84.57
35.00	2.61	3.70	65.00	6.74	44.13	95.00	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



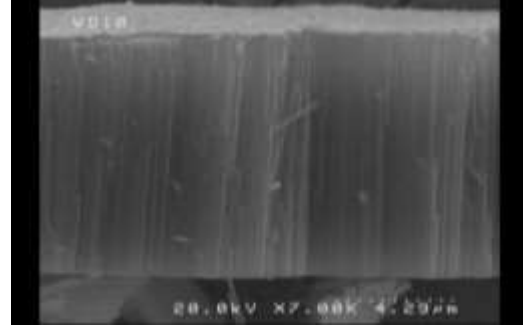
4.3.2 القياس بمجهر المسح الالكتروني (SEM): SEM Measurement

قطب TNT:

شكل (12-3) يوضح المقطع العلوي والجانبى لقطب الـ TNT.



A



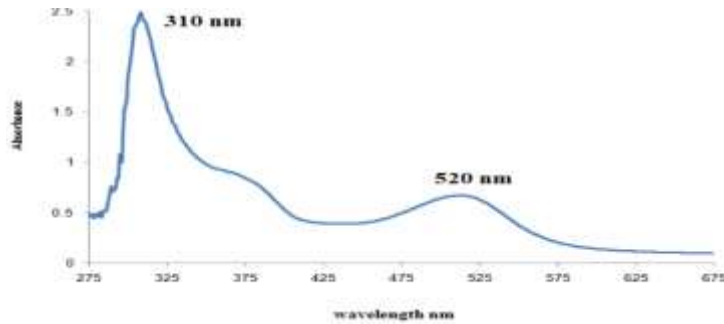
B

شكل (12-3) A- المقطع العلوي، B- المقطع الجانبي لقطب الـ TNT المحضر بطريقة الاكسدة (0.4wt% من NH_4F ، 3vol% من H_2O و 87.8vol% من الاثين كلايكل مع جهد اكسدة 60v لمدة ساعة واحدة)

3.3 اطياف الامتصاص للصبغات : Absorbance Spectra of Dyes

صبغة الرمان :

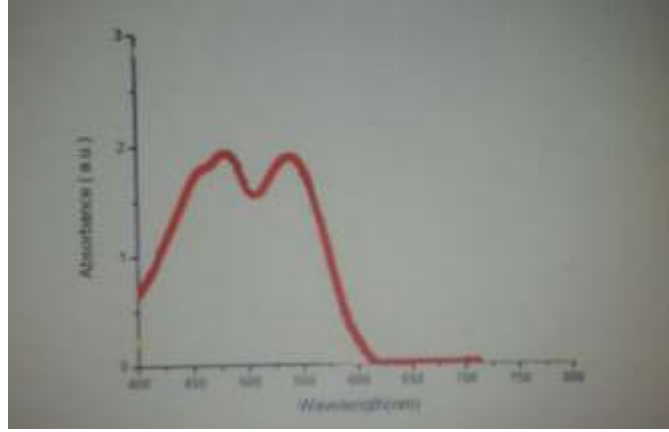
شكل (13-3) يبين طيف امتصاص UV-Visible لصبغة الرمان والذي يبين قمتين امتصاص للصبغة عند 310 nm و 520nm.



شكل (13-3) طيف الامتصاص لصبغة الرمان

صبغة الشمندر :

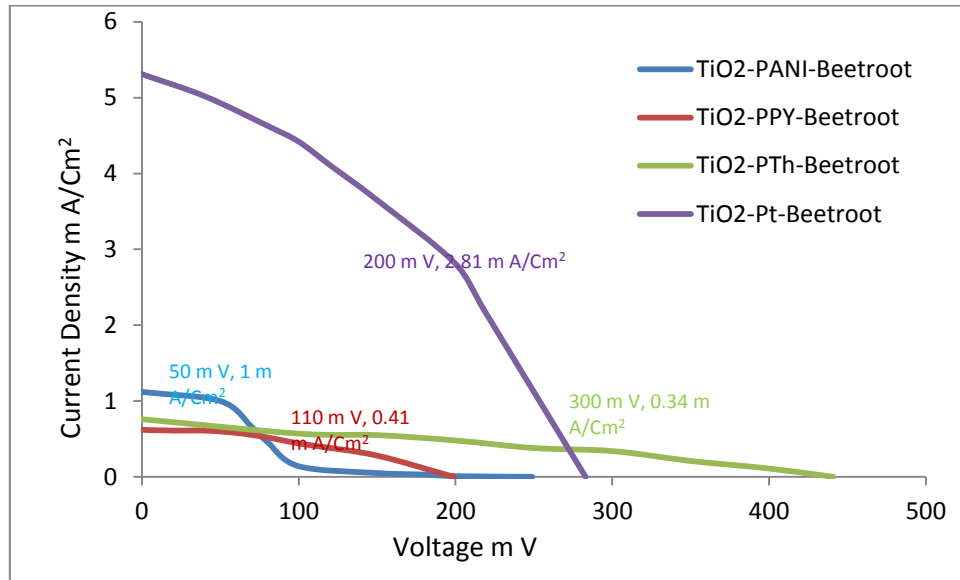
شكل (14-3) يبين طيف امتصاص UV-Visible لصبغة الشمندر والذي يبين قمتين امتصاص رئيسية للصبغة عند 479nm و 536nm.



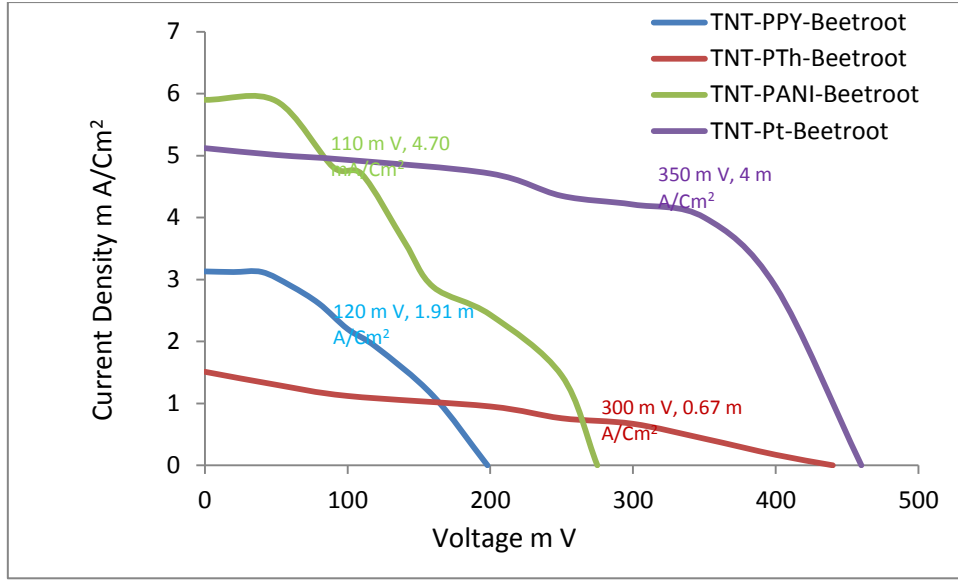
شكل (14-3) طيف الامتصاص لصبغة الشمندر

4.3 تشخيص الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة المجمعة : Assembled DSSCs

