

بررسی نانوتیوب‌های TiO_2 رشد یافته روی تیتانیوم اسپاتر شده بر بستر FTO به روش الکتروولیز شیمیایی در دو طرح نانوتیوب‌های آراییده عمودی و طرح بامبو

مرضیه قنواتی نژاد^۱، سید محمد باقر قرقشی^۲، مصطفی زاهدی فر^۳

^۱پژوهشکده نانو، دانشگاه کاشان، کاشان

^{۲,۳}دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان، بلوار قطب راوندی، کاشان

چکیده

در پژوهش حاضر، نanolلهای TiO_2 روی لایه‌های Ti رشد کردند که این لایه‌های Ti روی شیشه‌های شفاف رسانا (فلوئورین دوپ شده با قلع) FTO نهشت یافته‌اند، که این خود برای استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ می‌باشد(DSSCs). لایه بسیار چسبنده Ti از طریق روش کندوپاش(اسپاترینگ) روی زیرلایه FTO نهشت یافته است که ضخامت لایه در حدود ۰.۲۰۰ میکرون و زمان اسپاترینگ حدود ۶ ساعت می‌باشد. پس از آن، روی لایه Ti که به روش اسپاتر تشکیل شده است، نانوتیوب‌های TiO_2 از طریق روش الکتروولیز شیمیایی در ولتاژ ۶۰ ولت برای طرح نانوتیوب‌های آراییده عمودی و ۱۲۰ ولت برای طرح بامبو(علفی) ایجاد شدند. سپس نمونه های آندازی شده در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد بازیخت شدند. بررسی تفاوت مورفو‌لوجی سطح از طریق تصاویر AFM و همچنین تصاویر SEM انجام شد.

کلید واژه- ۱- الکتروولیز شیمیایی، ۲- بامبو، ۳- کندوپاش، ۴- نانوتیوب‌های آراییده عمودی

The growth of TiO_2 nanotubes from sputter-deposited Ti film on transparent conducting FTO glass in to design Vertical array nanotubes and Grass

marziyeh ghanavati nejad¹, syd mohamad bagher ghrrashi², mustafa zahedi far³

¹Researcher of nano, University of kashan,kashan

^{3,2}Department of physics,University of kashan,kashan

Abstract

In the present investigation, TiO_2 nanotube arrays were grown on the Titanium (Ti) films deposited on transparent conducting FTO (fluorine doped tin oxide) glasses for the application of dye sensitized solar cells (DSSCs). Highly adhesive Ti films were deposited on FTO substrates using the sputtering technique with the thickness of about 2.200 μm at the sputtering durations of 6 h. Subsequently, TiO_2 nanotubes were fabricated on the sputtered Ti film by the electrochemical anodization method at an anodization voltage of 60 V for design Vertical array nanotubes and 120 V design Grass .after annealing at 450 °C. Difference in surface morphology by AFM images and SEM images were taken.

Keywords: 1- electrochemical anodization,2-Grass, 3-sputtering,4-Vertical array nanotubes.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

Ti از طریق الکترولیز شیمیایی حل کرد[6,7]. بیشترین بازده با استفاده از روش پوسته پوسته و چسبانیدن لایه های TNT_S روی FTO ۹.۱٪ به دست آمده است[8]. با این حال جداسازی فیلم از طریق فیزیکی و یا حل TiO₂ شیمیایی می تواند باعث اعواجاج لایه های نانوتیوب TiO₂ می شود. علاوه بر این استفاده از سل TNT_S یا پیش ماده TiO₂ برای چسبانیدن TNT_S می تواند به عنوان یک لایه مانع از سرعت انتقال الکترون می کاهد. همچنین دو مرحله فرایند پخت بعد از الکترولیز شیمیایی و اضافه کردن TNT_S روی FTO می تواند مورفولوژی و بلورینگی TNT_S را تغییر دهد. از این رو نگرش پیشین برای به دست آوردن TNT_S روی زیرلایه شفاف برای TNT_S نوردهی از جلو DSSC_S می تواند مؤثر باشد. ساخت TNT_S از طریق الکترولیز شیمیایی فیلم Ti روی شیشه FTO کندوپاش شده است مزایایی دارد که ناشی از شفافیت بالاتر و هدایت نانوتیوب های TiO₂ پس از الکترولیز شیمیایی است. گروه گرامز با استفاده از TNT_S ترازشده عمودی طولانی روی شیشه FTO برای ساخت DSSC_S به کاربرد بالایی دست یافتند. کیم و همکارانش لایه TiO₂ دوپ شده با Nb بین لایه Ti و زیرلایه رسانای شفاف بکار برندند که این برای جلوگیری از لایه رسانا و نانوتیوب های آراییده است. همچنین می توان از تکنیک های دیگری جهت افزایش جذب سطحی رنگ بهره برد و آن تکنیک استفاده از طرح علفی یا بامبو است که ساختاری علف گونه و نامنظم دارد.

