بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

ساخت فتوآند نانومتخلخل از نانو ذرات TiO_2 با استفاده از روش سل-ژل پچینی به منظور استفاده در سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه

مهری قاسمی و علی مشرقی

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز

چکیده - در این پژوهش با استفاده از روش سل-ژل پچینی لایه نانو متخلخل TiO_2 بر روی شیشه شفاف رسانا به عنوان فتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه ایجاد گردید. در این روش با اضافه کردن نانوذرات TiO_2 به سل حاصل از ترکیب سیتریک اسید، اتیلن-گلیکول وآلکوکسید تیتانیوم، خمیر TiO_2 به دست آمده که به روش تیغه دکتر بر بستر رسانا اعمال می‌شود. منحنی جریان-ولتاژ سلول حاصل تحت نور لامپ زنون محاسبه شد. نتایج این سلول با نتایج سلول حاوی لایه TiO_2 ساخته شده به روش معمولی مقایسه گردید و بهبود چشمگیری در رفتار سلول پچینی مشاهده شد. همچنین مشاهده شد که با افزایش مقدار نانو ذرات TiO_2 درون خمیر پچینی، ترکنندگی خمیر بهبود می‌یابد.

کلید واژه- روش سل-ژل پچینی، سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه، فتوآند نانومتخلخل

Fabrication of Nano-Porous Photoanode Based on the TiO_2 Nanoparticles by Sol-Gel Pechini Method for Use in Dye Sensitized Solar Cells

Mehri Ghasemi and Ali Mashreghi

Material Science and Engineering Department, Shiraz University of Technology, Shiraz

Abstract- In this study by using sol-gel Pechini method, the nano-porous TiO_2 layer was fabricated as a photoanode of dye sensitized solar cell. In this method by adding TiO_2 nanoparticles to sol that obtained by mixing citric acid, ethylenglycol and titanium alkoxide, TiO_2 paste was obtained and this layer was applied by doctor-blade method on a conductive substrate. I-V curve of the cell was measured under the Xenon lamp irradiation. The results of this cell were compared with the results of cell obtained from TiO_2 layer that was made by conventional method and significant improvement was observed in the pechini cell behavior. Also it was observed that by increasing the TiO_2 of the paste the wettability of paste was improved.

Keywords: Dye sensitized solar cells, Nano-porous photoanode, Sol-Gel Pechini method

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

۱- مقدمه

سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه توسط اورگان و گراتزل در سال ۱۹۹۱ به عرصه ظهور رسید [۱]. این سلول‌ها از یک الکترود نیمه هادی اکسیدی با پهنای باند گسترده و آغشته به رنگینه که به آن، الکترود فتوآند گفته می‌شود، یک الکترولیت و یک الکترود شمارنده تشکیل شده است [۲]. با تابش نور به این سلول‌ها تحت فرایند زیر، انرژی نور خورشید به الکتریسیته تبدیل می‌شود [۳]؛ ۱) رنگینه جذب شده در سطح پوشش نانومتخلخل دی‌اکسید تیتانیم، فوتون‌های ورودی را جذب می‌کند. ۲) الکترون‌های رنگینه از حالت پایه به حالت برانگیخته انتقال می‌یابند، سپس این الکترون‌ها به باند هدایت دی-اکسید تیتانیم تزریق شده و منجر به اکسیداسیون رنگینه می‌شوند. ۳) الکترون‌های تزریق شده به باند هدایت از طریق ساختار نانومتخلخل دی‌اکسید تیتانیم با مکانیزم نفوذ به سطح شیشه اکسید شفاف رسانا (Transparent Conducting Oxide یا TCO) رسیده و از طریق مدار خارجی به الکترود شمارنده می‌رسند. ۴) رنگینه اکسید شده با گرفتن یک الکترون از محیط اکسنده-کاهنده حاوی یون‌های I^- به حالت پایه برمی‌گردد و I^- به I_3^- تبدیل می‌شود. ۵) یون‌های I_3^- به سمت الکترود شمارنده نفوذ کرده و در آنجا به یون I^- احیا می‌شوند.

روش پچینی[1] یکی از شاخه‌های اصلاح شده روش سل-ژل می‌باشد که به وسیله‌ی آن و با استفاده از نانو ذرات TiO_2 می‌توان پوشش نانومتخلخل به عنوان فتوآند ایجاد کرد [۴]. استفاده از روش پچینی در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه اولین بار توسط هاسوار در سال ۲۰۰۸ پیشنهاد گردید [۵]. روش پچینی شامل آماده کردن یک پلی استر می‌باشد که با مخلوط کردن یک پلی هیدروکسی الکل، یک هیدروکربوکسیلیک اسید و یک آلکوکسید فلزی، یک سل حاصل می‌شود و در نهایت با اضافه کردن نانو ذرات TiO_2 به سل به دست آمده، خمیر TiO_2 آماده می‌شود [۶]. خمیر تولید شده به این روش قابلیت این را دارد که پس از عملیات حرارتی، ساختار نانو متخلخل به خود گرفته به طوری که سطح ویژه‌ی آن بسیار بالا بوده و در عین حال اتصال خوبی بین ذرات TiO_2 برقرار باشد.