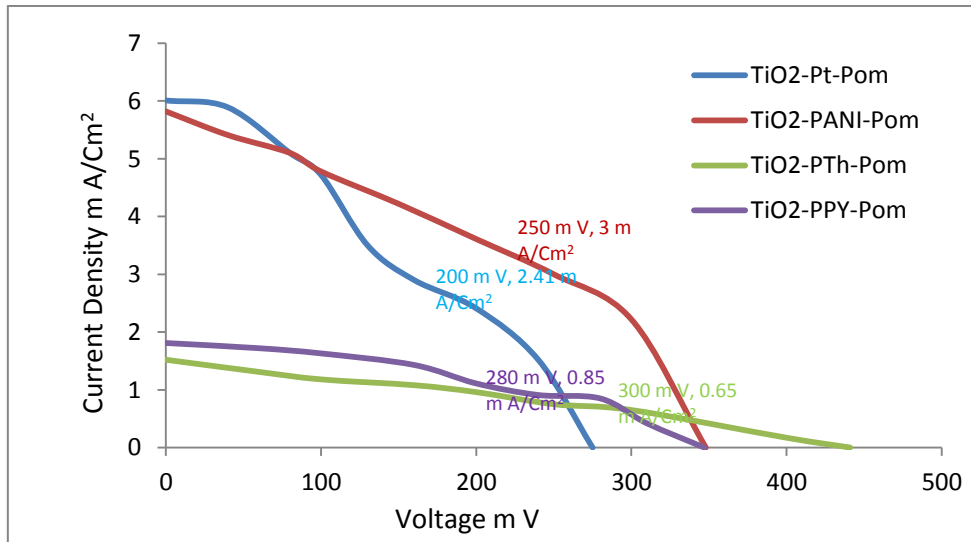
ان كل انواع الخلايا الشمسية المحفزة بالصبغة التي تم تجميعها من مزيج من مختلف الاقطاب الموصلة ومختلف الانودات الفعالة تدرس من خلال تشخيص I-V عن طريق المسح السريع مع اقطاب المجهود الساكن لتقييم المتغيرات لكل من : تيار دائرة قصيرة I_{sc} ، فولتية دائرة مفتوحة V_{oc} ، القدرة القصوى للخلية (P_{max})، عامل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



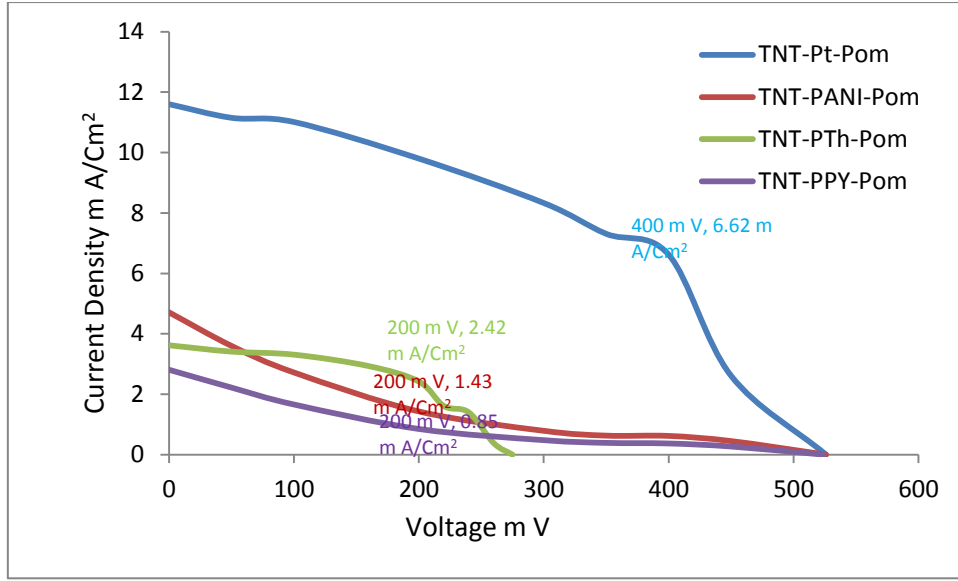
شكل (15-3) اختبارات I-V لاربعة DSSCs مجمعة من TiO_2/ITO glass كأنود وانواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الشمندر



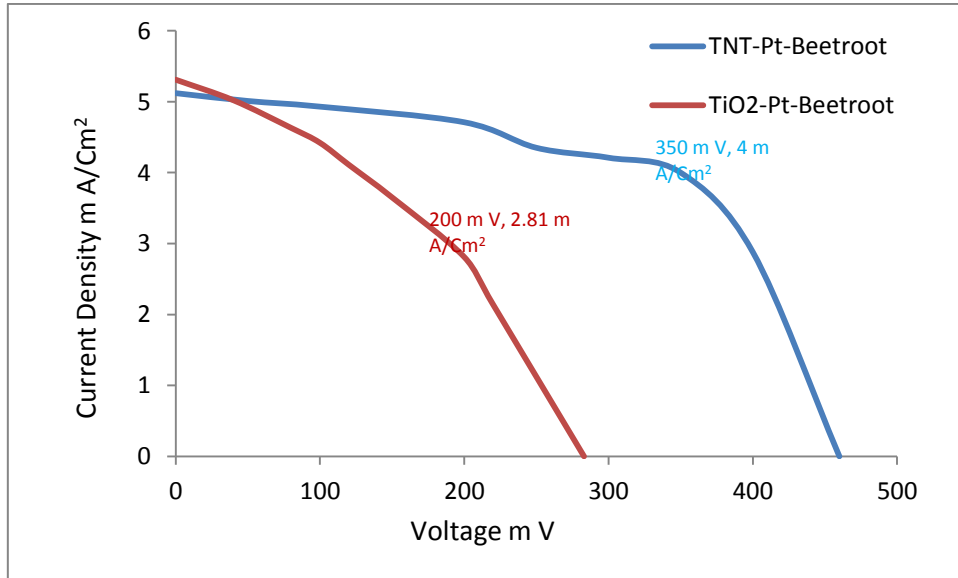
شكل (16-3) اختبارات I-V لاربعة DSSCs مجهزة من TNT/Ti كاثود وأنواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الشمندر



