

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای
پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

ساخت و بررسی تاثیر اکسیدهای فلزی (مانند SnO_2) در عملکرد سلول های خورشیدی رنگدانه ای

نگارنده:

محسن فتاحی

استاد راهنما:

دکتر محمد باقر رحمانی

شهریور ۱۳۹۷



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

شماره:

تاریخ:

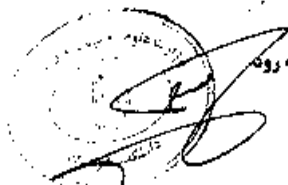
فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

ما نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای محسن فتاحی، شماره دانشجویی ۹۴۱۳۰۸۴ رشته فیزیک گرایش نانو تحت عنوان ساخت و بررسی تاثیر اکسیدهای فلزی (مانند SnO₂) در عملکرد سلول های خورشیدی رنگدانه ای که در تاریخ ۱۴/۰۶/۹۷ در حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه) توفیق مردود

نوع تحقیق: نظری عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاندارهای اول	محمد ناصر حسینی	استادیار	
۲- استاندارهای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	طیبه مولاروی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	سعید حسینی بیله رود	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	مرتضی آزادی فرد	دانشیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: سعید حسینی بیله رود

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تصرد: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع مجدد (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۲ ماه برگزار شود.

مانظر داران عنوان پایان نامه در صورت مردود از نظر کمی و کیفی و سایر معیارها که در ضمیمه قرار گرفته است، در صورت مردود از نظر کمی و کیفی و سایر معیارها که در ضمیمه قرار گرفته است،

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

خدای راسبی ساکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم چرا که این دو وجود پس از پروردگاریه هستی ام بوده اند و تتم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگاری که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کردند حال این برگ سبزی است تنه دوش تقدیم آنان... به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگان به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهنشان به شجاعت می گراید و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می کنم.

پاس

خدای راکه سخوران، در ستودن او مانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گردن نتوانند... بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، بازبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بجا نیاوریم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، پاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تا این می کند و سلامت امانت های راکه به دستش سپرده اند، تضمین بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزوجل"؛ از استاد با کمالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از پیچ لگی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهبانی این رساله را بر عهده گرفتند؛

و از مسئولین محترم آزمایشگاه آقای مهندس عسکری و مهندس شهیدی که در امور آزمایشگاه صیمازیاری و راهبانی نمودند؛ کمال تشکر و قدردانی را

دارم

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید.

تهدنامه

اینجانب محسن فتاحی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده ساخت و بررسی تاثیر اکسیدهای فلزی (مانند SnO_2) در عملکرد سلول های خورشیدی رنگدانه ای تحت راهنمایی جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

سلول های خورشیدی رنگدانه ای (DSSCs) به دلیل هزینه کم و ساخت آسان قابلیت های زیادی را به عنوان قطعات فوتوولتایی جایگزین سلول های خورشیدی سیلیکونی و CIGS دارند. اما بازده نسبتا پایین به عنوان مانعی در تجاری سازی موفق DSSC ها می باشد. در این پایان نامه با هدف بهبود اثر فوتوآند در بازده سلول خورشیدی رنگدانه ای، نانوذرات اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت اکسید تیتانیوم / اکسید قلع به روش هیدروترمال سنتز شد. ویژگی های ساختاری، ترکیب عنصری، ریخت شناسی سطحی و نوری نمونه های سنتز شده به ترتیب با روش های آنالیز XRD، طیف نگاری FTIR، طیف نگاری رامان، EDAX، SEM، TEM و UV-Vis مطالعه شد. خمیر نانوذرات تهیه شده با استفاده از پلی استر مایع سنتز شد و بر مبنای آنها قطعات سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شد. سلول های ساخته شده توسط شبیه ساز نور خورشید مشخصه یابی شد. در نمونه های TiO_2 الگوی پراش پرتو X شکل گیری ساختار بلوری در فاز غالب آنا تاز را نشان داد و طیف های رامان و FTIR این نتیجه را تایید کردند. تصاویر SEM شکل گیری نانوکره های TiO_2 را نشان داد و بازده سلول ساخته شده در حدود ۵/۳۹٪ بدست آمد. به منظور بررسی بیشتر اثر فوتوآند در کارایی DSSC ها، نانوکامپوزیت های $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ به روش آبی - گرمایی در دو زمان فرایند ۱۲ و ۲۰ ساعت و در مقادیر مختلف Sn در دمای 200°C سنتز گردید. برای نمونه های تهیه شده در مدت زمان ۱۲ ساعت ($D1 - D4$) بهبودی در بازده سلول خورشیدی ساخته شده مشاهده نشد. بررسی ها نشان داد که شکل گیری نانوکامپوزیت های $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ نیازمند یک آستانه ای برای زمان فرایند هیدروترمال می باشد. از این رو نمونه ها ($C4 - C1$) در زمان فرایند طولانی تر ۲۰ ساعت سنتز شدند. الگوهای XRD شکل گیری قله های SnO_2 را در کامپوزیت آشکار کرد و طیف های رامان آن را تایید نمود. بهترین بازده در بین سلول های ساخته شده با استفاده از نانوکامپوزیت ها در حدود ۵/۲۱٪ بدست آمد که به بازده ساخته شده از TiO_2 بسیار نزدیک است.

کلمات کلیدی: روش آبی-گرمایی؛ دی اکسید تیتانیوم؛ سلول خورشیدی رنگدانه ای؛ نانوکامپوزیت؛ اکسید

قلع

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- فتاحی محسن، رحمانی محمد باقر، (۱۳۹۶)، « سنتز، مشخصه یابی و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای بر مبنای خمیر بهبود یافته TiO_2 »، بیست و پنجمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران ۵ و ۴ بهمن ماه ۱۳۹۶، دانشگاه یزد.

۲- فتاحی محسن، رحمانی محمد باقر، (۱۳۹۷)، « ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای بر مبنای نانوکامپوزیت TiO_2/SnO_2 »، اولین کنفرانس ملی میکرو و نانو فناوری، دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: سلول خورشیدی رنگدانه ای
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۱-۱-۱- معرفی سلول خورشیدی رنگدانه ای (حساس به رنگ)
۴	۲-۱- اجزای سلول خورشیدی رنگدانه ای
۴	۱-۲-۱- ساختارفتو الکتروود ها
۵	۲-۲-۱- رنگدانه ها
۶	۳-۲-۱- الکتروولیت اکسایش - کاهش
۶	۴-۲-۱- الکتروود شمارنده (کاتد):
۶	۵-۲-۱- مواد ضد نشت:
۷	۳-۱- اساس کار سلول خورشیدی رنگدانه ای
۸	۴-۱- معرفی و نقش دی اکسید تیتانیوم در سلولهای خورشیدی رنگدانه ای
۱۰	۵-۱- کامپوزیت TiO_2 /اکسیدهای فلزی و کاربرد آن در سلول خورشیدی حساس به رنگ
۱۱	۶-۱- جمع بندی
۱۳	فصل دوم: مطالعه نانو ساختار های اکسید تیتانیوم و اکسید قلع و مروری بر مقالات
۱۴	۱-۲- مقدمه
۱۴	۲-۲- سنتز فاز بروکیت نانو ذرات TiO_2 به روش آبی - گرمایی
۱۵	۱-۲-۲- ویژگی های ساختاری لایه های نازک ساخته شده از نانو ذرات فاز بروکیت TiO_2
	۳-۲- بررسی و مشخصه یابی ساختار سلسله مراتبی از نانو ذرات اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش آبی - گرمایی
۱۷	گرمایی

۲۱.....	۴-۲- سنتز و مشخصه یابی ساختار میکروکره TiO_2 فاز روتایل به روش آبی - گرمایی
۲۵.....	۵-۲- نانو ذرات TiO_2 به عنوان لایه مسدود کننده.....
۲۷.....	۶-۲- بررسی ساختار هسته-پوسته میکروکره های $TiO_2@SnO_2$
۳۱.....	۷-۲- جمع بندی فصل.....
۳۳.....	فصل سوم: معرفی دستگاههای مشخصه یابی و سنتز به روش آبی - گرمایی.....
۳۴.....	۱-۳- مقدمه.....
۳۴.....	۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی.....
۳۶.....	۳-۳- میکروسکوپ الکترونی عبوری.....
۳۷.....	۴-۳- پراش پرتو ایکس.....
۳۹.....	۵-۳- مشخصه یابی نوری.....
۴۰.....	۱-۵-۳- محاسبه انرژی گاف نواری.....
۴۱.....	۶-۳- طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز.....
۴۳.....	۷-۳- طیف نگاری رامان.....
۴۵.....	۸-۳- شبیه ساز نور خورشید.....
۴۵.....	۱-۸-۳- مشخصه یابی سلول خورشیدی.....
۴۶.....	۹-۳- بررسی روش آبی - گرمایی واجزای آن.....
۴۸.....	۱۰-۳- جمع بندی.....
۴۹.....	فصل چهارم: نتایج تجربی و بحث.....
۵۰.....	۱-۴- مقدمه.....
	۲-۴- سنتز پودر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و ساخت فتوآند سلول خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از آن.....
۵۰.....	۱-۲-۴- مرحله اول سنتز پودر TiO_2 به روش آبی - گرمایی.....

- ۴-۲-۲- مرحله دوم سنتز خمیر بهبود یافته ۵۱
- ۴-۲-۳- آماده سازی زیر لایه شیشه ای پوشش داده شده با FTO جهت لایه نشانی ۵۲
- ۴-۲-۴- ساخت فتو آند ۵۳
- ۴-۲-۵- تهیه کاتد (الکترو د شمارنده) ۵۳
- ۴-۲-۶- تثبیت رنگ بر روی فتو الکترو د ۵۴
- ۴-۲-۷- ساخت سلول ۵۵
- ۴-۳- مطالعه ویژگی های ساختاری نانو ذرات TiO_2 ۵۵
- ۴-۴- مشخصه یابی طیف نگاری رامان نانو ذرات TiO_2 ۵۸
- ۴-۵- مورفولوژی سطح ۵۸
- ۴-۶- طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X ۶۰
- ۴-۷- بررسی ویژگی های نوری لایه نانوذرات TiO_2 ۶۱
- ۴-۸- مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای با فتو آند ساخته شده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ۶۳
- ۴-۹- سنتز پودر نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ۶۴
- ۴-۹-۱- سنتز پودر TiO_2/SnO_2 به روش آبی - گرمایی ۶۴
- ۴-۹-۲- تهیه خمیر کامپوزیت نانو ذرات TiO_2/SnO_2 ۶۵
- ۴-۹-۳- آماده سازی فتو الکترو د ۶۶
- ۴-۱۰- مطالعه ویژگی های ساختاری نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 ۶۶
- ۴-۱۱- طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) ۷۰
- ۴-۱۲- ویژگی های نوری ۷۴
- ۴-۱۳- طیف نگاری رامان ۷۵
- ۴-۱۴- مورفولوژی سطح ۷۷
- ۴-۱۵- مشخصه یابی تفکیک انرژی پرتو X و نقشه عنصری سطحی ۸۲

۸۷-۴-۱۶- مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای با فتو آند ساخته شده از نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2

