

## ساخت و مشخصه‌یابی نوری نانولوله‌های $TiO_2$ جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ژلی

زهرا صیدالی لیر<sup>۱</sup> و رسول ملک‌فر<sup>۳</sup>

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

۲. مرکز تحقیقات لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

۳. بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

پست الکترونیکی: z.seidalilir@scu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۴/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۹/۲۳)

### چکیده

در این مقاله، آرایه‌های بسیار منظم نانولوله  $TiO_2$  با استفاده از آندی‌کردن پتانسیواستاتیک ورقه  $Ti$  به مدت ۱۲ ساعت در ولتاژ ۶۰ V و ستنز و در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای پلیمری ژلی مورد استفاده قرار گرفته شد. برای بررسی ریخت‌شناسی و خواص نوری نانولوله‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، الگوی پراش پرتو X (XRD) و طیف‌سنجی رامان استفاده شده است. میانگین قطر و طول نانولوله‌های ستنز شده به ترتیب ۱۰۰ nm و ۳۰  $\mu m$  بوده است. اندازه‌گیری‌های XRD و رامان، فاز خالص آناتاز را نشان داده است. پلیمر پلی متیل متاکریلیت-متاکریلیک اسید (PMMA-MA) جهت تهیه الکترولیت پلیمری ژلی با الکترولیت مایع بر پایه حلال ۳-متوکسی پروپیونتریل (MPN) ترکیب شده است. الکترولیت‌های تهیه شده حاوی مقادیر مختلف پلیمر PMMA-MA، به وسیله طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مشخصه‌یابی شده است. بازده تبدیل توان سلول خورشیدی رنگدانه‌ای با الکترولیت پلیمری ژلی قابل مقایسه با بازده سلول متناظر بر پایه الکترولیت مایع بوده است.

واژه‌های کلیدی: سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، الکترولیت پلیمری ژلی، نانولوله‌های  $TiO_2$ ، PMMA-MA

### ۱. مقدمه

ویژه‌ای شامل وزن کم، شفافیت و قابلیت انعطاف‌پذیری هستند [۱ و ۲]. یک DSSC سنتی از یک لایه جاذب نور شامل شبکه‌ای بی‌نظم از نانوذرات  $TiO_2$  حساس شده به رنگدانه، الکترولیت مایع شامل زوج‌های اکسند-کاهنده و کاتد پلاتینی (Pt) تشکیل می‌شود [۳]. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه رنگدانه‌های پورفیرین<sup>۱</sup> و رنگدانه‌های آلی به ترتیب بازدهی

سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSCs) در سال‌های اخیر به دلیل هزینه ساخت پایین، روش ساخت آسان و بازده بالا، به عنوان جایگزینی مناسب برای سلول‌های خورشیدی سنتی بر پایه سیلیکون مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. این دسته از سلول‌های خورشیدی همچنین دارای مزایای

۱. Porphyrin

الکترولیت‌های پلیمری است [۱۵ و ۱۶]. از طرفی دیگر مقاومت الکتریکی در نانوذرات به دلیل زیاد بودن مرزهای دانه ای<sup>۵</sup>، بالا است که این امر مانع از انتقال سریع بار می‌شود [۱۶]. یکی از راه‌های بهبود پرشدگی الکتروود نوری به وسیله الکترولیت‌های غیر مایع، به کارگیری نانوساختارهای یک بعدی  $TiO_2$  نظیر نانولوله‌ها است [۱۷ و ۱۸]. از طرفی دیگر، ساختارهای یک بعدی مسیرهای مستقیمی برای انتقال بار فراهم می‌کنند و بنابراین مقاومت الکتریکی در مقایسه با نانوذرات نیمه متخلخل، بسیار کمتر است [۱۹]. زو و همکارانش DSSC با بازده بالا بر پایه نانوسیم‌های اکسید روی به عنوان آند و الکترولیت حالت جامد اسپایرو اومتاد<sup>۶</sup> گزارش کردند [۲۰]. عاصمی و همکارانش الکترودهایی نوری بر پایه نانومیل‌های منظم  $TiO_2$  رشد داده شده بر روی زیر لایه FTO تهیه کرده و از آن برای ساخت DSSC حالت جامد استفاده کردند [۲۱]. همچنین کیم و همکارانش گزارش دادند که بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه الکترولیت شبه جامد و نانوساختار نظم یافته نیمه متخلخل  $TiO_2$  به عنوان آند، دو برابر سلول مشابه بر پایه فیلم نامنظم و متراکم  $TiO_2$  است [۲۲]. بر اساس این نتایج به نظر می‌رسد اندازه حفره‌ها در فیلم  $TiO_2$  نقشی اساسی در بازده سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه الکترولیت‌های غیر مایع دارد.

در میان نانوساختارهای یک بعدی، ساختارهای نانولوله‌ای به دلیل داشتن سطح تماس بالای جذب رنگدانه اهمیت بالاتری دارند [۲۳]. تحقیقات زیادی بر روی استفاده از نانولوله‌های  $TiO_2$  در DSSC های بر پایه الکترولیت‌های مایع [۲۴-۲۷] و جامد [۱۷، ۱۸ و ۲۸] انجام شده است. با این حال استفاده از آرایه‌های منظم نانولوله‌های  $TiO_2$  در سلول‌های بر پایه الکترولیت‌های پلیمری ژلی برای اولین بار توسط گروه ما گزارش شده است [۲۹ و ۳۰]. ما از پلیمر پلی متیل متاکریلیت-اتیل آکریلیت<sup>۷</sup> (PMMA-EA) به عنوان عامل ژل کننده الکترولیت با استفاده از حلال ACN برای ساخت سلول‌های

