

سنتر 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

واژه‌های کلیدی — سلول خورشیدی رنگدانه‌ای؛ لایه‌نشانی تیغه‌ای؛
تیتانیا؛ تخلخل سلسله مراتبی

۱. مقدمه

تیتانیا (TiO_2) 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 الکتروود در سلول‌های
خورشیدی اشاره کرد [۵].

در سال ۱۹۹۱ سلول خورشیدی رنگدانه‌ای با راندمان بالا که الکتروود
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 الکتروود بود. در نتیجه
الکتروود جذب رنگ پایینی داشت و بازدهی تبدیل انرژی نوری به انرژی
الکتریکی از ۱٪ تجاوز نمی‌کرد [۲]. در واقع استفاده از الکتروود تیتانیای
متخلخل که دارای سطح ویژه‌ی بالایی است، پیشرفت بزرگی در توسعه‌ی
سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بود، زیرا این الکتروود، جذب رنگ به سطح

چکیده — 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 فوتوالکتروود در این سلول‌ها استفاده شده است. برای بالا بردن راندمان DSSC، 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 سلولوز، آلفا-تریپتول 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. لایه‌های کلسینه شده، با روش‌های XRD، SEM و DRS تحت مشخصه‌یابی قرار گرفتند. نتایج XRD و DRS وجود فاز آاناتاز خالص با پهنای باند مطابق $3/2 \text{ eV}$ را تأیید می‌کند. عکس‌های SEM ساختار متخلخل سلسله مراتبی لایه‌ی تیتانیا را نمایش می‌دهد (شکل ۱). میانگین اندازه‌ی ذرات در حدود $60-600$ نانومتر، میانگین اندازه‌ی آگلومره‌ها در حدود $600-650$ نانومتر، میانگین اندازه‌ی ماکروتخلخل‌ها در حدود $1/3-1/2$ میکرومتر و میانگین اندازه‌ی میکروتخلخل‌ها در حدود $120-110$ نانومتر مشاهده می‌شود.

۲. روش آزمایش

۲.۱. مواد اولیه

تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTiP)، اسید بوریک (H_3BO_3)، استیک اسید، آلفا تریپتول (terpineol -)، اتیل سلولز (Ethyl cellulose)، 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 مادهی تیتانیا، کاتالیست و آب در مقدار مشخصی اتانول به عنوان حلال تهیه شود. نسبت مولی $TTiP:DIW:H_3BO_3$ برابر $۰/۴۵ : ۱ : ۴/۵$ و غلظت TTiP در حلال برابر $۰/۱۷$ انتخاب شد. ابتدا TTiP در نیمی از حلال برای ۳۰ دقیقه و در ظرف دیگر، کاتالیست و DIW در بقیه‌ی 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 سانتی‌گراد برای مدت ۵ ساعت خشک شد و نانو پودر آمورف تیتانیا بدست آمد. به منظور تهیهی خمیر مربوط به لایه‌نشانی، این پودر در اتانول به همراه مقدار مناسبی از اتیل سلولز به عنوان پرکنندهی آلی و آلفا تریپتول به عنوان اصلاح کنندهی سطح پخش شد و به منظور یکنواختی بهتر خمیر، برای ۱ ساعت هم زده شد.

تعدادی زیرلایه‌ی سودالایم با پاک کننده، آب مقطر و الکل شسته و خشک شدند. با استفاده از لایه‌نشانی تیغه‌ای، خمیر روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای نشاند. در نهایت لایه‌ی بدست آمده تحت عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد 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, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Cu-K α) انجام پذیرفت. مورفولوژی سطح لایه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (ZEISS FESEM, Sigma) مورد بررسی قرار گرفت. طیف بازتاب نفوذی (DRS) در طول موج nm ۸۰۰-۲۰۰ توسط طیف نگار UV-Vis (Perkin-Elmer Lambda 750) از لایه تهیه شد.