۸۹-۴-۱۷- جمع بندی

۹۱- فصل پنجم: جمع بندی و پیشنهادات

۹۲-۵-۱- جمع بندی

۹۳-۵-۲- پیشنهادات

۹۴- منابع

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ اجزای اصلی یک سلول خورشیدی رنگ دانه ای.....	۳
شکل ۲-۱ مولکول های رنگ با نام تجاری و همچنین بازده گزارش شده برای آنها.....	۵
شکل ۳-۱ اساس کار سلول خورشیدی رنگدانه ای.....	۷
شکل ۱-۲ تصویر SEM از سطح نانو ذرات TiO ₂ (بزرگنمایی الف: ۵۰۰ nm، ب: ۲۰۰۰ nm) باز پخت دردمای ۴۰۰ °C به مدت یک ساعت.....	۱۵
شکل ۲-۲ (الف) الگوی پراش XRD از نانو ذرات TiO ₂ لایه نشانی شده بر روی زیر لایه شیشه ای و باز پخت همان نمونه (ب) نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv لایه نازک نانو ذرات TiO ₂	۱۶
شکل ۳-۲ فرآیند شکل گیری ساختار سلسله مراتبی از فاز آاناتاز نانوسیم و نانومیله TiO ₂ بر روی شیشه FTO.....	۱۸
شکل ۴-۲ الگوی پراش پرتو ایکس (الف) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب و ج) و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (د) از ساختار سلسله مراتبی آاناتاز TiO ₂ سنتز شده به روش آبی - گرمایی در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۹ ساعت بر روی شیشه FTO.....	۱۹
شکل ۵-۲ مشخصه یابی فتوولتایی فتو آند ساخته شده با زمان های مختلف سنتز آبی - گرمایی از آرایه های نانو سیم TiO ₂ آاناتاز.....	۲۰
شکل ۶-۲ (الف) الگوی پراش پرتو ایکس (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (ج) و (د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانو ذرات فاز روتایل میکروکره TiO ₂ سنتز شده به روش آبی - گرمایی.....	۲۳
شکل ۷-۲ (الف) تصویر الگو وار عملکرد فتو آند در معرض نور و نقل انتقال الکترون (ب) منحنی چگالی جریان - ولتاژ سلول های خورشیدی رنگدانه ای قرار گرفته در معرض نور با شدت ۱۰۰ mW/cm ²	۲۴
شکل ۸-۲ الگوی XRD از میکرو کره های هسته پوسته TiO ₂ /SnO ₂ سنتز شده در دمای ۲۰۰ °C به مدت ۲۴ ساعت ، نسبت های متفاوت Sn/Ti به ترتیب : (a) 0/ 5 ، (b) 0.5/ 5 (c) ، 1/ 5 (d) ، 2/ 5 (e) ، 3/ 5 (f) 4/ 5 است.....	۲۸
شکل ۹-۲ تصاویر SEM گرفته شده از نمونه Sn/Ti نسبت 2/ 5 سنتز شده به روش آبی - گرمایی در دمای ۲۰۰ °C در زمانهای (a) ۶ ساعت (b) ۱۲ ساعت (c) ۲۴ ساعت (d) ۳۶ ساعت.....	۲۹
شکل ۱۰-۲ یک مدل احتمالی برای شکل گیری ساختار هسته-پوسته TiO ₂ @SnO ₂	۳۰

- شکل ۲-۱۱ منحنی چگالی جریان-ولتاژ و پارامترهای فتوولتایی مقایسه ساختار هسته-پوسته $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2$ ۳۰
- شکل ۳-۱ (الف)- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) (ب)- طرح واره ای از نتیجه برهمکنش پرتو الکترونی با نمونه ۳۵
- شکل ۳-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۳۶
- شکل ۳-۳ طرحواره نحوه پراش از صفحات بلوری ۳۸
- شکل ۳-۴ تصویر دستگاه طیف نگار ۴۰
- شکل ۳-۵ منحنی گاف نواری و نحوه محاسبه انرژی گاف نواری (Eg) نمونه TiO_2 ۴۱
- شکل ۳-۶: تصویر طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) مدل رایلی ۴۲
- شکل ۳-۷: تصویر دستگاه طیف نگاری رامان مدل $\text{uRaman}-532-\text{Ci}$ ۴۴
- شکل ۳-۸: شبیه ساز نور خورشید مدل NanoSAT-IIIS-200 ۴۵
- شکل ۳-۹ ظروف اتوکلاو قرار داده شده درون کوره در اشکال متفاوت حاوی محلول مواد اولیه ۴۷
- شکل ۳-۱۰ طرح واره روش آبی - گرمایی واجزای اصلی آن. در اینجا یک زیر لایه مستقیم درون اتوکلاو جهت لایه نشانی قرار گرفت ۴۷
- شکل ۴-۱ چینش دستگاه برای سنتز پلیمر مایع (پلی استر) جهت ساخت خمیر بهبود یافته ۵۱
- شکل ۴-۲ لوله آزمایش حاوی خمیر اکسید تیتانیوم که به صورت وارونه نگه داشته شده است ۵۲
- شکل ۴-۳ خمیر لایه نشانی شده به روش دکتر بلید بر روی شیشه رسانای FTO ۵۳
- شکل ۴-۴ (الف) طرح واره ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای ، (ب) سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده مبتنی بر نانو ذرات TiO_2 ۵۵
- شکل ۴-۵ الگوی XRD از نمونه پودری نانو ذرات TiO_2 ۵۵
- شکل ۴-۶ نمودار ویلیامسون -هال نانو ذرات TiO_2 ۵۶
- شکل ۴-۷ طیف رامان نمونه TiO_2 ۵۷
- شکل ۴-۸ (الف) تا (د) تصاویر FE-SEM از سطح نمونه نانو ذرات TiO_2 لایه نشانی شده بر روی شیشه FTO در چهار مقیاس مختلف ۵۹

- شکل ۴-۹ تصاویر مقطع عرضی گرفته شده از نمونه TiO_2 لایه نشانی شده بر روی FTO در مقیاس های مختلف ۶۰.....
- شکل ۴-۱۰ طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) لایه نازک نانوذرات TiO_2 ۶۱.....
- شکل ۴-۱۱ (الف) طیف جذب و (ب) منحنی عبور نانو ذرات TiO_2 لایه نشانی شده بر روی FTO ۶۲.....
- شکل ۴-۱۲ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه لایه نازک TiO_2 بر روی زیر لایه FTO ۶۳.....
- شکل ۴-۱۳ منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر اکسید تیتانیوم ۶۴.....
- شکل ۴-۱۴ خمیر کامپوزیت نانو ذرات TiO_2/SnO_2 لایه نشانی شده به روش دکتر بلید بر روی شیشه رسانای FTO ۶۵.....
- شکل ۴-۱۵ الگوی پراش XRD نمونه های پودری نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 سنتز شده به روش آبی - گرمایی با مدت زمان سنتز ۱۲ ساعت ۶۶.....
- شکل ۴-۱۶ الگوی پراش XRD نمونه های پودری نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 با مدت زمان سنتز ۲۰ ساعت (نمونه های C1 تا C4 به ترتیب مربوط به مقادیر مختلف ۰/۷، ۱/۰، ۱/۳ و ۱/۶ گرم از $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ است) ۶۸.....
- شکل ۴-۱۷ مقایسه الگوی پراش پرتو X سه نمونه مختلف. مدت زمان سنتز نمونه TiO_2 و D1، ۱۲ ساعت و نمونه C1، ۲۰ ساعت است ۷۰.....
- شکل ۴-۱۸ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) گرفته شده از نمونه پودری نانوکامپوزیت TiO_2/SnO_2 (الف) نمونه C1، (ب) نمونه C2، (ج) نمونه C3 ۷۱.....
- شکل ۴-۱۹ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) (الف) نمونه D1، (ب) نمونه D2 ۷۳.....
- شکل ۴-۲۰ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های لایه نازک TiO_2/SnO_2 بر روی زیر لایه FTO. (الف) D1، (ب) D2، (ج) D3 و (د) D4 ۷۴.....
- شکل ۴-۲۱ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های لایه نازک TiO_2/SnO_2 بر روی زیر لایه FTO. (الف) C1، (ب) C2، (ج) C3 و (د) C4 ۷۵.....
- شکل ۴-۲۲ نواحی مد فعال طیف رامان گرفته شده نمونه C1 تا C4 ۷۶.....
- شکل ۴-۲۳ (C1) تا (C4) تصاویر SEM از سطح نمونه ذرات نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 لایه نشانی شده بر روی شیشه FTO در دو مقیاس مختلف ۷۸.....
- شکل ۴-۲۴ تصاویر مقطع عرضی گرفته شده از نمونه های C1 و C2 نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 لایه نشانی شده بر روی FTO ۸۰.....

شکل ۴-۲۵ تصاویر TEM نمونه پودری C2 (نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) در مقیاس های متفاوت.....۸۱

شکل ۴-۲۶ تصاویر TEM الگوی پراش الکترونی نمونه پودری C2 (نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$).....۸۲

شکل ۴-۲۷ مشخصه یابی EDX پودر نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$۸۳

شکل ۴-۲۸ نقشه عنصری سطحی پودر نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ عناصر مربوط به هر نمونه در زیرشکل آن

قرار دارد.....۸۷

شکل ۴-۲۹ منحنی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با نمونه های کامپوزیت

$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$۸۷

شکل ۴-۳۰ منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی رنگدانهای ساخته شده با نمونه های کامپوزیت

$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$۸۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲ مشخصات جریان - ولتاژ لایه آناز TiO_2 به ضخامت $18 \mu m$ مورد استفاده در سلول خورشیدی رنگدانه ای .	۲۱
جدول ۲-۲ پارامترهای فتو ولتایی سلولهای خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با نمونه های MS20, MS10, MS30, MS P25 و	۲۵
جدول ۳-۲ پارامترهای فنی دستگاه لایه نشانی چرخشی برای پوشش لایه مسدود کننده با استفاده از محلول $TiCl_4$ بر روی زیر لایه FTO	۲۶
جدول ۴-۲ مقایسه ولتاژ مدار باز ، چگالی جریان ، فاکتور گنجایش ، و بازده سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با لایه مسدود کننده (نمونه های SC2, SC4 و SC6) و بدون لایه مسدود کننده (Bare FTO).	۲۶
جدول ۱-۴ اطلاعات مربوط به قله های پراش بدست آمده از داده های XRD	۵۶
جدول ۲-۴ نتایج حاصل از آنالیز XRD پودر TiO_2	۵۷
جدول ۳-۴ درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه لایه نازک نانو ذرات TiO_2 حاصل از مشخصه یابی EDX	۶۰
جدول ۴-۴ پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با اکسید تیتانیوم	۶۴
جدول ۵-۴ اندازه بلورکهای TiO_2 و SnO_2 نمونه های سنتز شده به روش آبی - گرمایی در مدت زمان ۱۲ ساعت	۶۷
جدول ۶-۴ نتایج حاصل از آنالیز پودر XRD نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 نمونه های سنتز شده به روش آبی - گرمایی در مدت زمان ۲۰ ساعت	۶۹
جدول ۷-۴ اندازه تقریبی ذرات نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2	۷۹
جدول ۸-۴ اندازه تقریبی حفره های ایجاد شده در سطح لایه ساخته شده با نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2	۷۹
جدول ۹-۴ ضخامت لایه نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 نشانده شد بر روی شیشه FTO به روش دکتر بلید	۸۰
جدول ۱۰-۴ درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه های پودری C1 تا C4	۸۴
جدول ۱۱-۴ پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با نمونه های کامپوزیت TiO_2/SnO_2	۸۹

فصل اول: سلول خورشیدی رنگدانه ای

۱-۱- مقدمه

در جهان صنعتی و با افزایش تقاضا برای انرژی، مبدل های پاک و کم آلاینده نظیر سلولهای خورشیدی و توربین های بادی جایگزین مناسبی برای منابع فسیلی می باشند. سلولهای خورشیدی رنگدانه ای^۱ (DSSCs) به دلیل هزینه کم تولید، سازگاری مناسب با محیط زیست، ساخت و پردازش آسان و بازده تبدیل انرژی نسبتا خوب گزینه مناسبی برای نسل های بعدی سلول های خورشیدی هستند. در مقایسه با سلولهای خورشیدی نسل اول (سیلیکونی) که نیاز به خلوص بسیار بالای مواد اولیه، محیط عاری از آلودگی و استفاده از تکنولوژی های بالا و پر هزینه دارند، سلول های خورشیدی رنگدانه ای در یک فضای آزمایشگاهی ساده و بدون توجه زیاد به خلوص مواد اولیه و محیط در یک اتمسفر معمولی آماده می شوند [۱].

