No. 14-F-AAA-0000

سنتز لایهی تیتانیای متخلخل سلسله مراتبی جهت استفاده در سلولهای خورشیدی رنگدانهای

> راضیه عادلفر، محمدرضا گلوبستانفرد، حسین عبدیزاده دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران تهران، ایران r.adelfar@ut.ac.ir

واژه های کلیدی — سلول خورشیدی رنگدانه ای؛ لایه نشانی تیغه ای؛ تیتانیا؛ تخلخل سلسله مراتبی

#### ۱. مقدمه

تیتانیا (TiO<sub>2</sub>) مادهای با قابلیتهای فراوان و دارای ویژگیهایی نظیر ارزانی، پایداری شیمیایی، در دسترس بودن و زیست سازگاری است [۱, ۲]. این ماده از نانوساختارهای مورد توجهی است که کاربردهای زیادی در بخش انرژیهای تجدیدپذیر دارد [۳]. از آن جمله میتوان به استفاده از آن به عنوان فوتوکاتالیست [۴] و یا به کارگیری به عنوان الکترود در سلولهای خورشیدی اشاره کرد [۵].

در سال ۱۹۹۱ سلول خورشیدی رنگدانهای با راندمان بالا که الکترودی از جنس تیتانیای متخلخل داشت، ساخته شد [۵]. قیمت نسبتاً پایین و تکنولوژی دوستدار محیط زیست مورد استفاده در این سلولها در مقایسه با سلولهای خورشیدی سیلیکونی قدیمی باعث رشد سریع این نوع از سلولهای خورشیدی گشت [۶].

مشکل سلولهای خورشیدی رنگدانهای که پیشتر مطرح بود، استفاده از نیمههادیهایی با سطح ویژهی پایین برای ساخت الکترود بود. در نتیجه الکترود جذب رنگ پایینی داشت و بازدهی تبدیل انرژی نوری به انرژی الکتریکی از ۱٪ تجاوز نمیکرد [۲]. در واقع استفاده از الکترود تیتانیای متخلخل که دارای سطح ویژهی بالایی است، پیشرفت بزرگی در توسعهی سلولهای خورشیدی رنگدانهای بود، زیرا این الکترود، جذب رنگ به سطح

چ*کیده* — از سال ۱۹۹۱ سلولهای خورشیدی رنگدانهای (DSSC) به عنوان یکی از ادوات مهم در تولید انرژی الکتریکی از انرژی خورشیدی، مورد توجه زیادی قرار گرفتهاند. تیتانیای متخلخل به صورت گسترده و با اندازه و مورفولوژی دانهی مختلف به عنوان فوتوالکترود در این سلول ها استفاده شده است. برای بالا بردن راندمان DSSCها، لازم است که از لایهی متخلخل تیتانیا با سطح ویژهی زیاد استفاده شود. در این تحقیق با استفاده از روش سل–ژل پودر نانوساختار تیتانیا آماده شد. سپس با افزودن مقدار مشخصی از اتیل سلولز، آلفا–ترپینئول و اتانول به پودر تیتانیا، خمیری با ویسکوزیتهی نسبتاً پایین بدست آمد. آنگاه خمیر با روش لایهنشانی تیغهای روی شیشهی رسانا نشانده شد. از نکات مهم این روش استفاده از کاتالیست اسید بوریک در فرآیند سل–ژل و ایجاد ساختار متخلخل سلسله مراتبی در فوتوآند است. لایه های کلسینه شده، با روشهای SEM ، XRD و DRS تحت مشخصه یابی قرار گرفتند. نتایج XRD و DRS وجود فاز آناتاز خالص با پهنای باند مطابق ۳/۲ eV را تأييد مى كند. عكس هاى SEM ساختار متخلخل سلسله مراتبى لايهى تیتانیا را نمایش می دهد (شکل ۱). میانگین اندازهی ذرات در حدود ۶۰-۵۰ نانومتر، میانگین اندازهی آگلومرهها در حدود ۶۵۰–۶۰۰ نانومتر، میانگین اندازهی ماکروتخلخلها در حدود ۱/۲–۱/۲ میکرومتر و میانگین اندازهی میکروتخلخل ها در حدود ۱۲۰–۱۱۰ نانومتر مشاهده می شود. دومین کنفرانس تخصصی فناوری نانو در صنعت برق و انرژی – ۱۳۹۳ تهران، ایران

