

## رشد سل ژل نانوبلورهای $TiO_2$ در محیط ان-هپتان و لایه‌نشانی آنها به منظور استفاده در سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای

زکيه آنجفی و مازیار مرندی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اراک، اراک

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۳/۱۲، دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۱/۲۴)

### چکیده

در این تحقیق نانوبلورهای  $TiO_2$  به روش سل-ژل بر مبنای هیدرولیز پیش ماده تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید  $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$  در یک بستر روغنی از جنس  $n$ -Heptan تهیه گردیدند. نقش محیط روغنی در این روش رشد، رقیق‌سازی مواد اولیه واکنش‌دهنده و در نهایت ایجاد قابلیت تشکیل نانوبلورهای  $TiO_2$  با ابعاد کوچک‌تر و سطح مؤثر پودر بیشتر است. پخت نانو پودر ساخته شده در دمای  $45^\circ C$  به مدت ۱ h منجر به تهیه نانوذرات بلوری فاز آاناتاز  $TiO_2$  گردید. در ادامه این نانوذرات با غلظت مناسب در یک محیط آبی حاوی پلی اتیلن گلايكول (PEG) به عنوان عامل ایجاد کننده چسبندگی و با اعمال فرایند حرارت‌دهی دمای پایین بصورت خمیر  $TiO_2$  درآمدند. خمیر تهیه شده به روش دکتر بلید بر روی شیشه رسانا FTO لایه‌نشانی گردید و فوتوآند سلول تهیه گردید. سپس سایر مراحل ساخت سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای شامل جذب رنگ، ساخت شیشه هادی پلاتینه‌شده به عنوان الکترود شمارنده، تزریق الکترولیت  $I^- / I_3^-$ ، بستن سلول انجام گرفت. طیف پراش پرتوی X تهیه شده از نانوذرات نشان دهنده تشکیل فاز بلوری آاناتاز  $TiO_2$  بود. همچنین تصاویر SEM تهیه شده از سطح فوتوآنها نشان دهنده تشکیل ذراتی کاملاً کروی بود. نمودار توزیع اندازه ذرات برگرفته از تصاویر SEM نیز نشان داد که اندازه ذرات در گستره ۱۵-۳۷ nm می‌باشد. بر اساس نتایج بهترین عملکرد سلول با استفاده از فوتوآند تهیه شده با نانوذرات  $TiO_2$  در ضخامت ۱۵ میکرومتر حاصل شد. برای این سلول چگالی جریان اتصال کوتاه  $12/44 \text{ mA/cm}^2$ ، ولتاژ مدار باز ۶۵۵ mV، عامل پرشدگی ۵۵٪ و بازدهی تبدیل ۴/۴٪ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای، سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، سل ژل

### ۱. مقدمه

است. نسل بعدی سلول‌های خورشیدی لایه نازک، و نسل سوم آنها سلول‌های خورشیدی نانو ساختاری هستند. سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای متعلق به نسل سوم سلول‌های خورشیدی می‌باشد. این سلول‌ها به دلیل مزیت‌های عمده از جمله ارزان قیمت بودن،

یکی از بهترین منابع تجدید شونده برای تامین انرژی در دهه‌های آینده، انرژی خورشیدی است [۱]. اولین نسل از سلول‌های خورشیدی سلول‌های خورشیدی غیر آلی مبتنی بر سیلیکون بوده

