

بررسی پارامترهای الکتروفوریتیک نانوذرات اکسید تیتانیوم در ساخت فوتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه

مهديه سلمانی^۱، علی مشرفی^{۲*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۰۱، ش.ص: ۲۴-۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۰۹)

چکیده

فوتوآند نیمه هادی حساس شده با رنگینه، نقش مهمی در تبدیل فوتون‌ها به انرژی الکتریکی ایفا می‌کند. به منظور رسیدن به سلول‌هایی با بازده بالا، تهیه الکتروود با مساحت سطحی بالا که به جذب رنگینه کافی منتهی شود، الزامی است. یک روش موثر برای کنترل تخلخل، مساحت سطحی و چگالی فیلم، روش رسوب دهی الکتروفوریتیک نانوذرات اکسید تیتانیوم است. در این مقاله از روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک برای ایجاد لایه متخلخل اکسید تیتانیوم بر روی شیشه شفاف سانا، به عنوان فوتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه استفاده شد. ابتدا تاثیر شیمی محلول بر ایجاد و پایداری سوسپانسیون نانوذرات اکسید تیتانیوم و امکان ایجاد پوشش مورد بررسی قرار گرفت. محلول با کارایی بالا انتخاب شد و پس از آن تاثیر پارامترهای فرآیند الکتروفوریتیک مانند ولتاژ و زمان رسوب‌دهی و نیز غلظت ید و آب در سوسپانسیون نانوذرات بر پوشش ایجاد شده مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت از پوشش نانومتخلخل به دست آمده به عنوان فوتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه استفاده شد و کارایی آن مورد بررسی قرار گرفت. منحنی ولتاژ- جریان سلول خورشیدی حاصل تحت تابش نور لامپ زنون اندازه‌گیری و محاسبه گردید. سلول ساخته شده با فتوآندی که تحت ولتاژ ۳۰ ولت و به مدت ۸ دقیقه الکتروفوریتیک گردید، بهترین عملکرد را از خود نشان داد. ضخامت لایه نانومتخلخل TiO_2 این فتوآند ۱۳ میکرومتر بود. چگالی جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز و بازده این سلول به ترتیب ۰/۹۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، ۴۵۵ میلی ولت و ۰/۱۸٪ برای این سلول مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی: رسوب دهی الکتروفوریتیک، نانوذرات اکسید تیتانیوم، سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه، فوتوآند.

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شیراز.

^۲ - دانشیار مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

*- نویسنده مسئول مقاله: mashreghi@sutech.ac.ir

پیشگفتار

سلول‌های نسل سوم، از نوع سلول‌های فتوالکتروشیمیایی و شامل فتوالکتروُد، الکترولیت اکسایشی-کاهشی و الکتروُد مقابل می‌باشند که بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در قلب این سلول‌ها، لایه‌ای متخلخل از ذرات نانومتری وجود دارد. ماده‌ی انتخابی معمولاً نانوذرات TiO_2 است؛ اما اکسیدهای دیگر با گاف انرژی مشابه مانند ZnO ، SnO_2 و Nb_2O_5 نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. تک لایه‌ای از رنگینه روی سطح فیلم نانومتخلخل جذب می‌شود [۱]. برانگیختگی نوری رنگینه، به تزریق یک الکترون به باند رسانش اکسید تیتانیوم و تولید کاتیون رنگینه منتهی می‌شود. با ورود الکترون از الکترولیت، رنگینه احیاء می‌شود. الکترولیت، معمولاً شامل یک جفت اکسایش-کاهش I^-/I_3^- حل شده در یک حلال آلی مایع است. احیاء رنگینه توسط الکترولیت، مانع گیراندازی تزریقی به نیمه‌رسانا توسط رنگینه اکسید شده می‌شود. با ورود الکترون از الکتروُد مقابل، الکترولیت احیاء شده و مدار الکتریکی با انتقال الکترون در مدار خارجی کامل می‌شود [۲].

اکسید نیمه‌رساناهای استفاده شده در سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه برای ساخت فتوالکتروُد شامل TiO_2 ، ZnO ، SnO_2 و Nb_2O_5 می‌باشد [۱ و ۳]. به دلیل قیمت پایین، غیرسمی بودن و سازگاری با محیط زیست، فراوانی و در دسترس بودن، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، عدم فرسایش و خوردگی، TiO_2 تاکنون بهترین انتخاب برای فتوالکتروُد بوده است [۴]. بهترین نیمه‌رسانای مورد استفاده با توجه به گاف انرژی آن، TiO_2 بوده که دارای دو ساختار کریستالی آناتاز و روتایل با گاف انرژی به ترتیب برابر $3/2$ و 3 الکترون‌ولت می‌باشد که منجر به جذب طول موج‌های کم‌تر از 420 نانومتر (فرابنفش) می‌شود [۵]. ساختار آناتاز به دلیل گاف انرژی و لبه باند رسانش بزرگ‌تر، برای استفاده در سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه مناسب‌تر است. بزرگ‌تر بودن گاف انرژی این ساختار کریستالی، سطح

فرمی و ولتاژ مدار باز بالاتری را در سلول برای غلظت الکترونی یکسان در باند رسانش، فراهم می‌کند [۱ و ۳].

تکنیک رسوب‌دهی الکتروفور تیک دارای کاربردهای فراوان در ساخت مواد سرامیکی پیشرفته و پوشش‌هاست. دو مزیت عمده آن، قابلیت این روش در رسوب دهی مواد و ترکیبات مختلف و هزینه پایین این فرآیند می‌باشد. رسوب‌دهی الکتروفور تیک در سال ۱۸۰۸ میلادی توسط دانشمند روسی به نام رائوس^۱ با حرکت ذرات رس در آب در اثر میدان الکتریکی مشاهده شد؛ اما اولین اثر علمی از آن در سال ۱۹۳۳ با نشست ذرات توریا بر کاتد پلاتینیم به عنوان گسیلنده در تیوب الکترونی انجام شد. این پدیده در سال ۱۹۸۰ میلادی توسط هاماکر^۲ در مورد سرامیک‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مسیر حرکت آن به سمت شکل-دهی سرامیک‌های پیشرفته و لایه‌های نازک تغییر یافت [۶ و ۷]. استفاده از روش الکتروفور تیک در ساخت فتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه برای اولین بار توسط متیوس^۳ و همکارانش در سال ۱۹۹۴ گزارش شد [۸]. مهاجرت ذرات باردار در میدان الکتریکی تحت اثر نیروی الکتریکی را الکتروفورز می‌نامند [۹]. در سال ۲۰۰۹ ویرات^۴ و همکارانش [۱۰] فوتوآند حاصل از پوشش‌دهی الکتروفور تیک نانوذرات TiO_2 را برای کاربرد در سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه بهینه کردند. سپس، در سال ۲۰۱۱ رسوب‌دهی نانوذرات TiO_2 بر روی زیرلایه شفاف رسانای انعطاف پذیر انجام شد و در ساخت سلول خورشیدی انعطاف پذیر حساس شده با رنگینه مورد استفاده قرار گرفت [۱۱]. با ایجاد شرایط مناسب می‌توان با پایدارسازی ذرات در محلول و از طریق الکتروفورز پوشش مناسبی بر روی لایه مورد نظر اعمال کرد. رسوب‌دهی الکتروفور تیک یک فرایند دو مرحله‌ای است. در مرحله اول، ذرات باردار معلق در سوسپانسیون در اثر اعمال میدان الکتریکی، به سمت الکتروُد با بار مخالف حرکت می‌کنند (الکتروفورز). در مرحله دوم، ذرات روی الکتروُد رسوب کرده و فیلم متراکم و یکنواختی را ایجاد می‌کنند. پارامترهای موثر در این فرایند عبارتند از چگالی سطحی بار روی ذرات،