حدود ۱۳٪ و ۱۴٪ را نشان داده‌اند. در این سلول‌ها، استونیتریل (ACN) نقش مهمی در رسیدن به چنین بازدهی بالایی دارد. با این حال استفاده از چنین الکترولیت مایعی مشکلات زیادی از جمله ترشح الکترولیت مایع به بیرون و تبخیر ACN به وجود می‌آورد که مانع از عملکرد بلند مدت این سلول‌ها و پایداری آنها می‌شود [۴ و ۵]. الکترولیت‌های حالت جامد و شبه حالت جامد نمونه‌هایی از جایگزین‌های ارائه شده هستند [۶]. با این حال، سلول‌های حالت جامد بدون حلال مایع به دلایلی چون نفوذپذیری کم الکترولیت در الکتروود  $TiO_2$  و هدایت‌پذیری یونی پایین، بازده کمی دارند [۷]. گزارش شده است که الکترولیت‌های نیمه جامد پلیمری، مانند الکترولیت‌های پلیمری ژلی نفوذ کافی به درون الکتروود نوری متخلخل دارند [۸ و ۹].

الکترولیت‌های پلیمری ژلی حالتی بین جامد و مایع هستند. در یک الکترولیت پلیمری ژلی، الکترولیت مایع در شبکه سه-بعدی پلیمری به دام می‌افتد و در نتیجه امکان ترشح الکترولیت به بیرون و تبخیر آن کاهش می‌یابد [۱۰]. پلیمرهای مختلفی مانند پلی اتیلن اکسید<sup>۱</sup> (PEO) [۱۱]، پلی متیل متاکریلیت<sup>۲</sup> (PMMA) [۱۲]، پلی وینیلیدن فلوراید-هگزاfluoropropylene<sup>۳</sup> (PVDF-HFP) [۱۳] و پلی آکریلونیتریل<sup>۴</sup> (PAN) [۱۴] به عنوان عامل ژل کننده الکترولیت مایع مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال در DSSC ها، الکترولیت پلیمری به دلیل داشتن چسبندگی بالا قادر به نفوذ به داخل ساختار نیمه متخلخل  $TiO_2$  نیست و در نتیجه بازده سلول خورشیدی بر پایه الکترولیت‌های پلیمری به دلیل تماس ضعیف میان رنگدانه و الکترولیت پایین است [۱۵]. در حقیقت مهم‌ترین عامل عدم نفوذ الکترولیت پلیمری به درون ساختار  $TiO_2$  تفاوت اندازه تخلخل ساختار آند نوری و چنبره‌های پلیمر است. پرشدگی الکتروود نوری به وسیله الکترولیت پلیمری نکته بسیار مهمی جهت دستیابی به سلول‌های خورشیدی با بازده بالا بر پایه

۱. Poly(ethylene oxide)

۲. Poly(methyl methacrylate)

۳. Poly(vinylidene difluoride-co-hexafluoro propylene)

۴. Poly(acrylonitrile)

۵. Grain boundaries

۶. Spiro-OMeTAD

۷. Poly(methyl methacrylate-co-ethyl acrylate)

نانولوله‌ها با ضخامت بهینه ۳۰ میکرومتری، ۱۲ ساعت است. نمونه‌های تهیه شده در اتانول شسته شده و سپس در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت بازپخت شدند و بدین ترتیب  $\text{TiO}_2$  با فاز آناتاز تشکیل شد. در حین فرایند آندی شدن، لایه‌ای زائد بر روی نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  ایجاد شد که با استفاده از فراصوتی کردن نمونه‌ها در اتانول به مدت ۱۵ دقیقه از بین برده شد. برای افزایش سطح مؤثر نانولوله‌ها جهت جذب بیشترین مقدار رنگدانه و در نتیجه افزایش جریان سلول خورشیدی، نانولوله‌های تهیه شده در دو مرحله در محلول  $\text{TiCl}_4$  قرار داده شدند و بدین ترتیب نانوذرات  $\text{TiO}_2$  روی سطوح داخلی و خارجی نانولوله‌ها را پوشش دادند [۲۷]. حلال آب جهت تهیه محلول  $\text{TiCl}_4$  استفاده شده است. از آنجا که  $\text{TiCl}_4$  واکنش‌پذیری بسیار بالایی دارد از آب صفر درجه سانتی‌گراد برای تهیه محلول یکنواخت و بدون رسوب استفاده شده است. ابتدا فیلم‌های تهیه شده در محلول  $0.073\text{M}$   $\text{TiCl}_4$  به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. پس از شستن نمونه‌ها با آب دیونیزه و خشک کردن با گاز  $\text{N}_2$  مجدداً در محلول تازه  $\text{TiCl}_4$  به مدت ۲ ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. در نهایت، نمونه‌ها در کوره با دمای  $350^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه بازپخت شدند.

## ۲.۲. آماده‌سازی الکترولیت

الکترولیت مایع مورد استفاده شامل لیتیم یداید ( $0.1\text{M}$  LiI)، دی‌سیداین ( $0.01\text{M}$   $\text{I}_2$ )، ۴-تورت-بوتیل پیریدین ( $0.05\text{M}$  TBP)، ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم یداید ( $0.06\text{M}$  BMII) و گوانیدینیم تیوسیانات ( $0.1\text{M}$  GuNCS) در حلال MPN است. حلال MPN دمای جوش بالاتر و در نتیجه پایداری حرارتی بالاتری نسبت به حلال متداول استونیتریل دارد [۳۱]. این الکترولیت بر پایه  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  انتخاب شد؛ زیرا بیشترین ولتاژ نوری ممکن را فراهم می‌آورد و سینتیک بازترکیب آهسته‌تری را در مقایسه با زوج‌های اکسند-کاهنده دیگر از خود نشان می‌دهد. برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری ژلی، پلیمر PMMA-MA ساخت شرکت آلدیچ، با میانگین