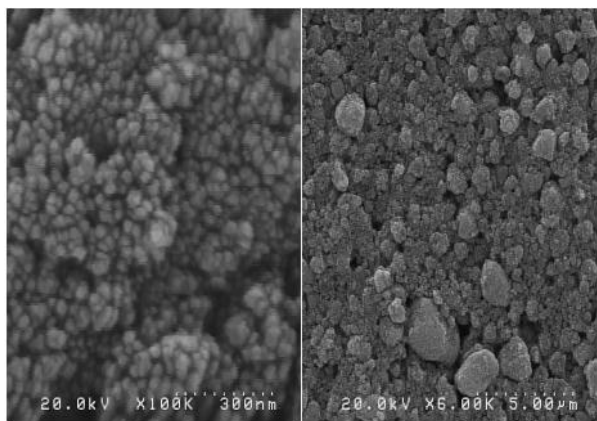
محلول قبل صورت می‌گیرد. در این مرحله رسوب سفید رنگی شکل می‌گیرد. محلول فوق به مدت ۷۲ h هم می‌خورد. سپس فرایند خشک کردن در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ h صورت گرفته که منجر به تولید یک پودر کاملاً سفید و غبارگون می‌شود. پودر حاصل به منظور پخت نهایی و تشکیل فاز آنتاز می‌شود. پودر حاصل به منظور پخت نهایی و تشکیل فاز آنتاز به مدت ۱ ساعت در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  درون کوره قرار می‌گیرد. در نهایت پودر به دست آمده به مدت ۲ h آسیاب می‌شود. برای تهیه خمیر متشکل از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  در محیط آبی ابتدا یک محلول آبی ۵٪ وزنی از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  که حاوی ۰/۵ میلی‌لیتر محلول اسید نیتریک ۶۵٪ می‌باشد، آماده می‌شود. این محلول در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۸ h برای جدایش و پخش مناسب نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در آب حرارت‌دهی می‌شود، تا این که یون نیترات روی سطح نانوذرات جذب شده و  $\text{TiO}_2 / \text{NO}_3^-$  تشکیل شود. از آنجایی که نانوذرات تیتانیا باردار شده‌اند نیروی دافعه الکتریکی باعث دور شدن آنها از یکدیگر می‌شود. در مرحله بعد محلول به صورت پالسی اولتراسونیک شده و برای تبخیر حلال در حمام آب  $40^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد. از محلول غلیظ‌شده شامل ذرات  $(\text{TiO}_2 / \text{NO}_3^-)$  قبل از خشک شدن کامل (به شکل خمیر سفت) به مقدار ۰/۸ گرم برداشته و با ۶۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده و ۰/۲۴ گرم پلی‌اتیلن گلیکول مخلوط می‌شود. در این مرحله از PEG برای ایجاد چسبندگی لازم در خمیر استفاده می‌شود. این محلول به صورت پالسی اولتراسونیک پروبی می‌شود و بر روی هم‌زن مغناطیسی هم می‌خورد. در نهایت خمیر  $\text{TiO}_2$ ، پس از تبخیر حلال در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  به دست می‌آید. خمیر تهیه شده بر سطح زیرلایه  $(15\Omega/\text{cm}) \text{ glass/FTO}$  به روش دکتر بلید لایه‌نشانی و به منظور جذب رنگ به مدت ۲۴ h در رنگ N۷۱۹ قرار داده شد و برای اطمینان از پوشش کامل لایه از مولکول‌های رنگ جذب شده بر سطح فوتوآند سطح فیلم با اتانول شسته شد، به این ترتیب فوتوآند سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای آماده گردید. سپس الکتروپلاتین با چکاندن قطره‌ای از محلول  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  روی شیشه هادی  $(15\Omega/\text{cm}) \text{ glass/FTO}$  و حرارت‌دهی آن در دمای  $400^{\circ}\text{C}$

سهولت ساخت و کارایی مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶-۲]. دی‌اکسید تیتانیوم با شکاف انرژی ۳/۲ eV یکی از مهمترین اکسیدهای نیمه‌رسانا است، که به طور گسترده در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد. دی‌اکسید تیتانیوم پودر سفید رنگی است که دارای سه فاز بلوری آنتاز، روتایل و بروکیت است [۷-۱۱]. بسیاری از خواص دی‌اکسید تیتانیوم به شرایط و روش مورد استفاده در آزمایش بستگی دارد. روش سل-ژل یکی از روش‌های رشد در محیط مرطوب می‌باشد. به عنوان یک مزیت برای این روش می‌توان به یکنواختی بالا به دلیل استفاده از ترکیبات مایع اشاره کرد. به طور خلاصه اساس کار سلول خورشیدی این گونه است که با جذب نور خورشید توسط رنگ‌دانه‌ها، الکترون‌های برانگیخته از طریق لایه متخلخل  $\text{TiO}_2$  به مدار خارجی منتقل می‌شوند. در ادامه این الکترون‌ها از طریق الکتروپلاتین و الکترولیت مجدداً به رنگ‌دانه تحویل می‌شوند و مدار جریان کامل می‌گردد [۱۲-۱۵]. خواص لایه متخلخل از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  که در سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد می‌تواند رابطه‌ای مستقیم با روش تهیه نانوذرات داشته باشد. اندازه ذرات، ساختار بلوری آنها و ضخامت لایه  $\text{TiO}_2$  عوامل مهمی در کارکرد سلول می‌باشند. در این حوزه داشتن ذراتی با سطح مؤثر بالا و در نتیجه جذب رنگ بیشتر می‌تواند باعث افزایش کارایی سلول خورشیدی گردد.

در این مقاله نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به روش سل ژل و بر پایه هیدرولیز تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید در یک محیط روغنی تهیه شده‌اند. سپس این نانوذرات در فوتوآند سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای به کار گرفته شد و بهینه ضخامت لایه نانو ساختاری، میزان جذب رنگ لایه‌ها و مشخصات فوتوولتاییک سلول‌های ساخته شده بررسی گردید.