¹- Ruess

²- Hamaker

³- Matthews

⁴- Wirat

سوسپانسیون شماره ۴: ابتدا ۰/۰۴۸ گرم نانوذرات TiO_2 و مقدار ۰/۰۲۴ میلی لیتر استیل استون درون ۲۰ میلی لیتر اتانول پراکنده شد. سپس در ظرفی دیگر مقدار ۰/۰۸۱ میلی لیتر استون و مقدار ۱/۱ میلی گرم ید درون ۱۳/۵ میلی لیتر اتانول حل شد. محلول اخیر، به عنوان محلول باردار و برای کمک به پروتون دهی بهتر به نانوذرات TiO_2 و به عنوان بهبود دهنده سطح نانوذرات TiO_2 ، به محلول اول اضافه شد. پس از هم زدن با همزن مغناطیسی به مدت ۱۸ دقیقه با پروب آلتراسونیک همگن سازی شد.

سوسپانسیون شماره ۵: ترکیب شیمیایی و نحوه آماده سازی آن شبیه سوسپانسیون شماره ۴ است با این تفاوت که از حلال ایزوپروپانول به جای اتانول استفاده گردید.

سوسپانسیون شماره ۶: ترکیب شیمیایی و نحوه آماده سازی آن شبیه سوسپانسیون شماره ۵ است با این تفاوت که مقداری آب به محلول باردار اضافه گردید.

بررسی پارامترهای فرآیند الکتروفوریتیک بر ایجاد پوشش نانومتخلخل اکسید تیتانیوم

در فرآیند رسوبگذاری الکتروفوریتیک از شیشه رسانای FTO با ابعاد $1/5 \times 2/5$ سانتی متر مربع به عنوان کاتد برای رسوب نانوذرات TiO_2 و فولاد ضد زنگ به ابعاد $1/5 \times 2/5$ سانتی متر مربع به عنوان آند که به شرح زیر آماده سازی شدند، استفاده شد. قبل از لایه نشانی، شیشه رسانای FTO به کمک دستگاه تمیز کننده آلتراسونیک درون حلال های استون، اتانول و ایزوپروپیل الکل هر کدام به مدت ۳ دقیقه قرار گرفت تا هرگونه آلودگی از روی سطح شیشه برداشته شود. سطح زیرلایه فولاد ضد زنگ با سمباده های ۸۰، ۲۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ صاف و بعد از آن با سوسپانسیون پولیش آلومینا آینه ای و صیقلی و بعد از آن با آب مقطر و استون شسته و کاملاً تمیز شد. بعد از آماده سازی زیرلایه ها، به قسمت رسانای FTO و به فولاد ضد زنگ، سیم های سوسماری وصل و به منبع تغذیه DC متصل شد. کاتد به قطب منفی و آند به قطب مثبت منبع تغذیه وصل و درون ظرف سوسپانسیون با فاصله ۱/۵ سانتی متر از یکدیگر قرار داده شد. سپس، سوسپانسیون نانوذرات اکسید تیتانیوم درون ظرف پوشش دهی ریخته شد و فرایند الکتروفوریتیک در ولتاژهای مختلف و در زمان های متفاوت انجام شد. پارامترهایی که مورد بررسی قرار

شدت میدان الکتریکی، اندازه، جنس و غلظت ذرات، جنس الکترودها، نوع محلول و نحوه ایجاد تلاطم.

در این مقاله، تاثیر شیمی محلول الکتروفوریتیک و نیز تاثیر پارامترهای فرآیند الکتروفوریتیک بر ایجاد لایه نانومتخلخل TiO_2 و در نهایت کارایی آن به عنوان فوتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه مورد بررسی قرار می گیرد.

مواد و روش ها

بررسی تاثیر شیمی محلول بر ایجاد پوشش نانومتخلخل اکسید تیتانیوم

در این مقاله محلول های متفاوتی برای ایجاد سوسپانسیون نانوذرات اکسید تیتانیوم در فاز مایع مورد استفاده قرار گرفت. نانوذرات اکسید تیتانیوم مورد استفاده محصول شرکت US-nano بود که حاوی ۱۰۰٪ فاز آنا تاز و با اندازه ذرات ۲۰ تا ۳۰ نانومتر می باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید تیتانیوم مورد استفاده در مقالات قبلی نویسندگان این مقاله آورده شده است [۱۲]. این سوسپانسیون ها شماره گذاری شده اند و ترکیب شیمیایی هر کدام در جدول ۱ آمده است. در ادامه جزئیات تهیه هر سوسپانسیون به تفصیل بیان می گردد.

سوسپانسیون شماره ۱: برای ساخت این سوسپانسیون از استون به عنوان حلال و ید به عنوان اضافه شونده استفاده شد. همه مواد را داخل یک ظرف در بسته ۵۰ میلی لیتری ریخته، سپس به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا هم زده شود.

سوسپانسیون شماره ۲: این سوسپانسیون همانند سوسپانسیون شماره ۱ ساخته شد. سوسپانسیون به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس به مدت ۱۸ دقیقه با پروب آلتراسونیک همگن سازی گردید. مشاهده گردید که در حین آلتراسونیک کردن، استون تبخیر می شود، به همین دلیل به منظور ثابت نگه داشتن ترکیب محلول استون به سوسپانسیون اضافه می شد. از این پس سوسپانسیون های دیگر (شماره ۲ تا ۶) به همین شیوه همگن سازی گردید.

سوسپانسیون شماره ۳: همانند سوسپانسیون شماره ۲ بود با این تفاوت که از حلال اتانول استفاده شد.