خورشیدی رنگدانه‌ای با پایداری و بازده بالا بر پایه آرایه‌های بسیار منظم نانولوله  $\text{TiO}_2$  استفاده کردیم [۲۹]. سپس جهت غلبه بر مشکل تبخیرپذیری ACN، از حلال MPN، به جای ACN برای تهیه الکترولیت پلیمری ژلی بر پایه PMMA-EA استفاده کردیم که منجر به بهبود چشمگیر پایداری سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه نانوذرات و نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  شد [۳۰]. در این مقاله ابتدا آرایه‌های یک بعدی منظم عمودی نانومیله‌های  $\text{TiO}_2$  با استفاده از روش آندی پتانسیوستاتیک سنتز و مشخصه‌یابی نوری و فونونی شده است. سپس الکترولیت‌های پلیمری ژلی جدیدی بر پایه پلیمر پلی متیل متاکریلیت-متاکریلیک اسید (PMMA-MA) حاوی غلظت‌های مختلف پلیمر در حلال MPN ساخته شده و مشخصه‌های مختلف الکترولیت شامل هدایت‌پذیری الکترونیکی، نفوذپذیری  $\text{I}_3^-$  و مقاومت تبادل بار در کاتد مورد بررسی قرار گرفت. در-نهایت، سلول خورشیدی بر پایه الکترولیت پلیمری ژلی حاوی مقادیر مختلف PMMA-MA و آرایه‌های منظم نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  ساخته و مشخصات فوتولتائی آن‌ها بررسی شده است.

## ۲. فعالیت‌های آزمایشگاهی

### ۲.۱. ساخت آرایه‌های منظم نانولوله $\text{TiO}_2$ و لایه‌نشانی

#### نانوذرات

نانولوله‌های منظم  $\text{TiO}_2$  با استفاده از آندی کردن پتانسیوستاتیک ورقه تیتانیم با درجه خلوص بسیار بالا (۹۹/۹ درصد) و ضخامت  $130\ \mu\text{m}$  در دمای  $22^{\circ}\text{C}$  در سلول الکتروشیمیایی دو الکترودی ساخته شدند. محلول الکترولیت استفاده شده جهت تهیه نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  شامل  $0.4\%$  درصد وزنی  $\text{NH}_4\text{F}$  (با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد) و ۲ درصد حجمی آب در حلال اتیلن گلیکول است. برای جلوگیری از ایجاد شوک الکترونیکی در نانو ساختارها، ولتاژ به تدریج در فاصله زمانی ۱۵ دقیقه از صفر به  $60\ \text{V}$  رسانده شد و نیز در ۱۵ دقیقه آخر واکنش، ولتاژ از  $60\ \text{V}$  به صفر رسانده شده و تغییرات جریان و ولتاژ حین تهیه نانولوله‌ها توسط کامپیوتر ثبت شده است. همانطور که پیش از این نیز گزارش شد [۲۹ و ۳۰]، زمان آندی شدن برای تهیه

بوده است. سپس نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  توسط اتانول خالص شستشو داده شده و با گاز  $\text{N}_2$  خشک شدند و برای جلوگیری از نفوذ هر گونه رطوبتی به درون لایه، فوراً برای بستن سلول به کار برده شدند. کاتد با دمای زیر  $100^\circ\text{C}$  و آند توسط پلاستیک حرارتی مدل SX1170 ساخت شرکت سولارونیکس با ضخامت  $60\ \mu\text{m}$  به هم متصل شدند. سپس الکترولیت توسط سوراخ‌های ایجاد شده بر روی کاتد به داخل سلول تزریق شد.

## ۵.۲. مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی الکترولیت‌ها و

### فوتوولتائی DSSC‌ها

برای اندازه‌گیری هدایت‌پذیری یونی و ضریب نفوذ الکترولیت‌ها از طیف امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از سیستم الکتروشیمیایی مدل IM6 ساخت شرکت زهنر، استفاده شده است. بازه بسامدی از  $0.1\ \text{Hz}$  تا  $1\ \text{MHz}$  و بزرگی پتانسیل متناوب  $20\ \text{mV}$  بوده است. برای تجزیه و تحلیل داده‌های EIS، داده‌ها با مداری معادل با استفاده از نرم-افزار شبیه‌سازی Z-view برازش شد. با استفاده از شبیه‌ساز خورشیدی مدل XES-40S1 ساخت شرکت SAN-EI و پتانسیواستات (کنترل شده با کامپوتر) ساخت شرکت کیسلی مشخصه‌یابی ولتاژ-جریان سلول‌ها انجام گرفته است. اندازه‌گیری‌ها تحت یک تابش خورشیدی استاندارد (AM 1/5 G) با توان ورودی  $100\ \text{mW cm}^{-2}$  انجام گرفته است. پارامترهای مختلف فوتوولتائی شامل ضریب انباشتگی (FF) و بازده تبدیل نور به الکتریسیته ( $\eta$ ) با استفاده از به ترتیب روابط ۱ و ۲ به دست می‌آید [۲۵]:

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{oc} J_{sc}}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}}, \quad (2)$$

که در آن،  $J_{sc}$  جریان مدار کوتاه،  $V_{oc}$  ولتاژ مدار باز و  $P_{in}$  توان ورودی است.

جرم مولی  $34000\ \text{g mol}^{-1}$  با الکترولیت مایع ترکیب شده و در دمای  $70^\circ\text{C}$  تحت هم زدن شدید قرار می‌گیرد تا این که یک محلول غلیظ یکنواخت به دست آید. در اینجا غلظت‌های ۲ تا ۸ درصد وزنی از پلیمر را در آزمایش‌ها به کار بردیم.

