



بررسی اثر چگالی جریان بر میزان جذب ماده رنگزا بر سطح نانوتیتانیای تهیه شده به روش الکتروبرنشانی جهت استفاده در سلول های خورشیدی

مهسا تقی زاده مازندارانی^۱، زهرا رنجبار^{۲*}، شهره روحانی^۳، مریم رنجبار^۴

۱- کارشناس ارشد، کارشناس قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استاد، گروه پوشش های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۵- دانشیار، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، گروه پژوهشی صنایع معدنی و کاتالیست ها، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۳۵۳۵۱۱۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۳/۷

چکیده

این پژوهش الکتروبرنشانی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از پراکنه های آبی را مورد بررسی قرار می دهد. اثربخشی استفاده از لایه نشانی به این شیوه در فناوری های گوناگون، به شدت وابسته به نوع ترکیب، ریخت شناسی و شاخصه های ساختاری و فرآیندی است، این موارد مستقیماً در ارتباط با روش آماده سازی و شرایط لایه نشانی (برای مثال چگالی جریان، نوع سطح، pH غلظت یون، اندازه و کیفیت نانو ذرات، اختلاط الکترولیت و غیره) می باشد. بررسی اثر چگالی جریان بر میزان جذب ماده رنگزا روی سطح لایه تیتانیای الکتروبرنشاند و امکان سنجی جهت افزایش بازده تبدیل انرژی سلول های خورشیدی حساس شده با ماده رنگزا، از اهداف عمده در پیشبرد این پژوهش بوده است. لایه نیمه رسانا تحت شرایط مختلف ولتاژ و جریان به روش الکتروبرنشانی تهیه شد و پس از آن جذب سه ماده رنگزا بر پایه روتنیم بر سطح لایه نیمه رسانا بررسی گردید. نتایج به دست آمده نشان می دهد تغییر چگالی جریان سبب افزایش ضخامت لایه نانوتیتانیای الکتروبرنشسته بر روی الکتروده شده است و این تغییرات وابسته به افزایش بازده نشست نانو ذرات تیتانیا می باشد. مقایسه سه ماده رنگزا N719، N455-PF6 و P1 نشان می دهد که N455-PF6 نسبت به دو ماده رنگزای دیگر، رفتار خطی و تکرارپذیری با افزایش جریان نشان داده است. واژه های کلیدی: چگالی جریان، الکتروبرنشانی، سلول های خورشیدی حساس شده با مواد رنگزا، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، جذب.

Effect of Current Density on the Absorption of Semiconducting Dye Using Electrodeposition Technique for DSSC Application

M. Taghizadeh Mazandarani¹, Z. Ranjbar^{*1,2}, Sh. Rouhani^{1,3}, M. Ranjbar⁴

1- Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2- Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran-Iran.

3- Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Thecnology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran.

4- Department of Chemical Technology, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), P.O. Box 33535-111, Tehran, Iran

Received: 09-08-2017

Accepted: 13-11-2017

Available online: 28-05-2018

Abstract

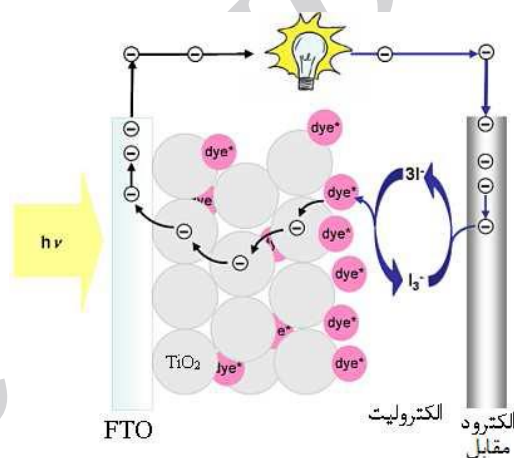
Electrodeposition of nano titania from aqueous dispersion has been studied. Properties of The electrodeposited layer are related to nanoparticle type, morphology, structure and process characteristics. These properties are directly affected by preparation method and electrodeposition parameters such as current density, substrate type, pH, ionic concentration, size, type of nanoparticles, electrolyte mixing, etc. Characteristics of nano titania could affect the conversion efficiency of DSSC (Dye Sensitized Solar Cell) significantly. Electrodeposition is a good candidate for applying nano titania as a semi-conductor. In this study the effect of electrodeposition current density on the adsorption of different types of dyes on electrodeposited nano titania in a DSSC has been studied. N455-PF6 showed more dye adsorption on the electrodeposited nano titania. The increasing current density, the raising nano titania thickness and deposition yield. Comparing three types of dyes (P1, N455-PF6, N719) showed that N455-PF6 represented a linear and reproducible absorption by increasing current density. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 23-32©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Current density, Electro deposition (ED), Dye-sensitized solar cell (DSSC), TiO₂ Nanoparticles, Absorption.

۱- مقدمه

انتخاب شناخت گسترده ویژگی‌های فیزیکی نوری، اکسایش- کاهش نوری این کمپلکس‌ها و همچنین سهولت تغییر سطح مزدوج شدگی^۴ لیگاند‌های پلی‌پیریدین و معرفی گروه‌های مناسب در اطراف لیگاند به منظور بهبود خواص طیفی و اکسایش- کاهش آنها می‌باشد [۵]. تاکنون مطالعات زیادی بر روی رنگدانه‌های متعدد صورت گرفته است [۶]. کمپلکس‌های روتنیم بر پایه کربوکسی بی‌پیریدین و کربوکسی ترپیریدین مانند N3 یا رنگدانه قرمز (سیس - دی ایزو تیوسیاناتو - بیس (۲، ۲') - پیرویدیل - ۴، ۴' - دی کربوکسیلیک اسید) روتنیم (II)، و N719 (سیس - دی ایزو تیوسیاناتو - بیس (۲، ۲') - پیرویدیل - ۴، ۴' - دی کربوکسیلاتو) روتنیم (II) بیس (تتراپوتیل آمونیم)، و N7۴۹ یا رنگدانه سیاه (تری ایزو تیوسیاناتو - ۲، ۲' - پیرویدیل - ۴، ۴' - تری کربوکسیلاتو) روتنیم (II) تریس (تتراپوتیل آمونیم)، و Z907 (سیس - دی ایزو تیوسیاناتو - ۲، ۲' - پیرویدیل - ۴، ۴' - دی کربوکسیلیک اسید) - ۲، ۲' - پیرویدیل - ۴، ۴' - دی نوبیل) روتنیم (II)، مؤثرترین حساس‌کننده‌های دی اکسید تیتانیوم هستند که به دلیل بازده تبدیل انرژی بالا در سراسر جهان به عنوان رنگ‌دهنده شاهد در سلول‌های خورشیدی حساس شده با مواد رنگزا استفاده می‌شوند [۷]. برای سنتز نانوذرات و لایه‌نشانی لایه‌های دی اکسید تیتانیوم از دو روش متداول فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر کاربرد روش الکتروبرنشانی جهت ساخت نانوساختارها رو به افزایش بوده است. یکی از کاربردهای نسبتاً جدید این روش، لایه‌نشانی سطوح هادی مانند شیشه FTO برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی است. روش الکتروبرنشانی، سال ۱۸۰۸ توسط روئس^۵ دانشمند روسی با مشاهده جنبش ناشی از میدان الکتریکی ذرات خاک رس^۶ درون آب شناخته شد. اما اولین کاربرد عملی از این روش در سال ۱۹۳۳، با لایه‌نشانی ذرات توریم بر سطح کاتد پلاتین به عنوان انتشاردهنده لوله الکترون، رخ داد و در آمریکا به ثبت رسید [۸]. در این روش ذرات یک سوسپانسیون آبی که به صورت الکتریکی باردار شده‌اند بر روی یک سطح رسانا لایه‌نشانی می‌شوند. برای لایه‌نشانی دی اکسید تیتانیوم از نمک‌های آن مانند $TiCl_4$ ، $TiCl_3$ ، $(NH_4)_2[TiO(C_2O_4)_2]$ و $Ti(SO_4)_2$ استفاده می‌شود. گاهی اوقات از مواد سطح فعال برای کنترل رشد و یکنواختی فیلم در محلول استفاده می‌شود. مزایای این روش عبارتند از: تهیه یک پوشش بسیار یکنواخت بدون ترک و خلل و فرج، تولید پوشش با خلوص بالا، کاربرد برای محدوده وسیعی از مواد (فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و غیره)، سهولت کنترل ترکیب پوشش و قیمت پایین [۹]. یکی از کاربردهای مهم این روش، تولید الکتروود آند برای استفاده در سلول خورشیدی است. روش الکتروبرنشانی در بیشتر موارد کاربردی،