به منظور مونتاژ کردن سلول خورشیدی، الکتروود حاوی لایه TiO_2 و الکتروود مقابل آن باید به یکدیگر چسبیده تا محفظه‌ای بین آن‌ها برای الکتروولیت به وجود آید. با استفاده از پارافیلیم حوضچه‌ای به اندازه سطح موثر لایه پوشش TiO_2 روی الکتروود آند برای تزریق الکتروولیت ایجاد شد. بعد از اعمال حوضچه، آند و کاتد روی یکدیگر قرار داده شد و با گیره کاغذگیر به هم متصل شد. سپس الکتروولیت با سرنگ و از طریق سوراخ‌های موجود در نمونه کاتد تزریق و سلول آماده تست گردید.

برای بررسی عملکرد سلول خورشیدی حاصل و ارزیابی کارایی فوتوآندهای ساخته شده به روش الکتروفور تیک، منحنی چگالی جریان-ولتاژ آن‌ها اندازه گیری گردید. بدین منظور، از نور لامپ زنون به عنوان شبیه ساز خورشید (با شدت $83/5$ میلی وات بر سانتیمتر مربع) استفاده شد و منحنی جریان ولتاژ با استفاده از یک اسیلوسکوپ رسم گردید.

نتایج و بحث

ابتدا به بررسی ترکیب شیمیایی سوسپانسیون پرداخته می‌شود. سوسپانسیون شماره ۱ بسیار ناپایدار بود به گونه‌ای که پس از برداشتن آن از روی همزن بلافاصله نانوذرات ته نشین شد. برای بررسی اینکه آیا دلیل این امر همزدن نامناسب سوسپانسیون است یا نه، سوسپانسیون شماره ۲ با همان ترکیب شیمیایی سوسپانسیون شماره ۱ آماده شد؛ اما پس از همزدن با همزن مغناطیسی، با پروب آلتراسونیک همگن سازی شد. با این حال همانند سوسپانسیون شماره ۱ پس از برداشتن از روی همزن بلافاصله نانوذرات درون آن ته نشین گردید. در سوسپانسیون شماره ۳ از حلال اتانول استفاده شد. این بار پایداری سوسپانسیون بهبودیافت؛ اما در فرایند الکتروفور تیک هیچ پوششی ایجاد نشد. برای رفع مشکل سوسپانسیون ۳، این بار در سوسپانسیون شماره ۴ ترکیب استون و ید به عنوان محلول باردار و کمک به پروتون‌دهی بهتر به اتانول اضافه شد و از استیل استون هم به عنوان بهبود دهنده سطح نانوذرات TiO_2 استفاده شد. این سوسپانسیون پایداری خیلی خوبی نشان داد و نانوذرات پس از چندین ساعت نیز ته نشین نشدند. پس از ۳ ساعت فرآیند الکتروفور تیک در ولتاژ ۳۰ ولت پوشش نانومتخلخل اکسید تیتانیوم روی FTO تشکیل شد.

گرفت عبارتند از: ولتاژ اعمالی در حین فرآیند الکتروفور تیک، زمان پوشش دهی الکتروفور تیک، بررسی تاثیر مقدار آب و ید درون سوسپانسیون. در این بخش از سوسپانسیون بهینه شماره ۶ استفاده شد. ضخامت پوشش تشکیل شده با استفاده از یک ریزسنج با دقت ۱ میکرومتر اندازه گیری شد. برای این کار ضخامت زیر لایه FTO به تنهایی و بعد از لایه نشانی پوشش TiO_2 اندازه گیری شد و از تفاوت این دو ضخامت مقدار ضخامت پوشش به دست آمد.

ساخت سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه

چند نمونه از پوشش‌های نانومتخلخل ایجاد شده روی FTO انتخاب و به عنوان فیلم مورد استفاده در ساخت فوتوآند به کار گرفته شد. به منظور بهبود اتصال بین نانوذرات TiO_2 با یکدیگر و به سطح FTO نمونه‌ها تحت فرایند تف‌جوشی قرار گرفتند. نمونه به مدت ۹۰ دقیقه به دمای 480 درجه سانتیگراد رسید و سپس به مدت ۴۰ دقیقه در این دما نگهداری شد. سطح موثر پوشیده شده با TiO_2 برای ساخت سلول خورشیدی حدود $0/8$ سانتیمتر مربع انتخاب گردید. به منظور حساس سازی با رنگینه، فوتوآند ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت درون محلول پایه الکلی مرکوروکروم قرار گرفت. برای ساخت الکتروود کاتد، روی FTO مورد نظر برای تزریق مناسب الکتروولیت و خروج هوای محبوس بین دو الکتروود پس از کنار هم قرار دادن، دو سوراخ به قطر ۱ میلی‌متر ایجاد شد، سپس شیشه فوق در سه حمام استون، اتانول و ایزوپروپیل الکل هر کدام به مدت ۳۸۰ ثانیه در دستگاه آلتراسونیک قرار داده شد. در مرحله بعد محلول الکلی ۱۰ میلی مولار $H_2PtCl_6.6H_2O$ ساخته و چند قطره از این محلول با سرنگ روی شیشه FTO تمیز شده در مرحله قبل ریخته شد تا همه جای شیشه را آغشته کند. بعد از خشک کردن در هوا، نمونه فوق در کوره قرار داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 480 درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. دمای نمونه به مدت ۹۰ دقیقه از دمای محیط به دمای 480 درجه سانتی‌گراد رسید. برای تهیه الکتروولیت، از لیتیم یدید (LiI)، ید (I_2) و استونیتریل استفاده شد. محلول $0/3$ مولار لیتیم یدید و $0/03$ مولار ید در استونیتریل ساخته شد و به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد تا انحلال به خوبی صورت گیرد.

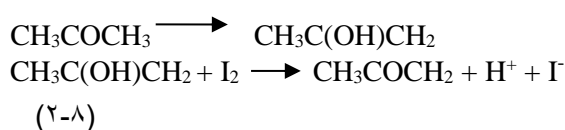
جدول شماره ۱- ترکیب شیمیایی سوسپانسیون های مختلف حاوی نانوذرات اکسید تیتانیوم

شماره سوسپانسیون	حلال	ید (گرم بر لیتر)	استون (میلی لیتر بر لیتر)	استیل استون (میلی لیتر بر لیتر)	آب (میلی لیتر بر لیتر)	نانوذرات اکسید تیتانیوم (گرم بر لیتر)	روش مخلوط سازی
۱	استون	۰/۸				۱/۴	همزن مغناطیسی
۲	استون	۰/۸				۱/۴	پروب آلتراسونیک
۳	اتانول	۰/۸				۱/۴	پروب آلتراسونیک
۴	اتانول	۰/۳۲۸	۲/۴	۰/۷۲		۱/۴	پروب آلتراسونیک
۵	ایزوپروپانول	۰/۳۲۸	۲/۴	۰/۷۲		۱/۴	پروب آلتراسونیک
۶	ایزوپروپانول	۰/۳۲۸	۲/۴	۰/۷۲	۱/۲	۱/۴	پروب آلتراسونیک