## ۲. روش آزمایش

ابتدا ۰/۰۰۹ مول تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید به ۱۰ میلی‌لیتر ان-هپتان اضافه می‌شود [۱۶]. محلول بی‌رنگ حاصل به منظور کامل شدن فرآیند هیدرولیز و چگالش به مدت ۲ h هم می‌خورد. فرایند هیدرولیز با اضافه کردن ۰/۸ میلی‌لیتر آب به

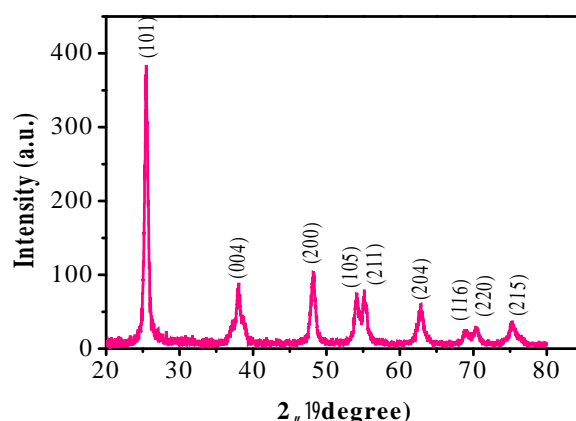


شکل ۲. تصویر SEM از ساختار سطح لایه نانوذره‌ای  $TiO_2$  با ضخامت  $6 \mu m$ .

که در بعضی از نواحی ذرات به هم چسبیده‌اند و کلوخه‌هایی از ذرات ایجاد شده است. وجود کلوخه‌های چند صد نانومتری باعث پراکنده شدن نور وارد شده به سلول و افزایش طول مسیر حرکت نور در می‌شود. توزیع اندازه نانو ذرات  $TiO_2$  تشکیل دهنده فوتوالکتروده که از تصاویر SEM به دست آمده نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود اندازه ذرات در گستره  $15-37 \text{ nm}$  می‌باشد.

شکل ۴ منحنی‌های جذب محلول‌های رنگ واجذب شده از سطح فوتوالکترودهای تهیه شده با ضخامت‌های مختلف را نشان می‌دهد. واجذب رنگ از سطح فوتوالکتروده سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای با قرار دادن لایه در محلول  $0.1 \text{ M}$  از  $NaOH$  انجام می‌گیرد. بر اساس این نتایج، با افزایش ضخامت لایه، رنگ بیشتری بر سطح لایه نانو ساختاری  $TiO_2$  جذب شده است. جذب رنگ بیشتر عامل مثبتی در فرایند حساس سازی سلول به نور خورشید می‌باشد.

شکل ۵ منحنی‌های I-V سلول‌های خورشیدی تهیه شده با ضخامت‌های فوتوالکتروده  $6 \mu m$  و  $15 \mu m$  که در شرایط  $glass/FTO (15 \Omega/cm)$  تابش استاندارد  $AM_{1.5}$  اندازه‌گیری شده‌اند را نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود با افزایش ضخامت جریان اتصال کوتاه سلول از مقدار  $10.56 \text{ MA/cm}^2$  به  $12.24 \text{ MA/cm}^2$  افزایش یافته است. با توجه به شکل ۴ این موضوع می‌تواند به دلیل جذب رنگ بیشتر لایه با ضخامت  $15 \mu m$  و حساس سازی بیشتر سلول و ارتقای بازدهی نسبت



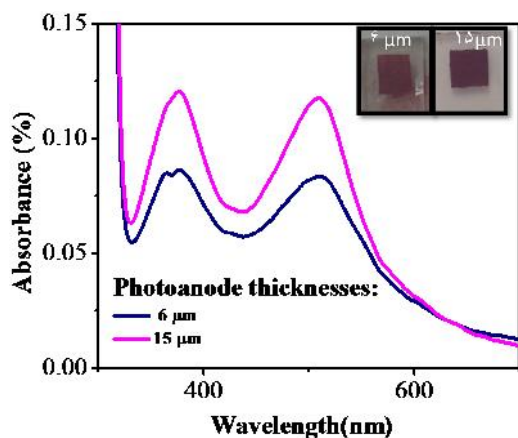
شکل ۱. طیف پراش پرتوی ایکس نانوذرات  $TiO_2$  پس از حرارت‌دهی در دمای  $450^\circ C$ .