تیتانیا را در حالت تک لایه تا ۱۰۰۰ برابر افزایش داد [۷]. همچنین هدایت الکتریکی الکترود تیتانیای متخلخل با الکترود تیتانیای فشرده تفاوت زیادی دارد، زیرا الکترولیت در ساختار متخلخل میتواند به راحتی درون لایه نفوذ کند و فصل مشترک سهبعدی با تیتانیا بسازد [۲].

اخیراً تولید تیتانیا با تخلخل سلسله مراتبی با مورفولوژیهای مختلف توجه زیادی را در سراسر جهان معطوف خود ساخته است. ساختار تخلخل سلسله مراتبی می تواند منجر به ایجاد خواص جدیدی گردد. این ساختار، سطح ویژهی بالایی برای انجام واکنش در دسترس قرار میدهد، انتقال سطحی و فصل مشترکی را بهبود میبخشد و موجب میشود که مکانهای مناسب و فعال برای انجام واکنش در تخلخلهایی با ابعاد مختلف توزیع شوند [۸ ۹].

برای تهیهی لایهی متخلخل تیتانیا، ابتدا روش های شیمیایی همانند سل-ژل، هیدروترمال و سولوترمال به کار گرفته شده و نانوذرات تیانیا بدست میآیند؛ سپس این نانو ذرات در مرحله لایه نشانی سبب ایجاد لایهای متخلخل مىشوند [١٣-١٠]. تاكنون براى لايەنشانى نانوذرات تيتانيا جهت نیل به لایهی متخلخل سلسله مراتبی، از روش هایی نظیر استفاده از ابرمولكول هاى آلى به عنوان قالبگير [١۴]، جدايش فازى [١۵]، امولسيون [18] و اختلاط مواد با ابعاد گوناگون [١٧] استفاده شده است. این روشها بعضاً به مواد اولیه گران قیمت نیاز داشته و برخی دیگر زمانبر هستند، همچنین خارج کردن مواد آلی از نمونهی سنتز شده نیاز به عملیات حرارتی اضافی دارد که هزینهبر و از لحاظ ساختاری مخرب است. می توان با استفاده از روشی که بدون استفاده از سورفکتانتهای آلی، لایهای متخلخل با نظم سه بعدی تشکیل میدهد، تمامی مشکلات ذکر شده را از میان برداشت [۱۸]. از جمله روش های آسان و کم هزینه، می توان به لایهنشانی تیغهای اشاره نمود که در آن می توان به آسانی با تغییر پارامترهای فرایند، ساختار فیلم متخلخل را مهندسی کرد. سرعت ایجاد لایهی نازک در این روش بالا بوده و لایهی ايجاد شده به خوبي به زير لايه مي چسبد.

در این پژوهش، نانوذرات تیتانیا با استفاده از روش سل-ژل غیرآبی تولید شده و سپس لایه نازک این نانوذرات به روش لایهنشانی تیغهای ایجاد میشود. هدف کلی، سنتز پودر و لایهی متخلخل سلسله مراتبی و مشخصهیابی لایه میباشد.

# ۲. روش آزمایش

## ۲.۱. مواد اولیه

تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTiP)، اسید بوریک (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)، استیک اسید، آلفا ترپینئول (terpineol- )، اتیل سلولز (Ethyl celloluse)، اتانول (EtOH) با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شد. همچنین آب دی یونیزه شده ( DIW, 18.2 M) در سنتز نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲.۲. روش کار