جدول ۲- پایداری سوسپانسیون های مختلف نانوذرات اکسید تیتانیوم و امکان تشکیل پوشش از آنها

شماره سوسپانسیون	پایداری سوسپانسیون	امکان تشکیل پوشش
۱	بلافاصله نانوذرات اکسید تیتانیوم ته نشین شد.	پوشش تشکیل نشد.
۲	بلافاصله نانوذرات اکسید تیتانیوم ته نشین شد.	پوشش تشکیل نشد.
۳	پایداری متوسط	پوشش تشکیل نشد.
۴	پس از گذشت چند ساعت نیز نانوذرات اکسید تیتانیوم ته نشین نشد.	پوشش تشکیل شد.
۵	پس از گذشت چند ساعت نیز نانوذرات اکسید تیتانیوم ته نشین نشد.	پوشش تشکیل شد.
۶	پس از گذشت چند ساعت نیز نانوذرات اکسید تیتانیوم ته نشین نشد.	پوشش تشکیل شد.

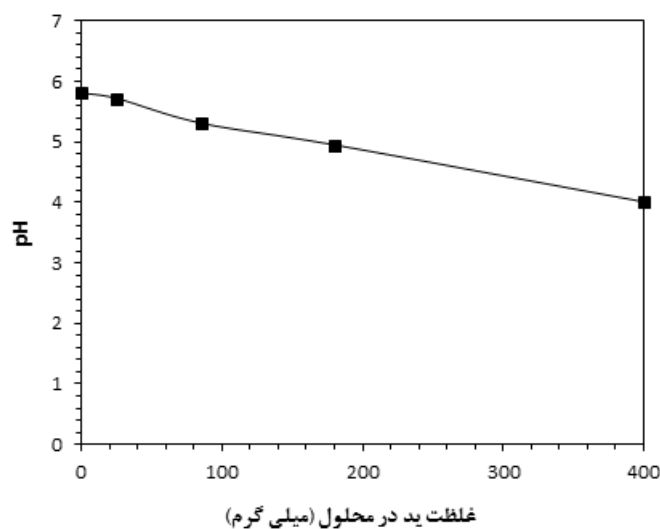
کند. از بین نوکلئوفیل‌ها بهترین آن‌ها برای جداسازی H^+ ، I_2 است. در این ترکیبات H^+ خاصیت اسیدی داشته و هر چه تعداد گروه CO یعنی همان گروه کربونیل بیشتر باشد، تعداد H اسیدی بیشتر بوده و باید مقدار بیشتر I_2 استفاده کرد. به همین دلیل در استیل استون چون H درگیر دو گروه کربونیل است، از نظر سینتیکی باید مقدار بیشتر I_2 نسبت به استون، به کار برد تا H^+ آزاد گردد. غلظت I_2 در سوسپانسیون یک پارامتر مهم برای ایجاد یک رسوب با کیفیت است. واکنش استون با ید به صورت زیر است [۱۱].



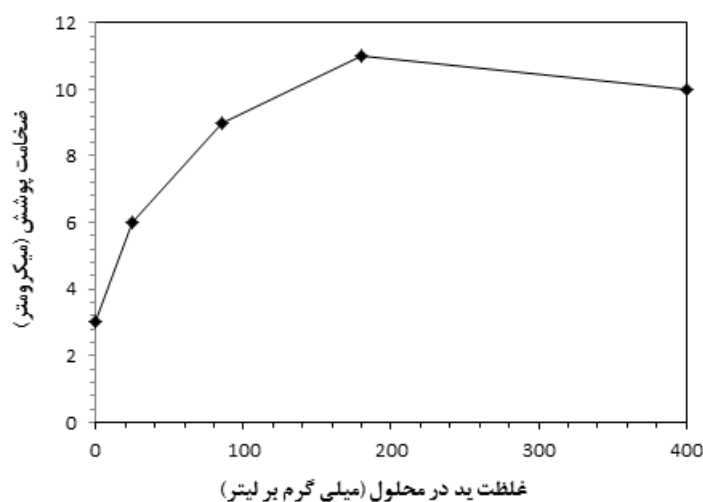
به منظور بررسی اثر غلظت ید در سوسپانسیون شماره ۶، این سوسپانسیون با غلظت‌های ۰، ۲۵، ۸۵، ۱۸۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر ساخته و به مدت ۳ دقیقه تحت ولتاژ ۳۰ ولت رسوبدهی الکتروفور تیک شد. شکل نمودار تغییرات pH محلول بر حسب غلظت ید موجود در سوسپانسیون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودن ید منجر به کاهش pH شده، که این امر ناشی از آزاد شدن یون‌های H^+ در سوسپانسیون در اثر افزودن ید و جذب آن روی سطح نانوذرات TiO_2 می‌باشد. ید با استون موجود در سوسپانسیون، وارد واکنش شده و به کربن متصل به CH_3 حمله کرده و H^+ را از آن جدا می‌کند [۹-۱۰ و ۱۳]. شکل ۲ منحنی تغییرات ضخامت پوشش به دست آمده پس از تفجوشی بر حسب مقدار ید موجود در سوسپانسیون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودن ید منجر به افزایش ضخامت پوشش TiO_2 شده است؛ اما با ادامه افزودن ید، افت رسوب و به دنبال آن کاهش ضخامت را به دنبال داشته است که دلیل آن آزاد سازی گاز هیدروژن گزارش شده است [۱۰]. یون‌هایی که روی سطح نانو ذرات TiO_2 در سوسپانسیون جذب نمی‌شوند، باعث افزایش استحکام یونی شده در نتیجه سبب کوچک شدن لایه دوگانه الکتریکی روی سطح ذره می‌گردد که منجر به آگلومره شدن ذرات و کاهش کیفیت فیلم رسوب داده شده می‌شود.