۲- روش آزمایش

در این پژوهش خمیر TiO_2 مورد استفاده در ساخت فتوآند به دو روش ساخته شد. یکی روش سل-ژل پچینی [۶-۴] و دیگری روش معمولی [۷]. برای ساخت خمیر TiO_2 به روش پچینی، از تیتانیم ایزوپروپوکسید، اسید سیتریک و اتیلن گلیکول به نسبت مولی ۱ به ۸ به ۳۲ به ترتیب استفاده شد. در این روش ابتدا اتیلن گلیکول در یک بالن ته گرد در دمای ۶۰ °C به شدت توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شد و در حین هم زدن تیتانیم ایزوپروپوکسید اضافه گردید. پس از آن مخلوط حاصل به دمای ۹۰ °C برده شد و در این دما در حین هم زدن، اسید سیتریک اضافه شد. هم زدن در این دما، ۳۰ دقیقه ادامه پیدا کرد. پس از این مدت یک سل شفاف حاصل گردید. برای به دست آوردن خمیر مورد نظر، مقداری نانو ذرات TiO_2 (us nano 3500، ۲۰ نانو متر حاوی ۸۰٪ فاز آناتاس و ۲۰٪ فاز روتایل) به سل حاصل اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در هاون سرامیکی مخلوط گردید. پس از آن یک خمیر سفید رنگ حاصل شد (شکل ۱). بر اساس مقدار نانو ذرات TiO_2 اضافه شده، دو نوع خمیر به دست آمد. در یکی نسبت مولی نانو ذرات TiO_2 اضافه شده به تیتانیم ایزوپروپوکسید موجود در سل (M_R)، ۲۲ به ۱ و در خمیر دیگر این نسبت ۷ به ۱ می‌باشد. به منظور ساخت خمیر TiO_2 به روش معمولی، حدود ۰/۴ میلی لیتر اسید استیک (pH=۴) به ۰/۲۶۶ گرم نانو ذرات TiO_2 به صورت قطره قطره در یک هاون سرامیکی اضافه و هم زده شد. برای ساخت فتوآند، خمیرهای حاصل از روش معمولی و روش سل-ژل پچینی به روش تیغه دکتر[2] بر روی TCO از نوع FTO اعمال گردید. پس از آن پوشش حاصل در دمای ۴۸۰ °C به مدت ۴۰ دقیقه حرارت‌دهی شد. هدف از این کار، خارج شدن ترکیبات آلی از پوشش به منظور ایجاد ساختار نانو متخلخل و اتصال متالوژیکی میان نانو ذرات بود. از این پس، فتوآند ساخته شده به روش معمولی را فتوآند ۱ و فتوآند ساخته شده با روش سل-ژل پچینی را فتوآند ۲ می‌نامیم. برای حساس کردن لایه TiO_2، فتوآندهای حاصل درون محلول

[1]. Pechini Method

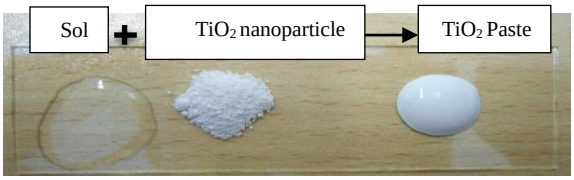
[2]. Doctor Blade

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

الکلی مرکوروکروم با غلظت ۰/۵ میلی مولار به مدت ۲۰ ساعت غوطه‌ور شد. از پوشش پلاتین به عنوان الکترود شمارنده استفاده گردید. الکترولیت مورد استفاده محلول ۰/۳ مولار LiI و ۰/۰۳ مولار I_2 درون استونیتریل بود. برای بررسی خواص فتوولتائیک سلول حاصل از نور لامپ زنون، که در محدوده نور مرئی نزدیک به ماوراء بنفش دارای طیفی نزدیک به نور خورشید است، استفاده و بازده سلول طبق رابطه (۱) محاسبه شد.

$$\eta=\frac{FF\times Isc\times Voc}{P} \qquad (۱)$$

P شدت نور برابر با $۸۳/۵\ mW/cm^2$ ، I_{sc} جریان مدار کوتاه، V_{oc} ولتاژ مدار باز و FF ضریب پرشوندگی می‌باشد.