اکسید های فلزی نظیر TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , SnO_2 و غیره کاندیدهای مناسبی برای ساخت فتوالکتروسلول های خورشیدی رنگدانه ای هستند [۲]. نانوذرات SnO_2 به دلیل داشتن دو ویژگی مهم از اهمیت بالایی برخوردار هستند. اول اینکه تحرک الکتریکی بالایی دارند؛ ($10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) که این عامل ترابری سریعتر الکترون را در مقایسه با اکسید تیتانیوم نشان می دهد. دوم اینکه دارای گاف نواری بزرگتر (در حدود $3/6 \text{ eV}$) است. این عامل منجر به کاهش حفره های اکسیدکننده در نوار ظرفیت می شود؛ و در دراز مدت منجر به ثبات سلول خورشیدی رنگدانه ای خواهد شد [۳]. برای افزایش بازده سلول خورشیدی رنگ دانه ای مبتنی بر SnO_2 روش های مختلفی مورد آزمایش قرار گرفته است. از جمله ترکیب آن با نانو ذراتی چون MgO , TiO_2 , ZnO می باشد که هدف اصلی این کار جلوگیری از باز ترکیب بار و افزایش بازده سلول است [۴]. از روش هایی چون میکروویو و آبی - گرمایی^۲ برای سنتز نانوذرات SnO_2 به صورت نانو صفحه ها و نانو لوله ها و غیره و یا ساختارهای کامپوزیتی مانند هسته - پوسته استفاده شده است [۵]. هدف ما در این پژوهش سنتز و مشخصه یابی نانو ذرات TiO_2

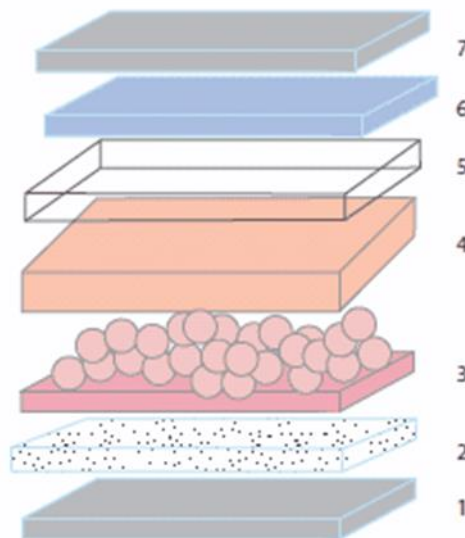
^۱ Dye-sensitized solar cell

^۲ Hydrothermal

سپس کامپوزیت نانو ذرات TiO_2 با SnO_2 به روش آبی - گرمایی، بررسی خواص اپتیکی و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از کامپوزیت نانو ذرات TiO_2/SnO_2 است .

۱-۱-۱- معرفی سلول خورشیدی رنگدانه ای (حساس به رنگ)

بحث حساسیت به رنگ به قرن نوزدهم یعنی اختراع عکاسی بر می گردد. در آن زمان ترکیبات هالید نقره برای ساخت فیلم های عکاسی سیاه سفید، توسط رنگ ها سنتز می شدند. استفاده از اثر فتو ولتایی در حساس سازی با رنگ در اوایل دهه ۱۹۹۰ توسط مایکل گراتزل^۱ و همکاران وی بدست آمد. آنها با استفاده از الکترودهایی که روی آنها مواد نانو ساختار لایه نشانی شده بود و با استفاده از رنگ های تزریق کننده بار یک سلول خورشیدی با بازده ۷ درصد ساختند [۶].



شکل ۱-۱ اجزای اصلی یک سلول خورشیدی رنگ دانه ای: ۱- زیر لایه شیشه ای شفاف ، ۲- لایه رسانای شفاف ، ۳- لایه متخلخل (نانو ذرات اکسید فلزی) به همراه رنگ حساس به نور، ۴- الکترولیت، ۵- لایه مهر و موم کننده و ضد نشت (پلیمر سرلین)، ۶- لایه رسانای فلزی ۷- زیر لایه شیشه ای شفاف [۷].

^۱ Grätzel

۱-۲- اجزای سلول خورشیدی رنگدانه ای

سلول خورشیدی رنگدانه ای از دو شیشه ای پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف که در بین آن ساختارهایی شامل فتو الکترو د نگه دارنده رنگ، رنگ های حساس به نور، الکترو لیت اکسایش- کاهش، الکترو د شمارنده (کاتد) و مواد ضد نشت قرار دارد؛ تشکیل شده است. در شکل ۱-۱ اجزای اصلی یک سلول خورشیدی رنگدانه ای نشان داده شده است که به ترتیب زیر است:

- ۱- اکسید رسانای شفاف TCO (الکترو د کار WE)
- ۲- زیر لایه اکسید متخلخل^۱
- ۳- فتو الکترو د با مولکولهای رنگ پوشش داده شده
- ۴- الکترو لیت شامل یون های اکسایش- کاهش
- ۵- لایه متفرق کننده الکترون (جلوگیری از باز ترکیب الکترون)
- ۶- الکترو د شمارنده لایه نشانی شده با پلاتین
- ۷- اکسید رسانای شفاف TCO (الکترو د شمارنده CE)
- ۸- شیشه پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف (TCO) به عنوان بستر برای فتو الکترو د دی اکسید تیتانیوم استفاده می شود، متداولترین آنها عبارتند از :

۱- دی اکسید قلع آلیایده شده با فلئور (FTO)

۲- اکسید ایندیوم - قلع (ITO)

۱-۲-۱- ساختار فتو الکترو د ها

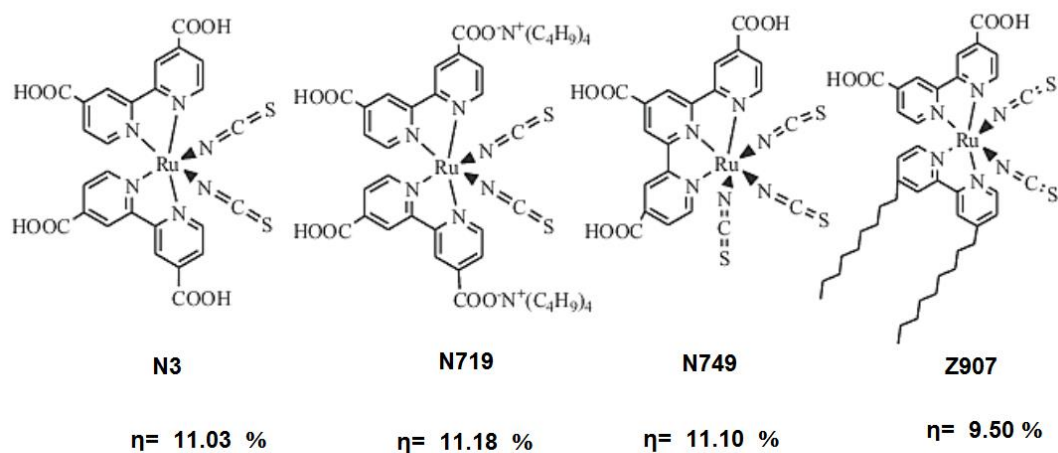
اکسید های فلزی نظیر SnO_2 ، Nb_2O_5 ، TiO_2 ، ZnO و غیره کاندیدهای مناسبی برای فتو الکترو د هستند. ساختارهای متفاوتی از آنها نظیر نانوذرات، نانولوله ها و نانوسیم ها برای بهبود کارایی تبدیل انرژی انرژی DSSCs مورد بررسی قرار گرفته است. نانوذره بودن این مواد نسبت سطح به حجم بالا را

^۱ mesoporous oxide

بوجود می آورد که خود عامل اصلی جذب رنگدانه است. دومین عامل داشتن تخلخل بالا در فرآیند سنتز است. الکترولیت باید به راحتی داخل این لایه نفوذ کرده و بتواند سرعت انتشار یون‌های یدید/تری یدید (یون‌های موجود در الکترولیت) به داخل لایه را کنترل کند. ترکیبات پلیمری مانند پلی اتیلن گلیکول و اتیلن سولز در حین ساخت خمیر یا محلول کلوییدی اضافه می شوند، در فرآیند خشک سازی یا رسوب گیری این تخلخل را به وجود می آورند [۸].

۲-۲-۱- رنگدانه ها

از رنگ کمپلکس‌های روتنیوم پلی‌پیریدین^۱ به‌عنوان رنگ حساس به نور استفاده می شود با این حال ترکیبات با نام های تجاری و قابلیت ها همچنین بازده های متفاوتی ساخته شده که به آنها در زیر و شکل ۲-۱ اشاره شده است :



η : بازده تبدیل انرژی

شکل ۲-۱ مولکول های رنگ با نام تجاری و همچنین بازده گزارش شده برای آنها [۷, ۹, ۱۰].

کمپلکس‌های روتنیوم بر پایه کربوکسی بی‌پیریدین و کربوکسی تری‌پیریدین مانند N3 یا رنگدانه

^۱ Ruthenium Polypyridine

قرمز (سیس - بیس دی تترا بوتیل آمونیوم (ایزو تیوسیاناتو) بیس - (۲،۲- بی-پیریدیل -۴،۴- دی کربوکسیلیک اسید) روتنیوم (II))، N719 (سیس - بیس دی ایزو تیوسیاناتو- بیس (۲،۲- بی پیریدیل -۴،۴- دی کربوکسیلاتو) روتنیو (II) بیس (تترا بوتیل آمونیوم))، N749 یا رنگدانه سیاه (تری ایزو تیوسیاناتو - (۲،۲:۶،۶- ترپیریدیل -۴،۴،۴- تری کربوکسیلاتو (روتنیوم (II) تریس (تترا بوتیل آمونیوم)) و Z907 (سیس - بیس دی ایزو تیوسیاناتو- (۲،۲- بی پیریدیل -۴،۴- دی کربوکسیلیک اسید)- (۲،۲- بی پیریدیل -۴،۴- دی نونیل) روتنیوم (II))).

۱-۲-۳- الکترولیت اکسایش - کاهش

الکترولیت استفاده شده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ شامل یون‌های اکسایش-کاهش یدید/تری یدید (I^-/I_3^-) می‌باشد که الکترون‌ها را بین فوتوالکتروود دی‌اکسید تیتانیوم و الکتروود شمارشگر جابجا می‌کند.