یکی از مشکلات موجود در این سوسپانسیون، زمان‌بر بودن تشکیل رسوب بر روی سطح کاتد می‌باشد. دلایل زمان‌بر بودن تشکیل پوشش بر روی سطح کاتد فقدان آب کافی در سوسپانسیون برای کمک به ید برای آزادسازی پروتون و ضعیف بودن حلال برای انجام واکنش می‌باشد [۹-۱۰ و ۱۳]. برای رفع این مشکل ابتدا حلال اتانول با ایزوپروپانول برای ساخت سوسپانسیون شماره ۵ جایگزین شد. تمام مراحل طبق سوسپانسیون شماره ۴ انجام شد، با این تفاوت که در اینجا از ایزوپروپیل الکل به عنوان حلال استفاده شد. بعد از گذشت ۳ ساعت پوشش تشکیل شده روی سطح کاتد، یکنواخت و از پوشش سوسپانسیون ۴ یکنواخت‌تر و ضخیم‌تر شد. تغییر دیگر برای رفع مشکل کند بودن فرآیند پوشش دهی الکتروفور تیک اضافه کردن آب به سوسپانسیون شماره ۵ و ساخت سوسپانسیون شماره ۶ بود. تمامی مراحل ساخت این سوسپانسیون، مانند سوسپانسیون ۵ بوده، با این تفاوت که در اینجا برای رفع مشکل طولانی بودن زمان، به محلول باردار نصف مقدار استون، آب اضافه گردید. بعد از گذشت ۵ دقیقه پوشش یکنواخت و همگن روی سطح تشکیل شد. با استفاده از این سوسپانسیون تاثیر زمان انجام واکنش در ولتاژهای ثابت، ولتاژهای متفاوت در زمان انجام واکنش ثابت بر روی ضخامت و وزن پوشش تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفت. سپس، چند نمونه از این پوشش‌ها انتخاب شد و به عنوان فیلم مورد استفاده در ساخت فتوآند به کار گرفته شد. خلاصه مشاهدات ذکر شده در جدول شماره ۲ آمده است.

در روش رسوبدهی الکتروفور تیک با ید نانوذرات TiO_2 باردار و دارای بار مثبت شوند. از استون به عنوان پروتون دهنده در سوسپانسیون و باردار کردن نانوذرات TiO_2 استفاده می‌شود. استون دارای گروه کربونیل (الکترون کشنده) است که این گروه تمام الکترون‌های کربن متصل به CH_3 را به سمت خودش می‌کشد و کربن را دارای بار مثبت کرده و H های متصل به کربن نیز دارای بار مثبت می‌شوند. بنابراین باید برای جدا سازی H مثبت‌های متصل به کربن از یک نوکلئوفیل مانند I_2 استفاده کرد بدین منظور، I_2 وارد واکنش با استون شده تا به کربن متصل به CH_3 حمله کند (زیرا نوکلئوفیل‌ها تمایل به هسته دارای بار مثبت دارند و در اینجا هسته کربن بوده و به کربن حمله می‌کنند) و H^+ را از آن جدا



شکل ۱- تغییرات pH سوسپانسیون شماره ۶ بر حسب غلظت ید در سوسپانسیون



شکل ۲- تغییرات ضخامت پوشش اکسید تیتانیوم حاصل از رسوب دهی الکتروفورتیک بر حسب غلظت ید در سوسپانسیون شماره ۶. پوشش دهی در ولتاژ ۳۰ ولت و به مدت ۳ دقیقه انجام شد

زیر لایه به خوبی پوشانده می‌شود. مقدار بهینه ید که پوششی یکنواخت با بیش‌ترین ضخامت را حاصل کند برابر با ۸۵ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب گردید. در ادامه از این غلظت ید استفاده شد.

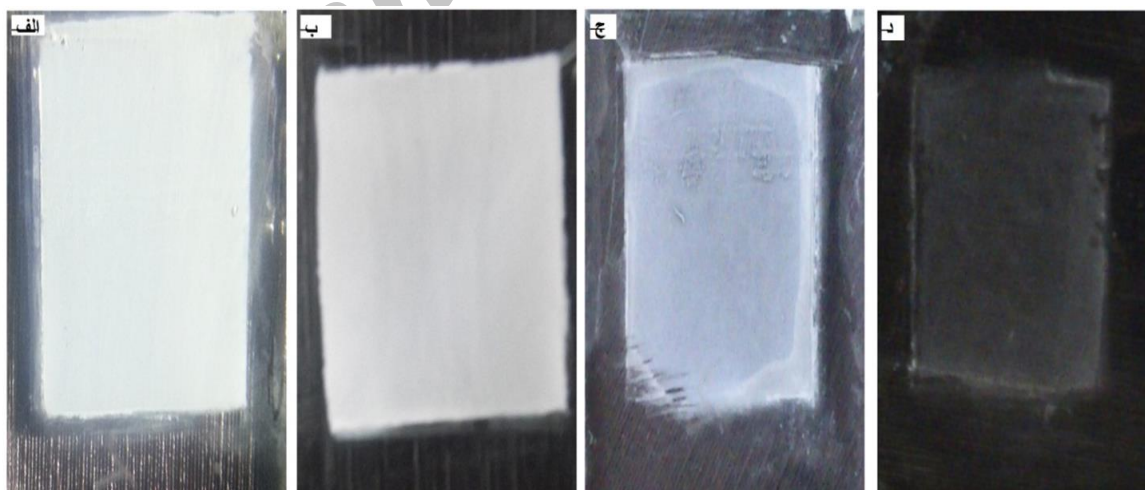
پارامتر دیگر که مورد بررسی قرار گرفت غلظت آب در سوسپانسیون بود. آب دارای ثابت دی الکتریک بالا می‌باشد. رسانایی سوسپانسیون رابطه مستقیم با ثابت دی الکتریک

به علاوه، تحرک پذیری^۱ پروتون‌های آزاد از نانو ذرات TiO_2 باردار شده، بیش‌تر است. در نتیجه، افزایش غلظت پروتون‌های آزاد، سبب کاهش مقدار ذرات TiO_2 رسوب کرده و به دنبال آن کاهش ضخامت پوشش در مقدار زیاد ید می‌شود. همچنین، مشاهده گردید که پوشش به‌دست آمده از سوسپانسیون بدون ید ناپیوسته بوده به طوری که اثر زیرلایه کاملاً واضح بود، از سوی دیگر با افزایش مقدار ید در شرایط کاملاً یکسان، پوشش‌ها یکنواخت‌تر شده و