## ۳.۲. آماده‌سازی کاتد

برای تهیه کاتد از زیرلایه‌های شیشه‌ای پوشش داده شده با اکسید قلع آئینده شده با فلورین<sup>۱</sup> (FTO) با مقاومت  $7\ \Omega\ \text{sq}^{-1}$  مدل ۷ TEC ساخت شرکت هارتفورد تک‌گلس<sup>۲</sup> استفاده شد. تزریق الکترولیت به درون سلول‌ها از طریق کاتد انجام می‌گیرد به همین دلیل سوراخ‌هایی بر روی سطوح شیشه‌ای بریده شده FTO به وسیله مته ایجاد کردیم. پس از شستن و خشک کردن، زیر لایه‌های FTO جهت حذف هر گونه رطوبت روی سطح و در نتیجه آب‌دوست شدن در محفظه شامل لامپ UV قرار گرفتند. لایه نشانی با سرعت  $2000\ \text{rpm}$  انجام گرفته و هر بار به مدت ۲ دقیقه طول کشیده است. با استفاده از روش لایه‌نشانی چرخشی پلاتین را در دو مرحله بر روی FTO لایه‌نشانی کردیم. در هر مرحله سطح FTO را کاملاً با محلول پلاتین آغشته کرده و سپس بر روی دستگاه لایه نشانی چرخشی قرار داده‌ایم. پس از هر بار لایه‌نشانی، زیرلایه‌ها در کوره با دمای  $380^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. در نهایت زیرلایه‌ها در دمای زیر  $100^\circ\text{C}$  جهت بستن سلول از کوره خارج شده‌اند به این ترتیب هیچ گونه رطوبت و آلودگی از ناحیه کاتد وارد سلول نمی‌شود.

## ۴.۲. بستن DSSC بر پایه نانولوله‌های $\text{TiO}_2$ و

### الکترولیت‌های پلیمری ژلی

فیلم‌های نانولوله تیتانیم برای جذب کافی رنگ، به مدت ۱۸ ساعت در محلول رنگدانه قرار گرفتند. رنگدانه NV19 (سولارونیکس،  $0.3\ \text{mM}$ ) شامل چنددیوکسیکولیک اسید ( $0.3\ \text{mM}$ ) در ترکیبی از استونیتریل/ترت- بوتیل الکل با نسبت برابر

۱. Fluorine doped tin oxide

۲. Hatford TEC Glass Co.

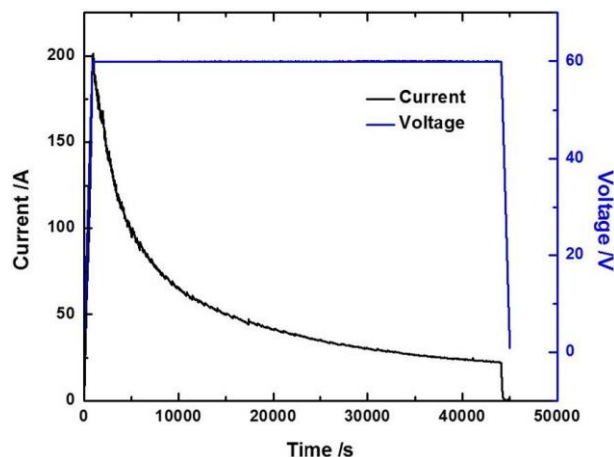
۱۹۷ و  $637 \text{ cm}^{-1}$ ، دو مد فونونی  $B_{1g}$  در  $395$  و  $515 \text{ cm}^{-1}$  و یک مد فونونی  $A_{1g}$  متقارن در  $513 \text{ cm}^{-1}$  که با مد فونونی  $B_{1g}$  در  $515 \text{ cm}^{-1}$  همپوشانی دارد. موقعیت و شدت مدهای رامان به دست آمده تایید کننده فاز خالص آنتاز نانولوله‌های سنتز شده است. دقت اندازه‌گیری‌ها بسیار بالا بوده است به طوری که حتی شدیدترین قله آنتاز که در  $144 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود (که معمولاً به دلیل پس‌پراکنندگی و دقت دستگاه نشان داده نمی‌شود) ثبت شده است.

### ۲.۳. تأثیر غلظت پلیمر PMMA-MA بر خواص

#### الکترولیت‌ها

با استفاده از طیف EIS الکترولیت‌ها، اثر تغییر غلظت پلیمرها بر پارامترهایی چون هدایت‌پذیری الکتریکی، ضریب نفوذ در الکترولیت، و مقاومت تبادل بار در سطح مشترک پلاتین/الکترولیت مورد مطالعه قرار گرفته است. در اینجا از سلول‌های متقارن ساده با ترکیب‌بندی پلاتین/الکترولیت/پلاتین استفاده شده است. منحنی‌های EIS مربوط به الکترولیت‌های شامل غلظت‌های مختلف ۲ تا ۸ درصد وزنی PMMA-MA در شکل ۵ نشان داده شده است. نیم‌دایره‌های سمت راست (محدوده بسامدهای پایین) در ارتباط با نفوذ بار در الکترولیت هستند و نیم‌دایره‌های سمت چپ (محدوده بسامدهای بالا) مربوط به فرایند تبادل بار میان الکترولیت و پلاتین هستند [۳۲]. مقادیر اندازه‌گیری شده در شکل با نقطه نمایش داده شده است و منحنی‌ها، نتایج برازش شده بر اساس مدل مدار معادل است که در درون شکل ۵ نشان داده شده است.

هدایت‌پذیری الکتریکی الکترولیت‌ها با استفاده از رابطه  $\sigma = l / R_b A$  به دست می‌آید. که در آن  $l$ ، ضخامت الکترولیت،  $R_b$  مقاومت فیلم که از طیف EIS به دست می‌آید، و  $A$  مساحت الکترولیت است. در اینجا ضخامت الکترولیت  $60 \mu\text{m}$  و سطح مقطع  $0.25 \text{ cm}^2$  است. همچنین ضریب نفوذ یون  $I_3^-$  با استفاده از رابطه  $D = \frac{l}{\rho_{2,5}} \delta^2 \omega_{max}$  محاسبه می‌شود [۳۳]. در اینجا  $D$  ضریب نفوذ  $I_3^-$ ،  $\delta$  ضخامت فیلم



شکل ۱. تغییرات جریان و ولتاژ بر حسب زمان برای سنتز نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  با طول  $30 \mu\text{m}$ .