برای تولید پودر، نیاز است که سلی حاوی پیش ماده ی تیتانیا، کاتالیست و آب در مقدار مشخصی اتانول به عنوان حلال تهیه شود. نسبت مولی TTiP:DIW:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> برابر ۲۸۴۰ : ۲۵ و غلظت TTiP:CIW:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> در طرف ۲۱۷۰ انتخاب شد. ابتدا TTiP در نیمی از حلال برای ۳۰ دقیقه و در ظرف دیگر، کاتالیست و DIV در بقیه ی حلال به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شدند. سپس محلول دوم قطره قطره به محلول اول، که تحت هم خوردن شدید است، افزوده شد. سوسپانسیون بدست آمده در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۵ ساعت خشک شد و نانو پودر آمورف تیتانیا بدست آمد. به منظور تهیه ی خمیر مربوط به لایهنشانی، این پودر در اتانول به همراه مقدار مناسبی از اتیل سلولز به عنوان پرکننده ی آلی و آلفا ترپینئول به عنوان اصلاح کننده سطح پخش شد و به منظور یکنواختی بهتر خمیر، برای ۱

تعدادی زیرلایهی سودالایم با پاک کننده، آب مقطر و الکل شسته و خشک شدند. با استفاده از لایهنشانی تیغهای، خمیر روی زیرلایهی شیشهای نشانده شد. در نهایت لایهی بدست آمده تحت عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد برای ۱ ساعت قرار گرفت.

شناسایی ساختار فازی پودر و لایهی بدست آمده توسط آنالیز پراش اشعهی ایکس ( XRD, Philips X-pert pro PW1730, 40 kV, 30 mA, ایکس ( Turson ) انجام پذیرفت. مورفولوژی سطح لایه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (ZEISS FESEM, Sigma)) از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (DRS) در طول موج nm مورد بررسی قرار گرفت. طیف بازتاب نفوذی (DRS) در طول موج ( Perkin-Elmer Lambda 750) UV-Vis) لایه تهیه شد.

# ۳. نتايج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعهی ایکس لایهی تیتانیا را نمایش میدهد. همانطور که از الگوی پراش اشعهی ایکس نمایان است، نمونه حاوی فاز آناتاز خالص (JCPDF 21-1272) است.

تیتانیا دارای ساختارهای بلوری مختلفی است که مهمترین آنها آناتاز، روتایل و بروکیت میباشند [۱۹]. در میان این ساختارها، فاز روتایل از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است و باند انرژی آن توانایی بیشتری در جذب طیف نور خورشید دارد. با این حال این ماده بسیار کم در سلولهای خورشیدی رنگدانهای به کار میرود [۲۰]. فاز آناتاز فاز پایدار سینتیکی است که در مقیاس نانو رقابت میان انرژی سطحی و انرژی ترمودینامیکی باعث پایداری این فاز می شود. لبهی نوار هدایت آناتاز V ۱۰ بالاتر از لبهی نوار هدایت روتایل است. این قضیه موجب میشود که ماکزیمم ولتاژ مدار باز برای الکترود از جنس آناتاز بزرگتر از الکترود از جنس روتایل باشد. پس به این دلیل ساختار بلوری آناتاز بهعنوان مادهی اصلی در الکترود سلول خورشیدی رنگدانهای به کار میرود [۲۲–۲۰].

بعد از اطمینان از وجود آناتاز خالص در لایهی متخلخل، کیفیت لایه و شکل نانوذرات و تخلخلها در لایه مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). کنترل شکل نانوذره به کار رفته در الکترود سلول خورشیدی رنگدانهای برای رسیدن به راندمان بالا بسیار مهم است. برای مثال توزیع اندازه ی یکنواخت نانوذرات کروی باعث بالا رفتن راندمان تبدیل انرژی می شود [۳7]. توضیح اینکه این نانوذرات کروی باعث به وجود آمدن تخلخلهایی با توزیع مناسب می شوند که جذب رنگدانه، نفوذ حاملهای بار و غیره را افزایش می دهد، بنابراین الکترود حاوی این تخلخلها جریان مدار کوتاه بیشتری تولید و بازترکیب کمتری ایجاد می کند [۲۰]. در شکل ۲-الف، دانههای کروی شکل 2OIT با توزیع اندازه ی تقریباً یکنواخت مشاهده می شوند. تمایل به کم کردن انرژی در مواد ریزدانه موجب شده است که دانههای ریز تیتانیا که اندازهای در حدود ۰۹-۵ نانومتر دارند، به هم بچسبند و آگلومرههایی با ابعاد ۰۶۵-۰۰ نانومتر تشکیل دهند (شکل ۲-ب).





شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از لایهی تیتانیا با تخلخل سلسله مراتبی در بزرگنمایی الف– ۱۰۰۰ برابر و ب– ۱۰۰۰ برابر.

عنوان مقاله

دومین کنفرانس تخصصی فناوری نانو در صنعت برق و انرژی – ۱۳۹۳ تهران، ایران

برای تهیه لایهی تیتانیای دارای تخلخل سلسله مراتبی در بیشتر موارد یا از ابرمولکولهای آلی استفاده می شود [۱۴]، یا از ترکیب چندین ذره با ابعاد گوناگون استفاده می شود [۱۷] و یا عملیات بعدی برای تشکیل آگلومرههایی با ابعاد مناسب به کار گرفته می شود [۸]. در اینجا با استفاده از خاصیت آگلومره شدن مواد ریزدانه و خروج مواد آلی خمیر لایه نشانی در دمای تجزیه، تخلخلهایی در دو محدوده به وجود آمده است. تخلخلهای بزرگتر در حدود ۲۰–۱/۲ میکرومتر و تخلخلهای کوچکتر در حدود ۱۲۰–۱۱ نانومتر هستند (شکل ۲–ب).

برای تعیین میزان انرژی پهنای باند لازم است که طیف جذبی یا بازتابی نمونه را در محدودهی طول موج فرابنفش و مرئی بدست آورد. در شکل ۳-الف طیف بازتاب نفوذی لایهی تیتانیا در طول موج mm ۸۰۰-۲۰۰ ملاحظه میشود. همانطور که انتظار میرفت، لایه تا طول موج زیر ۳۳۰ نانومتر را جذب میکند و بعد از آن جذب کاهش مییابد. رابطهی بین انرژی پهنای باند و ضریب جذب نوری به صورت زیر است:

$$\Gamma h \in = D(h \in -E_g)^y \tag{1}$$

که در آن D ثابت، ضریب جذب نوری، E<sub>g</sub> مقدار انرژی پهنای باند و h انرژی فوتون ورودی است. باند انرژی تیتانیا غیرمستقیم است، بنابراین با برونیابی قسمت خطی منحنی <sup>1/2</sup> (Ah) بر حسب h میتوان میزان انرژی پهنای باند را محاسبه نمود (شکل ۳–ب) [۳].

طبق محاسبات انرژی، پهنای باند لایهی متخلخل تیتانیا در حدود ۳/۲۷ eV بدست آمد. این مقدار بسیار نزدیک به انرژی پهنای باند آناتاز (eV ۳/۲) است [۱]. می توان دلیل این افزایش در مقدار انرژی پهنای باند را در وجود مقدار جزئی ناخالصی یا کریستالیزه شدن ناکافی دانست.

با استفاده از روش سل-ژل و لایهنشانی تیغهای، لایهی تیتانیا دارای تخلخل سلسله مراتبی با موفقیت سنتز شد. تخلخل سلسله مراتبی با دو محدودهی ۱/۳–۱/۲ میکرومتر و ۱۲۰–۱۱۰ نانومتر از روی تصاویر SEM مشاهده گردید. این لایه از آناتاز خالص و دارای انرژی پهنای باند eV



است. بنابراین لایه مذکور گزینهی مناسب برای الکترود در سلولهای خورشیدی رنگدانهای میباشد.

#### منابع

- X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", Chemical Reviews, vol. 107, pp. 2891-2959, 2007.
- [Y] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 4, pp. 145-153, 2003.
- [r] A. Chemseddine and T. Moritz, "Nanostructuring Titania: Control over Nanocrystal Structure, Size, Shape, and Organization", European Journal of Inorganic Chemistry, vol. 1999, pp. 235-245, 1999.
- [\*] A. F. K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [٥] B. O'Regan and M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films ", Nature, vol. 353, pp. 737-740, 10/24/print 1991.
- [۶] M. Zalas and G. Schroeder, "Template free synthesis of locally-ordered mesoporous titania and its application in dye-sensitized solar cells", Materials Chemistry and Physics, vol. 134, pp. 170-176, 2012.
- [V] T. Torres and G. Bottari, Organic Nanomaterial : Synthesis, Characterization, and Device Applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2013.
- [A] B. Liu, K. Nakata, M. Sakai, H. Saito, T. Ochiai, T. Murakami, et al., "Hierarchical TiO2 spherical nanostructures with tunable pore size, pore volume, and specific surface area: facile preparation and high-

دومین کنفرانس تخصصی فناوری نانو در صنعت برق و انرژی – ۱۳۹۳ تهران، ایران

۵

photocatalytic performance", Catalysis Science & Technology, vol. 2, pp. 1933-1939, 2012.