^۱-Mobility

رسانایی حمام شده که نتیجه آن آگلومره شدن نانوذرات TiO_2 در سوسپانسیون است. این آگلومره‌های شکل گرفته دارای تحرک پذیری پایین‌تر نسبت به پروتون‌های آزاد در سیستم بوده که سبب می‌شود، ذرات خیلی کمی پروتون‌دار شده و بقیه پروتون‌ها به صورت آزاد در سیستم باقی بمانند [۱۳]. به منظور بررسی اثر ولتاژ اعمالی در حین فرآیند الکتروفور تیک، ۱۵ نمونه با سطح مقطع 1×1 سانتی-متر مربع در ولتاژهای ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ ولت و زمان ثابت ۱ و ۳ و ۸ دقیقه و با استفاده از سوسپانسیون شماره ۶ و شرایط یکسان با این آزمایش آماده و ضخامت و وزن رسوب تشکیل شده روی زیر لایه FTO اندازه‌گیری و مورد مقایسه قرار گرفت. با افزایش ولتاژ سرعت حرکت نانوذرات در سوسپانسیون افزایش می‌یابد. شکل ۵ تأثیر ولتاژ فرایند پوشش‌دهی بر وزن پوشش‌های ایجاد شده را نشان می‌دهد. به منظور بررسی بهتر اثر ولتاژ فرایند پوشش‌دهی بر وزن پوشش، منحنی‌های مربوط به تغییرات وزن بر حسب ولتاژ پوشش‌دهی برای پوشش‌های TiO_2 نشان داده شده است. در واقع با افزایش ولتاژ، نیروی محرکه موجود برای حرکت ذرات باردار معلق در سوسپانسیون به سمت الکتروود با بار مخالف افزایش می‌یابد که منجر به افزایش وزن رسوب ایجاد شده در ولتاژهای بالا می‌گردد.

حلال داشته و با افزایش آن افزایش می‌یابد [۱۳]. کم بودن ثابت دی‌الکتریک حلال سبب رسوب ذرات TiO_2 می‌شود. از طرفی نیز، ثابت دی‌الکتریک بالای حلال سبب افزایش غلظت یونی محلول و در نتیجه کاهش اندازه لایه دوگانه الکتريکی اطراف نانوذره شده و به دنبال آن تحرک پذیری الکتروفور تیک را کاهش می‌دهد. همچنین، این امر سبب کاهش نیروی دافعه بین ذرات شده و آگلومره شدن ذرات را ارتقاء بخشیده و سبب می‌شود، رسوب ضعیف ایجاد و یا اصلاً رسوبی تشکیل نشود. شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر میکروسکوپی و میکروسکوپی پوشش‌های حاصل از سوسپانسیون با مقادیر مختلف آب را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود، پوشش حاصل از سوسپانسیون بدون آب کاملاً غیر یکنواخت بوده و برجستگی‌های روی پوشش کاملاً مشخص است. بهترین پوشش، همان‌گونه که انتظار می‌رفت از سوسپانسیون حاوی مقدار بهینه‌ی آب (۳ میلی‌لیتر بر لیتر) به دست آمد که سطح پوشش کاملاً صاف و یکنواخت می‌باشد. با افزایش مقدار آب، پوشش غیر یکنواخت و ناپیوسته شده، به گونه‌ای که در مقدار آب ۸۰ میلی‌لیتر بر لیتر تقریباً دیگر هیچ پوششی روی سطح تشکیل نشد و زیرلایه به راحتی قابل رویت بود. علت را می‌توان هیدرولیز آب و آزادسازی گاز هیدروژن دانست که چرخش گاز هیدروژن سبب منقطع شدن رسوب تشکیل شده بر روی سطح می‌شود. همچنین مقدار زیاد آب در سوسپانسیون، سبب افزایش بیش از حد

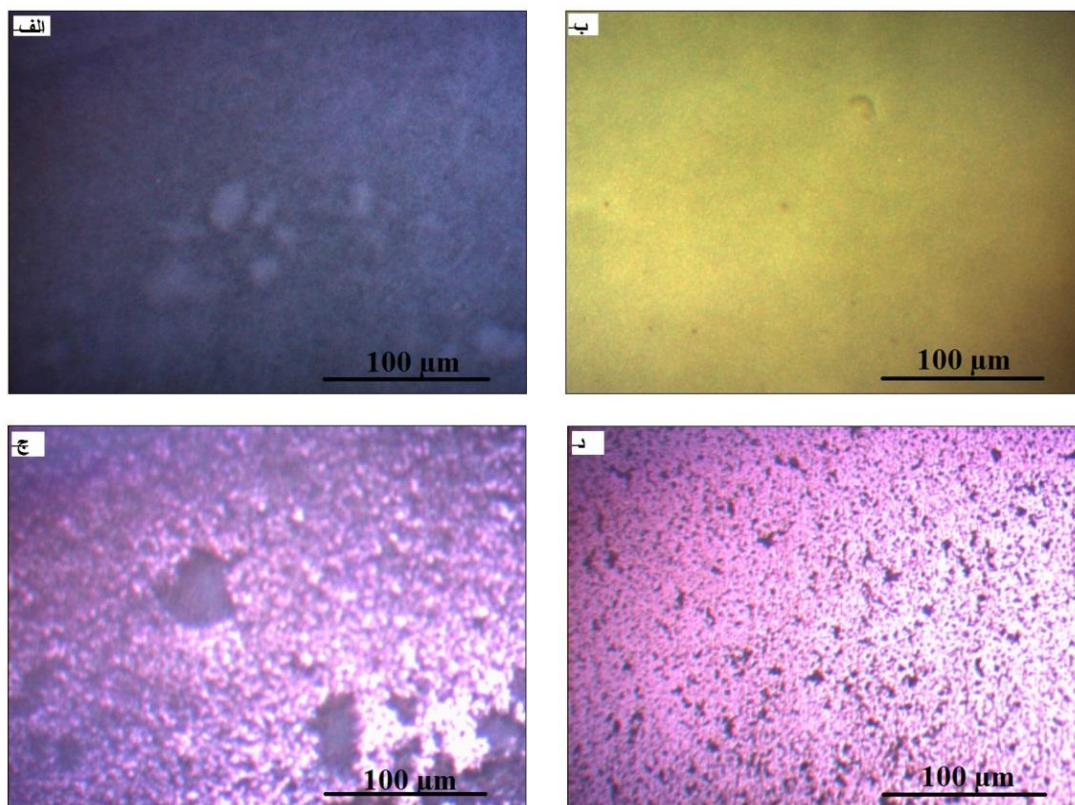


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی گرفته شده از سطح پوشش اکسید تیتانیوم حاصل از رسوب دهی الکتروفور تیک با استفاده از سوسپانسیون شماره ۶ با مقادیر مختلف آب. الف) بدون آب، ب) ۳ میلی‌لیتر بر لیتر، ج) ۴۰ میلی‌لیتر بر لیتر، د) ۸۰ میلی‌لیتر بر لیتر

سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه استفاده گردید. بدین منظور از پوشش‌های ایجاد شده در ولتاژ الکتروفورستیک ۳۰ ولت و در زمان‌های پوشش دهی ۱، ۳، ۸ و ۱۲ دقیقه استفاده شد. منحنی جریان-ولتاژ این سلول-ها در شکل ۷ رسم شده است. پارامترهای فوتولتاییک سلول‌ها نظیر جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشوندگی و بازده تبدیل انرژی از این نمودار استخراج و برای مقایسه در جدول ۳ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بیش‌ترین جریان مدار کوتاه و بازده تبدیل انرژی مربوط به پوشش الکتروفورستیک شده در مدت زمان ۸ دقیقه می‌باشد. مطابق شکل ۶، ضخامت نمونه حاصل از این مدت زمان الکتروفورستیک برابر ۱۳ میکرومتر است که به عنوان ضخامت بهینه برای کاربرد در سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه شناخته شد.