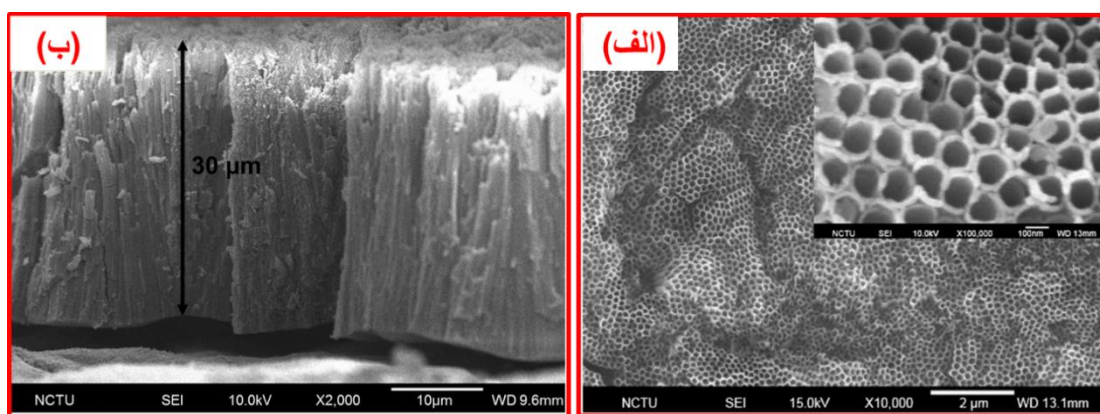
### ۳. نتایج

#### ۱.۳. سنتز و مشخصه‌یابی نوری نانولوله‌های $\text{TiO}_2$

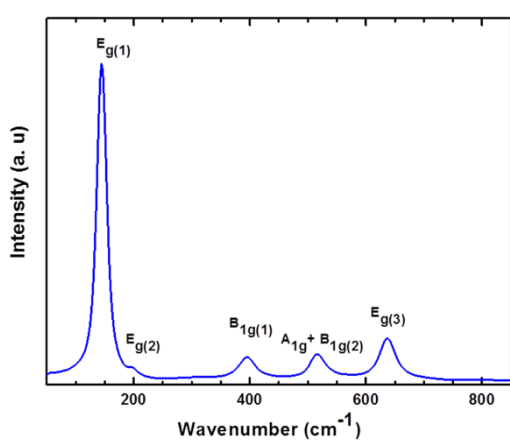
تغییرات کنترل شده ولتاژ و جریان بر حسب زمان برای سنتز نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  در شکل ۱ نمایش داده شده است. شکل ۲ تصاویر SEM نانولوله‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. تصاویر SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل JSM-6390LV ساخت شرکت JEOL گرفته شده است. نانولوله‌های سنتز شده، قطر تقریبی  $100 \text{ nm}$  و طول  $30 \mu\text{m}$  دارند. همچنین طبق تصاویر SEM، نانولوله‌های سنتز شده کاملاً منظم و عمود بر سطح زیرلایه Ti هستند.

الگوی پراش XRD نانولوله‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. جهت به دست آوردن الگوی XRD، از دستگاه پراش سنج X'Pert Pro استفاده شده است. الگوی XRD تشکیل فاز خالص آنتاز را نشان می‌دهد.

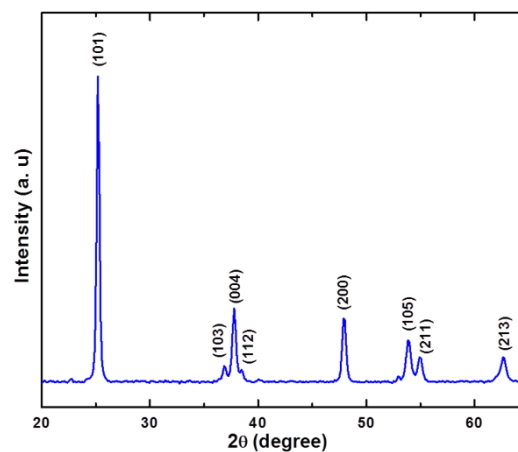
در شکل ۴ قله‌های رامان نانولوله‌های سنتز شده نشان داده شده است. طیف رامان با استفاده از طیف‌سنج Protrustech Uni-Probe با استفاده از هماهنگ دوم لیزر پیوسته  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$  با طول موج برانگیختگی اندازه‌گیری شده است. شش انتقال فعال رامان در ساختار تراگونال آنتاز وجود دارد: سه مد فونونی مرکزی  $E_g$  در  $144$ ،



شکل ۲. (الف) تصاویر SEM از بالا و (ب) تصویر SEM سطح مقطع عرضی نانولوله‌های سنتز شده.



شکل ۴. طیف رامان نانولوله‌های سنتز شده.

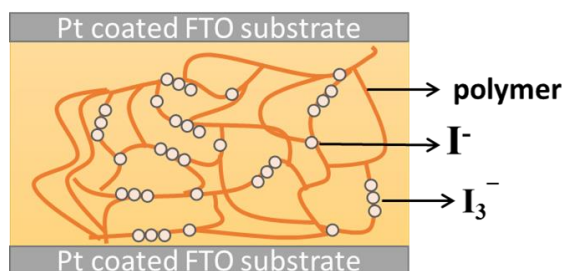


شکل ۳. الگوی پراش XRD نانولوله‌های سنتز شده.