به مدت  $30 \text{ min}$  تهیه گردید. در نهایت فرایند بستن سلول با استفاده از الکتروده  $TiO_2$  حساس شده به رنگ و الکتروده شمارنده پلاتینه شده و تزریق الکتروولت  $I^-/I_3^-$  انجام شد [۱۷].

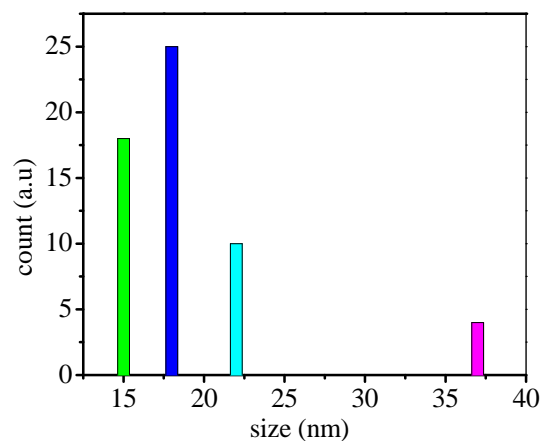
تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM با استفاده از دستگاه هیتاچی تهیه شد و طیف‌سنجی‌های اپتیکی UV-Vis با اسپکتروفوتومتر Optizen POP انجام گرفت. اندازه‌گیری مشخصه I-V سلول‌های نهایی با سطح فعال فوتوآند  $0.25 \text{ cm}^2$  در شرایط تابش نور خورشید  $AM_{1.5}$  انجام شد.

### ۳. نتایج و بحث

شکل ۱ طیف پراش پرتوی ایکس نانوذرات  $TiO_2$  تهیه شده به روش سل-ژل را نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود، قله‌های XRD در مکان‌های زاویه‌ای  $25.3^\circ$ ،  $37.9^\circ$ ،  $48.2^\circ$ ،  $54.9^\circ$ ،  $55.1^\circ$ ،  $62.9^\circ$ ،  $68.8^\circ$ ،  $70.4^\circ$ ،  $75.2^\circ$  قرار دارند. این مکان‌ها بر اساس جدول استاندارد داده‌ها به شماره ۷۱/۱۱۶۷ نشان‌دهنده پراش از دسته صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰)، (۲۱۵) مربوط به فاز بلوری آاناتاز برای نانوذرات  $TiO_2$  می‌باشد. شکل ۲ تصویر SEM از نانوذرات  $TiO_2$  لایه‌نشانی شده بر سطح زیر لایه شیشه/هادی شفاف به عنوان فوتوآند سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای با ضخامت  $6 \mu m$  را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، لایه متشکل از ذرات بسیار ریز کروی می‌باشد



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی‌های جذب محلول‌های رنگ واجذب شده از سطح فوتوالکترود های تهیه شده با ضخامت‌های ۶ μm و ۱۵ μm.

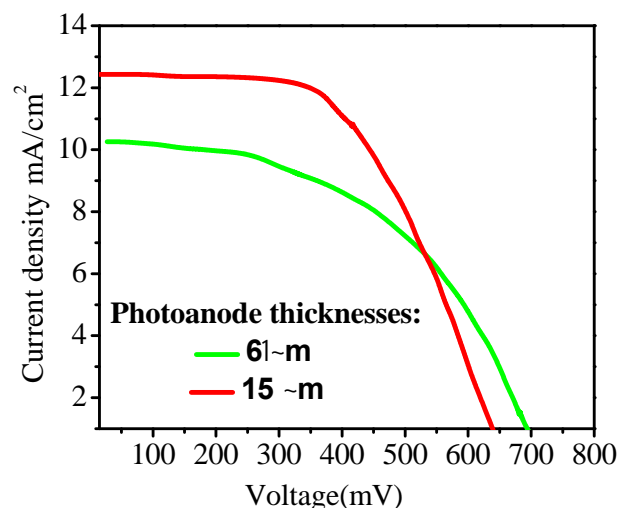


شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار توزیع اندازه نانوذرات  $TiO_2$  تهیه شده به روش سل-ژل.