افزایش ولتاژ از یک طرف، باعث افزایش نیروی اعمالی به ذرات در میدان الکتریکی شده و در نتیجه ذرات بیشتری به سطح الکتروود رسیده و در آنجا رسوب می‌نماید و از سوی دیگر، باعث می‌شود تا ذرات درشت‌تر که احتمالاً به صورت آگلومره در سوسپانسیون وجود دارند، بر روی زیرلایه رسوب کنند که این مطلب نیز سبب افزایش وزن رسوب می‌شود [۱۴]. طبق نظر ژیتومیرسکی، وزن رسوب در فرایند الکتروفورستیک نسبت مستقیم با غلظت ذرات جامد موجود در سوسپانسیون، تحرک پذیری نانوذرات در سوسپانسیون و اختلاف پتانسیل اعمالی و نسبت عکس با فاصله بین دو الکتروود دارد [۱۵ و ۱۶].

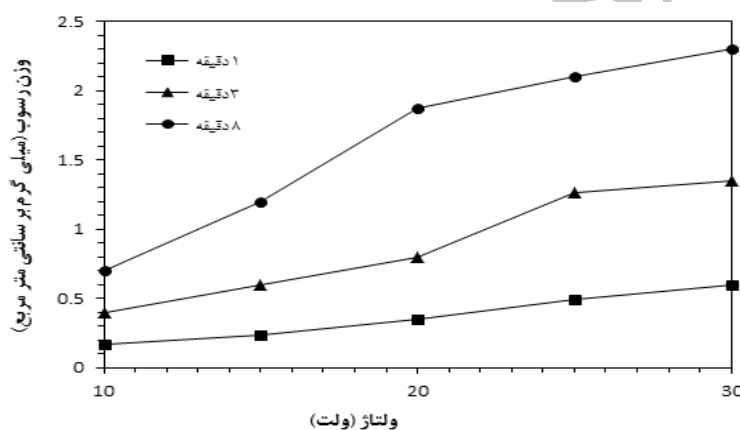
به منظور ارزیابی کارایی پوشش‌های نانومتخلخل اکسید تیتانیوم الکتروفورستیک شده از آن‌ها به عنوان فوتوآند



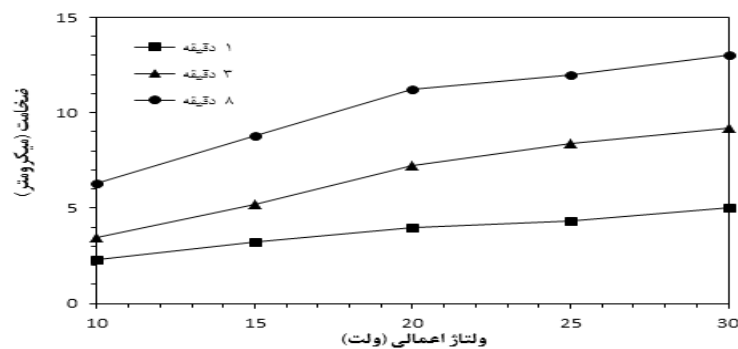
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری گرفته شده از سطح پوشش اکسید تیتانیوم حاصل از رسوب دهی الکتروفورستیک با استفاده از سوسپانسیون شماره ۶ با مقادیر مختلف آب. الف) بدون آب، ب) ۳ میلی‌لیتر بر لیتر، ج) ۴۰ میلی‌لیتر بر لیتر، د) ۸۰ میلی‌لیتر بر لیتر

اتلاف الکترون و در نتیجه کاهش جریان مدار کوتاه با افزایش ضخامت لایه فعال TiO_2 می‌شود. فیلم‌های ضخیم TiO_2 اگرچه باعث تولید جریان‌های بالاتر بخاطر جذب بیش‌تر رنگینه روی سطح فیلم می‌شوند؛ اما فیلم‌های با ضخامت زیاد دارای تعداد زیادی سایت‌های باز ترکیب/عیب هستند. لذا کاهش در عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه به علت افزایش سایت‌های عیب با افزایش ضخامت سطح فعال TiO_2 می‌باشد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش نانومتخلخل TiO_2 ساخته شده با نانوذرات TiO_2 در مقاله قبلی نویسنده این مقاله آمده است که نشان می‌دهد، حفرات نانومتری بین نانوذرات ایجاد شده که سبب جذب بالای رنگینه می‌گردد [۱۷].

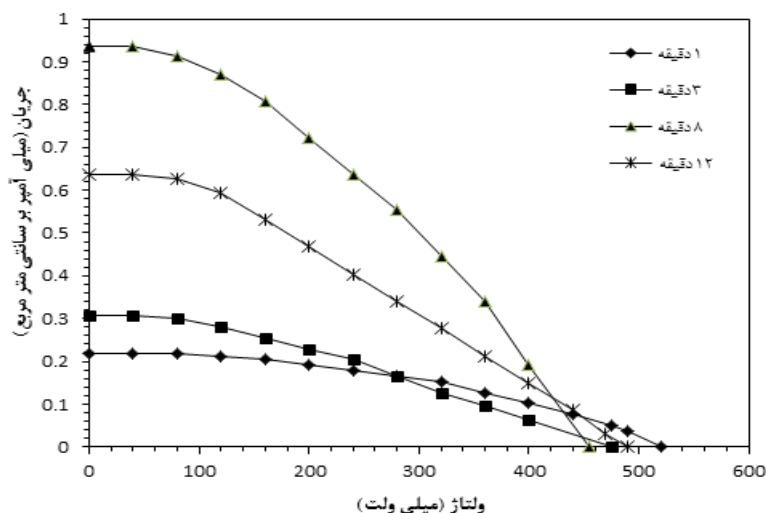
زمان انجام واکنش پارامتری مهم و تاثیر گذار بر خواص فیلم فتوآند ساخته شده از سوسپانسیون می‌باشد. با گذشت زمان، ذرات بیشتری از درون سوسپانسیون به سطح الکتروود با بار مخالف رسیده و بر روی زیرلایه رسوب می‌نمایند که نتیجه آن افزایش ضخامت فیلم TiO_2 بوده است. افزایش در ضخامت فیلم فتوآند به‌طور مستقیم، سبب افزایش سطح ویژه فعال پوشش‌های نانو متخلخل TiO_2 شده که نتیجه آن افزایش میزان جذب رنگینه خواهد بود. بنابراین با ضخیم‌تر شدن فیلم، فوتون‌های بیش‌تری روی سطح جذب شده و نتیجه آن افزایش جریان مدار کوتاه خواهد بود. با این‌حال اگر ضخامت فیلم بزرگ‌تر از عمق نفوذ الکترون شود، شمار فوتون‌های مفید برای تزریق الکترون‌ها به یک مقدار محدود خواهد رسید. باز ترکیب الکترون‌ها، باعث