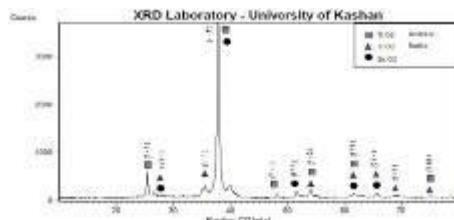
۲- روش انجام آزمایش

ابتدا شیشه های FTO طبق وضعیت راکتوری که در آن الکترولیز شیمیایی انجام می شود، برش داده می شود. مقاومت سطحی شیشه FTO مورد استفاده $8 \Omega / \text{Cm}^2$ بوده است. نمونه ها در فرایند شستشو در حمام صوتی ابتدا با محلول آب و کف، سپس با اتانول، بعد از آن با استن و در نهایت با آب دوبار تقطیر هریک به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. سپس با کمک آون خشک گردیدند. پس از خنک شدن نمونه ها، آن ها را روی دیسک فلزی بسته تا برای لایه نشانی از طریق روش کندوپاش آماده شوند. نمونه ها در یک زاویه فضایی کوچک روی دیسک طرح بندي شدند تا بهینه ترین حالت جهت لایه نشانی را داشته باشند. زیرلایه قبل از شروع لایه نشانی تا دمای ۱۱۵°C به

افزایش تقاضای جهانی انرژی، دانشمندان را به سمت توسعه و استفاده از منابع انرژی تجدید پذیر سوق داد. انرژی خورشیدی به عنوان یکی از منابع تجدید پذیر و طبیعی مطرح است[1,2]. در مقایسه با سلول های سیلیکونی معمولی، سلول های خورشیدی حساس به رنگ (DSSC_S) با توجه به هزینه تولید پایین، روند ساخت ساده و بازده تبدیل نوری بالا، توجه زیادی را به خود جلب کردند[3,4]. این بهره برداری سلول های خورشید رنگ دانه ای از میان نسل های مختلف سلول خورشیدی نانوسیم، نانومیله، نانولوله ها و نانوالیاف را شامل می شود که بطور گسترده ای به عنوان فتوآند برای بهبود بیشتر عملکرد فتوولتاویک در (DSSC_S) با توجه به انتقال سریع تر الکترون انجام می شود و رفتار بازتر کیبی بار کندر می شود. نانوتیوب های کاملا آراییده شده عمودی TiO₂ بزرگترین پتانسیل را در نانومواد TiO₂ ناشی از مزایای بالای انتقال الکترون همراه با کاهش مزد دانه ها است. نانوتیوب های آراییده بسیار منظم TiO₂ (TNT_S)، ایجاد می شوند. اگرچه نوردهی از پشت در (DSSC_S) منجر به عملکرد پایین ناشی از تضعیف نور به وسیله الکترود شمارنده پلاتینی و جذب نور در الکترولیت می شود. این اشکالات را می توان از طریق رشد TNT_S از طریق جابه جایی نانوتیوب های TiO₂ از روی لایه Ti و انتقال به روی سطح شیشه FTO یا لایه نشانی مستقیم Ti روی شیشه رسانای شفاف و سپس الکترولیز شیمیایی این لایه و بدست آوردن مستقیم نانوتیوب می دهد. به طور معمول، (DSSC_S)، از یک زیرلایه رسانای شفاف، یک فتوآند TiO₂ حساس به رنگ، یک الکترود شمارنده پلاتینی (Pt) در الکترولیت (DSSC_S) تشکیل شده است. فتوآند TiO₂ کلید سازنده در همراه با تأثیر مؤثر اندرکنش بار رنگ و خاصیت انتقال الکترون تشکیل شده است که بدین وسیله منجر به جریان نوری بالا می شود. به طور قراردادی، نانوذرات متخلخل TiO₂ همراه با سطح منطقه فعال بالا، به عنوان فتوآند در (DSSC_S) برای جذب رنگ بالا استفاده می شود[5]. با این حال شبکه نامنظم نانوذرات همراه با مرزدانه های متعدد روند انتقال الکترون را محدود می کند، که منجر به کاهش توان بازده تبدیل می شود. روش دیگر نانوساختارهای یک بعدی، D₁ (TiO₂) معمولاً روی ورقه