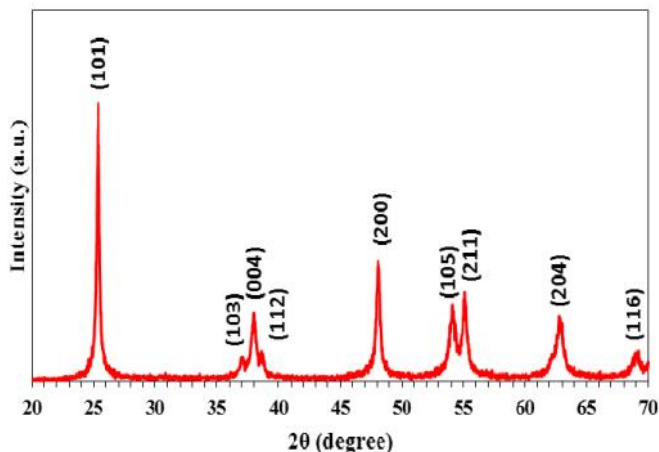
تیتانیا را در حالت تک لایه تا ۱۰۰۰ برابر افزایش داد [۷]. همچنین هدایت الکتریکی الکتروکود تیتانیا با متخلخل با الکتروکود فشرده تفاوت زیادی دارد، زیرا الکتروکود در ساختار متخلخل می‌تواند به راحتی درون لایه نفوذ کند و فصل مشترک سه‌بعدی با تیتانیا بسازد [۲].

اخیراً تولید تیتانیا با تخلخل سلسله مراتبی با مورفولوژی‌های مختلف توجه زیادی را در سراسر جهان معطوف خود ساخته است. ساختار تخلخل سلسله مراتبی می‌تواند 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].

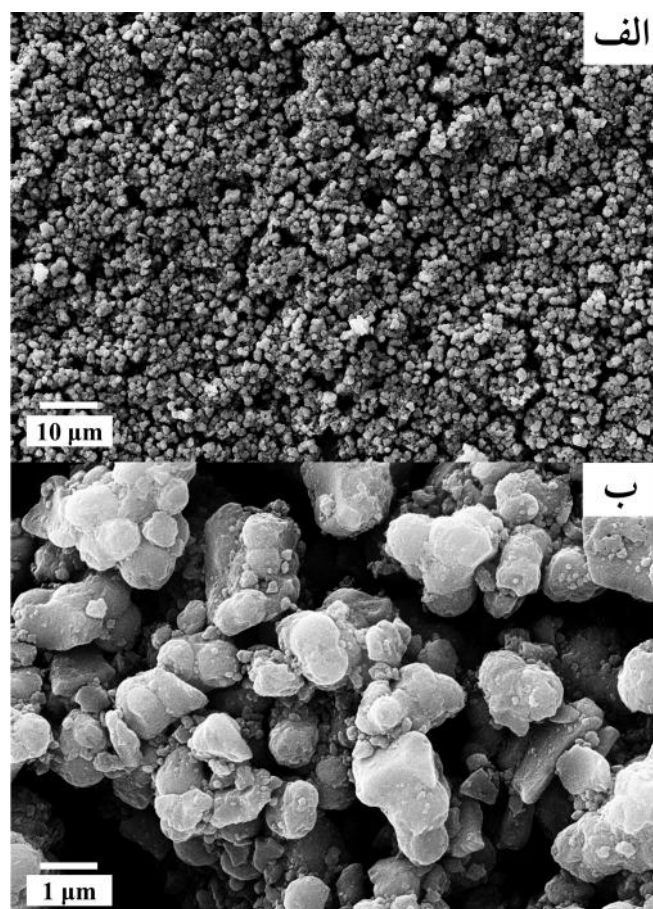
برای تهیه‌ی لایه‌ی متخلخل تیتانیا، ابتدا روش‌های شیمیایی همانند سل-ژل، هیدروترمال و سولوترمال به کار گرفته شده و نانوذرات تیتانیا بدست می‌آیند؛ سپس این نانو ذرات در مرحله لایه نشانی سبب ایجاد لایه‌ی متخلخل می‌شوند [۱۳-۱۰]. تاکنون برای لایه‌نشانی نانوذرات تیتانیا جهت نیل به لایه‌ی متخلخل سلسله مراتبی، از روش‌هایی نظیر استفاده از ابرمولکول‌های آلی به عنوان قالبگیر [۱۴]، جدایش فازی [۱۵]، امولسیون [۱۶] و اختلاط مواد با ابعاد گوناگون [۱۷] 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. می‌توان با استفاده از روشی که بدون استفاده از سورفکتانت‌های آلی، لایه‌ی متخلخل با نظم سه بعدی تشکیل می‌دهد، تمامی مشکلات ذکر شده را از میان برداشت [۱۸]. از جمله روش‌های آسان و کم هزینه، می‌توان به لایه‌نشانی تیغه‌ای اشاره نمود که در آن می‌توان به آسانی با تغییر پارامترهای فرایند، ساختار فیلم متخلخل را مهندسی کرد. سرعت ایجاد لایه‌ی نازک در این روش بالا بوده و لایه‌ی ایجاد شده به خوبی به زیر لایه می‌چسبد.