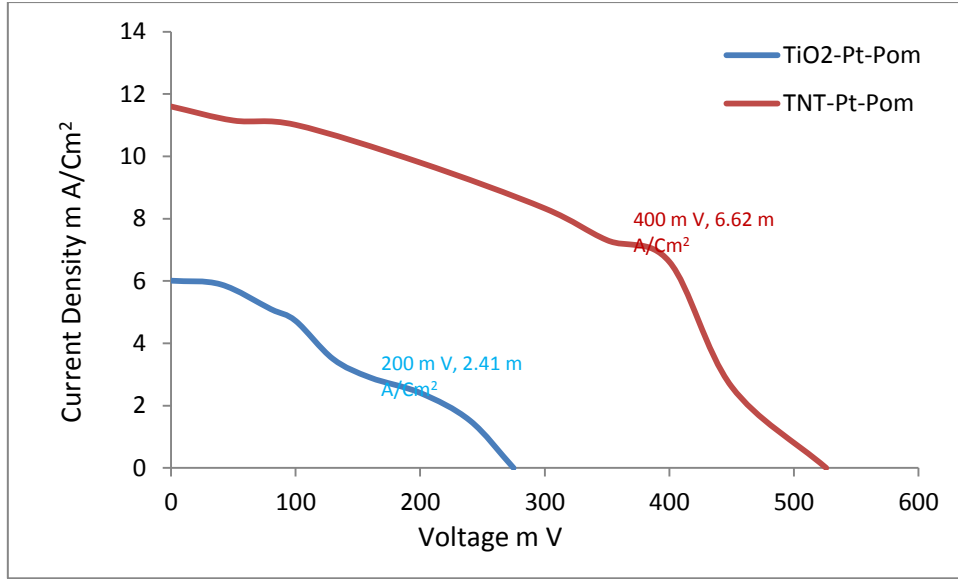
شكل (17-3) اختبارات I-V لاربعة DSSCs مجهزة من TiO₂/ITO glass كاثود وأنواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الرمان



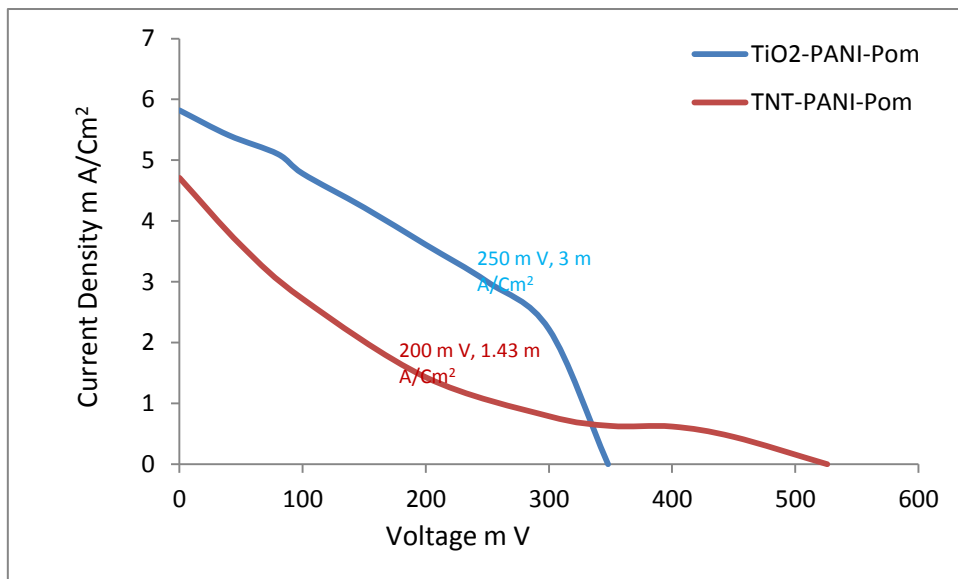
شكل (18-3) اختبارات I-V لاربعة DSSCs مجمعة من TNT/Ti كاثود وانواع مختلفة من الكاثودات وصبغة الرمان



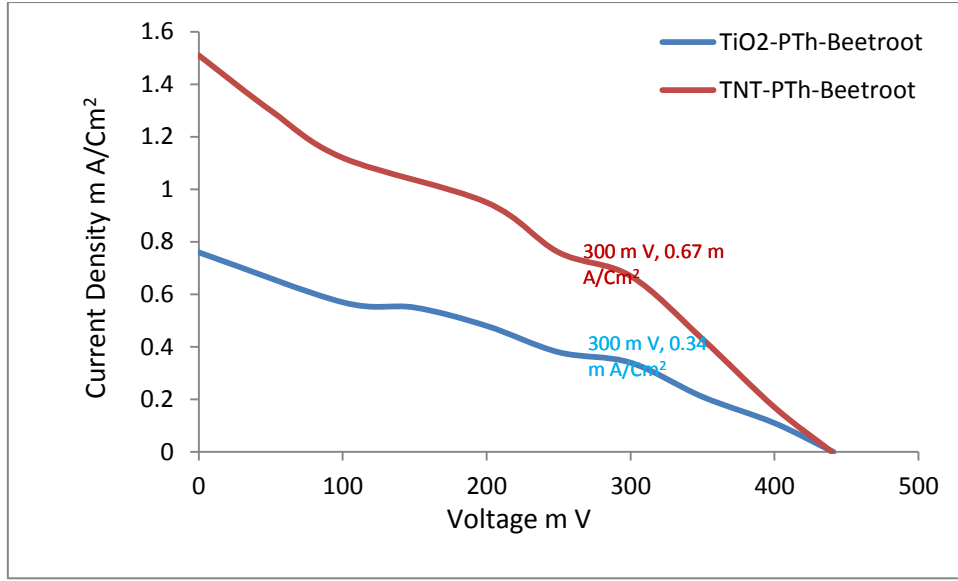
شكل (19-3) اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و Pt/ITO glass ككاثود وصبغة الشمندر



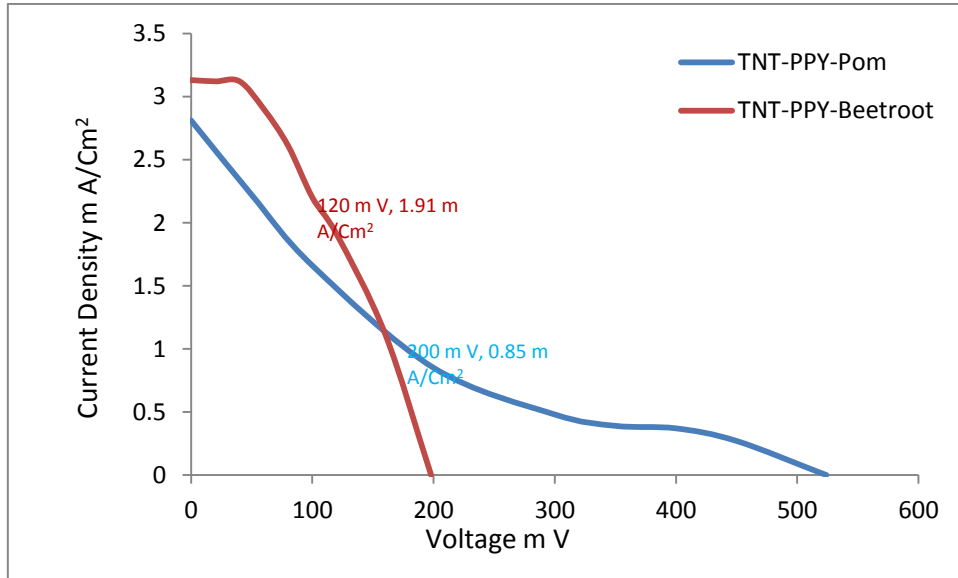
شكل (20-3) اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و Pt/ITO glass ككاتود وصبغة الرمان