شکل۱. ساخت خمیر TiO_2 از ترکیب سل و نانو ذرات TiO_2.

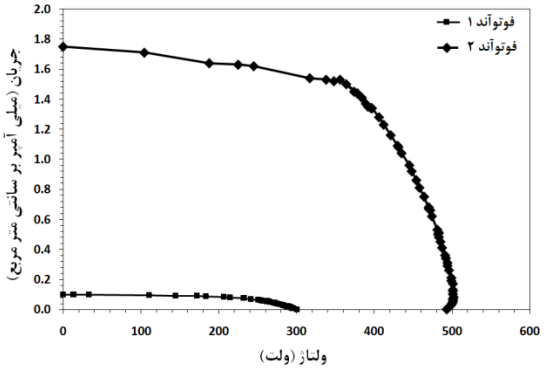
۳- نتایج و بحث

مشاهده شد که سل حاصل از روش سل-ژل پچینی سطح شیشه را به خوبی تر نمی‌کند به گونه‌ای که در نسبت‌های مولی پایین نانو ذرات TiO_2، خمیر حاصل پس از اعمال بر سطح شیشه به راحتی جمع می‌شود (شکل ۲. الف). یک راه افزایش ترکنندگی مایعات، افزودن ذرات به آنهاست. در این پژوهش مشاهده گردید که با افزایش M_R تا حدود ۲۲ به ۱، ترکنندگی خمیر به مقدار قابل توجهی بهبود می‌یابد. همانگونه که در شکل ۲. ب دیده می‌شود، در این نسبت خمیر به خوبی سطح شیشه را تر کرده و هیچ‌گونه جمع‌شدگی مشاهده نمی‌گردد. به همین دلیل برای ساخت فتوآند ۲ از خمیر با M_R برابر با ۲۲ به ۱ استفاده شد.

M_R = ۷:۱ M_R = ۲۲:۱

شکل۲. الف) در نسبت M_R برابر با ۷:۱ ترکنندگی خمیر کم بوده و پوشش حاصل غیر یکنواخت است. ب) در نسبت M_R برابر با ۲۲:۱ ترکنندگی خمیر قابل قبول و پوشش حاصل یکنواخت است.

شکل ۳ منحنی جریان-ولتاژ مربوط به سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه ساخته شده با فتوآند ۲ را نشان می‌دهد. مقدار جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرکنندگی و بازده این سلول به ترتیب برابر با $۱/۷۴\ mA/cm^2$ ، ۰/۴۹۹ V، ۰/۶۷ و ۰/۷۰٪ اندازه‌گیری شد. برخلاف سلول خورشیدی با فتوآند ۲، از سلول خورشیدی ساخته شده با فتوآند ۱، جریان و ولتاژ کمی به دست آمد. جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرکنندگی و بازده سلول با فتوآند ۱ به ترتیب برابر با $۰/۱۰\ mA/cm^2$، ۰/۳۰۰ V، ۰/۵۹ و ۰/۰۲٪ اندازه‌گیری شد.



شکل۳. تغیرات جریان بر حسب ولتاژ سلول ساخته شده از فتوآند ۱ و ۲.

به منظور مقایسه بهتر میان پارامترهای فتوولتائیک مربوط به فتوآند ۱ و ۲، پارامترهای مذکور در جدول ۱ آمده‌اند.

جدول۱. بازده، ضریب پرشوندگی، ولتاژ مدار باز و جریان مدار کوتاه دو سلول خورشیدی با فتوآند ۱ و فتوآند ۲.

	بازده	ضریب پرشوندگی	ولتاژ مدار باز	جریان مدار کوتاه
سلول حاوی فتوآند ۱	٪۰/۰۲	۰/۵۹	۰/۳۰۰V	۰/۱۰ mA/cm^2
سلول حاوی فتوآند۲	٪۰/۷۰	۰/۶۷	۰/۴۹۹V	۱/۷۴ mA/cm^2

همانطور که مشهود است، مقادیر پارامترهای فتوولتائیک مربوط به فتوآند ۱ بسیار کم بوده که نشان‌دهنده نامناسب بودن فتوآند ۱ در ساخت سلول خورشیدی