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.

۳. نتایج و بحث



شکل ۱. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس لایه‌ی تیتانیا.

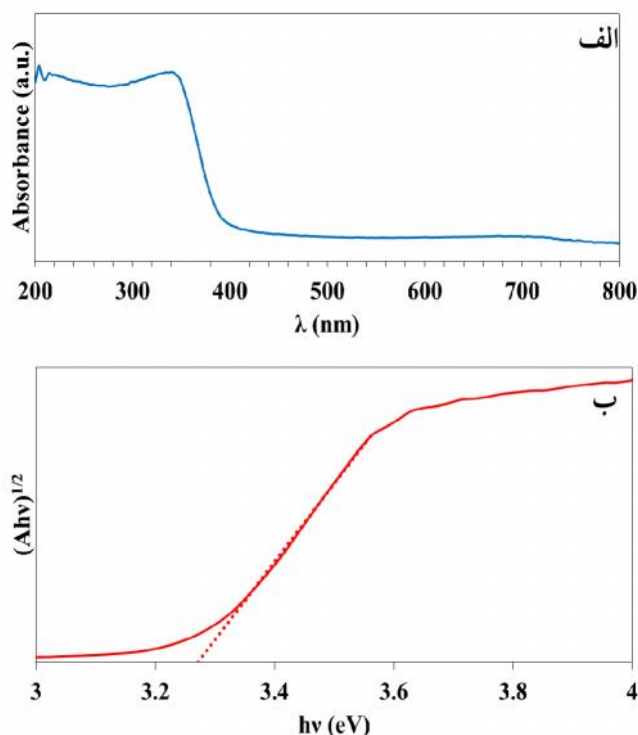


شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از لایه‌ی تیتانیا با تخلخل سلسله مراتبی در بزرگنمایی الف- ۱۰۰۰ برابر و ب- ۱۰۰۰۰ برابر.

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 می‌شود. لبه‌ی نوار هدایت آناتاز 0.1 eV بالاتر از لبه‌ی نوار هدایت روتایل است. این قضیه موجب می‌شود که ماکزیمم ولتاژ مدار باز برای الکتروود از جنس آناتاز بزرگتر از الکتروود از جنس روتایل باشد. پس به این دلیل ساختار بلوری آناتاز به‌عنوان ماده‌ی اصلی در الکتروود سلول خورشیدی رنگدانه‌ای به کار می‌رود [۲۰-۲۲].

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 نانوذره‌ی به کار رفته در الکتروود سلول خورشیدی رنگدانه‌ای برای رسیدن به راندمان بالا بسیار مهم است. برای مثال توزیع اندازه‌ی یکنواخت نانوذرات کروی باعث بالا رفتن راندمان تبدیل انرژی می‌شود [۲۳]. توضیح اینکه این نانوذرات کروی باعث به وجود آمدن تخلخل‌هایی با توزیع مناسب می‌شوند که جذب رنگدانه، نفوذ حامل‌های بار و غیره را افزایش می‌دهد، بنابراین الکتروود حاوی این تخلخل‌ها جریان مدار کوتاه بیشتری تولید و بازترکیب کمتری ایجاد می‌کند [۲۰]. در شکل ۲-الف، دانه‌های کروی شکل TiO_2 با توزیع اندازه‌ی تقریباً یکنواخت مشاهده می‌شوند. تمایل به کم کردن انرژی در مواد ریزدانه موجب شده است که دانه‌های ریز تیتانیا که اندازه‌ای در حدود ۶۰-۵۰ نانومتر دارند، به هم بچسبند و آگلومره‌هایی با ابعاد ۶۰۰-۶۵۰ نانومتر تشکیل دهند (شکل ۲-ب).