۱-۲-۴- الکتروود شمارنده (کاتد):

الکتروود شمارنده باید فلزی با فعالیت الکتروکاتالیزی بالا باشد. معمولاً از پلاتین، نقره یا طلا برای الکتروود شمارشگر استفاده می‌شود. استفاده از این مواد به علت پرهزینه بودن سبب شد که محققان تمایل به استفاده از مواد ارزان تر داشته باشند. در میان این عناصر کربن به علت هدایت الکتریکی بالا، ثبات مناسب، هزینه پایین، و فعالیت کاتالیزوری بالا مورد توجه قرار گرفت. کربن فعال، کربن سیاه، فیبر کربن، نانو لوله های کربنی، کربن فوم، گرافن و غیره از مواد کربنی هستند که در ساخت کاتد سلول خورشیدی مورد استفاده قرار گرفتند [۱۱].

۱-۲-۵- مواد ضد نشت :

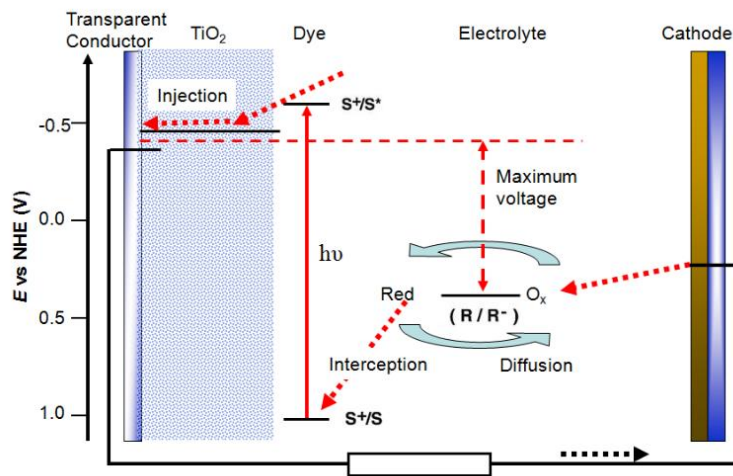
برای جلوگیری از هدر رفت و تبخیر الکترولیت از یک ماده ضد نشت استفاده می‌شود. در عین حال پایداری شیمیایی و فوتوشیمیایی ماده ضد نشت باید در نظر گرفته شود. سرلین (کوپلیمر اتیلن

و متاکریلیک اسید) سازگاری خوبی با شرایط ذکر شده دارد.

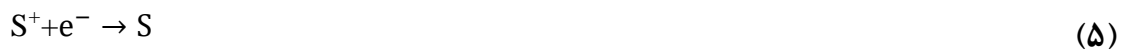
۳-۱- اساس کار سلول خورشیدی رنگدانه ای

جزئیات اصلی و نکات کلیدی کار یک سلول خورشیدی رنگدانه ای در شکل ۳-۱ نشان داده شده

است [۱۲].



شکل ۳-۱ اساس کار سلول خورشیدی رنگدانه ای





- ۱- شار فوتون های گسیل شده توسط رنگ نشانده شده روی سطح دی اکسید تیتانیوم جذب می شود و به دلیل انتقال الکترون، رنگ از حالت پایه (S) به حالت برانگیخته (S*) تبدیل می شود.
- ۲- الکترون های برانگیخته شده به نوار رسانش الکترون دی اکسید تیتانیوم تزریق و منجر به اکسایش رنگ می شوند.
- ۳- الکترون های تزریق شده، بین نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم انتشار یافته و میدان الکتریکی و در نتیجه جریان الکتریکی ایجاد می کنند. جریان الکتریکی به اکسید رسانای شفاف منتقل می شود و می تواند از طریق سیم کشی خارجی به الکترون شمارشگر و سپس محلول الکترولیت برسد.
- ۴- الکترون ها توسط یون تری یدید موجود در الکترولیت با جذب الکترون ها از الکترون شمارشگر و به یون یدید کاهش پیدا می کند.
- ۵- رنگ اکسید شده (S⁺) که در تماس با الکترولیت است، الکترون ها را از یون یدید پذیرش کرده و به حالت پایه (S) برگشته است.
- ۶- یون یدید نیز پس از انتقال الکترون به حالت اکسید شده ی خود یعنی یون تری یدید تبدیل شده است.

۴-۱- معرفی و نقش دی اکسید تیتانیوم در سلولهای خورشیدی رنگدانه

ای

دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) یک نیمرسانا با گاف نواری (باند گپ) در حدود ۳/۲ eV (آنا تا ۳/۲eV) و روتیل (۳eV) دارای طیف گسترده ای از خواص فیزیکی و شیمیایی از قبیل رسانایی الکتریکی، حساسیت به نور، فعالیت فتوولتاییک و ثبات شیمیایی در محیط اسیدی و آب است. دی اکسید تیتانیوم

در سه فاز آناتاز^۱، روتایل^۲، و بروکیت^۳ در زمینه های کاربردی چون کاتالیزورهای نوری، پوشش های ضد خوردگی، شیشه های ضد انعکاس و سلولهای خورشیدی استفاده شده است [۱۳]. از دیگر موارد استفاده از دی اکسید تیتانیوم می توان به اثر خودتمیز شوندگی، نقش ضد بخار، خاصیت ضد میکروبی، تصفیه آب برای سیستم های کشاورزی، تصفیه هوا و غیره اشاره کرد [۱۴]. این سلولها از نوع الکتروشیمیایی هستند چرا که پیکر بندی ساختاری آنها متشکل از چند لایه و یک الکترولیت است که در فاز مایع قرار دارد. از نیمرسانای نوع n- دی اکسید تیتانیوم به عنوان لایه مسدود کننده (لایه فشرده) و همچنین لایه های متخلخل آن در ساخت سلول استفاده می کنند. لایه مسدودکننده اکسید تیتانیوم با ضخامتی در حدود ۱۰۰ nm آماده می شود. هدف از ساخت این لایه جلوگیری از تماس مستقیم زوج ریداکس با سطح شیشه رسانا و همچنین جلوگیری از ایجاد تله های گیر انداز الکترون در مسیر حرکت الکترون است. همچنین باز ترکیب الکترون حفره را کاهش می دهد که نتیجه آن افزایش راندمان سلولهای خورشیدی رنگدانه ای می باشد [۱۵].

فیلم متخلخل TiO_2 نقش بسیار مهمی در ساخت سلول خورشیدی حساس شده به رنگها، نقاط کوانتومی و پروسیکاتیوها (Perovskites) ایفا می کند. در پیوندگاههای p-n نامتجانس سلول خورشیدی رنگدانه ای، اکسید تیتانیوم نقش نیمرسانای نوع-n و عامل حساس به نور نقش نیمرسانای نوع P- را ایفا می کند. هدف از دستیابی به ساختار متخلخل در لایه های نازک اکسید تیتانیوم جذب حداکثری عامل حساس به نور است. بنابراین لازم است که این ساختار سطح بسیار بزرگ داشته باشد تا بتواند مولکول رنگ بیشتری را بخود بگیرد. ساختار متخلخل باید پایداری مکانیکی مناسبی داشته باشد و قطر منافذ آن نباید بیشتر از ۵۰ nm باشد. روشهای متعددی برای بدست آوردن ساختار متخلخل اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز وجود دارد، که از جمله آن می توان به روش لایه نشانی چرخشی، آبی - گرمایی، اسپری پیرولیز و غیره اشاره کرد. در میان این روشها فرآیند آبی - گرمایی و استفاده از اتوکلاو یک روش

¹ Anatase
² Rutile
³ Brookite

بسیار سودمند برای بدست آوردن نانو ذراتی با ابعاد nm ۶ تا ۱۵ در دمای °C ۲۰۰ است [۱۶].

۱-۵- کامپوزیت TiO_2 /اکسیدهای فلزی و کاربرد آن در سلول خورشیدی

حساس به رنگ

فتو آندهای ساخته شده با دی اکسید تیتانیوم از ایراداتی اساسی چون تحرک کم بار الکتریکی و تراکم بالای سطح که موجب نوسانات بار الکتریکی می شود؛ رنج می برند. در همین راستا از موادی با شرایط متفاوت با دی اکسید تیتانیوم نظیر اکسیدهای فلزی ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 و یا ترکیبات کامپوزیتی (دو عنصری) از اکسیدهای فلزی مانند ZnO/TiO_2 , $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, ZnO/SnO_2 ، $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ و غیره استفاده شد. به طور خاص SnO_2 به دلیل خاص مورد توجه قرار گرفت: اول اینکه SnO_2 دارای تحرک الکتریکی بسیار بالا است ($100-500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) برای SnO_2 در حالی که برای TiO_2 مقدار $10-100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ است). دوم SnO_2 دارای یک گاف نواری بزرگتری در مقایسه با اکسید تیتانیوم است ($3/6 \text{ eV}$) با مینیمم نوار رسانش منفی ($\text{CBM} = -4/56 \text{ V}$)، که باعث تزریق بهتر الکترون از عامل حساس به نور به الکترودهای نیمرسانای می شود. با این وجود راندمان سلول های خورشیدی ساخته شده با SnO_2 پایین است؛ که علت آن پایین بودن ولتاژ مدار باز (V_{oc}) به خاطر موقعیت منفی تر نوار رسانش است. برای حل این موضوع دو راه وجود دارد:

۱- برای بهبود ولتاژ مدار باز (V_{oc}) اندازه نانو ذرات SnO_2 را بسیار کاهش یابد.

۲- برای جلوگیری یا کاهش باز ترکیبی حاملها، نانوذرات SnO_2 را با بلورینگی بسیار زیاد سنتز نمود.

با این حال کنترل اندازه نانوذرات SnO_2 بسیار دشوار است. بنابراین باید راه کارهای مناسبی اتخاذ کرد تا بتوان آن را با بلورینگی بالا سنتز کرد. گزارشات قبلی و مرور مقالات روش آبی - گرمایی را برای سنتز نانو ذرات SnO_2 پیشنهاد داده اند؛ گر چه بلورینگی بالای ندارد [۱۷]. نیمرسانای ZnO نیز با توجه

به داشتن گاف نواری ($3/3\text{eV}$) شبیه دی اکسید تیتانیوم توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تحرک بالای الکترونی ZnO ($115-155\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$) در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم سبب پایداری فرآیند انتقال الکترون حفره بین نوار ظرفیت و رسانش متناظر با آن شده که باز ترکیب الکترون حفره را کاهش داده است. با این حال سطح نانو ذرات ZnO برای جذب مولکول رنگ مناسب نبوده که این مورد نیز با ترکیب کردن آن با دی اکسید تیتانیوم تا حد قابل توجهی بهبود یافته است [۱۸].

۱-۶- جمع بندی

سلول های خورشیدی رنگدانه ای به دلیل هزینه پایین ساخت، مواد ارزان می توانند جایگزینی مناسبی برای سلول های خورشیدی نسل های قبل از خود باشند. با این حال بازدهی کم و طول عمر پایین از معایب اصلی و اساسی این نسل از سلول های خورشیدی است. تلاش برای بالا بردن راندمان سلول و افزایش طول عمر آن همچنان ادامه دارد. دی اکسید تیتانیوم به عنوان ماده اصلی در ساخت فتو آند این سلول مورد بررسی قرار گرفت و ساختار های متفاوتی از این عنصر نظیر نانو لوله، نانو میله، نانو ذرات متخلخل و غیره جهت افزایش راندمان در سلول استفاده شد. علاوه بر دی اکسید تیتانیوم از اکسیدهای فلزی و ترکیبات کامپوزیتی دیگری نیز استفاده شد تا شاید بتوان علاوه بر بهبود عملکرد سلول طول عمر آن را نیز افزایش داد. در مجموع می توان گفت با استفاده از مواد کامپوزیتی و روش های سنتز جدید می توان به آینده این نسل از سلول های خورشیدی امید وار بود و راهی برای تجاری شدن آن پیدا کرد. بنابر این تمرکز اصلی این پایان نامه ساخت فتوآند بهینه به عنوان یک بخش اصلی در سلول خورشیدی رنگدانه ای است.