یکی از چالش‌های پیش روی بشر تأمین انرژی به صورت ارزان و با کمترین آلاینده است. سلول‌های خورشیدی حساس شده با مواد رنگزا^۱ در مقایسه با سایر منابع تولیدکننده انرژی، بسیار ارزان‌تر و موثرتر هستند [۱]. اولین بار در سال ۱۹۹۱ گراتزل^۲ و همکارانش در دانشگاه پلی تکنیک لوزان موفق شدند به صورت موفقیت‌آمیز نمونه آزمایشگاهی سلول خورشیدی حساس شده با ماده رنگزا را تهیه نمایند [۲]. این سلول از ترکیب الکترودهای نانوساختار و یک کمپلکس آلی- معدنی تهیه گردید. پس از آن سلول‌های خورشیدی حساس شده با مواد رنگزا موضوع تحقیق بسیاری از پژوهشگران قرار گرفت. سلول‌های خورشیدی نانو ساختار حساس شده با مواد رنگزا به صورت شمایی در شکل ۱ نشان داده شده است [۳].



شکل ۱: شمایی از یک سلول خورشیدی حساس شده با ماده رنگزا [۳].

اولین بخش سلول‌های خورشیدی یک لایه نانومتری از اکسید فلزی است که بر روی یک سطح رسانا (برای مثال FTO^{3-}) لایه‌نشانی می‌شود. نقش آن جمع‌آوری الکترون‌های تهییج یافته می‌باشد. بخش دیگر یک ماده رنگزا بوده که قابلیت تهییج در برابر نور فرودی را داشته باشد، به علاوه بتواند این الکترون را به باند هدایت اکسید فلزی انتقال دهد. بنابراین نقش لایه نیمه‌هادی، دریافت و انتقال الکترون می‌باشد. پس از انتقال الکترون تهییج یافته، حالت پایه ماده رنگزا توسط دریافت الکترون از الکترولیت احیا می‌شود، سپس این چرخه تکرار می‌گردد. محلول الکترولیت باید متشکل از یک زوج یون قابل احیاء باشد که یکی از الکترولیت‌های مرسوم زوج یون I_3^-/I^- است [۴]. گراتزل و همکارانش در ساخت سلول خورشیدی از کمپلکس پایه روتنیم به عنوان ماده رنگزا استفاده کردند. دلیل این

4- Conjugation

5- Ruess

6- Clay

1- Dye-sensitized solar cells

2- Gratzel

3- Fluorine doped tin oxide (FTO)

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

جهت الکتروبرنشانی از فولاد زنگ نزن^۱ به عنوان الکتروود آند در ابعاد $5 \times 1 \text{ cm}^2$ و از فلز پلاتین به عنوان الکتروود کاتد در ابعاد $5 \times 1 \text{ cm}^2$ استفاده شده است. نانو ذره دی‌اکسید تیتانیم با نام تجاری AEROXIDE TiO₂ P90 از شرکت Evonik Industries AG آلمان تهیه شده است. دیگر افزودنی‌ها نظیر ید، سود، استیل‌استن، استن و حلال‌ها، از جمله اتانل، متانل از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. جهت حساس‌سازی الکتروود نانو ساختار دی‌اکسید تیتانیم از ماده رنگزای N719، N455-PF₆ و ماده سنتز شده P1 [۱۵] استفاده گردید. هر سه ماده رنگزا بر پایه روتنیم می‌باشند که محصولات روتنایزر به عنوان بهترین حسگر برای سلول‌های خورشیدی حساس شده با ماده رنگزا شناخته شده است. ماده رنگزای N719 دارای ۴ گروه کربوکسیلیک اسید می‌باشد، که گروه‌های کربوکسیلیک اسید مسئول ایجاد پیوند هیدروژنی با سطح نانو ذرات TiO₂ هستند. اختلاف دو ماده رنگزای P1 و N455-PF₆ در یون مزدوج آنهاست. ساختار شیمیایی و مشخصات مواد رنگزای مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است. الکتروبرنشانی توسط دستگاه پتانسیواستات ZAHNER electric PP2200 ساخت شرکت ZAHNER آلمان انجام شد. طیف جذبی UV-Vis با دستگاه PP200 Spectrophotometer اندازه‌گیری شد.

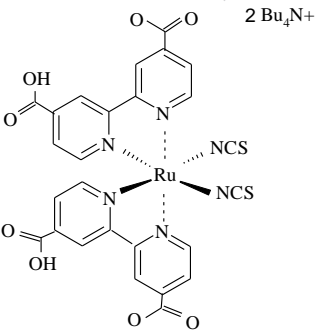
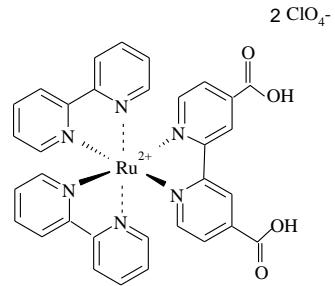
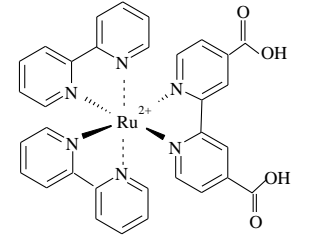
1- Stainless steel

در زمینه به کارگیری الکتروود نانو ساختار اکسیدهای فلزی و با به حداقل رساندن ناخالصی‌های غیرفرار در لایه‌نشانی از اهمیت بسیاری برخوردار است. حذف اجزای آلی توسط حرارت‌دهی در دمای بالا رایج است و این مورد انتخاب زیرلایه را محدود می‌سازد. الکتروبرنشانی نانوذرات باردار شده به روش جذب پروتون‌ها بر سطح ذرات، چیرگی بر هر دو محدودیت را نتیجه می‌دهد. لایه‌نشانی به این روش بدون حضور پیونده صورت می‌گیرد، که در تقابل با روش چاپ اسکرین است. محتوای سوسپانسیون، خواص ذرات و پارامترهای فرآیندی از جمله شرایط مؤثر در روش الکتروبرنشانی است [۱۰].