جدول ۱ هدایت پذیری یونی، نفوذپذیری یونی و مقاومت تبادل بار در سطح مشترک پلاتین/الکترولیت برای الکترولیت‌های شامل مقادیر مختلف

PMMA-MA

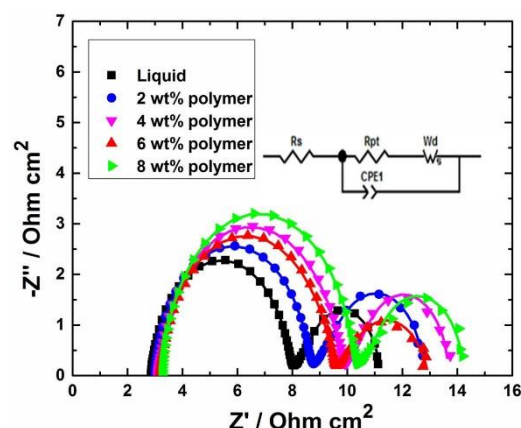
درصد وزنی پلیمر	هدایت پذیری $\sigma$ /mS cm <sup>-1</sup>	نفوذپذیری $D$ /10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$R_{pt}/\Omega$ cm <sup>2</sup>
۰	۱,۸۵	۳,۸۰	۵,۱
۲	۱,۴۴	۳,۵۹	۵,۶
۴	۱,۶۰	۳,۳۱	۶,۴
۶	۱,۶۸	۳,۰۲	۶,۲
۸	۱,۵۱	۲,۴۹	۷,۰



شکل ۶. طرح نمادین الکترولیت پلیمری شامل مقدار بهینه پلیمر در یک سلول متقارن ساده.

اثرات مقاومتی از خود می‌دهند و منجر به کاهش هدایت‌پذیری یونی می‌شوند. با افزایش پلیمر تا ۶ درصد وزنی، زنجیره‌های پلیمری به تدریج به هم متصل شده و شبکه سه بعدی پیوسته و مسیره‌های منظمی برای تبادل بار فراهم می‌کند که منجر به افزایش هدایت‌پذیری یونی می‌شود. (شکل ۶) با افزایش بیشتر پلیمر، زنجیره‌های پلیمری به هم متصل می‌شوند و ساختارهای بزرگ توده‌ای را درون الکترولیت تشکیل می‌دهند که منجر به کاهش انتقال یونی می‌شود. به این ترتیب در غلظت بهینه، با ایجاد شبکه‌ای کاملاً به هم پیوسته و سه بعدی که الکترولیت مایع را دربر دارد از یک طرف از تبخیر الکترولیت مایع جلوگیری می‌شود و از طرفی سازوکار انتقال الکترون از طریق اثر گروتوس بهبود می‌یابد.

طبق جدول ۱، مقاومت تبادل بار در سطح مشترک پلاتین/الکترولیت با افزایش غلظت پلیمر، افزایش می‌یابد. با چسبیدن پلیمر بر روی الکتروود پلاتینی، مانعی در برابر کاهش تری‌یداید در کاتد به وجود می‌آید و میزان زبری سطح کاتد بیشتر می‌شود که این عوامل باعث افزایش  $R_{pt}$  می‌شوند [۳۵].



شکل ۵. طیف EIS الکترولیت‌های حاوی غلظت‌های مختلف PMMA-MA. نقاط نشان دهنده مقادیر اندازه‌گیری شده و منحنی‌ها نتایج برازش شده بر اساس مدل مدار معادل هستند که در درون شکل نشان داده شده‌اند.

الکترولیت و  $\omega_{max}$  بیشینه بسامد در نیم دایره‌های ناحیه بسامدی کم است. جدول ۱ نتایج به دست آمده با استفاده از طیف EIS را نشان می‌دهد. به عنوان مقدار مرجع، هدایت‌پذیری الکترولیت مایع بر پایه حلال MPN بدون حضور پلیمر  $1.85 \text{ mS cm}^{-1}$  اندازه‌گیری شد. طبق نتایج، در ابتدا با افزایش پلیمر به میزان ۲ درصد وزنی، هدایت‌پذیری کاهش می‌یابد. با این حال با افزایش بیشتر پلیمر، مقدار  $\sigma$  افزایش می‌یابد تا این که به بیشینه مقدار خود در ۶ درصد وزنی پلیمر به  $1.68 \text{ mS cm}^{-1}$  برسد و پس از آن با افزایش بیشتر پلیمر،  $\sigma$  روندی کاهشی دارد.

با این حال، ضریب نفوذ تری‌یداید با افزایش غلظت پلیمر به صورت منظم کاهش می‌یابد که روندی متفاوت از هدایت‌پذیری الکترولیت دارد. گزارش شده است که ویژگی تبادل بار در الکترولیت تنها تابع نفوذپذیری یونی نیست [۳۴]. در حقیقت، واکنش تبادل بار به صورت  $I^- + I_3^- \rightarrow I_3^- + I^-$  که نوع گروتوس<sup>۱</sup> از تبادل بار است، به عنوان سازوکار تبادل بار در الکترولیت گزارش شده است [۲۹، ۳۰ و ۳۴]. در غلظت‌های پایین، زنجیره‌های پلیمری با هم برهمکنش ضعیفی دارند که فقط