فصل دوم: مطالعه نانو ساختارهای اکسید تیتانیوم و اکسید قلع و مروری بر مقالات

۲-۱-مقدمه

همانطور که گفته شد اکسید تیتانیوم نقش بسیار مهمی در ساختار سلول خورشیدی رنگدانه ای ایفا می کند و در سه فاز مختلف بلوری، آاناتاز، روتایل و بروکیت شکل می گیرد. ساختار های متفاوتی از نانو ذرات TiO_2 به همراه سایر اکسید های فلزی سنتز شده است که هر کدام کارایی و خواص منحصر به فردی داشته اند. سنتز آبی - گرمایی یک روش بسیار سودمند و نسبتاً سریع برای دست یابی به نانو ذرات است. این روش سنتز علاوه بر جلوگیری از هدر رفت مواد و صنعتی بودن، طیف وسیعی از مواد را شامل می شود. در این فصل به بررسی تعدادی از مقالات گزارش شده در خصوص نانو ذرات TiO_2 با ساختار متفاوت نظیر نانو لوله و میکروکره متشکل از نانو ذرات TiO_2 و غیره پرداخته شد. در ادامه فصل نیز ساختار هسته - پوسته $TiO_2@SnO_2$ مورد استفاده در سلول خورشیدی رنگدانه ای بررسی شد.

۲-۲-سنتز فاز بروکیت نانو ذرات TiO_2 به روش آبی - گرمایی

ازما^۱ و همکاران او نانو ذرات TiO_2 را به صورت تک فاز بروکیت به روش آبی - گرمایی تهیه نمودند و سلولی با بازده تبدیل فتوولتایی ۰/۶۴٪ ساختند [۱۹]. نانو ذرات TiO_2 به صورت مستقیم حین سنتز آبی - گرمایی بر روی زیر لایه شیشه ای FTO لایه نشانی شد. ایزوپروپوکسید تیتانیوم به عنوان پیش ماده تیتانیوم اسید هیدروکلریک و آب دو بار تقطیر به عنوان حلال استفاده شد. ابتدا 10 cm^3 آب دوبار تقطیر به همراه 10 cm^3 اسید هیدروکلریک درون یک بشر ریخته شد و کاملاً هم زده شد. سپس 2 cm^3 ایزو پروپوکسید تیتانیوم به صورت قطره قطره به محلول اضافه شده و تحت هم خوردن قرار گرفت تا محلولی کاملاً همگن و اندکی زرد رنگ ایجاد شود. به محلول دوباره 90 cm^3 آب دوبار تقطیر اضافه شد و یک زیر لایه تمیز FTO به صورتی که سمت رسانا بالا باشد درون بشر حاوی محلول قرار داده شد. بشر درون اتو

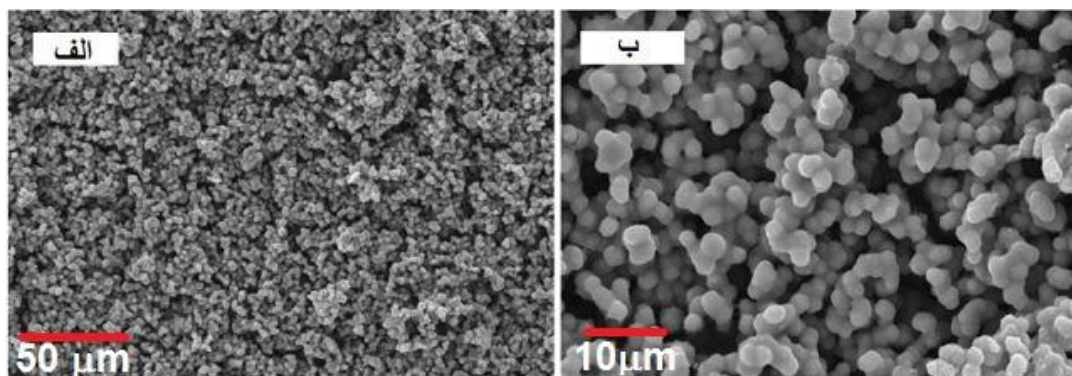
^۱ C. G. Ezema

کلاو گذاشته شد و به مدت ۴ ساعت تحت دمای 80°C قرار گرفت. پس از اتمام زمان و خارج کردن بشر از درون اتو کلاو زیر لایه شیشه ای FTO که بر روی آن از نانو ذرات TiO_2 لایه نشانی شده است به وسیله آب مقطر شستشو داده و سپس با سشواری خشک شد. لایه جهت پخت تحت دمای 673K به مدت یک ساعت درون کوره قرار داده شد و از آن به عنوان فتو آند در ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای استفاده گردید.

۱-۲-۲- ویژگی های ساختاری لایه های نازک ساخته شده از نانو ذرات فاز بروکیت

TiO_2

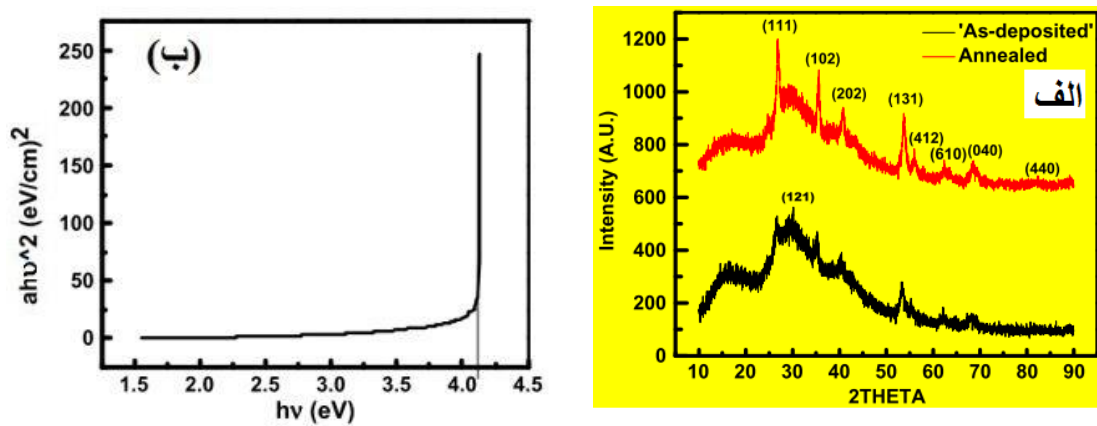
شکل ۱-۲ تصویر از سطح نانو ذرات TiO_2 را در مقیاس میکرومتر نشان می دهد. ساختار کروی و یکنواخت از این نانوذرات نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱-۲ (ب) ساختار کروی سنتز شده TiO_2 از اجتماع زنجیره کلوییدی با قطر ۱ تا $2\ \mu\text{m}$ تشکیل شده است.



شکل ۱-۲ تصویر SEM از سطح نانو ذرات TiO_2 (بزرگنمایی الف: ۵۰۰:ب: ۲۰۰۰) باز پخت در دمای 400°C به مدت یک ساعت [۱۹].

ذرات کروی ثانویه از حوزه های اولیه ای با ابعاد نانو متری شکل گرفته اند. با توجه به روش

های متفاوت سنتز و مواد اولیه چندین مورفولوژی متفاوتی از فاز بروکیت TiO_2 توسط محققان گزارش شده است که عبارتند از نانو لوله ها [۲۰]، نانو میله ها [۲۱]، نانو گل ها [۲۲] و نانو صفحه ها [۲۳]. معمولاً برای شناسایی نوع فاز موجود در TiO_2 از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده می شود. با توجه به شکل ۲-۲ الف می توان به وضوح فاز بروکیت را از روی قله (121) ($2\theta = 30.23^\circ$) تشخیص داد. منحنی پراش پرتو ایکس از نمونه سنتز شده نشان داد که فرآیند باز پخت تأثیری در تغییر فاز TiO_2 نداشته است و فقط ساختار بلوری آن را منسجم تر کرده است که این امر از برجسته تر شدن قله ها نسبت به قبل به خوبی نمایان است. این الگوی پراش با داده های (۰۵۱۴-۰۰۲-۰۰) استاندارد JCPDS مطابقت داده شد و فاز بروکیت نانو ذرات TiO_2 با ساختار بلوری راست گوش و گروه فضایی P63c شماره ۶۱ را تایید نمود.



شکل ۲-۲ (الف) الگوی پراش XRD از نانو ذرات TiO_2 لایه نشانی شده بر روی زیر لایه شیشه ای و باز پخت همان نمونه (ب) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه نازک نانو ذرات TiO_2 [۱۹].

با استفاده از فرمول دبای شرر اندازه دانه ها به مقدار $1/67 \text{ nm}$ برای حالت لایه نشانی شده مستقیم و $1/93 \text{ nm}$ برای همان نمونه بازپخت شده محاسبه گردید. در شکل ۲-۲ ب نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ با $h\nu$ (انرژی فوتون) نشان داده شد. محدوده انرژی های بالا منحنی به شکل یک خط مستقیم در آمده

است و با رسم یک خط مماس بر آن ($\alpha = 0$) مقدار گاف نواری برای فیلم لایه نازک TiO_2 در حدود $4/1\text{eV}$ بدست آمد.

افزایش مقدار گاف نواری ($4/1\text{eV}$) نسبت به موارد گزارش شده قبلی ($3/2\text{eV}$) برای فاز آاناتاز اکسید تیتانیوم) می تواند به علت کوچکی اندازه بلورک ها باشد.

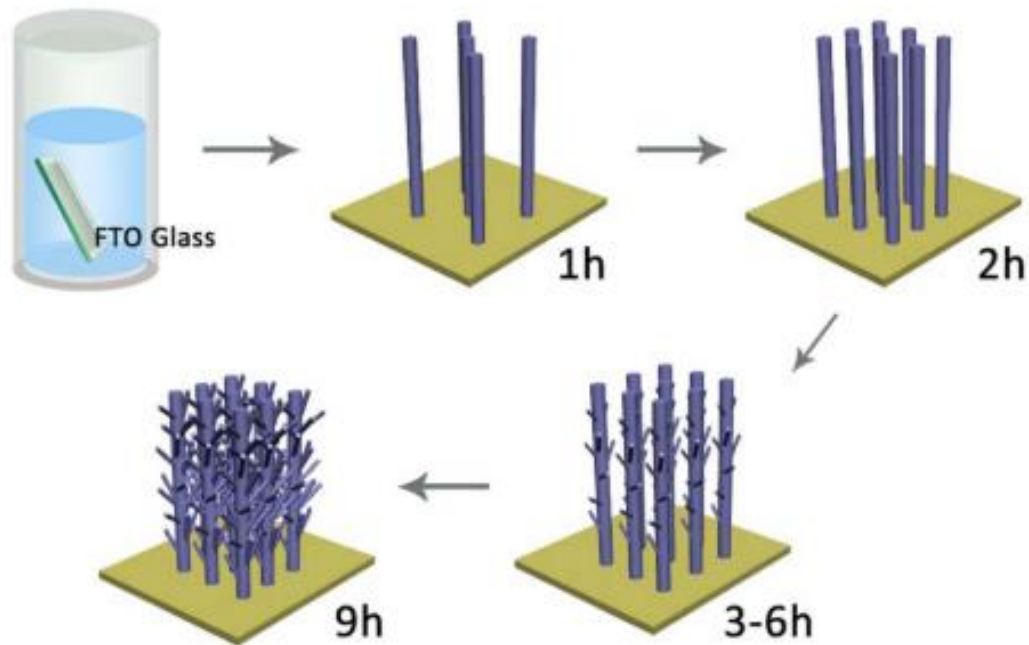
۳-۲- بررسی و مشخصه یابی ساختار سلسله مراتبی از نانو ذرات اکسید