در بین روش‌های مختلف، انتخاب فناوری‌های ساده و کم هزینه که ضمن بالا بودن کارایی، پیاده‌سازی آنها در مقیاس صنعتی نیز امکان‌پذیر باشد حائز اهمیت است که در این میان، فرآیند جذب سطحی با توجه به عملکرد ساده، بازده بالا، هزینه پایین و قابلیت حذف گستره وسیعی از ترکیبات شیمیایی به عنوان یک روش اقتصادی و کارآمد محسوب می‌شود. با توجه به اینکه اغلب فرآیندهای جذب سطحی در محیط‌های متخلخل جامد صورت می‌گیرد، لذا هر ماده جامدی که دارای خلل و فرج باشد می‌تواند به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گیرد [۱۴-۱۱].

در این مقاله به بررسی اثر چگالی جریان بر شکل و ضخامت نانو تیتانیای الکتروبرنشاده بر سطح الکتروود و سپس اثر این عوامل بر میزان جذب سه نوع ماده رنگزا خواهیم پرداخت. اثر ساختار دو ماده رنگزای جدید در جذب آنها روی لایه نانو تیتانیای الکتروبرنشاده بررسی و با ماده رنگزای N719 معمول مقایسه شده است.

جدول ۱: ساختار شیمیایی و مشخصات سه ماده رنگزا.

N719	P1	N455-PF ₆	نام شیمیایی
cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl)-bis(4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) tetrabutylammonium	N455-ClO ₄ = [Ru (bpy) ₂ (H ₂ dcbpy)]ClO ₄	cis-bis(2,2'-bipyridyl)-(2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II) 4,4'-dicarboxylic acid hexafluoro phosphate	
پودر بنفش تیره	پودر نارنجی	پودر نارنجی	شکل ظاهری
			ساختار شیمیایی

پتانسیواستات به آن جریان ثابت طبق جدول ۲ و رابطه ۱ اعمال کرده و پس از هر بار لایه‌نشانی هم‌زن مغناطیسی روشن شد تا از رسوب ذرات سوسپانسیون جلوگیری شود.

$$\text{جریان (mA)} = \text{چگالی جریان (mA/cm}^2\text{)} \times \text{سطح لایه‌نشانی شده (cm}^2\text{)} \quad (1)$$

جدول ۲: طراحی آزمایش الکتروبرنشانی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم.

شماره آزمایش	A: زمان لایه‌نشانی (S)	B: چگالی جریان (mA/cm ²)	بازده نشست (mg/cm ²)
۱	۱۸۰	۲	۰,۶
۲	۱۸۰	۴,۲	۰,۷۲
۳	۱۸۰	۶	۰,۶۵
۴	۱۸۰	۸	۰,۵۴
۵	۱۸۰	۱۰	۰,۶۵

نظر به نتایج بازده نشست در جدول ۲، بیشترین نشست TiO₂ در چگالی جریان ۴,۲ اتفاق افتاده است اما در سایر چگالی جریان‌ها روند افزایشی یا کاهشی قابل ملاحظه‌ای دیده نمی‌شود و نتایج به هم نزدیک هستند. پس از لایه‌نشانی مرحله آنیلینگ صورت گرفت. در این مرحله، ابتدا نمونه‌ها در دمای محیط و سپس در دمای ۶۰-۱۰۰ °C برای ۱-۲ دقیقه و در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۲-۵ ساعت قرار گرفتند [۱۷].

۲-۲-۳- تعیین بازده نشست لایه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم

وزن زیرآیند فولاد زنگ‌نزن پس از آماده‌سازی سطح، توسط ترازویی با دقت چهار رقم اعشار، اندازه‌گیری شده و پس از انجام لایه‌نشانی و مرحله آنیلینگ مجدد اندازه‌گیری وزن تکرار شد. نسبت میزان اختلاف بدست آمده به مساحت فیلم تهیه شده بر حسب mg/cm² به عنوان بازده نشست گزارش شده است. از سطح نمونه‌ها جهت بررسی ریخت و شکل آنها، تصویربرداری الکترونی روبشی به عمل آمد.

۲-۲-۴- تهیه محلول مواد رنگزا

برای تهیه محلول مواد رنگزا، ۰,۲۵ میلی‌لیتر از ماده رنگزای N719 با اتانل به حجم ۵ میلی‌لیتر رسانده شد، سپس ورق آماده‌سازی شده درون محلول ماده رنگزای N719 به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور گردید. پس از مدت ۲۴ ساعت ورق از درون محلول ماده رنگزا خارج شده و ۰,۲۵ میلی‌لیتر از محلول را برداشته و با اتانل به حجم ۵ میلی‌لیتر می‌رسانیم. در نهایت نمونه‌ها جهت ارزیابی، تحت آزمون طیف‌سنجی UV-Vis قرار گرفتند.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- آماده‌سازی سطح زیرآیند فولاد زنگ نزن

زیرآیند مورد استفاده در سلول‌های الکتروشیمیایی لازم است از شفافیت بالایی برخوردار باشد، بدین منظور آنها را از شیشه‌هایی که با لایه‌ای نازک از یک اکسید رسانا پوشانده شده‌اند، تهیه می‌کنند. ویژگی‌های دیگر این زیرآیند مقاومت سطحی پائین و عدم تغییر حالت در دماهای حدود ۵۰ °C است. در حال حاضر، بهترین زیرآیند مورد استفاده با این شرایط، پوششی نازک از اکسید قلع دوپ شده با فلئور^۱ (FTO) روی شیشه با مقاومت سطح ۱۰-۸ Ω/m² است. قلع دوپ شده با ایندیم^۲ (ITO) که زیرآیند شفاف محسوب می‌شوند، در دمای اتاق دارای مقاومت سطحی پایینی است، اما در دماهای بالاتر این پارامتر بطور چشمگیری افزایش می‌یابد. بنابراین استفاده از این نوع زیرآیندها در سلول خورشیدی توصیه نمی‌شود [۱۶]. در این پژوهش به منظور بررسی اثر عوامل موثر الکتروبرنشانی بر ویژگی‌های فیلم نانوتیتانیا از یک فلز رسانا (فولاد زنگ نزن) با ابعاد ۵×۱ cm² به عنوان الکتروآند استفاده شده که برای افزایش کیفیت لایه‌نشانی و چسبندگی سطح، نمونه‌ها مورد آماده‌سازی قرار گرفته مساحت سطح بوسیله خلل و فرج ایجاد شده توسط سنباده با درجه زبری ۴۰۰ افزایش یافته و برای رفع آلودگی و چربی‌زدایی سطح، از پارچه آغشته به استن استفاده گردید. سپس وزن اولیه صفحات با ترازوی چهار رقم اعشار اندازه‌گیری شد.