شكل (21-3) اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و PANI/ITO glass ككاتود وصبغة الرمان



شكل (22-3) اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من نوعين من الانودات و PTh/ITO glass ككاتود وصبغة الشمندر



شكل (23-3) اختبارات I-V لاثنتين من الـ DSSCs مجمعة من TNT/Ti كاتود و PPY/ITO glass ككاتود ونوعين من الصبغات

متغيرات الخلية : I_{sc} ، V_{oc} ، I_{max} و V_{max} تم تخمينها من منحنيات I-V اعلاه، بينما عامل الملئ (ff) وكفاءة الخلية تم حسابها باستخدام المعادلات (2-1) و(4-1):

$$\% \eta = (I_{sc} * V_{oc} * ff / P_{in}) * 100\% \quad (2-1)$$

$$ff = I_{max} * V_{max} / I_{sc} * V_{oc} \quad (4-1)$$

كل القياسات تم جدولتها في جداول (8-3) و (9-3).

جدول (8-3) قيم الـ DSSCs المجمععة مع 1- TiO₂ النانوي 2- TNTs المؤكسد وبأستخدام صبغة الشمندر

E%	Pmax W/Cm ²	Pin mW/ Cm ²	ff	Imax mA/ Cm ²	Vm ax mV	Isc mA/ Cm ²	Vo c mV	DSSC	
								الانود	الكاثود
0.045	0.045	100	0.365	0.41	110	0.62	199	TiO ₂ /ITO	PPY/ITO
0.101	0.102	100	0.304	0.34	300	0.76	441	TiO ₂ /ITO	PTh/ITO
0.049	0.05	100	0.179	1	50	1.12	249	TiO ₂ /ITO	PANI/ITO
0.560	0.562	100	0.373	2.81	200	5.31	283	TiO ₂ /ITO	Pt /ITO
0.228	0.229	100	0.369	1.91	120	3.13	198	TNT/Ti	PPY/ITO
0.2	0.201	100	0.302	0.67	300	1.51	440	TNT/Ti	PTh/ITO
0.516	0.517	100	0.361	4.70	110	5.20	275	TNT/Ti	PANI/ITO
1.387	1.4	100	0.594	4	350	5.12	460	TNT/Ti	Pt /ITO

جدول (9-3) قيم الـ DSSCs المجمععة مع 1- TiO₂ النانوي 2- TNTs المؤكسد وبأستخدام صبغة الرمان

E%	Pmax W/Cm ²	Pin mW/ Cm ²	ff	Imax mA/ Cm ²	Vm ax mV	Isc mA/ Cm ²	Vo c mV	DSSC	
								الانود	الكاثود
0.237	0.238	100	0.378	0.85	280	1.81	347	TiO ₂ /ITO	PPY/ITO
0.194	0.195	100	0.290	0.65	300	1.52	441	TiO ₂ /ITO	PTh/ITO
0.749	0.75	100	0.370	3	250	5.82	348	TiO ₂ /ITO	PANI/ITO
0.489	0.482	100	0.2916	2.41	200	6.01	275	TiO ₂ /ITO	Pt/ITO
0.169	0.17	100	0.115	0.85	200	2.81	524	TNT/Ti	PPY/ITO
0.483	0.484	100	0.486	2.42	200	3.62	275	TNT/Ti	PTh/ITO
0.284	0.286	100	0.115	1.43	200	4.71	526	TNT/Ti	PANI/ITO
2.644	2.648	100	0.433	6.62	400	11.6	526	TNT/Ti	Pt/ITO

افضل الكفاءات تحققت بأستخدام TNT/Ti كأنود و Pt/ITO ككاثود وكذلك TiO₂/ITO كأنود PANI/ITO ككاثود مع صبغة الرمان وكانت 2.64% و 0.75% على التوالي بينما مع صبغة الشمندر تم الحصول على اعلى كفاءة بأستخدام TNT/Ti كأنود و Pt/ITO ككاثود و TiO₂/ITO كأنود و Pt/ITO ككاثود وكذلك TNT/Ti كأنود و PANI/ITO ككاثود وكانت 1.38%، 0.560% و 0.516% على التوالي بينما متعدد الثايوفين ومتعدد البايرون اعطى اقل كفاءة.

استعمال PANI ككاثود اعطى بديلاً مقارباً جداً لـ ITO/Pt و هو غالٍ جداً ومن الصعب السيطرة على طبقات البلاطين والذي من الممكن ان يقود الى اضعاف الشفافية لزجاج ITO، بالإضافة لذلك فإن PANI يمتلك الوان جذابة للغاية والذي يعطي مظهر جميل للـ DSSC.

Conclusions

الاستنتاجات :

يمكن ان تتلخص النتائج في هذا البحث كما يأتي:

1- تلعب مادة الانود دورا رئيسياً في عمل الـ DSSC إذ تمت ملاحظة اختلاف واسع في قيم كفاءات الخلايا بينما نوع القطب المعاكس اقل اهمية.

2- البلورة الكهربائية للأنلين يمكن ان تجري بسهولة على زجاج ITO وقد اظهرت الفحوصات تركيب الاليف النانوية مع قطر بمقدار 70nm.

3- ترتيب الكفاءات لكل الـ DSSCs هي كالتالي:

في صبغة الرمان :

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

في صبغة الشمندر :

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

4- متعدد الأنلين يمكن ان يخدم كمحفز للقطب المعاكس في الـ DSSC.

5- TNTs النامي على ورق التيتانيوم ناجح في المحلول العضوي بطول 8 مايكرون و قطر انبوبة 60nm والذي يعطي افضل كفاءة.

6- قطب TiO_2 يعطي كفاءة لكن اقل من كفاءة قطب TNT.

7- صبغة الرمان تعطي كفاءة افضل من صبغة الشمندر وهذا يرجع الى طبيعة المجاميع المرتبطة بالقطب فكلما كانت المجاميع المرتبطة اكثر ارتباطا تكون عملية الحقن اسرع وبالتالي تعطي كفاءة افضل.

الاقتراحات للعمل المستقبلي: Suggestions for further work

للعمل المستقبلي يمكن اقتراح ما يأتي:

- 1- استخدام اصباغ مختلفة لعمل الـ DSSCs طبيعية او صناعية لتحسين الاداء.
- 2- تطوير قطب الـ TNT بتغيير طوله او قطره لتحسين كفاءة الـ DSSCs.
- 3- تطوير المحلول الالكتروليتي بأضافة المضافات لتحسين اداء الـ DSSCs.