شکل ۴- (الف) نمونه پس از الکترولیز شیمیایی و قبل از بازپخت (ب) نمونه پس از بازپخت



شکل ۵- تایید نمودار XRD فاز آناتاز TiO_2 پس از بازپخت (تشکیل فاز آناتاز و روتیل)

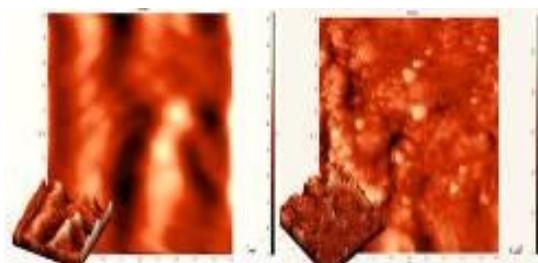
سپس نمونه ها را با استفاده از محلول $TiCl_4$ در دمای $70^{\circ}C$ بهبود داده می شود تا ترکهای روی سطح جداره نانوتیوبها حاصل از بازپخت ترمیم یابد.



شکل ۶- سطح نمونه پس از بهبود با $TiCl_4$ پس از شستشو با اتانول با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر

سپس نمونه ها دوباره بازپخت شده در نهایت به مدت ۳۶ ساعت در رنگ N719 در دمای $30^{\circ}C$ قرار گرفته است.

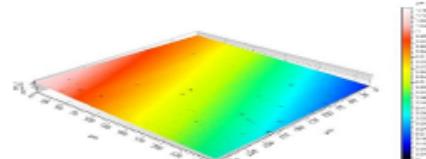
۱-۲ مقایسه طرح علفی با نانوتیوب های آراییده



شکل ۷- تصویر AFM توپوگرافی سطح (الف) مربوط به طرح علفی (ب) طرح نانوتیوب های آراییده

همان طور که از شکل ۷ مشخص است تغییر مورفولوژی منظم سطحی مربوط به نانوتیوب های منظم عمودی آراییده شده در شکل ب که با تغییر الکترولیت در حین

جهت چسبندگی بهتر لایه Ti به زیر لایه FTO گرم شد. فشار عملیاتی 1.6×10^{-2} mbar و توان دستگاه ۶۰۰ W بوده است. پس از لایه نشانی نمونه با میکروسکوپ نوری قوی با بزرگنمایی ۷۰۰۰ برابر مورد بررسی قرار گرفت تا بهترین قسمت سطح نمونه جهت الکترولیز شیمیایی انتخاب گردد.



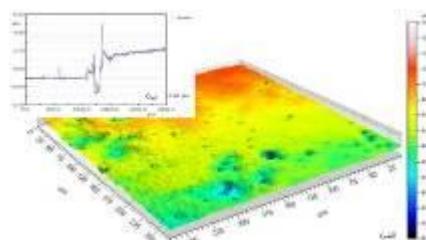
شکل ۱- توپوگرافی سطح نمونه قبل از فرایند الکترولیز شیمیایی

پس از آن نمونه در راکتور که از محلول الکترولیت حاوی آب ۲ بار تقطیر و NH_4F و اتیلن گلیکول قرار گرفت. دمای حین الکترولیز شیمیایی $15^{\circ}C$ و بار دور متوسط همزمان برقی جهت تسهیل حرکت یون ها در الکترولیت در حین الکترولیز شیمیایی و همچنین مدت زمان الکترولیز شیمیایی ۴۰ دقیقه بوده است.

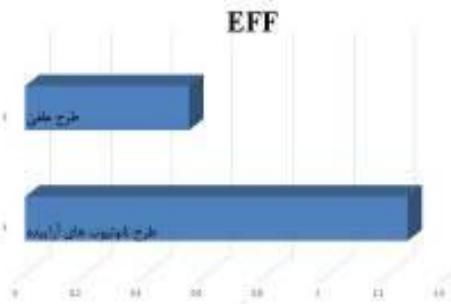


شکل ۲- نمونه در حین فرایند الکترولیز شیمیایی

الکترولیز نمونه در ولتاژ ۶۰ انجام شده است که جهت طراحی نانوتیوب های آراییده منظم این امر صورت گرفته است. همچنین الکترولیز شیمیایی در الکترولیت حاوی آب ۲ بار تقطیر و HF و اتیلن گلیکول جهت تولید طرح علفی جهت افزایش سطح جذب در دمای $15^{\circ}C$ در ولتاژ ۱۲۰ V صورت پذیرفته است.