شکل ۵- تغییرات وزن پوشش تشکیل شده بر حسب ولتاژ اعمالی



شکل ۶- تغییرات ضخامت پوشش تشکیل شده بر حسب ولتاژ اعمالی



شکل ۷- منحنی جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی ساخته شده با فوتوآند حاصل از فرآیند الکتروفوریتیک با سوسپانسیون شماره ۶، در ولتاژ ۳۰ ولت و مدت زمان های مختلف

جدول ۳- پارامتر های فوتولتاییک مستخرج از منحنی جریان-ولتاژ ترسیم شده در شکل ۷.

زمان (دقیقه)	جریان مدار کوتاه (میلی آمپر بر سانتیمتر مربع)	ولتاژ مدار باز (میلی ولت)	ضریب پرشوندگی	بازده (%)
۱	۰/۲۱	۵۲۰	۰/۴۴	۰/۰۴
۳	۰/۳۰	۴۷۵	۰/۳۴	۰/۰۵
۸	۰/۹۳	۴۵۵	۰/۳۶	۰/۱۱۸
۱۲	۰/۶۳	۴۹۰	۰/۳۲	۰/۱۱

به دست آمد. با افزایش ولتاژ و زمان رسوب گذاری ضخامت پوشش افزایش نشان داد. از پوشش های بدست آمده در

ساخت فوتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه استفاده شد. بهترین کارایی را پوشش ایجاد شده در مدت زمان ۸ دقیقه و ولتاژ ۳۰ ولت از خود نشان داد.

سپاسگذاری

از دانشگاه صنعتی شیراز و بنیاد ملی نخبگان برای حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می گردد.

References:

1- Wei, M. D., Konishi, Y., Zhou, H. S., Yanagida, M., Sugihara, H., Arakawa, H., Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Composed of Mesoporous Titanium

در این مقاله تاثیر شیمی محلول سوسپانسیون نانوذرات اکسید تیتانیوم بر پایداری پوسپانسیون و امکان ایجاد پوشش اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. سوسپانسیون شماره ۶ که حاوی یدف استون، استیل استون و آب در حلال ایزوپروپانول بود، بهترین پایداری را نشان داد و با استفاده از آن طی چند دقیقه پوشش یکنواخت و با میزان پوشندگی کامل زیرلایه رسوب گذاری شد. همچنین تاثیر غلظت ید و آب بر وزن و ضخامت رسوب ایجاد شده مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه آن به ترتیب برابر با ۸۵ میلی گرم بر لیتر و ۳ میلی لیتر بر لیتر

Dioxide, Journal of Materials Chemistry, 16, 1287-1293, 2006.

2- Murakami, T., Grätzel, M., Counter Electrode for DSSC: application of

functional materials as catalysts, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 572-580, 2008.

3- Zikalova, M., Zikal, A., Kavan. L., Nazeeruddin, M.K., Liska, P., Gratzel, M., Voltage Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cell Using Oriented Anatase TiO₂ Nanosheets, *Nano Letters*, 5, 1789-1792, 2005.

۴- کریمی، ل.، میرجلیلی، م.، نانو دی اکسید تیتانیوم روش-های تولید و کاربرد آن، ماهنامه فناوری نانو، ۱۳۸۸. [۵] مشرقی، ع.، بررسی اثر اندازه ذره بر پارامتر حجم به ازای اتم در نانوذرات اکسید تیتانیوم، مجله مواد نوین، جلد ۸، شماره ۱، ص ۸۱-۹۰، پاییز ۱۳۹۶.

6- Besra, L., Liu, M., Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD), *Progress in Materials Science*, 52, 1-61, 2007.

7- Corni, I., Ryan, M.P., Boccaccini, A.R., Electrophoretic Deposition: from Traditional Ceramic to Nanotechnology, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1353-1367, 2008.

8- Matthews, D., Kay, A., Gratzel, M., Electrophoretically deposited Titanium dioxide Thin Films for photovoltaic cells, *Australian Journal of Chemistry*, 47, 1869-1877, 1994.

9- Sakka, Y., Uchikoshi, T., Forming and Microstructure Control of Ceramics by Electrophoretic Deposition (EPD), *KONA Powder and Particle Journal*, 28, 74-90, 2010.

10- Wirat, J., Samuk, P., Santi, M., Ekaphan, S., Vittaya, A., Optimization of Titanium dioxide film prepared by Electrophoretic deposition for Dye-sensitized solar cell application, *Thin solid films*, 517, 4663-4667, 2009.

11- Hsin-Wei, Ch., Chih-Peng, L., Hou-Sheng, H., Jian-Ging, Ch., Vittal, R., Chia-Yu, L., Electrophoretic deposition of mesoporous TiO₂ nanoparticles consisting of primary anatase nanocrystallites on a plastic substrate for flexible Dye-sensitized solar cells, *Chemical Communications*, 47, 8346-8348, 2011.

12- Mashreghi, A., Davoudi, F., Effect of TiO₂ nanoparticle content in sol-gel derived TiO₂ paste on the photovoltaic properties of TiO₂ photoanode of dye-sensitized solar cells, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 669-676, 2014.

13- Maria, J.S., Francisco, M., Quaranta, N., Boccaccini, R., Characterization of TiO₂ Nanoparticle suspensions for Electrophoretic deposition, *Journal of Nanopart*, 10, 787-793, 2008.

14- Lee, S.H., Photocatalytic Nanocomposites based on TiO₂ and Carbon nanotubes, Ph.D. Thesis. The University of Florida, 2004.

15- Javidi, M., Javadpour, Bahrololoom, M.E., Electrophoretic Deposition of Natural Hydroxyapatite on Medical Grade 316L Stainless Steel, *Materials Science and Engineering*, 28, 1509-1515, 2008.

16- Zhitomirsky, I., Gal-or, L., Electrophoretic deposition of hydroxyapatite, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 9-213, 1997.

17- Mashreghi, A., Ghasemi, M., Investigating the effect of molar ratio between TiO₂ nanoparticles and titanium alkoxide in Pechini based TiO₂ paste on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells, *Renewable Energy*, 75, 481-488, 2015.