تیتانیوم سنتز شده به روش آبی - گرمایی

و اکیویانگ و^۱ و همکاران او ساختار سلسله مراتبی از آرایه های نانو سیم TiO_2 را به صورت تک فاز آاناتاز به روش آبی - گرمایی تهیه نمودند و سلولی با بازده $7/34\%$ ساختند [۲۴]. برای این سنتز ابتدا به مخلوطی حاوی 30ml دی اتیلن گلیکول و 10ml آب دوبار تقطیر، $0/002\text{mol}$ $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ اضافه گردید و به مدت 30 دقیقه هم زده شد. مخلوط درون اتوکلاوی به حجم 50ml که از فولاد ضد زنگ ساخته شده و جداره داخلی آن با تفلون روکش گردیده ریخته شد. سپس یک شیشه FTO تمیز و یا یک شیشه FTO لایه نشانی شده با نانو ذرات TiO_2 به عنوان لایه مسدود کننده به صورت زاویه دار (شکل ۳-۲) درون تفلون قرار داده شد. لایه 100 نانومتری TiO_2 که به روش روشنشانی چرخشی بر روی شیشه FTO سنتز شد و پس از آن به مدت 30 دقیقه در دمای 500°C قرار داده شد. سنتز آبی - گرمایی به مدت 1 تا 12 ساعت تحت دمای 180°C انجام شد. پس از اتمام مدت زمان سنتز و خنک شدن اتوکلاو، شیشه FTO از درون آن برداشته شد و با آب دوبار یونیزه و اتانول شستشو گردید و به منظور خشک شدن لایه در دمای اتاق قرار داده شد. چگونگی تشکیل این نوع از ساختار سلسله مراتبی در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. در مرحله اولیه سنتز آبی - گرمایی نانو سیم های یک بعدی

^۱ Wu, Wu-Qiang Lei

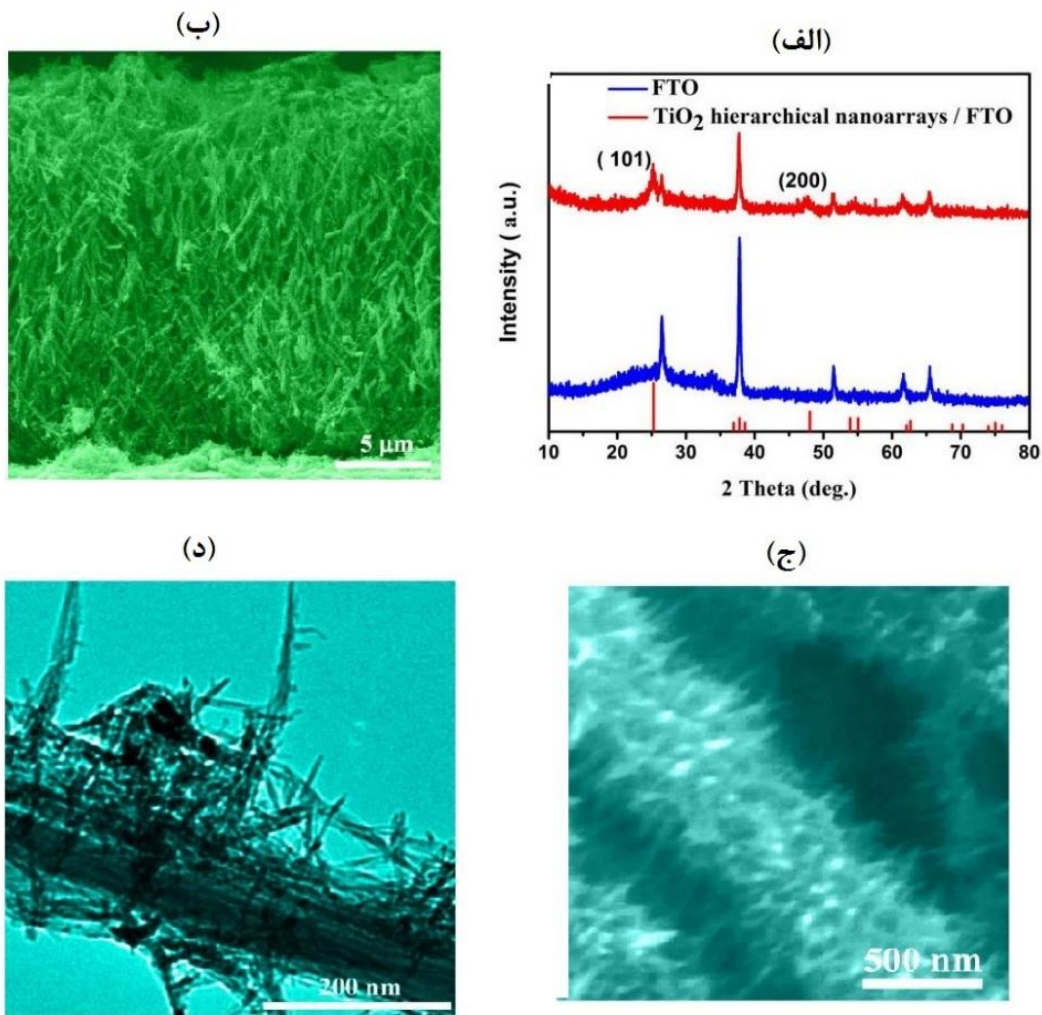
TiO₂ بر روی زیر لایه شیشه ای شروع به رشد می کنند. با افزایش زمان سنتز آرایه های بیشتری از نانو سیم های TiO₂ شکل گرفته و بر روی آنها نانو میله های TiO₂ نیز شروع به جوانه زدن می کنند. هرچه زمان سنتز افزایش یابد بر تعداد آنها نیز افزوده می شود و سطح با تعداد بیشتری از نانو سیم و نانو میله TiO₂ پوشانده می شود. در این ساختار سلسله مراتبی افزایش نانو سیم ها سبب ترابری بهتر الکترون و افزایش نانو میله های متصل به آن موجب تثبیت بیشتر مولکول رنگ و در نتیجه افزایش بازده سلول خواهد شد.



شکل ۲-۳ فرآیند شکل گیری ساختار سلسله مراتبی از فاز آاناتاز نانوسیم و نانومیله TiO₂ بر روی شیشه FTO [۲۴].

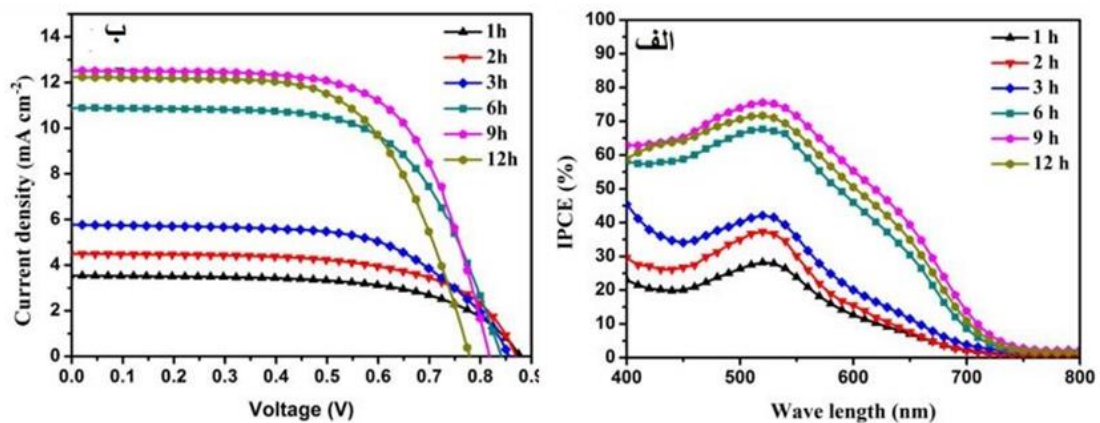
با اندازه گیری XRD خلوص فاز و ساختار نمونه های سنتز شده اندازه گیری شد. مکان قله ها در شکل ۲-۴ الف نشان می دهد که فاز رشد نمونه نانو آرایه های TiO₂ لایه نشانی شده بر روی شیشه FTO در آاناتاز بوده است (JCPDS card No.21-1272). هیچ فاز ثانویه دیگری مشاهده نگردیده است. تصاویر FESEM از نمونه سنتز شده TiO₂ لایه نشانی شده بر روی شیشه FTO نشان می دهد که آرایه

های از نانو سیم های TiO_2 شکل گرفته و بر روی آنها نانو میله های TiO_2 جوانه زده اند (شکل ۲-۴-ب، ج). تصویر TEM گرفته شده از نمونه بخوبی ساختار سلسله مراتبی نانو آرایه های TiO_2 را نشان داده است (شکل ۲-۴-د). قطر نانو سیم های TiO_2 ۹۵nm و طول جوانه ها (نانو میله ها) بین ۵۰nm تا ۳۰۰ nm با قطر ۵ nm اندازه گیری شد.



شکل ۲-۴ الگوی پراش پرتو ایکس (الف) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب و ج) و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (د) از ساختار سلسله مراتبی TiO_2 سنتز شده به روش آبی - گرمایی در دمای 180°C به مدت ۹ ساعت بر روی شیشه FTO [۲۴].

شکل ۲-۵ بازده تبدیل فوتون فرودی به جریان^۱ (شکل ۲-۵ الف) و منحنی چگالی جریان - ولتاژ (شکل ۲-۵ ب) سلولهای خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با فتوالکترودهایی که با زمانهای مختلف به روش آبی - گرمایی سنتز شده اند را نشان می دهد. نمونه ای که در طی ۹ ساعت سنتز شد بالاترین مقدار تبدیل فوتون به جریان را دارد. سطح زیر منحنی چگالی جریان - ولتاژ با افزایش زمان سنتز از ۶ ساعت تا ۱۲ افزایش یافته است (شکل ۲-۵ ب) که نشان از افزایش چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) است.



شکل ۲-۵ مشخصه‌یابی فتوولتایی فتو آند ساخته شده با زمان های مختلف سنتز آبی - گرمایی از آرایه های نانو سیم TiO_2 آاناتاز [۲۴].

بهبود قابل ملاحظه چگالی جریان را می توان ناشی از دو عامل مهم دانست : اول اینکه نمونه هایی که زمان سنتز آنها ۱ و ۲ ساعت طول کشید به صورت ساختار سلسله مراتبی نبوده و فقط شامل نانو سیم های صاف TiO_2 بودند (شکل ۲-۳). این نوع ساختارها جایگاههای مناسبی برای تثبیت مولکول رنگ ندارند و در نتیجه راندمان سلول را کاهش می دهند. با افزایش مدت زمان سنتز به ۶، ۹ و ۱۲ ساعت

¹ Incident Photon to Current Efficiency

ساختار سلسله مراتبی ناشی از جوانه زدن نانو میله TiO_2 بر روی نانو سیم های TiO_2 شکل گرفت. نانو میله ها سبب تثبیت بیشتر مولکول رنگ شدند. میزان جذب رنگ در چندین نمونه که ضخامت تمامی آنها $18\mu\text{m}$ است مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آنها در جدول ۱-۲ گرد آوری شد. به طور خاص میزان جذب رنگ در نمونه ای که طی ۹ ساعت سنتز گردید، به میزان 110 nmol cm^{-2} بوده که چهار برابر بیشتر از نمونه سنتز شده در مدت زمان ۱ ساعت است (جدول ۱-۲).