۲-۲-۲- لایه‌نشانی الکتروآند دی‌اکسید تیتانیم

لایه دی‌اکسید تیتانیم بصورت یکنواخت و با چسبندگی بالا از یک سوسپانسیون الکلی در دو مرحله تهیه شد. در مرحله اول نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (P90) را با الکل (متانل) مخلوط کرده، سپس مقدار کمی استیل‌استن (۰,۰۸ ml) به آن می‌افزاییم. سوسپانسیون تهیه شده درون یک ظرف سربسته به مدت ۲۴ ساعت هم زده می‌شود. در مرحله دوم، سوسپانسیون را با حلال بارنشانی^۳ که شامل آب، استن و ید است، به همراه متانل (۲۰ ml) مخلوط می‌کنیم. محلول نارنجی رنگ به دست آمده به سوسپانسیون قبلی اضافه شد و محلول لیمویی رنگ به دست آمد. سپس به مدت ۴۰ دقیقه (۲ مرحله ۲۰ دقیقه‌ای) سوسپانسیون را درون حمام فراصوت قرار داده شد. پس از آن سوسپانسیون را تحت امواج فراصوت به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفت و در نهایت سوسپانسیون، آماده انجام فرآیند الکتروبرنشانی شد. در مرحله بعد سوسپانسیون تهیه شده را درون حمام الکتروبرنشانی که ظرف شیشه‌ای با ابعاد ۷×۵×۴ cm³ می‌باشد ریخته و روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده و با استفاده از دستگاه

1- Fluorine Tin Oxide

2- Indium Tin Oxide

3- Charging solution

۲-۵- تعیین جذب رنگزا

پس از حساس سازی لایه نانوذرات دی اکسید تیتانیم به وسیله ماده رنگزا، شستشوی نمونه‌ها جهت جداسازی مواد رنگزای تجمع کرده بر سطح، توسط اتانل صورت گرفت و سطح لایه نشانی شده موجود در محلول رنگزا، در محلول ۰٫۵ مولار سود غوطه‌ور شد تا ماده رنگزای جذب شده بر روی سطح جدا شود. در نهایت محلول به دست آمده برای ارزیابی تحت آزمون طیفسنجی UV-Vis قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

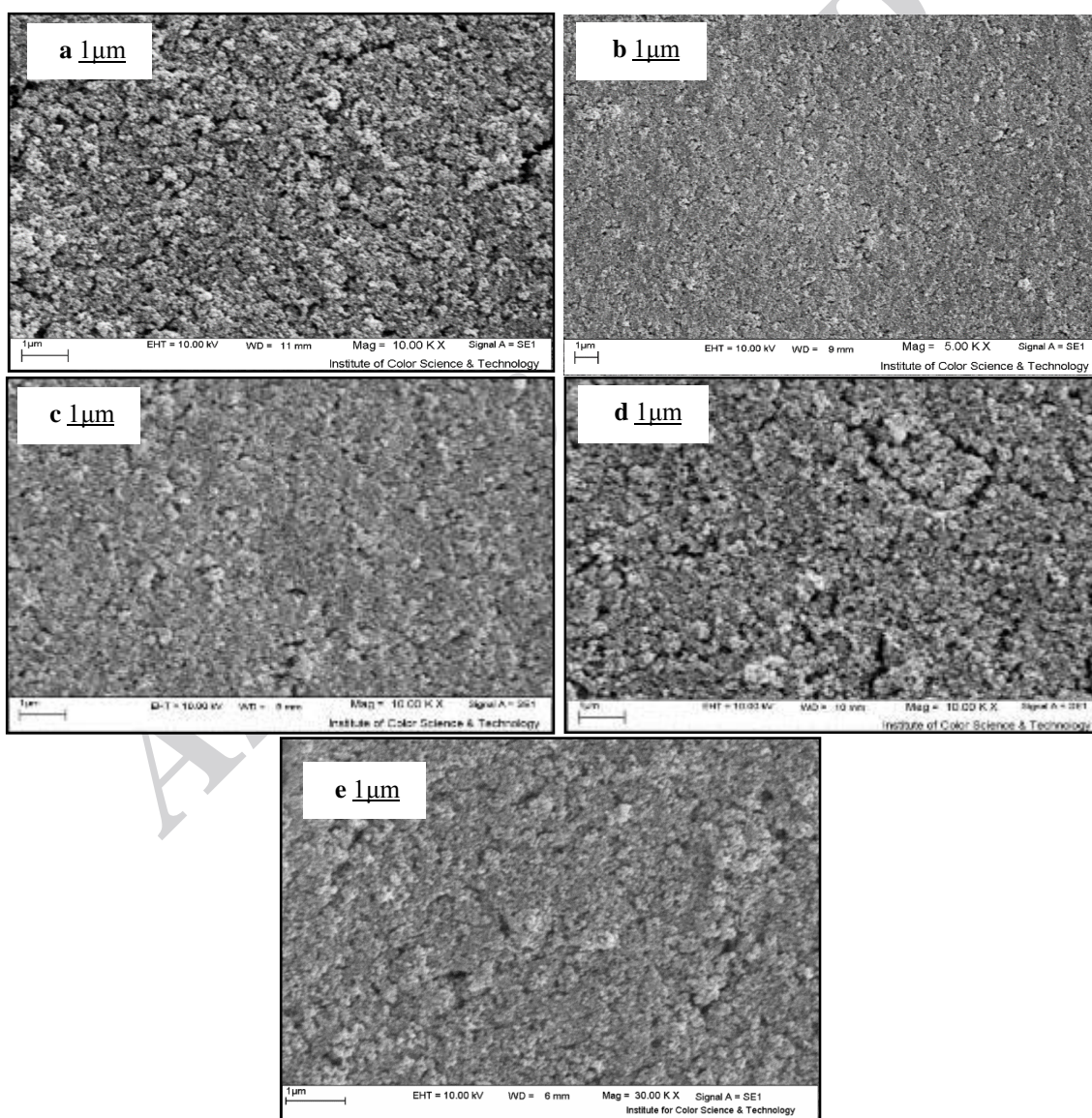
در این پژوهش اثر چگالی جریان الکتریکی بر بازده نشست، ضخامت لایه و شدت جذب ماده رنگزا توسط لایه دی اکسید تیتانیم مورد

ارزیابی قرار گرفت.

۳-۱- بررسی ریخت‌شناسی

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی SEM مربوط به سطح نانوساختار متخلخل دی اکسید تیتانیم تهیه شده از سوسپانسیون اتانل در زمان ۱۸۰ ثانیه، با چگالی جریان‌های متفاوت نشان داده شده است که به بررسی ریخت‌شناسی^۱ سطح می‌پردازد. همانطور که ملاحظه می‌شود برخی از نمونه‌ها از سطح چگال‌تری برخوردار هستند.