المصادر

References

- 1- Buzea C., Blandino I., and Robbie K. (2007): Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity. **Biointerphases**. 2(4): 170 -172.
- 2- Cao G. and Wang Y. (2011): **Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, 2nd,USA: World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology.
- 3- Ghosh P. (2009): **Colloid and Interface Science**,1st(510-550), New Delhi, India: PHI Learning Private Limited.
- 4- Theivasanthi T. and Alagar M. (2010): X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder. **Archives of Physics Research**. 1(2): 112-117.
- 5- Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., and Michael J. (2003): **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, 3rd Edition 689, New York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- 6- Vilalta-Clemente A., Gloystein K. and Frangis N. (2008): **Principles of Atomic Force Microscopy (AFM)**, Physics of Advanced Materials Winter School, Aristotle University, Thessaloniki: Greece.
- 7- Wilson R. and Bullen H. (2007): Chemical Identification of Individual Surface Atoms by Atomic Force Microscopy. **Nature**. 446 (7131): 64-70.

- 8- Hassan N. (2007): **Fabrication and Study of the Efficiency of Dye Sensitive Solar Cells DSSCs Using Nanomaterials**. M.Sc Thesis, Department of Chemistry, College of Science, University of Baghdad, Baghdad, Iraq.
- 9- Yih Chong H. and HaurLam W. (2013): Ocean Renewable Energy in Malaysia: The Potential of the Straits of Malacca. **Renewable and Sustainable Energy**. 23: 169–178.
- 10- Varun R., Prakash I. and Bhat K. (2009): Energy, Economics and Environmental Impacts of Renewable Energy Systems Varun. **Renewable and Sustainable Energy**. 13: 2716–2721.
- 11- Chen H. and Wall G. (2006): Wind Energy Introduction, Renewable Energy Course. <http://www.exergy.se/goran/hig/ses/06/wind%202.pdf>
- 12- Castaldi D., Chastain E., Windram M. and Ziatyk L. (2003): **A Study of Hydroelectric Power: From a Global Perspective to a Local Application**, College of Earth and Mineral Sciences, The Pennsylvania State University.
- 13- Lewis A., Estefen S., Huckerby J., Lee K., Musial W., Pontes T., Torres-Martinez J. , Bharathan D., Hanson H., Heath G., Louis F. and Scramesto S. (2011): **Ocean Energy**. United Kingdom and New York, NY, USA : Cambridge University Press, Cambridge.
- 14- Blodgett L. and Slack K. (2009): **Geothermal 101: Basics of Geothermal Energy Production and Use**. Washington: Geothermal Energy Association.

- 15- Zafar S. and Cutright B. (2014): Texas' Geothermal Resource Base: A Rasterintegration Method Forestimating in-Place Geothermal-Energy Resources Using Arcgis. **Geothermics**. 50: 148– 154.
- 16- Brown E. (1988): An Introduction to Solar Energy.
<http://www.ccs.neu.edu/home/feneric/Papers/solar>.
- 17- Bahadori A. and Nwaoha C. (2013): A Review on Solar Energy Utilisation in Australia. **Renewable and Sustainable Energy**. 18: 1–5.
- 18- Mangersnes K. (2010): **Back- Contacted Back-Junction Silicon Solar Cell**. PhD. Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, Oslo, Norway.
- 19- Alwan D. (2013): Preparation Dye-Sensitized Solar Cell with Tracking System. M.Sc Thesis, Department of Physics, University of Baghdad, Baghdad, Iraq.
- 20- Mahesh D. and Rajesh J. (2012): TiO₂ Microstructure, Fabrication of Thin Film Solar Cells and Introduction to Dye Sensitized Solar Cells. **Research Journal of Recent Sciences**. 2 : 25-29.
- 21- Benanti T. and Venkataraman D. (2006): Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology. **Photosynthesis Research**. 87: 73-81.
- 22- lobato K. (2007): **Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nano- crystalline Solar Cells**. Ph.D Thesis, University of Bath, United Kingdom.

- 23- Shockley W. Queisser H. (1961): Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **Journal of Applied Physics**. 32 (3): 510.
- 24- Gao Y., Chu L., Wu M., Wang L., Guo W., and Ma T. (2012): Improvement of Adhesion of Pt-Free Counter Electrodes for Low-Cost Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 245: 66-71.
- 25- Hamann T., Jensen R., Martinson A., Van Ryswyk H., and Hupp J. (2008): Advancing Beyond Current Generation Dye-Sensitized Solar Cells. **Energy and Environmental Science**. 1: 66–78.
- 26- Oprea C., Dumbrav A., Enache I., Georgescu A., and Girtu M. (2012): Combined Experimental and Theoretical Study of Natural Betalain Pigments Used in Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 240: 5-13.
- 27- Chappel S., Grinis L., Ofir A. and Zaban A. (2005): Extending the Current Collector into the Nanoporous Matrix of Dye Sensitized Electrodes. **Journal of Physical Chemistry**. 109 (5) : 1643-1647.
- 28- Zhang Q. and Cao G. (2011): Nanostructured Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **NanoToday**. 6:91-109.
- 29- Halme J. (2002): **Dye-Sensitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Technical Review and Preliminary Tests**. M.Sc. Thesis, Helsinki University of Technology.Espoo. Finland.

- 30- Hannay N. (1959): **Semiconductors**, 1st, New York : Reinhold Publishing Corporation.
- 31- Toivola M. (2010): **Dye- Sensitized Solar Cells on Alternative Substrates**. Ph.D Thesis, Aalto University, School of Science and Technology, Faculty of Information and Natural Sciences, Department of Applied Physics, Finland.
- 32- Grätzel M. (2004): Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 164: 3-14.
- 33- Lee J., Rahman M., Sarker S., Nath N., Ahammad A., and Lee J. (2011): **Metal Oxides and Their Composites for the Photoelectrode of Dye Sensitized Solar Cells**. Korea: Intech. DOI:10.5772/15280.
- 34- Hsu C., Chen W., Chen Y., Wei H., Yen Y., Huang K., Ho K. Chu, C., and Lin J. (2012): Charge Transporting Enhancement of NiO Photocathodes for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. **Electrochimica Acta**. 66: 210– 215.
- 35- Narksitipan S. and Thongtem S. (2012): Preparation and Characterization of Rutile TiO₂ Films. **Journal of Ceramic Processing Research**. 13 (1): 35-37.
- 36- Nam C., Yang W. and Duc L. (2012): Study on the Photocatalysis of TiO₂ Nanotubes Prepared by Methanol-Thermal Synthesis at Low Temperature. **Bulletin of Material Science**. 36(5): 779-788.