شکل ۳. الف- طیف جذب لایه‌ی تیتانیای متخلخل و ب- منحنی $(Ah\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون.

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

منابع

- [1] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2891-2959, 2007.
- [2] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, pp. 145-153, 2003.
- [3] 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.
- [4] A. F. K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [5] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 10/24/print 1991.
- [6] 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.
- [7] T. Torres and G. Bottari, *Organic Nanomaterial: Synthesis, Characterization, and Device Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2013.
- [8] 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-

برای تهیه لایه‌ی تیتانیای دارای تخلخل سلسله مراتبی در بیشتر موارد از ابرمولکول‌های آلی استفاده می‌شود [۱۴]، یا از ترکیب چندین ذره با ابعاد گوناگون استفاده می‌شود [۱۷] و یا عملیات بعدی برای تشکیل آگلومره‌هایی با ابعاد مناسب به کار گرفته می‌شود [۸]. در اینجا با استفاده از خاصیت آگلومره شدن مواد ریزدانه و خروج مواد آلی خمیر لایه‌نشانی در دمای تجزیه، تخلخل‌هایی در دو محدوده به وجود آمده است. تخلخل‌های بزرگتر در حدود ۱/۳-۱/۲ میکرومتر و تخلخل‌های کوچکتر در حدود ۱۱۰-۱۲۰ 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 ۸۰۰-۲۰۰ nm 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:

$$r h \epsilon = D(h \epsilon - E_g)^{\gamma} \quad (1)$$

که در آن D ثابت، ضریب جذب نوری، E_g مقدار انرژی پهنای باند و h انرژی فوتون ورودی است. باند انرژی تیتانیا غیرمستقیم است، بنابراین با برون‌یابی قسمت خطی منحنی $(Ah\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ 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 (۳/۲ eV) است [۱]. می‌توان دلیل این افزایش در مقدار انرژی پهنای باند را در وجود مقدار جزئی ناخالصی یا کریستالیزه شدن ناکافی دانست.

۴. نتیجه‌گیری

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 ۱۱۰-۱۲۰ نانومتر از روی تصاویر SEM مشاهده گردید. این لایه از آناتاز خالص و دارای انرژی پهنای باند ۳/۲۷ eV

- photocatalytic performance", *Catalysis Science & Technology*, vol. 2, pp. 1933-1939, 2012.
- [۹] B.L. Su, C. Sanchez, and X.Y. Yang, *Hierarchically Structured Porous Materials: Wiley-VCH*, 2012.
- [۱۰] S. Backlund, J.B. Rosenholm, and M. Lindén, "Template-Free Sol-Gel Synthesis of Hierarchically Macro- and Mesoporous Monolithic TiO₂", *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 28, pp. 115-119, 2007.
- [۱۱] 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.
- [۱۲] N. Avci, P. Smet, H. Poelman, N. Velde, K. Buysse, I. Driessche, et al., "Characterization of TiO₂ powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 52, pp. 424-431, 2009.
- [۱۳] 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.
- [۱۴] 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.
- [۱۵] J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, and K. Hirao, "Phase-Separation-Induced Titania Monoliths with Well-Defined Macropores and Mesoporous Framework from Colloid-Derived Sol-Gel Systems", *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 864-866, 2006.
- [۱۶] 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.
- [۱۷] 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 Self-assembly of Polystyrene Bead and Preformed TiO₂", *Electrochimica Acta*, vol. 117, pp. 521-527, 2014.
- [۱۸] 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.
- [۱۹] 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.
- [۲۰] 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.
- [۲۱] 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.
- [۲۲] 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.
- [۲۳] 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. 22, pp. 1958-1965, 2010.