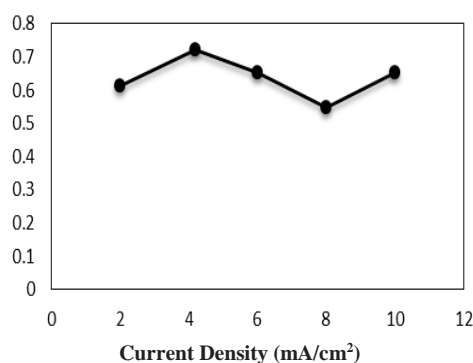
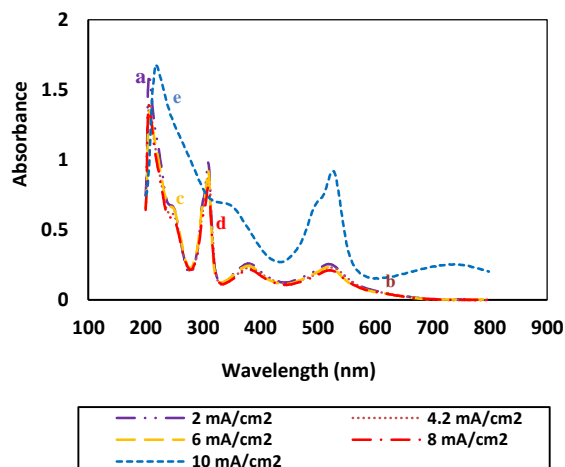
1- Morphology



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی SEM از نانوساختار متخلخل دی اکسید تیتانیم (a) چگالی جریان 2 mA/cm^2 ، (b) چگالی جریان 4.2 mA/cm^2 ، (c) چگالی جریان 6 mA/cm^2 ، (d) چگالی جریان 8 mA/cm^2 و (e) چگالی جریان 10 mA/cm^2 .

۲-۳- بررسی اثر چگالی جریان بر بازده نشست

شکل ۳ روند تغییرات بازده نشست در چگالی جریان‌های متفاوت را نشان می‌دهد. دامنه تغییرات چگالی جریان الکتریکی $2-10 \text{ mA/cm}^2$ و زمان لایه‌نشانی 180 ثانیه در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود اعمال چگالی جریان‌های مختلف تأثیر زیادی روی وزن لایه TiO_2 نداشته است.



شکل ۳: روند تغییرات بازده نشست در چگالی جریان‌های مختلف.

۳-۳- بررسی جذب و واجذب ماده رنگزا

سطح آماده‌سازی شده درون محلول ماده رنگزا به مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط (26 درجه سانتی‌گراد) غوطه‌ور گردید. پس از مدت ۲۴ ساعت سطح از درون محلول ماده رنگزا خارج شده و محلول باقی‌مانده تحت آزمون طیف‌سنجی UV-Vis قرار گرفت. سپس با استفاده از روابط ۲ و ۳ مقدار جذب ماده رنگزا محاسبه گردید.

$$A = \epsilon \times b \times c \quad (2)$$

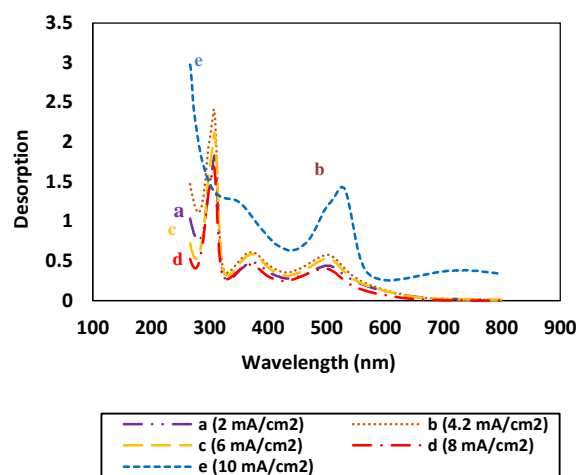
$$Q_{\text{abs}} = (C_0 - C_1) v/w \quad (3)$$

در این رابطه‌ها A ، ϵ ، b ، C_0 ، C_1 ، v و w به ترتیب جذب ماده رنگزا بر سطح، ضریب جذب ماده رنگزا، طول نمونه، غلظت اولیه ماده رنگزا، غلظت ماده رنگزا پس از جذب، حجم محلول ماده رنگزا، وزن TiO_2 روی سطح و جذب ماده رنگزا می‌باشد.

سپس سطح ماده رنگزای جذب شده، در محلول 0.5 مولار سود غوطه‌ور گردید تا ماده رنگزای اضافی جذب شده بر سطح جدا شود. در نهایت محلول به دست آمده برای ارزیابی تحت آزمون طیف‌سنجی UV-Vis قرار گرفت سپس با استفاده از روابط ۴ و ۵ مقدار واجذب ماده رنگزا محاسبه گردید.

$$A_2 = \epsilon_2 \times b_2 \times c_2 \quad (4)$$

$$Q_{\text{des}} = C_2 v/w \quad (5)$$



شکل ۴: طیف UV-Vis جذب و واجذب ماده رنگزای N719 (a) چگالی جریان 2 mA/cm^2 ، (b) چگالی جریان 4.2 mA/cm^2 ، (c) چگالی جریان 6 mA/cm^2 ، (d) چگالی جریان 8 mA/cm^2 و (e) چگالی جریان 10 mA/cm^2 .

با توجه به نتایج جدول ۳ برای ماده رنگزای N719 تغییرات وزن، روند افزایشی را نشان می‌دهد ولی چندان محسوس نیست و تفاوت قابل ملاحظه‌ای را در جریان‌های اعمالی نشان نمی‌دهد. نتایج مربوط به جذب و واجذب مواد رنگزا (شکل ۴) نشان می‌دهد میزان جذب ماده رنگزا با افزایش چگالی جریان افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که علاوه بر افزایش مقدار TiO_2 الکتروبرنشانی شده بر روی الکترود، میزان تخلخل الکترود در چگالی جریان‌های مختلف مسئول ایجاد تغییرات جذب ماده رنگزا می‌باشد [۱۹، ۱۸]. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود این تغییرات در مورد N719 از روند خاصی پیروی نمی‌کند.

با توجه به نتایج جدول ۴ مربوط به ماده رنگزای N455-PF₆ تغییرات وزن، روند افزایشی نداشته ولی نتایج مربوط به جذب و واجذب مواد رنگزا که در شکل ۵ آمده است نشان می‌دهد میزان جذب ماده رنگزا با افزایش چگالی جریان افزایش می‌یابد. به نظر

جدول ۵ بررسی رفتار ماده رنگزای PI در چگالی جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد که با افزایش چگالی جریان میزان جذب و واجذب افزایش یافته است و تغییرات واجذب ماده رنگزا به طور محسوسی بیانگر افزایش جذب ماده رنگزا در چگالی‌های بالاتر را نشان می‌دهد. شکل ۶ روند این تغییرات را به خوبی نشان می‌دهد. با افزایش تخلخل در فوتو آند سطح موثر افزایش یافته و سبب جذب بیشتر ماده رنگزا می‌گردد [۱۸].