- 37- Nelson J. (1999): Continuous-Time Random-Walk Model of Electron Transport in Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. **Physical Review B**. 59: 15374–15380.
- 38- Raghavender A., Samantilleke A., Sa P., Almeida B., Vasilevskiy M. and Hong N. (2012): Simple Way to Make Anatase TiO₂ Films on FTO Glass for Promising Solar Cells. **Materials Letters**. 69: 59–62.
- 39- Gong J., Liang J. and Sumathy K. (2012): Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Fundamental Concepts and Novel Materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 16: 5848–5860.
- 40- Baek I., Vithal M., Chang J., Yum J., Nazeeruddin K., Gratzel M., Chung Y. and Seok S. (2009): Facile Preparation of Large Aspect Ratio Ellipsoidal Anatase TiO₂ Nanoparticles and Their Application to Dye-Sensitized Solar Cell. **Electrochemistry Communications**. 11: 909–912.
- 41- Kawakita J., Kuroda S., Krebs S. and Katanoda H. (2006): Densification of Ti Coatings by the Warm Spray (Two-Stage HVOF) Process. **Materials Transactions**. 47(7): 1631-1637.
- 42- Al-Bat'hi S., Alaei I. and Sopyan I. (2013): Natural Photosensitizers for Dye Sensitized Solar Cells. **International Journal of Renewable Energy Research**. 3(1): 138-143.
- 43- Listorti A., O'Regan B. and Durrant J. (2011): Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemistry of Materials**. 23 (15): 3381-3399.

- 44- Oprea C., Dumbrav A., Enache I., Georgescu A. and Girtu M. (2012): Combined Experimental and Theoretical Study of Natural Betalain Pigments Used in Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 240: 5– 13.
- 45- Calogero G., Yum J., Sinopoli A. and Di Marco G. (2012): Anthocyanins and Betalains as Light-Harvesting Pigments for Dye-Sensitized Solar Cells. **Solar Energy**. 86: 1563–1575.
- 46- Kohle O., Matzel G., Meyer A. and Meyer T. (1997): The Photovoltaic Stability of Bis(isothiocyanato)ruthenium(II)-bis-2,2'-bipyridine-4,4'- dicarboxylic acid and Related Sensitizers. **Advanced Materials**. 9(11): 904–906.
- 47- Ramkumar S., Manoharan S. and Anandan S. (2012): Synthesis of D-(p-A)₂ Organic: Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells. **Dyes and Pigments**. 94: 503- 511.
- 48- Grätzel M. (2006): Photovoltaic Performance and Long-Term Stability of Dye-Sensitized Mesoscopic Solar Cells. **Comptes Rendus Chimie**. 9: 578–583.
- 49- Amao Y. and Komori T. (2004): Bio-Photovoltaic Conversion Device Using Chlorophyll *a* Derived from Chlorophyll from *Spirulina* Adsorbed on a Nanocrystalline TiO₂ Film Electrode, Bio Sens. **Bio Electron**. 19: 843–847.
- 50- Senthil T., Muthukumarasamy N., Velauthapillai D., Agilan S., Thambidurai M. and Balasundaraprabhu R. (2011): Natural Dye

(cyanidin 3-O-glucoside) Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cell Fabricated Using Liquid Electrolyte/Quasi-Solid-State Polymer Electrolyte. **Renewable Energy**. 36: 2484-2488.

51- Zhou H., Wu L., Gao Y. and Ma T. (2011): Dye-Sensitized Solar Cells Using 20 Natural Dyes as Sensitizers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 219: 188–194.

52- Polo S., Iha M. and Itokazu M. (2004): Metal Complex Sensitizers in Dye- Sensitized Solar Cells. **Coordination Chemistry Reviews**. 248: 1343–1361.

53- Li N., Pan N., Li D. and Lin S. (2013): Natural Dye-Sensitized Solar Cells Based on Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays. **International Journal of Photoenergy**. Article ID 598753: 5.

54- Chang H. and Lo Y. (2010): Pomegranate Leaves and Mulberry Fruit as Natural Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. **Solar Energy**. 84: 1833–1837.

55- Liu Y. (2013): **Synthesis and Characterization of Electron-Responsive Materials**, Ph.D Thesis, Kochi University of Technology, Japan.

56- Li Y., Ku S., Chen S., Ali M. and AlHemaid F. (2013): Photoelectrochemistry for Red Cabbage Extract as Natural Dye to Develop a Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Electrochemical Science**. 8: 1237 – 1245.

57- Kim H., Bin Y., Karthick S., Hemalatha K., Raj C., Venkatesan S., Park S. and Vijayakumar G. (2013): Natural Dye Extracted from Rhododendron Species Flowers as a Photosensitizer in Dye Sensitized Solar Cell. **International Journal of Electrochemical Science**. 8: 6734 - 6743.

58- Angel R., Miriam E., Susana V., Francisco Q. and Rogelio R. (2011) : New Dye-Sensitized Solar Cells Obtained from Extracted Bracts of Bougainvillea Glabra and Spectabilis Betalain Pigments by Different Purification Processes. **International Journal of Molecular Science**. 12: 5565-5576.

59- Lee C., Chen P. and Ho K. (2013): **Ionic Liquid Based Electrolytes for Dye- Sensitized Solar Cells**, Taiwan: National Taiwan University.

60- Lee C., Chen P., Vittal R. and Ho K. (2010): Iodine-Free High Efficient Quasi Solid State Dye-Sensitized Solar Cell Containing Ionic Liquid and Polyaniline-Loaded Carbon Black. **Journal of Materials Chemistry**. 20: 2356-2361.

61- Wu J., Lan Z., Hao S., Li P., Lin J., Huang M., Fang L. and Huang Y. (2008): Progress on the Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Pure and Applied Chemistry**. 80(11): 2241–2258.

62- Chen K., Liu C., Huang H., Tsai C. and Chen F. (2013): Polyvinyl Butyral-Based Thin Film Polymeric Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cell with Long-Term Stability. **International Journal of Electrochemical Science**. 8: 3524 – 3539.

- 63- Yoon J., Kang D., Won J., Park J. and Kang Y. (2012): Dye-Sensitized Solar Cells Using Ion-Gel Electrolytes for Long-Term Stability. **Journal of Power Sources**. 201: 395– 401.
- 64- Shi L., Chen T., Chen C. and Cho K. (2013): Synthesis and Characterization of a Gel-Type Electrolyte with Ionic Liquid Added for Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**. Article ID 834184: 7.
- 65- Di Carlo A. (2008): **Dye Sensitized Solar Cells: Toward a Low Cost, Industrial Viable, Photovoltaics**. University of Rome Tor Vergata, Italy.
- 66- Yum J., Baranoff E., Kessler F., Moehl T., Ahmad S., Bessho T., Marchioro A. , Ghadiri E., Moser J., Yi C., Nazeeruddin K. and Grätzel M. (2012): Cobalt Complex Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells with High Open-Circuit Potential. **PMC**. 17(3): 631.
- 67- Hardin B., Snaith H. and McGehee M. (2012): The Renaissance of Dye-Sensitized Solar Cells. **Nature Photonics**. 6 (3): 162-169.
- 68- Lee H., bae S., Han C. and Bull S. (2012): Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells with Addition of Additives (single/binary) to Ionic Liquid Electrolyte. **Materials of Science**. 35(6): 1003–1010.
- 69- Lin K., Huang J. and Chen S. (2012): A Low Cost Counter Electrode Using Poly(brilliant cresyl blue) and Multi-Walled Carbon Nanotubes for Dye- Sensitized Solar Cells. **International Journal of Electrochemical Science**. 7: 12786 – 12795.