I-V استخراج شده‌اند در جدول ۱ آورده شده‌اند. بر طبق نتایج بازدهی سلول ساخته شده با فوتوآند ۱۵ میکرومتری ۴٫۴٪ و بازدهی سلول ساخته شده با فوتوآند ۶ میکرومتری ۳٫۶٪ به دست آمده است. ضخامت‌های کم لایه نانو ساختاری  $TiO_2$  به واسطه سطح مؤثر کمتر دارای جذب رنگ پایین تری نسبت به لایه‌های ضخیم تر می‌باشند. افزایش جذب رنگ عامل مهمی در افزایش جذب نور فرودی خورشید و عملکرد بهتر سلول خورشیدی می‌باشد، در عین حال افزایش ضخامت لایه نانو ساختاری بر کیفیت لایه و طول عمر حامل‌ها تأثیر گذار است. افزایش بیش از اندازه لایه‌ها موجب ایجاد ترک در طی فرآیند پخت در دمای  $500^\circ C$  می‌شود. افزایش ضخامت تا حدی که از طول دیفیوژن بیشتر نشود منجر به ارتقای باز دهی خواهد شد. از طرفی افزایش ضخامت و قابل مقایسه شدن آن با طول دیفیوژن الکترون‌ها در لایه نانو ساختاری  $TiO_2$  احتمال باز ترکیب حامل‌ها را افزایش می‌دهد. این دو عامل می‌توانند به طور همزمان بر کار کرد سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای تأثیر گذار باشند.

#### ۴. نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا نانوبلورهای  $TiO_2$  در یک محیط روغنی تهیه شده و در فرایند ساخت خمیر  $TiO_2$  در محیط آبی مورد



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی‌های I-V سلول‌های خورشیدی تهیه شده با ضخامت‌های فوتوالکترود ۶ μm و ۱۵ μm.

جدول ۱. مشخصات فوتولتاییک سلول‌های خورشیدی تهیه شده با فوتوالکترود هایی با ضخامت‌های ۶ μm و ۱۵ μm.

بازده (%)	عامل پرشدگی	ولتاژ مدار باز (mV)	چگالی جریان (mA / cm <sup>2</sup> )	ضخامت (μm)
۳٫۴	۰٫۴۷	۶۹۹	۱۰٫۵۶	۶
۴٫۴	۰٫۵۲	۶۴۵	۱۲٫۴۴	۱۵

به سلول ساخته شده با فوتوآند با ضخامت ۶ μm باشد. مشخصات فوتولتاییک این سلول‌ها نیز که از منحنی‌های

۳/۶٪ و ۴/۴٪ به دست آمد. می‌توان دید ضخامت‌های کم لایه نانوساختاری  $\text{TiO}_2$  به واسطه سطح مؤثر کمتر دارای جذب رنگ پایین‌تری نسبت به لایه‌های ضخیم‌تر هستند و این می‌تواند در بازدهی سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای تأثیرگذار باشد.

استفاده قرار گرفتند. این نانوذرات پس از لایه‌نشانی بر سطح زیر لایه شیشه/هادی شفاف و جذب رنگ به عنوان فوتوآند سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای استفاده شدند. اندازه‌گیری مشخصات فوتولتایی سلول‌های ساخته شده با فوتوآندهایی با ضخامت  $6 \mu\text{m}$  و  $15 \mu\text{m}$  نشان داد که به ترتیب بادهی‌های

## مراجع

- 177 (2004) 1372.
10. S D Mo and W Y Ching, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 13023.
11. J Xu, *Journal of Colloid and Interfaces Science* **19** (2008) 29.
12. W Zhang, R Zho, B Liu, and S Ramakrishna, *Appl. Energy* **90** (2012) 305.
13. Y Liu, H wang, and W chen, *Appl. Energy* **87** (2010) 436.
14. S Ito, T N Murakami, P Comte, P Liska, M K Nazeeruddin, and M Grätzel, *Thin Solid Films* **16** (2008) 4613.
15. M Grätzel, *Photochemistry Reviews* **4** (2003) 145.
16. M A Khan *et al.*, *Solar Energy* **84** (2010) 2195.
17. X DongMei and F S Jing, *Chinese Science Bulletin* **52** (2007) 2481.
18. N Kaloper and M Kaplighat, *Phys. Rev. D* **68** (2003) 123522.
1. N S Lewis, and G Crabtree, "Basic Research Needs for Solar Energy Utilization", Office of Science, U.S. Department of Energy, Washington DC (2005).
2. B O'Regan and M Gratzel, *Nature* **353** (1991) 737.
3. W Zhang, R Zho, B Liu, and S Ramakrishna, *Appl. Energy* **90** (2012) 305-8.
4. Y Liu, H wang, and W chen, *Appl. Energy* **87** (2010) 436.
5. S Ito, T N Murakami, P Comte, P Liska, M K Nazeeruddin, and M Grätzel, *Thin Solid Films* **16** (2008) 4613.
6. M Grätzel, *Photochemistry Reviews* **4** (2003) 145.
7. A V Murugan and V Ravi, *Mater. Letters* (2006) 479.
8. S Yang, Y Li, Y Guo, H Xu, and Z Wang, *Mater. Chem. Phys.* (2002) 501.
9. Y Li, T J White, and S H Lim, *Solid State Chem.*