شکل ۳- (الف) توپوگرافی سطح نمونه بعد از فرایند الکترولیز شیمیایی (ب) ضخامت سنجی سطح نمونه پس از الکترولیز شیمیایی و بازپخت که افزایش ضخامت را نشان می دهد. نمونه ها پس از الکترولیز شیمیایی در دمای ۴۵۰ بازپخت شدند تا نانوتیوب ها آمورف به آناتاز فاز دهند.



شکل ۹- تفاوت میزان بازدهی در طرح نانوتیوب های آراییده و طرح علیف

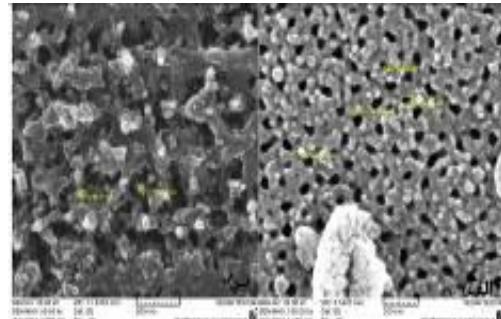
۳- نتیجه‌گیری

در این پژوهش سعی در طراحی ساختاری با افزایش سطح جذب شده و در مقایسه ای که در بین دو طرح نانوتیوب های آراییده و طرح علیف صورت گرفته، طرح علیف با توجه به نابهنجاری سطحی و نامنظم بودن مورفولوژی کمتری دارد که از این نقیصه می‌توان با اضافه کردن نانوذرات TiO_2 میزان سطح جذب بالاتر رفته و در نتیجه بازدهی بالاتر خواهدرفت. و با توجه به اینکه قطر دهانه حفرات در طرح علیف نسبت به طرح نانوذارات آراییده بیشتر است اضافه کردن نانوذرات TiO_2 نتیجه مطلوب تری خواهد داشت. همچنین گرم کردن زیرلایه قبل از شروع لایه نشانی موجب چسبندگی بهتر زیرلایه به لایه شده و در فرایند الکترولیزیمیایی باعث عدم جابه جایی و تخریب کمتر نانوتیوبها می‌شود.

مراجع

- [1] Zhou H, Qu Y, Zeid T, Duan X. Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures. *Energy Environ Sci* 2012;5:6732e43.
- [2] Zhang S, Yang X, Numata Y, Han L. Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges. *Energy Environ Sci* 2013;6:1443e64.
- [3] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* 1991;353:737e40.
- [4] Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol C* 2003;4:145e53.
- [5] Zhang Q, Cao G. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Today* 2011;6:91e109.
- [6] Wu W-Q, Lei B-X, Rao H-S, Xu Y-F, Wang Y-F, Su C-Y, et al. Hydrothermal fabrication of hierarchically anatase TiO_2 nanowire arrays on FTO glass for dye-sensitized solar cells. *Sci Rep* 2013;3:1.
- [7] Cao L, Wu C, Hu Q, Jin T, Chi B, Pu J, et al. Double-layer structure photo-anode with TiO_2 nanotubes and nanoparticles for dye-sensitized solar cells. *J Am Ceram Soc* 2013;96:549e54.
- [8] Roy P, Kim D, Lee K, Spiecker E, Schmuki P. TiO_2 nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* 2010;2:45e59.

الکترولیزیمیایی به مورفولوژی نابهنجار علیف تبدیل شده است کاملا مشهود می‌باشد.



شکل ۸- تصویر SEM تفاوت ناظم سطحی (الف) طرح نانوتیوب های آراییده ب) مربوط به طرح علیف قطر دهانه حفرات در شکل ۸ مربوط به طرح علیف از دهانه حفرات نانوتیوب های آراییده شکل الف بیشتر است.

۲-۲- معادلات ریاضی

جهت بدست آوردن فاکتور پرشدگی (FF) و بازدهی (EFF)

$$FF = \frac{P_{MAX}}{(V_{OC} \times I_{SC})} \quad (1)$$

$$EFF (\%) = \left(\frac{P_{MAX}}{P_{in}} \right) \times 100 \quad (2)$$

جدول ۱- مربوط به نانوتیوب های آراییده منظم

V_{OC} (V)	.۶
J_{SC} (mA/cm ²)	۴.۲
FF(%)	۵۰.۲۳
EFF(%)	۱.۲۷

جدول ۲- مربوط به طرح علیف

V_{OC} (V)	۰.۵۷
J_{SC} (mA/cm ²)	۲.۴
FF(%)	۳۹.۰۴
EFF(%)	۰.۵۴