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

حساس شده با رنگینه می‌باشد. در مقابل، با استفاده از روش سل-ژل پچینی در ساخت فتوآند، بهبود بسیار قابل توجهی در خواص فتوولتائیک سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه مشاهده می‌گردد. حال به بررسی دلیل تفاوت قابل توجه میان فتوآند ۱ و ۲ پرداخته می‌شود. یک عامل اصلی در کاهش جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز و در نتیجه بازده سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه، پدیده ترکیب مجدد بار می‌باشد. در این پدیده یون‌های I_3^- از باند رسانش TiO_2 و FTO الکترون گرفته و احیا می‌شوند. ترکیب مجدد بار سبب کاهش قابل توجه جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز و در نتیجه بازده سلول می‌شود. در فتوآند ۱ تنها عامل اتصال میان نانو ذرات TiO_2 پدیده تفجوشی[1] در دمای ۴۸۰ °C است، بنابراین اتصال میان نانو ذرات TiO_2 به خوبی صورت نمی‌گیرد. در نتیجه الکترون‌های تزریق شده به TiO_2 به راحتی از یک ذره به ذره دیگر منتقل نشده و به راحتی پدیده ترکیب مجدد بار اتفاق می‌افتد. در مقابل در خمیر حاصل از روش سل-ژل پچینی مقداری یون تیتانیم وجود دارد. در دمای ۴۸۰ °C این ترکیب آلی تجزیه شده و منجر به ایجاد ترکیب TiO_2 می‌گردد. این TiO_2 ایجاد شده مانند چسب عمل کرده و اتصال میان نانو ذرات TiO_2 را بهبود می-بخشد. به دلیل اتصال خوب میان نانو ذرات TiO_2 الکترون تزریق شده به نانو ذرات TiO_2 به راحتی از یک نانو ذره به نانو ذره مجاور منتقل شده و پدیده ترکیب مجدد بار را به مقدار قابل ملاحظه‌ای کم می‌کند. این امر موجب بهبود قابل ملاحظه خواص فتوولتائیک فتوآند ۲ می‌گردد. در سال‌های اخیر، در برخی از نقاط دنیا، ساخت سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه به عنوان یک آزمایش در دروس آزمایشگاه دبیرستان‌ها در نظر گرفته شده است. برای این منظور بایستی روش ساخت فتوآند ارزان قیمت و ساده باشد. به همین دلیل از روش معمولی که در مرجع شماره ۷ آمده است، استفاده می‌گردد. یک ضعف این روش، خواص فتوولتائیک نامناسب آن می‌باشد. در مقابل، روش سل-ژل پچینی روشی ساده و کم هزینه بوده که به راحتی می‌توان در ساخت فتوآند در مقیاس آموزشی استفاده کرد. همانگونه که نشان داده شد، فتوآند حاصل از این روش در مقایسه با روش معمولی، دارای خواص فتوولتائیک بسیار خوبی می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگینه به دو روش، یکی به روش سل-ژل پچینی و دیگری به روش معمولی تولید گردید. فتوآند ساخته شده با روش سل-ژل پچینی خواص فتوولتائیک بسیار بهتری در مقایسه با فتوآند ساخته شده با روش معمولی از خود نشان می‌دهد. به گونه‌ای که با استفاده از روش سل-ژل پچینی، جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز و بازده سلول به ترتیب به میزان ۱۷/۴ برابر، ۱/۶۶ برابر و ۳۵ برابر افزایش یافت. دلیل این بهبود خواص، به اتصال بهتر میان نانو ذرات TiO_2 در روش سل-ژل پچینی و در نتیجه کاهش قابل توجه پدیده ترکیب مجدد بار نسبت داده می‌شود.

تشکر و قدردانی

پژوهشی که از آن این مقاله مستخرج شده است، با حمایت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور طی طرح شماره ۹۱۰۶۱۲۵۳ صورت پذیرفته است. لذا نویسندگان این مقاله نهایت تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

[1] B. oregan, M. Gratzel, "A low cost high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2" , **Nature**, 353 (1991) 737-740.

[2] R.Y. Yang, H.Y. Chen, F.D. Lai, "*Performance degradation of dye-sensitized solar cells induced by electrolytes*", **Advances in Materials Science and Engineering**, 902146 (2012) 1-4.

[3] T. W. Hamann, R. A. Jensen, "*Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells*", **Energy and Environmental Science**, 1 (2008) 66-78.

[4] M. Drev, U.O. Krasovec, M. Hocevar, M. Berginc, M. K. Macek, M. Topic, "*Pechini based titanium sol as a matrix in TiO_2 pastes for dye-sensitized solar cell application*", **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 59 (2011) 245–251.

[5] M. Hocevar, U.O. Kraovec, M. Berginc, G. Drazic, N. Hauptman, M. Topic, "*Development of TiO_2 paste modified with pechini sol-gel method for high efficiency dye-sensitized solar cell*", **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 48 (2008) 156-162.

[6] M. Hocevar, M. Berginc, M.Topic, "*Sponge-like TiO_2 layers for dye-sensitized solar cells*", **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 53 (2010) 647–654.

[7] M. Gratzel, "Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye sensitized nanocrystalline energy converter", **Journal of Chemical Education**, 75 (1998) 752-756.

[1]. Sintering

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]