می‌رسد تغییر در چگالی جریان سبب ایجاد تخلخل در لایه الکتروبرنشانی TiO_2 داشته و در جریان‌های بالاتر ذرات یکنواخت‌تر و با تخلخل بیشتر ایجاد شده که سبب پیروی از یک روند افزایش جذب در چگالی‌های بالاتر جریان شده است اما هنوز روند کاملاً یکنواختی را نشان نمی‌دهد. میزان جذب ماده رنگزا روی سطح نانو ذرات تیتانیوم به عوالم متعددی بستگی دارد از جمله سطح ویژه در دسترس، شکل فضایی ماده رنگزا، گروه‌های عاملی ماده رنگزا برای اتصال به سطح TiO_2 و زوج یونی همراه ماده رنگزا [۱۹].

جدول ۳: بررسی ماده رنگزای N719 جذب شده در چگالی جریان‌های مختلف.

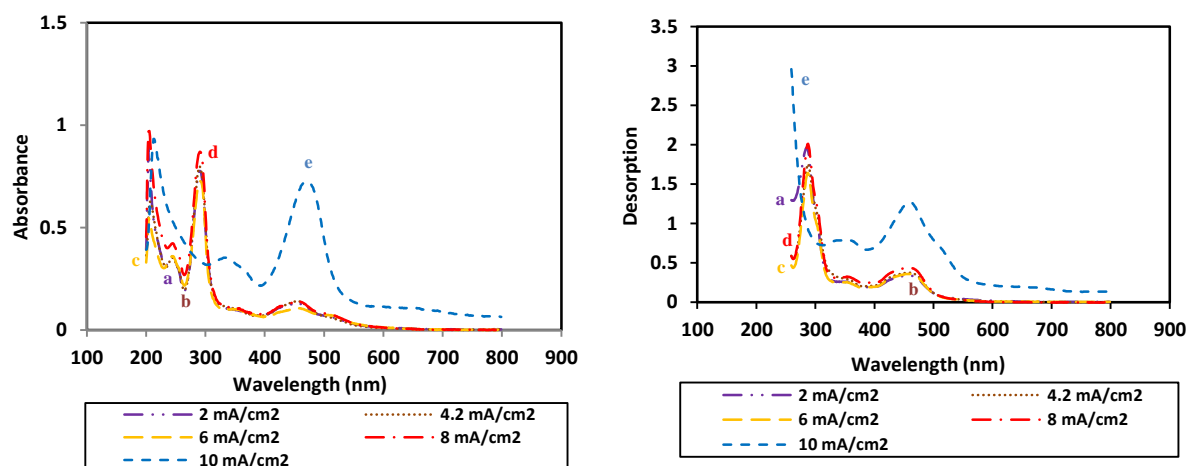
ماده رنگزا	چگالی جریان (mA/cm ²)	غلظت (mol/lit)	وزن اولیه صفحه (g)	وزن ثانویه صفحه (g)	W (g)	q _{abs} (mol/g)	q _{des} (mol/g)
N719	۲	3×10^{-4}	۳,۲۳۰۷	۳,۲۳۲۲	۰,۰۰۱۵	۰,۰۷۴	۰,۰۶۲۴
	۴,۲	3×10^{-4}	۳,۱۹۷۶	۳,۱۹۹۱	۰,۰۰۱۵	۰,۱۷۳	۰,۰۶۰۵
	۶	3×10^{-4}	۳,۱۶۴۲	۳,۱۶۵۹	۰,۰۰۱۷	۰,۰۶۵۸	۰,۰۷
	۸	3×10^{-4}	۳,۲۵۷۱	۳,۲۵۸۸	۰,۰۰۱۷	۰,۱۵۲۹	۰,۰۵۳۴
	۱۰	3×10^{-4}	۳,۲۹۴۳	۳,۲۹۶۱	۰,۰۰۱۸	۰,۰۹۷	۰,۰۳۷۳

جدول ۴: بررسی ماده رنگزای N455-PF₆ جذب شده در چگالی جریان‌های مختلف.

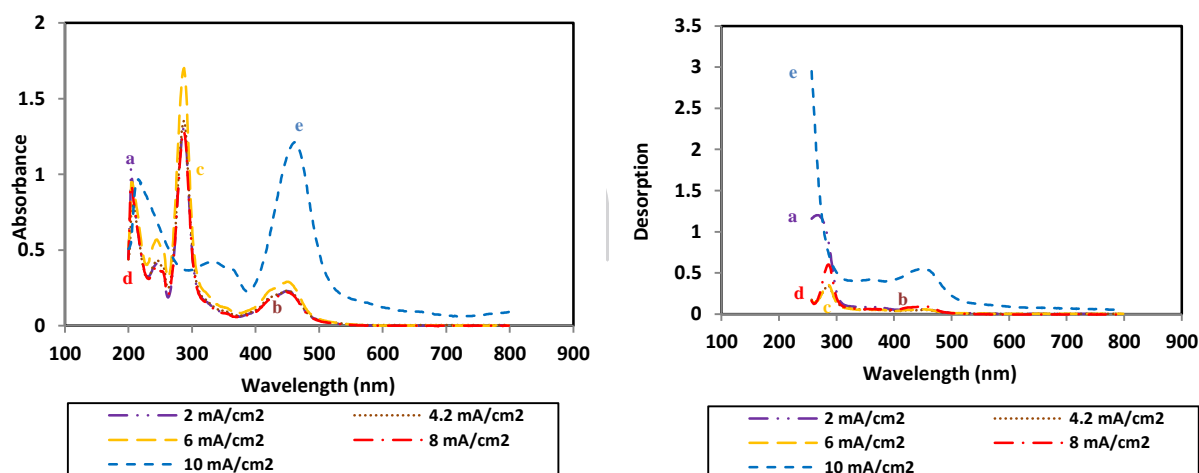
ماده رنگزا	چگالی جریان (mA/cm ²)	غلظت (mol/lit)	وزن اولیه صفحه (g)	وزن ثانویه صفحه (g)	W (g)	q _{abs} (mol/g)	q _{des} (mol/g)
N455-PF ₆	۲	3×10^{-4}	۳,۲۷۳۹	۳,۲۷۵۵	۰,۰۰۱۶	۰,۱۳۲	۰,۰۷۹
	۴,۲	3×10^{-4}	۳,۰۴۴۴	۳,۰۴۶۴	۰,۰۰۱۹	۰,۱۳۴	۰,۰۶۶۱
	۶	3×10^{-4}	۳,۲۶۴۳	۳,۲۶۵۹	۰,۰۰۱۶	۰,۱۵۵	۰,۱۰۱
	۸	3×10^{-4}	۳,۳۳۳۳	۳,۳۳۴۶	۰,۰۰۱۳	۰,۲۲۱	۰,۱۰۹
	۱۰	3×10^{-4}	۳,۲۶۵۷	۳,۲۶۷۴	۰,۰۰۱۷	۰,۲۳۰	۰,۰۴۹

جدول ۵: بررسی ماده رنگزای PI جذب شده در چگالی جریان‌های مختلف.