- [4] B.L. Su, C. Sanchez, and X.Y. Yang, Hierarchically Structured Porous Materials: Wiley-VCH, 2012.
- [11] S. Backlund, J.B. Rosenholm, and M. Linde´n, "Template-Free Sol-Gel Synthesis of Hierarchically Macro- and Mesoporous Monolithic TiO2", Journal of Dispersion Science and Technology, vol. 28, pp. 115-119, 2007.
- [11] J. H. Yune, Karatchevtseva, I., Triani, G., Wagner, K. K. & Officer, D. L., "A study of TiO2 binder-free paste prepared for low temperature dye-sensitized solar cells", Journal of Materials Research, vol. 28, pp. 488-49, 2013.
- [17] N. Avci, P. Smet, H. Poelman, N. Velde, K. Buysser, I. Driessche, et al., "Characterization of TiO2 powders and thin films prepared by nonaqueous sol-gel techniques", Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 52, pp. 424-431, 2009.
- [147] K. P. S. Parmar, E. Ramasamy, J. W. Lee, and J. S. Lee, "A simple method for producing mesoporous anatase TiO2 nanocrystals with elevated photovoltaic performance", Scripta Materialia, vol. 62, pp. 223-226, 2010.
- [14] J. T. Park, D. K. Roh, R. Patel, E. Kim, D. Y. Ryu, and J. H. Kim, "Preparation of TiO2 spheres with hierarchical pores via grafting polymerization and sol-gel process for dye-sensitized solar cells", Journal of Materials Chemistry, vol. 20, pp. 8521-8530, 2010.
- [10] J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, and K. Hirao, "Phase-Separation-Induced Titania Monoliths with Well-Defined Macropores and Mesostructured Framework from Colloid-Derived Sol–Gel Systems", Chemistry of Materials, vol. 18, pp. 864-866, 2006.
- [19] A. Menner, M. Salgueiro, M. S. P. Shaffer, and A. Bismarck, "Nanocomposite foams obtained by polymerization of high internal phase emulsions", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 46, pp. 5708-5714, 2008.
- [VV] S. Y. Heo, J. T. Park, R Patel, J. K. Kim, and J. H. Kim, "One-step Fabrication of Crack-free, Hierarchically-ordered TiO2 Films via Selfassembly of Polystyrene Bead and Preformed TiO2", Electrochimica Acta, vol. 117, pp. 521-527, 2014.
- [1A] J. G. Yu, Y. R. Su, and B. Cheng, "Template-Free Fabrication and Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical Macro-/Mesoporous Titania", Advanced Functional Materials, vol. 17, pp. 1984-1990, 2007.
- [14] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel, "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase", Journal of the American Chemical Society, vol. 118, pp. 6716-6723, 1996.
- [Y•] J.K. Lee and M. Yang, "Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells", Materials Science and Engineering: B, vol. 176, pp. 1142-1160, 2011.
- [Y1] G. Cheng, M. S. Akhtar, O. B. Yang, and F. J. Stadler, "Structure modification of anatase TiO2 nanomaterials-based photoanodes for efficient dye-sensitized solar cells", Electrochimica Acta, vol. 113, pp. 527-535, 2013.
- [YY] N. G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO2 Solar Cells", The Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, pp. 8989-899, 2000.
- [YY] S. Lee, I.S. Cho, J. H. Lee, D. H. Kim, D. W. Kim, J. Y. Kim, et al., "Two-Step Sol-Gel Method-Based TiO2 Nanoparticles with Uniform Morphology and Size for Efficient Photo-Energy Conversion Devices", Chemistry of Materials, vol , YY .pp. 1958-1965, 2010.