جدول ۲-۱ مشخصات جریان - ولتاژ لایه آنا تاز TiO_2 به ضخامت $18\mu\text{m}$ مورد استفاده در سلول خورشیدی رنگدانه ای [۲۴].

DSSC _s	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/mV	$\eta/\%$	FF	Adsorbed dye/ nmol cm^{-2}
1 h	3.54	878	1.92	0.62	24.0
2 h	4.49	869	2.43	0.62	28.2
3 h	5.77	856	3.02	0.61	46.5
6 h	10.88	841	5.81	0.64	76.1
9 h	12.50	818	6.74	0.66	110.0
CP-9 h	13.97	826	7.34	0.64	-
12 h	12.23	779	5.96	0.63	120.0

دوم اینکه نانو میله های TiO_2 فواصل بین نانو سیم های مجاور را پر کرده و سبب پراکندگی بیشتر نور شده اند که خود عامل مهمی در افزایش چگالی جریان اتصال کوتاه و در نتیجه افزایش راندمان سلول است.

۲-۴- سننز و مشخصه یابی ساختار میکروکره TiO_2 فاز روتایل به روش

آبی - گرمایی

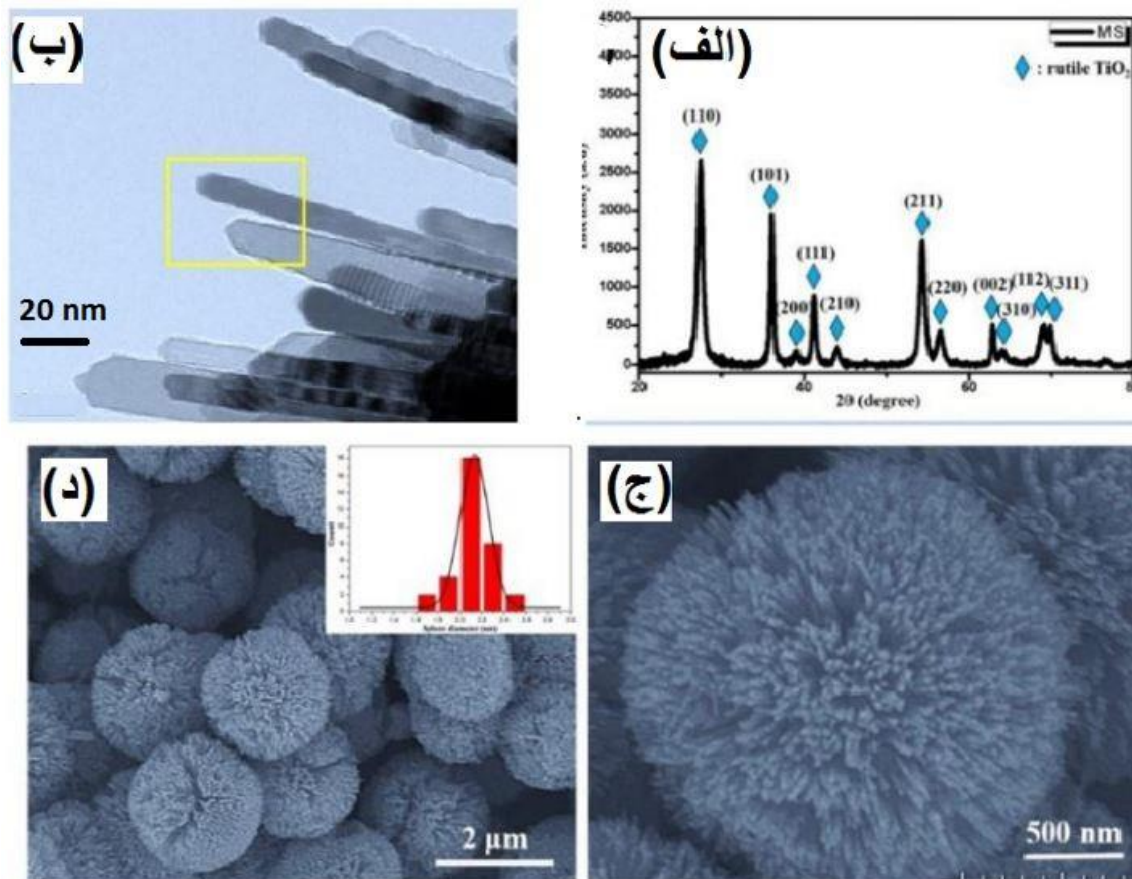
میکروکره های TiO_2 در فاز روتایل به روش آبی - گرمایی توسط ایکسیونگ هی^۱ و همکارانش

^۱ He, Xiong

سنتر شد [۲۵]. نتایج گزارش شده این ساختار افزایش پراکندگی نور، بهبود ترابری الکترون، کاهش بازترکیب الکترون-حفره و بازده ۹/۳٪ است. برای این سنتز ابتدا ۵ ml تترابوتیل تیتانات ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) به ۱/۵ ml هیدروکلریک اسید اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. به محلول ۱ mL $TiCl_4$ ۲ مولار اضافه شد و دوباره به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۲۵ mL متیل بنزن به درون مخلوط ریخته شد. پس از ۲ ساعت هم زدن مخلوط آن را به درون یک ظرف تفلون اتو کلاو انتقال داده شد و به مدت ۴ ساعت تحت دمای $150^\circ C$ قرار داده شد. محصول بدست آمده از سنتز با آب دو بار تقطیر و اتانول شستشو داده شد و سپس خشک گردید.

برای تهیه خمیر مشابه گزارشات قبلی مخلوطی از پودرمیکرو کره TiO_2 و نانو ذرات فاز آاناتاز TiO_2 به نسبت (۱:۰, ۳:۷, ۲:۸, ۱:۹) به محلول اتیلن سولز اضافه شد. سپس به مخلوط ۰/۸۱ ml تریپنول اضافه و همزده شد. خمیرهای آماده شده به ترتیب MS, MS30, MS20, MS10 نام گذاری شد و به روش دکتر بلید^۱ بر روی زیر لایه شیشه ای FTO لایه نشانی شد. همچنین جهت مقایسه و بررسی عملکرد نمونه های ذکر شده یک نمونه با خمیری از نانو ذرات اکسید تیتانیوم-P25 (اکسید تیتانیوم تجاری شامل ۸۰ درصد فاز آاناتاز ۲۰ درصد فاز روتایل) ساخته شد.

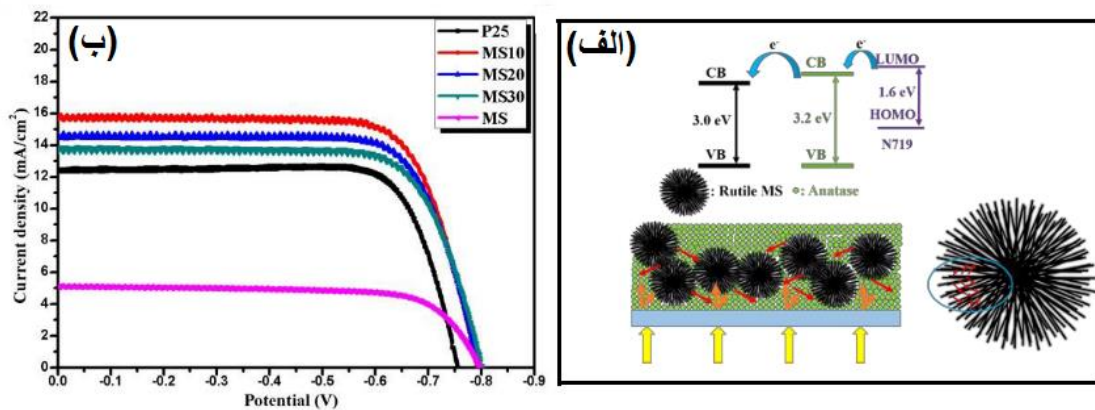
^۱ Doctor Blade



شکل ۲-۶ الف) الگوی پراش پرتو ایکس (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (ج) و (د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانو ذرات فاز روتایل میکروکره TiO_2 سنتز شده به روش آبی - گرمایی [۲۵].

شکل ۲-۶ الف) الگوی پراش پرتو X از میکروکره های TiO_2 را نشان می دهد. قله های پراش ثبت شده در تطابق کامل با الگوی فاز روتایل (JCPDS card No 21-1276) است. شکل ۲-۶ ب) تصویر TEM گرفته شده از نانو میله ها را نشان می دهد. میانگین قطر این نانو میله ها بین ۸ تا ۱۲ nm است. شکل ۲-۶ ج) و (د) تصاویر SEM از ساختار میکروکره TiO_2 به روش آبی - گرمایی را نشان می دهد. مشاهده گردید که ساختار آن کروی و یکنواخت بوده و از واحدهای کوچکتر نانو میله ساخته شده است. در تصاویر SEM قطر این میکروکره ها در حدود $2/1 \mu\text{m}$ محاسبه شد. در شکل ۲-۶ الف) طرح واره ای از نمونه حاوی نانو ذرات اکسید تیتانیوم- P25 و میکروکره های روتایل TiO_2 و مسیر حرکت نور و الکترون در بین آن نشان داده شده است. پراکندگی نور بر اثر واحدهای سوزنی شکلی که

سازه اولیه میکروکره TiO_2 هستند، اتفاق می افتد. علاوه بر این چنانچه در شکل دیده می شود لبه نوار رسانش در فاز آناتاز بالاتر از لبه رسانش در فاز روتایل TiO_2 است، از این رو این امکان وجود دارد که جریان الکترونی از ساختار آناتاز به روتایل TiO_2 با توجه به شیب یاد شده صورت پذیرد. بنابراین قابلیت پراکندگی نور و ترابری الکترون فوتو آند بهبود می یابد که خود عامل مهمی در افزایش راندمان سلول است.



شکل ۲-۷ (الف) تصویر الگووار عملکرد فتو آند در معرض نور و نقل انتقال الکترون (ب) منحنی چگالی جریان - ولتاژ سلول های خورشیدی رنگدانه ای قرار گرفته در معرض نور با شدت 100 mW/cm^2 [۲۵].

برای بررسی عملکرد سلول خورشیدی ساخته شده ویژگی های جریان - ولتاژ نمونه های ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-۷-ب). پارامترهای فتوولتایی نمونه های مختلف در جدول شماره ۲-۲ آورده شد. بازده فوتوآند ساخته شده با نانو ذرات اکسید تیتانیوم P25 ۳۷/۰۷٪ است. فوتوآند نمونه MS10 با بازده ۳۰/۹٪ بالاترین راندمان تبدیل نور به الکتروسیته را دارد و ۲۶/۲٪ کارایی سلول را نسبت به نمونه P25 افزایش داده است.

جدول ۲-۲ پارامترهای فتو ولتایی سلولهای خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با نمونه های MS20, MS30, MS10, MS و P25 [۲۵].