ماده رنگزا	چگالی جریان (mA/cm ²)	غلظت (mol/lit)	وزن اولیه صفحه (g)	وزن ثانویه صفحه (g)	W (g)	q _{abs} (mol/g)	q _{des} (mol/g)
PI	۲	$2,94 \times 10^{-4}$	۳,۲۴۸۵	۳,۲۵۰۰	۰,۰۰۱۵	۰,۰۵۳	۰,۰۰۹
	۴,۲	3×10^{-4}	۳,۰۷۱۵	۳,۰۷۳۵	۰,۰۰۲	۰,۰۳۲	۰,۰۰۵۹
	۶	$2,94 \times 10^{-4}$	۳,۲۸۲۰	۳,۲۸۳۶	۰,۰۰۱۶	۰,۰۳۲۵	۰,۰۰۸۶
	۸	$2,94 \times 10^{-4}$	۲,۱۶۶۵	۲,۱۶۷۸	۰,۰۰۱۳	۰,۲۰۳	۰,۰۱۸
	۱۰	$2,94 \times 10^{-4}$	۳,۱۶۲۷	۳,۱۶۴۳	۰,۰۰۱۶	۰,۳۲۵	۰,۰۰۲



شکل ۵: طیف UV-Vis جذب و واجذب ماده رنگزای N455-PF₆ (a) چگالی جریان ۲ mA/cm²، (b) چگالی جریان ۴.۲ mA/cm²، (c) چگالی جریان ۱۰ mA/cm²، (d) چگالی جریان ۸ mA/cm² و (e) چگالی جریان ۶ mA/cm².

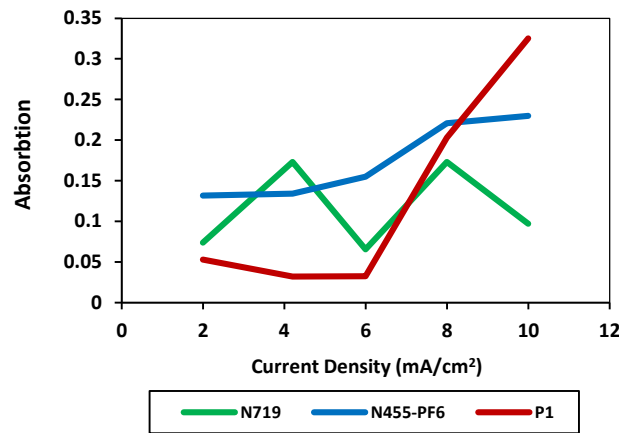


شکل ۶: طیف UV-Vis جذب و واجذب ماده رنگزای P1 (a) چگالی جریان ۲ mA/cm²، (b) چگالی جریان ۴.۲ mA/cm²، (c) چگالی جریان ۱۰ mA/cm²، (d) چگالی جریان ۸ mA/cm² و (e) چگالی جریان ۶ mA/cm².

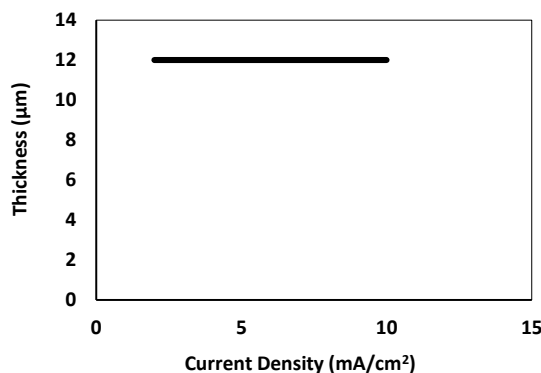
نتیجه به هنگام جذب ماده رنگزا، ترکیب بیشتری جذب می‌شود. در بررسی نتایج مشاهده می‌شود در بین مواد رنگزای P1، N455-PF₆، N719، جذب ماده رنگزای P1 در مقایسه با دو ماده رنگزای دیگر با تغییرات بیشتری همراه بوده و در چگالی جریان‌های بالا جذب حداکثر روی TiO₂ صورت گرفته است اما N455-PF₆ در بازه جریان متوسط جذب بهتری را نشان داده است و تغییرات جذبی برای ماده رنگزای N719 مستقل از تغییرات جریان بوده است.

۳-۴- بررسی جذب سه ماده رنگزا در چگالی‌های مختلف

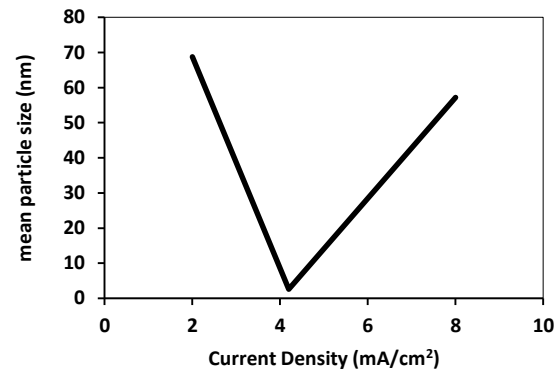
به نظر می‌رسد در فوتوآندهای تهیه شده، با افزایش چگالی جریان میزان جذب رنگزا افزایش یافته است که می‌تواند به دلیل حضور مکان‌های فعال در دسترس، روی سطح TiO₂ باشد. بدین معنی که به هنگام تهیه فوتوآنها در چگالی جریان‌های مختلف، نشست نانو ذرات بر سطح فوتوآند با تخلخل‌های مختلف ایجاد شده است. در



شکل ۷: نمودار جذب مواد رنگزای مورد استفاده در چگالی‌های مختلف.



شکل ۹: نمودار ضخامت فوتوآند مورد استفاده برای مواد رنگزا.



شکل ۸: نمودار متوسط اندازه ذرات فوتوآند در چگالی‌های مختلف.