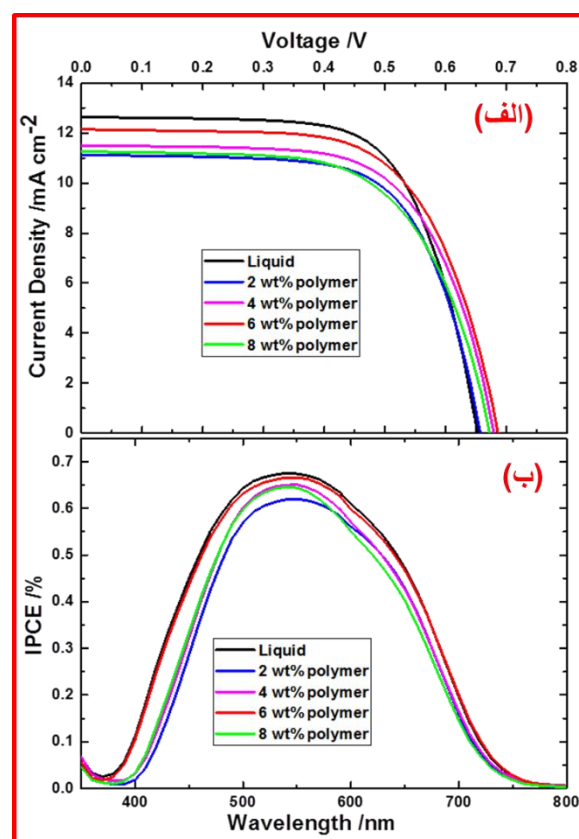
۱. Grotthus

جدول ۲. پارامترهای فوتوولتائی سلول‌های بر پایه نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  با استفاده از الکترولیت‌های حاوی مقادیر مختلف PMMA-MA در حلال MPN.

PMMA-MA (wt %)	$J_{SC}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{OC}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
۰	۱۲٫۶۳	۶۵۳	۰٫۶۷۲	۵٫۵۴
۲	۱۱٫۱۲	۶۵۷	۰٫۶۶۹	۴٫۸۹
۴	۱۱٫۵۱	۶۸۰	۰٫۶۵۲	۵٫۱۰
۶	۱۲٫۱۴	۶۸۶	۰٫۶۴۸	۵٫۴۰
۸	۱۱٫۲۶	۶۷۲	۰٫۶۳۱	۴٫۷۷

بر پایه نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  با طول  $30 \mu\text{m}$  و الکترولیت‌های پلیمری حاوی غلظت‌های مختلف PMMA-MA را نشان می‌دهد. پارامترهای فوتوولتائی سلول‌ها در جدول ۲ خلاصه شده است. جریان الکتريکی در یک سلول تابع هدایت‌پذیری الکتريکی الکترولیت است. با کاهش هدایت‌پذیری الکتريکی در ۲ درصد وزنی پلیمر نسبت به الکترولیت مایع، چگالی جریان نیز کاهش یافت. در غلظت‌های بالاتر تا ۶ درصد وزنی جریان افزایش یافته است و پس از آن در مقادیر بالاتر پلیمر، جریان روندی کاهشی داشته است. این تغییرات با روند تغییرات هدایت‌پذیری همخوانی دارد. تغییرات IPCE نیز تاییدی بر روند تغییرات جریان است.

طبق نتایج، ولتاژ سلول‌ها با اضافه کردن پلیمر به الکترولیت مایع، افزایش می‌یابد. این افزایش با گزارش‌های دیگر همخوانی دارد [۲۹ و ۳۶]. در حقیقت ولتاژ مدار باز با افزایش باز ترکیب بار در سلول، کاهش می‌یابد. در الکترولیت‌های پلیمری ماتریس تشکیل شده به وسیله پلیمر بخشی از سطح فعال  $\text{TiO}_2$  را پوشش می‌دهد که این امر مانع از باز ترکیب بار می‌شود. با این حال در غلظت‌های بالا به دلیل پدیده کلوخه‌ای شدن پلیمر در ساختار، باز تولید رنگدانه کندتر انجام می‌گیرد و در نتیجه بخشی از الکترون‌ها در تراز هدایت  $\text{TiO}_2$  در این فاصله زمانی با مولکول‌های اکسید شده رنگدانه باز ترکیب شده و در نهایت موجب کاهش  $V_{OC}$  می‌شوند. افزایش مقاومت تبادل بار در سطح مشترک پلاتین - الکترولیت و نیز کاهش نفوذ الکترولیت



شکل ۷. (الف) مشخصات جریان-ولتاژ و (ب) طیف IPCE مربوط به سلول‌های بر پایه نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  و الکترولیت‌های شامل مقادیر مختلف پلیمر در حلال MPN.

### ۳.۳ عملکرد فوتوولتائی DSSC ها بر پایه نانولوله‌های

$\text{TiO}_2$  و الکترولیت‌های حاوی غلظت‌های مختلف پلیمر

شکل ۷ قسمت‌های الف و ب به ترتیب مشخصات جریان-ولتاژ و طیف IPCE مربوط به سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای



نیمه متخلخل نانوذرات دارد. بررسی الگوی پراش XRD و طیف‌سنجی رامان فاز خالص آاناتاز نانولوله‌های سنتز شده را تأیید کرده است. با استفاده از تصاویر SEM، قطر و طول نانولوله‌ها به ترتیب  $100 \text{ nm}$  و  $30 \mu\text{m}$  اندازه‌گیری شده است. جهت تهیه الکترولیت پلیمری ژلی از ترکیب پلیمر PMMA-MA با الکترولیتی مایع بر پایه MPN استفاده شده است. مشخصه‌های مختلف الکترولیت‌های حاوی مقادیر مختلف پلیمر شامل هدایت‌پذیری الکتریکی، نفوذپذیری  $\text{I}^-$  و مقاومت تبادل بار در کاتد با استفاده از طیف‌های EIS تعیین شد. الکترولیت حاوی ۶ درصد وزنی پلیمر PMMA-MA هدایت‌پذیری  $1/68 \text{ mS cm}^{-1}$  داشته که قابل مقایسه با مقدار الکترولیت مایع است ( $1/85 \text{ mS cm}^{-1}$ ). در آخر، بازده سلول بر پایه الکترولیت پلیمری ژلی حاوی ۶ درصد وزنی پلیمر، ۹۷ درصد بازده سلول متناظر بر پایه الکترولیت مایع بوده است.