70- Ming X ., Huai W., Xi C., Yuan C., Tian Y., Ming L., Liang H., Qing F. and Zhang L. (2012): Low Temperature Fabrication of High Performance and Transparent Pt Counter Electrodes for Use in Flexible Dye-Sensitized Solar Cells. **Chinese Science Bulletin**. 57(18): 2329-2334.

71- Kawakita J. (2010): Trends of Research and Development of Dye-Sensitized Solar Cells. **Science & Technology Trends**. 5(35):70-82.

72- Lee K., Lee Y., Lee J., Ahn J. and Park J. (2012): Flexible and Platinum-Free Dye- Sensitized Solar Cells with Conducting-Polymer-Coated Graphene Counter Electrodes. **Chem Sus Chem**. 5 (2): 379 – 382.

73- Li L., Chang C., Wu H., Shiu J., Wu P. and Diao E. (2012): Morphological Control of Platinum Nanostructures for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Materials Chemistry**. 22: 6267–6273.

74- Lan J., Wang Y., Wan C., Wei T., Feng H., Peng C., Cheng H., Chang Y. and Hsu W. (2010): The Simple and Easy Way to Manufacture Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. **Current Applied Physics**. 10 (2): 168–171.

75- Sun, K.; Fan, B. and Ouyang J. (2010): Nanostructured Platinum Films Deposited by Polyol Reduction of a Platinum Precursor and Their Application as Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry**. (114): 4237- 4244.

76- Olsen E., Hagen G. and Lindquist S. (2000): Dissolution of Platinum in Methoxy Propionitrile Containing LiI/I₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. 63: 267–273.

77- Lee K., Lee H., Wang D., Park N., Lee J., Park O. and Park J. (2010): Dye-Sensitized Solar Cells with Pt- and TCO-Free Counter Electrodes. **Chemical Communications**. 46: 4505–4507.

78- Roy-Mayhew J., Bozym D., Punckt C. and Aksay I. (2010): Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. **American Chemical Society**. 4 (10): 6203–6211.

79- Gao Y., Chu L., Wu M., Wang L., Guo W. and Ma T. (2012): Improvement of Adhesion of Pt-Free Counter Electrodes for Low-Cost Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 245: 66– 71.

80- Keothongkham K., Pimanpang S., Maiaugree W., Saekow S., Jarernboon W. and Amornkitbamrung V. (2012): Electrochemically Deposited Polypyrrole for Dye- Sensitized Solar Cell Counter Electrodes. **International Journal of Photoenergy**. Article ID 671326: 7.

81- Kumar D. and Sharma R. (1998): Advances on Conductive Polymers. **European Polymer Journal**. 34(8): 1053-1060.

82- Arasi A., Jeyakumari J., Sundaresan B., Dhanalakshmi V. and Anbarasan R. (2009): The Structural Properties of Poly(aniline)— Analysis via FTIR Spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. 74: 1229–1234.

- 83- Zhang J., Hreid T., Li X., Guo W., Wang L., Shi X., Su H. and Yuan Z. (2010): Nanostructured Polyaniline Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells: Fabrication and Investigation of Its Electrochemical Formation Mechanism. **Electrochimica Acta**. 55: 3664–3668.
- 84- Chen Z., Li F., and Huang C. (2007): Organic D- π -A Dyes for Dye-Sensitized Solar Cell. **Current Organic Chemistry**. 11: 1241-1258.
- 85- Khamson K., Samuk P., Wasan M., Saman S., Wirat J. and Vittaya A. (2012) : Electrochemically Deposited Poly Pyrole for Dye-Sensitized Solar Cell Counter Electrode. **Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy**. Article ID 671326,7 Pages.
- 86- Jong-Moon L. and Kyung-Hee L. (2000) : Electro Chemical Synthesis of Conducting Polythiophene in an Ultrasonic Field. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 6 (3) : 157-162.
- 87- Richard P., Rajasekhar M. and Subramania A. (2009) : Synthesis of Poly Thiophene Nanoparticles by Surfactant-Assisted Dilute Polymerization Method for High Performance Redox Supercapacitors. **International Journal of Electrochemical Science**. 4: 1289-1301.
- 88- de Souza J., de Andrade L. and Polo A. (2013): Nanomaterials for Solar Energy Conversion: Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ruthenium (II) Tris- Heteroleptic Compounds or Natural Dyes. <http://www.springer.com/978-3-642-31735-4>.

- 89- Kelvin O. (2012): Ekpunobi, Fabrication and Characterization of Dye Sensitized Solar Cell Using Anarcadium Occidentale Sensitizer. **Advances in Applied Science Research**. 3(5): 3390-3395.
- 90- Chang H., Wu H., Chen T., Huang K., Jwo C. and Lo Y. (2010): Dye-Sensitized Solar Cell Using Natural Dyes Extracted from Spinach and Ipomoea. **Journal of Alloys and Compounds**. 495: 606–610.
- 91- Hug H., Bader M., Mair P. and Glatzel T. (2014): Biophotovoltaics: Natural Pigments in Dye-Sensitized Solar Cells. **Applied Energy**. 115: 216–225.
- 92- Imoto K., Takahashi K., Yamaguchi T., Komura T., Nakamura J. and Murata K. (2003): High-Performance Carbon Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. 79: 459–469.
- 93- Grätzel M. (2003): Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. 4: 145–153.
- 94- Huang Z., Liu X., Li K., Li D., Luo Y., Li H., Song W., Chen L. and Meng Q. (2007): Application of Carbon Materials as Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells. **Electrochemistry Communications**. 9: 596-598.
- 95- Ito S., Murakami T., Comte P., Liska P., Gratzel C., Nazeeruddin M. and Gratzel M. (2008): Fabrication of Thin Film Dye Sensitized Solar

Cells with Solar to Electric Power Conversion Efficiency over 10%. **Thin Solid Films**. 516: 4613-4619.

96- Thomas W., Rebecca A., Alex B., Ryswyk H. and Joseph T. (2008): Advancing Beyond Current Generation Dye-Sensitized Solar Cells. **Energy and Environmental Science**. 1: 66-78.

97- Kang T., Smith A., Taylor B. and Durstock M. (2009): Fabrication of Highly- Ordered TiO₂ Nanotube Arrays and Their Use in Dye-Sensitized Solar Cells. **Nano Letters**. 9 (2): 601-606.