۴- نتیجه گیری

همان‌طور که در ساختار مواد رنگزای مورد استفاده دیده می‌شود N719 حاوی ۴ گروه کربوکسیلیک اسید می‌باشد. بخشی از برهم‌کنش ماده رنگزا با سطح نانو ذرات TiO_2 بر اثر وجود گروه‌های کربوکسیلیک اسید و برهم‌کنش هیدروژنی آن با سطح نانو ذرات می‌باشد. بنابراین غیرقابل انتظار نخواهد بود که تغییرات ایجاد شده در لایه فوتوآند در شرایط مختلف الکتروبرنشانی در جذب ماده رنگزا تغییری ایجاد نکند. به عبارت دیگر جذب N719 به قدری کامل انجام می‌گیرد که تغییرات وزنی در لایه TiO_2 روی میزان جذب تأثیر زیادی نگذاشته است. نتایج مربوط به جذب و واجذب مواد رنگزا نشان می‌دهد که علاوه بر افزایش مقدار TiO_2 الکتروبرنشانی شده بر روی الکتروود، میزان تخلخل الکتروود در چگالی جریان‌های متفاوت مسئول ایجاد تغییرات جذب ماده رنگزا می‌باشد. اختلاف دو ماده رنگزای P1 و N455-PF6 در یون مزدوج آنها است. عوامل اصلی در اتصال به نانو ذرات TiO_2 یکسان هستند اما یون مزدوج منفی هر دو ماده رنگزا به ترتیب Cl^- و PF_6^- می‌باشد. به نظر می‌رسد حضور یون مزدوج منفی با حجم بزرگ در P1 مانع از تجمع

۳-۵- بررسی ضخامت و متوسط اندازه ذرات سه ماده رنگزا در چگالی‌های مختلف

شکل ۸ اندازه متوسط ذرات را نشان می‌دهد. این نتایج از آنالیز تصاویر SEM با استفاده از نرم‌افزار Image J حاصل شده است و بیانگر آن است که با افزایش چگالی جریان اندازه ذرات کاهش یافته است و دور از انتظار نیست که با کاهش اندازه ذرات انتظار افزایش در میزان جذب ماده رنگزا را داشته باشیم، در حالیکه شکل ۹ نمودار ضخامت مواد رنگزا در چگالی‌های مختلف که به وسیله دستگاه ضخامت‌سنج دیجیتالی (Elcometer 456) گرفته شده است را نشان می‌دهد ضخامت لایه در چگالی‌های مختلف تغییری حاصل نکرده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت افزایش چگالی جریان منجر به کاهش اندازه ذرات و افزایش تخلخل لایه نانوتیتانیای الکتروبرنشسته بر سطح خواهد شد. راهکار ایجاد لایه‌های TiO_2 متخلخل توسط روش الکترودیپوزیشن قبلاً گزارش شده است [۱۸]. نتایج نشان می‌دهد لایه‌های یکنواخت‌تر و با سطح ویژه بیشتری با این روش به دست می‌آید.

استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر تمایل جذب رنگ روی سطح نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید و در نتیجه بازده سل خورشیدی قبلاً گزارش شده است. در مقایسه این سه ماده رنگزا دیده می‌شود $N455-PF_6$ نسبت به دو ماده رنگزای دیگر، رفتار خطی و یکنواخت‌تری با افزایش جریان نشان داده است.

ماده رنگزا در سطح TiO_2 شود در نتیجه همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است این ماده رنگزا نسبت به ماده مشابه با یون مزدوج کوچک‌تر، دارای جذب کمتری در سطح TiO_2 در جریان‌های متوسط می‌باشد. به همین دلیل افزایش جریان بر روی شدت و جذب P_1 اثر گذاشته و جذب آن افزایش می‌یابد. اثر زوج یون‌های مواد رنگزای مورد

۵- مراجع

۱. م. حسین‌نژاد، ک. قرنچینگ، مروری بر اثرات گروه‌های مختلف الکترون‌گیرنده مواد رنگزا بر روی ویژگی‌های اپتیک و الکترونیک سلول‌های خورشیدی. *نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ*. ۱۸-۶(۱۳۹۵).
۲. M. Hosseinnzhad, K. Gharanjig, S. Moradian, Effect of antiaggregation agent on photovoltaic performance of indoline sensitized solar cells. *Mater. Technol.* 30(2015), 189-192.
۳. J. Thomas, Photovoltaics and thin-film transistors, <http://www.treehugger.com>, 17 February, 2007.
۴. C. W. Tang, Two layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* 48(1986), 183.
۵. N. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. Chen, L. Jiang, Two-dimensional grapheme bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano.* 42(2010), 887-894.
۶. V. Fthenakis, Sustainability of photovoltaics: the case for thin-film solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13(2009), 2746-2750.
۷. K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Efficient dye-sensitized solar cells for direct conversion of sunlight to electricity. *Mater. Matters.* 4(2009), 88-91.
۸. L. Besra, M. L. b., A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* 52(2007), 1-61.
۹. K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G. B. Marin, Thin solid films: process and applications, Transworld Research Network publisher, Trans world Research Network, 4(2008), 60-86.
۱۰. A. Gomes, B. Fernández, R. Pereiro, Electrodeposition of metal matrix nanocomposites: Improvement of the chemical characterization techniques, in *Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, 1(2011), 523-526.
۱۱. W. K. Backhaus, E. Klumpp, H. D. Narres, M. J. Schwuger, Adsorption of 2,4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: Influence of nonionic surfactants. *J. Colloid Interf. Sci.* 242(2001), 6-13.
۱۲. آ. الماسیان، ا. علیا، م. پروین‌زاده، غ. چیدری‌فرد، رنگبری رنگزای کاتیونی بازیک قرمز ۴۶ از محلول‌های آبی با استفاده از کامپوزیت سوپر جاذب زئولیت / اسید اکریلیک: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. ۷(۱۳۹۲)، ۱۹۵-۲۰۳.
13. X. Zhang, A. Li, Z. Jiang, Q. Zhang, Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution. *J. Hazard. Mater.* 137(2006), 1115-1122.
14. C. Pan, Y. Xiong, Q. Su, A. M. Li, J. L. Chen, Q. X. Zhang, Role of amination of a polymeric adsorbent on phenol adsorption from aqueous solution. *Chemosphere.* 51(2003), 953-962.
۱۵. مریم رنجبر، علیرضا صالحی‌راد، تهیه کمپلکس روتنیم با لیگاند ۲،۲-بی‌پیریدین ۴،۴ دی‌کربوکسیلیک اسید با قابلیت کاربرد در سلول‌های خورشیدی رنگینه‌ای، طرح صنعتی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران ۱۳۹۲.
16. M. Gratzel, J. R. Durrant, Dye-sensitized mesoscopic solar cells. In: Mary D Archer, Arthur J Nozik, editors. *Nanostructured and Photo electrochemical Systems for Solar Photon Conversion*. USA. 2008, P 780
17. L. Grinis, S. Dor, A. Ofir, A. Zaban, Electrophoretic deposition and compression of titania nanoparticle films for dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A.* 198(2008), 52-59.
18. S. Patra, C. Andriamiadamanana, M. Tulodziecki, C. Davoisne, P. Taberna, F. Sauvage, Low-temperature electrodeposition approach leading to robust mesoscopic anatase TiO_2 films. *Sci. Rep.* 10(2016), 1038.
19. S. Patra, C. Davoisne, S. Bruyère, H. Bouyanfif, S. Cassaignon, P. Taberna, F. Sauvage, Room temperature synthesis of high surface area anatase TiO_2 exhibiting a complete lithium insertion solid solution. *J. Part. Part. Sys. Char.* 30(2013), 1093-1104.
20. Y. Numata, S. Zhang, X. Yang, L. Han, Cosensitization of Ruthenium-Polypyridyl dyes with organic dyes in dye-sensitized solar cells. *J. Chem. Lett.* 42(2013), 13281335.
21. Yu. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang, Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. *J. Am. Chem. Soc.* 10(2013), 1021-1028.