به درون فیلم  $\text{TiO}_2$  دو عامل مهم در کاهش FF در سلول‌ها است. نهایتاً، بیشترین بازده مربوط به سلول‌های بر پایه الکترولیت پلیمری ژلی در غلظت ۶ درصد وزنی PMMA-MA در حلال MPN به دست آمده است که قابل مقایسه با بازده سلول بر پایه الکترولیت مایع است. بنابراین این نوع پلیمر ضمن حفظ بازده بالای سلول، می‌تواند مانع از تبخیر الکترولیت مایع و در نتیجه افزایش پایداری این سلول‌ها شود.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله از روش آندی کردن پتانسوستاتیک برای تهیه نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  جهت استفاده در DSSC های پلیمری ژلی استفاده شده است. استفاده از ساختار نانولوله‌ای مزایای ویژه‌ای شامل: انتقال بار سریع به دلیل ساختار یک بعدی و پرشدگی الکترولیت بالا به دلیل ساختار باز خود نسبت به ساختارهای

#### مراجع

14. Y F Chan, C C Wang, and C Y Chen, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 5479.
15. D Hwang, S M Jo, D Y Kim, V Armel, D R MacFarlane, and S Y Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3** (2011) 1521.
16. H Sun, J Deng, L Qiu, X Fang, and H Peng, *Energy Environ. Sci.*, **8** (2015) 1139.
17. P Chen, J Brillat, H Bala, P Wang, S M Zakeeruddin, and M Grätzel, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 5325.
18. I C Flores, J N de Freitas, C Longo, M A De Paoli, H Winnischofer, and A F Nogueira, *J. Photochem. Photobiol., A* **189** (2007) 153.
19. J B. Baxter and E S Aydil, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 053114.
20. C Xu, J Wu, U V. Desai, and D Gao, *Nano Lett.*, **12** (2012) 2420.
21. M Asemi and M Ghanaatshoar, *J. Mater. Sci.* **52** (2017) 489.
22. S H Ahn, J H Koh, J A Seo, and J H Kim. *Chem. Commun.* **46** (2010) 1935.
23. P Roy, D Kim, K Lee, E Spiecker, and P Schmuki, *Nanoscale* **2** (2010) 45.
24. Z Yi, Y Zeng, H Wu, X Chen, Y Fan, H Yang, Y Tang, Y Yi, J Wang, and P Wu, *Results Phys.* **15** (2019) 102609.
25. H P Jen, M H Lin, L L Li, H P Wu, W K Huang, and P J Cheng, E W G Diau, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** (2013) 10098.
26. N Fu, X Jiang, D Chen, Y Duan, G Zhang, M Chang, Y Fang, and Y Lin, *J. Power Sources* **439** (2019)
1. M Urbani, M E Ragoussi, M K Nazeeruddin, and T Torres, *Coord. Chem. Rev* **381** (2019) 1.
2. F Babar, U Mehmood, H Asghar, M H Mehdi, A Khan, H Khalid, N Huda, and Z Fatima, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **129** (2020) 109919.
3. P Ferdowsi, Y Saygili, F Jazaeri, T Edvinsson, J Mokhtari, S M Zakeeruddin, Y Liu, M Gratzel, and A Hagfeldt, *ChemSusChem*, **13** (2020) 212.
4. S Venkatesan, I P Liu, W N Hung, H Teng, and Y L Lee, *Chem. Eng. J.* **367** (2019) 17.
5. S Venkatesan, I P Liu, C W Li, C M T Shan, and Y L Lee, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** (2019) 7403.
6. L Tao, W Zhang, Z Wang, H Wang, J Zhang, Z Huo, S Dai, T Hayat, and N S Alharbi, *Org. Electron.* **65** (2019) 179.
7. H Wang, H Li, B Xue, Z Wang, Q Meng, and L Chen, *J. AM. CHEM. SOC.* **127** (2005) 6394.
8. P Wang, S M Zakeeruddin, J E Moser, M K Nazeeruddin, T Sekiguchi, and M Grätzel, *Nat. Mater.* **2** (2003) 402.
9. P Wang, S M Zakeeruddin, I Exnar, and M Gratzel, *Chem. Commun.* (2002) 2972.
10. J N de Freitas, A F. Nogueira, and M A De Paoli, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 5279.
11. S Venkatesan, I P Liu, J C Lin, M H Tsai, H Teng, and Y L Lee, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 10085.
12. S Venkatesan, I P Liu, C M T Shan, H Teng, H Teng, and Y L Lee, *Chem. Eng. J.* **394** (2020) 124954.
13. H W Pang, H F Yu, Y J Huang, C T Li, and K C Ho, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 14215.

31. S Venkatesan, S C Su, S C Kao, H Teng, and Y L Lee, *J. Power Sources* **274** (2015) 506.
32. C H Tsai, C Y Lu, M Chen, T W Huang, C C Wu, and Y W Chung, *Org. Electron.* **14** (2013) 3131.
33. M Adachi, M Sakamoto, and J Jiu, Y Ogata, S Isoda, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 13872.
34. C L Chen, H Teng, and Y L Lee, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 628.
35. Y L Lee, Y J Shen, and Y M Yang, *Nanotechnology* **19** (2008) 455201.
36. V M Mohan, K Murakami, A Kono, and M Shimomura, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 7399.
27. C C Chen, H W Chung, C H Chen, H P Lu, C M Lan, S F Chen, L Luo, C S Hung, and E W G Diau, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 19151.
28. T Stergiopoulos, A Ghicov, V Likodimos, D S Tsoukleris, J Kunze, P Schmuki, and P Falaras, *Nanotechnology* **19** (2008) 235602.
29. Z Seidalilir, R Malekfar, H P Wu, J W Shiu, and E W G Diau, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 12731.
30. Z Seidalilir, R Malekfar, J W Shiu, H P Wu, and E W G Diau, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) H922.