98- Amaresh M., Markus K. and Peter B. (2009): Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. **Angewandte Chemie International Edition**. 48 (14): 2474-2499.

99- Di W. (2010): Dye Sensitized Solar Cells. **International Journal of Molecular Sciences**. 11: 1103-1113.

100- Nazeeruddin M., Etienne B. and Michael G. (2011): Dye-Sensitized Solar Cells: A brief overview. **Solar Energy**. 85: 1172-1178.

101- De-Armas R., San-Miguel M., Oviedo J. and Sanz J. (2011): Direct vs. Indirect Mechanisms for Electron Injection in DSSC: Catechol and Alizarin. **Computational and Theoretical Chemistry**. 975: 99-105.

102- Rehman A., Asar A., Ullah R. and Imarn M. (2012): Comparative Study of Dye-Sensitized Solar Cell Based on Carbon Black and Graphite as Cathode Materials. **International Journal of Engineering and Technology**. 12(5) : 105-107.

103- Kim H., Choi H., Hwang S., Kim Y. and Jeon M. (2012): Fabrication and Characterization of Carbon-Based Counter Electrodes Prepared by Electrophoretic Deposition for Dye-Sensitized Solar Cells. **Nanoscale Research Letters**. 7 (53):4.

104- Wu C., Gong Y., Han S., Jin T., Chi B., Pu J. and Jian L. (2012): Electrochemical Characterization of a Novel Iodine-Free Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cell. **Electrochimica Acta**. 71: 33– 38.

105- Hua Y., Chang S., Wang H., Huang D., Zhao J., Chen T., Wong W. and Zhu X. (2013): New Phenothiazine-based Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells : Positioning Effect of a Donor Group on the Cell Performance. **Journal of Power Sources**. 243: 253-259.

106- Calogero G., Citro I., Di Marco G., Armeli Minicante S., Morabito M. and Genovese G. (2014): Brown Seaweed Pigment as a Dye Source for Photoelectrochemical Solar Cells. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. 117: 702–706.

107- Ari A., Alan S. and Wafaa A. (2015): Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell Based on Titanium Dioxide (TiO₂). **Advances in Materials Physics and Chemistry**. 5: 361-367.

108- Abdulla H. and Abbo A. (2012): Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole. **International Journal of Electrochemical Science**. 7: 10666-10678.

- 109- Elsanousi A., Elamina N., Elhouria S. and Abdallaha A. (2013): Highly Ordered TiO₂ Nanotubes and Their Application to Dye Sensitized Solar Cells. **Journal of Applied and Industrial Science**. 1(1): 39-42.
- 110- Yoriya S., Kittimeteeworakul W. and Punprasert N.(2012): Effect of Anodization Parameters on Morphologies of TiO₂ Nanotube Arrays and Their Surface Properties. **Journal of Chemical Engineering**. 6: 686-691.
- 111- Genies E. and Lapkowski M. (1988): Polyaniline Films, Electrochemical Redox Mechanisms. **Synthetic Metals**. 24: 61-68.
- 112- Vivekanandan J., Ponnusamy V., Mahudswaran A. and Vijayanand P.(2011): Synthesis, Characterization and Conductivity Study of Polyaniline Prepared by Chemical Oxidative and Electrochemical Methods. **Archives of Applied Science Research**. 3(6): 147-153.
- 113- Kobayashi M., Chen J., Chung T., Moraes F., Heeger A. and Wudl F.(1984): Synthesis and Properties of Chemically Coupled Poly (Thiophene). **Synthetic Metals** . 9(1) :77-86.
- 114- Silverstein R., Webster F., and Kiemle D. (2007): **Spectroscopic methods for identification of organic compounds**.7th,USA, John Wiley and Sons, INC.

Abstract

In this study different types of DSSCs were fabricated using two kinds of titania (TiO_2) semiconductors as photoanodes and four kinds of counter electrodes, while the sensitized dyes were two natural dyes and the electrolyte (I^-/I_3^-) is the same. The TiO_2 as semiconductors includes; nanosized powder (deposited on ITO glass) and anodized nanotubes template on titanium foil. The counter electrodes include; platinum, electropolymerized polyaniline, polythiophene and polypyrrole (also all deposited on ITO glass). The dyes used are natural include; pomegranate dye (Anthocyanin) and beetroot dye (Betain).

The prepared photoanodes and counter electrodes were subjected to analysis by AFM, SEM, XRD and FTIR a detailed information on pore shape. The absorption spectra of natural dyes were investigated by UV-Visible spectroscopy which showed that the pomegranate dye absorbed light at 520nm and 310nm, while beetroot dye absorbed light at 479nm and 536nm.

Finally the efficiency of prepared DSSCs were estimated through I-V characterization, the fill factor (ff) and electrical conversion efficiencies ($\% \eta$) measured using potentiostat.

The efficiencies of the DSSCs follow the order;

In pomegranate dye;

$\text{TNT/Ti} - \text{Pt/ITO} > \text{TiO}_2/\text{ITO} - \text{PANI/ITO} > \text{TiO}_2/\text{ITO} - \text{Pt/ITO} > \text{TNT/Ti} - \text{PTh/ITO} > \text{TNT/Ti} - \text{PANI/ITO} > \text{TiO}_2/\text{ITO} - \text{PPY/ITO} > \text{TiO}_2/\text{ITO} - \text{PTh/ITO} > \text{TNT/Ti} - \text{PPY/ITO}$.

In beetroot dye;

$\text{TNT/Ti} - \text{Pt/ITO} > \text{TiO}_2/\text{ITO} - \text{Pt/ITO} > \text{TNT/Ti} - \text{PANI/ITO} > \text{TNT/Ti} - \text{PPY/ITO} > \text{TNT/Ti} - \text{PTh/ITO} > \text{TiO}_2/\text{ITO} - \text{PTh/ITO} > \text{TiO}_2/\text{ITO} - \text{PANI/ITO} > \text{TiO}_2/\text{ITO} - \text{PPY/ITO}$.

The best efficiencies were achieved using TNT/Ti and TiO₂/ITO as anodes and Pt/ITO and PANI/ITO as cathodes they are 2.64% and 0.75% in pomegranate dye respectively, while in beetroot dye the best efficiencies were achieved using TNT/Ti and TiO₂/ITO as anodes and Pt/ITO as cathode they were 1.38% and 0.56% respectively.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Diyala University
College of Science
Department of Chemistry



Manufacturing and Study the Efficiency of Solar Cells-Sensitive Dyes (DSSC)

A Thesis Submitted to

The College of Education for College of Science University of Diyala
As a Partial Fulfillment of Requirements for the Degree of M.Sc. in
Chemistry

The Student

Zainab Esmail Sadq

B.Sc in Chemistry 2014/ Diyala University

Supervision

Professor Dr. Amir Fadhil Dawood Al-Niami / Diyala University

Assistant Professor Dr. Abdulkareem M. Ali Al-Samarai/ Baghdad
University

2017 A.D

IRAQ

1438 A.H