Photoanode	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
P25	12.5	756	78.0	7.37
MS10	15.6	792	75.3	9.30
MS20	14.6	795	74.7	8.67
MS30	13.6	801	75.1	8.18
MS	5.1	797	72.6	2.95

۲-۵- نانوذرات TiO_2 به عنوان لایه مسدود کننده

لایه نازکی به ضخامت چند نانو متری از نانوذرات TiO_2 (لایه مسدود کننده) بر روی زیر لایه شیشه ای فتو آند سلول خورشیدی می تواند عملکرد کلی دستگاه را بهبود بخشد. یک نمونه از روش سنتز این لایه توسط الکس سانگیوریگی^۱ و همکارانش ارائه شد [۲۶]. آنها محلولی از پیش ماده اولیه $TiCl_4$ تهیه کرده و به روش لایه نشانی چرخشی بر روی زیر لایه مورد نظر لایه نشانی کردند. نتایج نشان داد که لایه مسدود کننده می تواند خواص فتوولتایی را در سلول خورشیدی رنگدانه ای بهبود داده و بازده سلول را تا ۸۴٪ افزایش دهد. لایه نشانی به روش لایه نشانی چرخشی بر روی زیر لایه شیشه ای رسانای FTO (مقاومت صفحه $7 \Omega/sq$) با استفاده از دستگاه لایه نشانی چرخشی انجام شد. محلول ۵۰ mM از تتراکلرید تیتانیوم با اتانول خالص در یک حمام یخ تهیه شد. برای تنظیم پارامترهای موثر بر سنتز لایه نشانی چرخشی محلول تهیه شده از نظر گرانی دینامیکی، کشش سطحی و زاویه تماس مورد آزمایش قرار گرفت. پس از لایه نشانی $TiCl_4$ بر روی FTO نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه در تحت دمای $450^\circ C$ تحت باز پخت قرار گرفت. ضخامت و چگالی لایه در روش لایه نشانی چرخشی متأثر از تعداد دور دستگاه و تأخیر هایی^۲ است که در حین این چرخش ها اتفاق می افتد (جدول ۲-۳). برای بررسی عملکرد لایه مسدود کننده بر روی سلول چهار نمونه مورد بررسی قرار

^۱ Alex Sangiorgi

^۲ Step

گرفت. نمونه Bare FTO (FTO خالی) و سه نمونه SC2، SC4 و SC6 که بر اساس تعداد چرخش و مدت زمان نگه داشتن چرخش دستگاه نامگذاری شد.

جدول ۲-۳ پارامتر های فنی دستگاه لایه نشانی چرخشی برای پوشش لایه مسدود کننده با استفاده از محلول $TiCl_4$ بر روی زیر لایه FTO

Sample	Step	Acceleration (rpm s ⁻¹)	Velocity (rpm)	Dwell (s)
SC2	I	700	1000	10
	II		1000	5
SC4	I	500	1000	10
	II		700	5
SC6	I	400	600	10
	II		500	5

جدول ۲-۴ مقایسه ولتاژ مدار باز، چگالی جریان، فاکتور گنجایش، و بازده سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با لایه مسدود کننده (نمونه های SC2، SC4 و SC6) و بدون لایه مسدود کننده (Bare FTO).

Photoanode	V_{OC} (mV)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
Bare-FTO	444 ± 2	5.88 ± 0.03	47 ± 1	1.21 ± 0.04
SC2	515 ± 5	6.90 ± 0.03	63 ± 1	2.23 ± 0.08
SC4	494 ± 4	6.94 ± 0.03	55 ± 1	1.87 ± 0.06
SC6	496 ± 2	6.08 ± 0.02	58 ± 1	1.76 ± 0.04

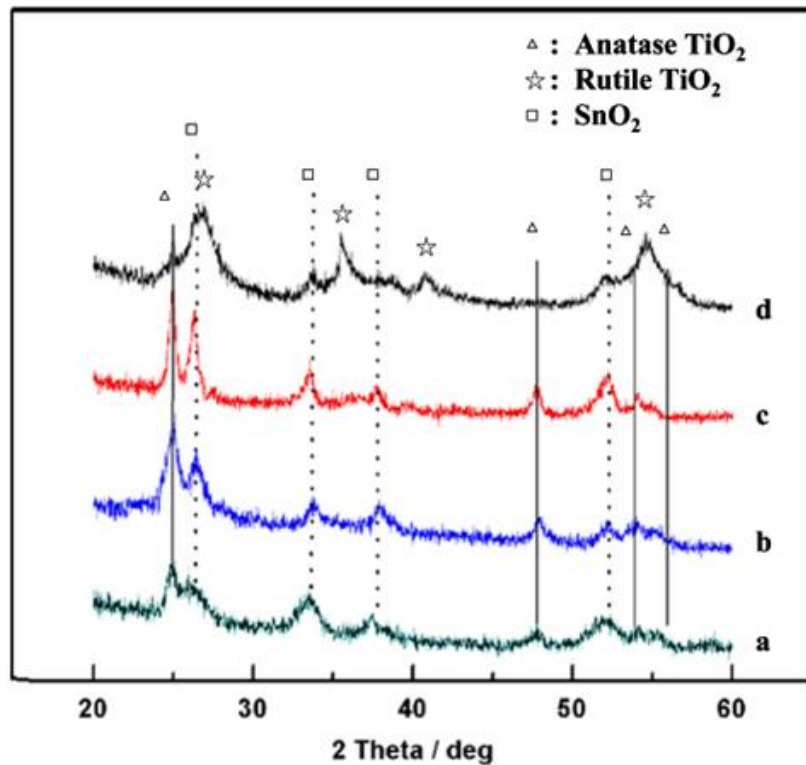
پارامترهای فتوولتایی نمونه های SC2، SC4، SC6 در جدول شماره ۲-۴ گردآوری شده است. نتایج نشان داد که لایه مسدود کننده سبب بهبود راندمان سلول تا نزدیک به دو برابر شده است. سلول ساخته شده با FTO خالی بازده ای در حدود ۱/۲٪ داشته است که با اضافه شدن لایه مسدود کننده در نمونه SC2 به مقدار ۲/۲٪ افزایش یافته است. علت افزایش راندمان در نمونه SC2 چرخش متناسب با گامهای توقف دستگاه عنوان گردید که سبب یکنواختی سطح و کاهش زبری آن شده است.

۲-۶- بررسی ساختار هسته-پوسته میکروکره های $TiO_2@SnO_2$

میکروکره‌های هسته-پوسته $TiO_2@SnO_2$ ساختار سلسله مراتبی است که هسته آن را TiO_2 و پوسته را SnO_2 تشکیل می‌دهد. ویژگی ذاتی ساختارهای متشکل از میکروکره‌های هسته-پوسته این است که دارای یک سطح وسیع بوده و با داشتن ساختار سلسله مراتبی پراکندگی نور را افزایش می‌دهد. افزایش عامل سطح سبب جذب حداکثری مولکول رنگ می‌شود و عامل دوم طول عمر الکترون را افزایش داده و باز ترکیب الکترون-حفره را کم می‌کند. این عوامل موجب بهبود بازده سلول می‌گردد.

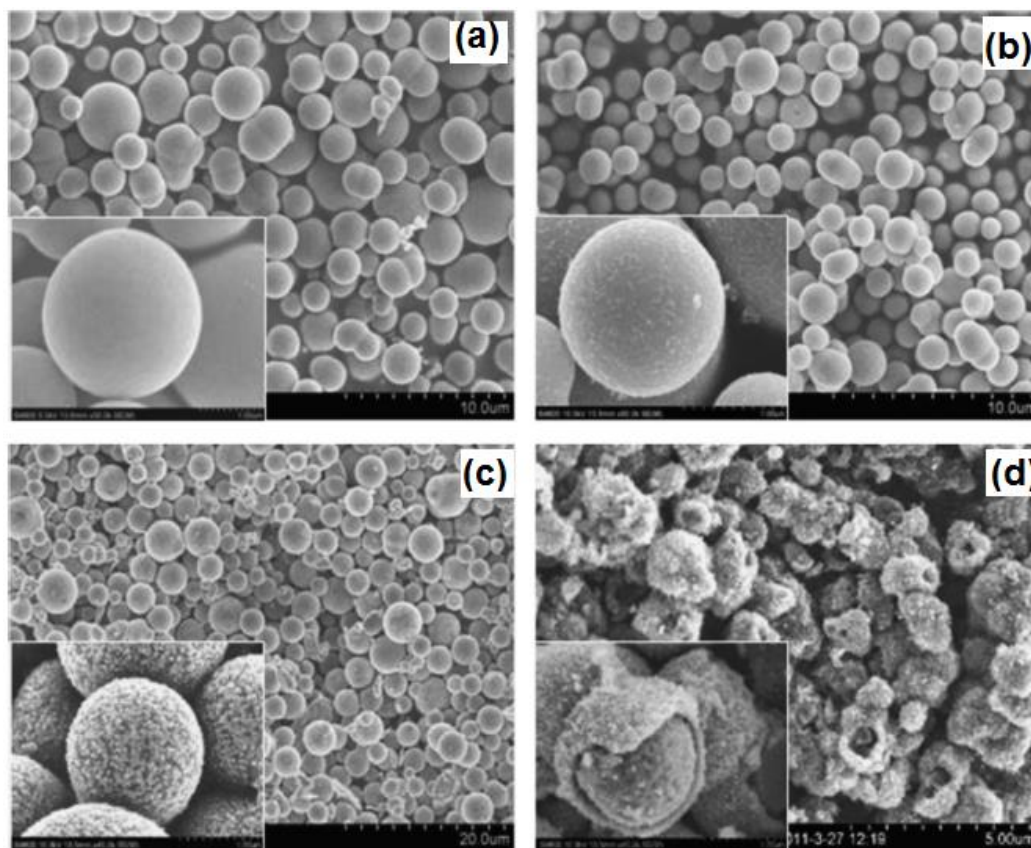
پنگ^۱ و همکاران او میکروکره‌های هسته-پوسته TiO_2/SnO_2 را به روش آبی-گرماپی سنتز کرده و موفق به ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای با بازده ۶/۲۴٪ از آن شدند [۳]. برای این نوع سنتز ابتدا کلرید قلع (IV) ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱، ۰/۴، ۰/۷، ۱/۰، ۱/۳ gr و ۴۲ ml ایزو پروپانول الکل اضافه شد و تا شفافیت کامل هم‌زده شد. سپس مقدار ۱/۵ mL تیتانیوم ایزوپروپوکساید ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$) را با قطره چکان به آن اضافه شد و برای همگن و یکنواخت شدن به مدت ۵ دقیقه تحت هم‌زدن قرار گرفت. نسبت $\frac{Sn}{Ti}$ برای مقادیر مختلف سنتز به ترتیب: $\frac{۰}{۵}$ ، $\frac{۰.۵}{۵}$ ، $\frac{۱}{۵}$ ، $\frac{۲}{۵}$ ، $\frac{۳}{۵}$ و $\frac{۴}{۵}$ محاسبه شد. در پایان در حالی که محلول به شدت هم‌زده می‌شد ۳۰ μL دی اتلین تری آمین به آن اضافه گردید. ترکیب حاصل در یک ظرف تفلون ۶۰ mL ریخته شد و در درون کوره تحت دمای $200^\circ C$ به مدت ۶ تا ۳۶ ساعت قرار گرفت. پس از رسیدن کوره به دمای اتاق، محتویات ظرف به دستگاه سانتریفیوژ انتقال داده شد و با اتانول شستشوداده شد. برای خشک شدن کامل پودر نانو ذرات TiO_2/SnO_2 به مدت یک شب در دمای $60^\circ C$ نگه داشته شد و از این پودر برای تهیه خمیر استفاده گردید. شکل ۲-۷ الگوی XRD از نمونه‌های سنتز شده به روش آبی-گرماپی را نشان می‌دهد.

^۱ Pang, Aiyang



شکل ۸-۲ الگوی XRD از میکرو کره های هسته پوسته $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ سنتز شده در دمای 200°C به مدت ۲۴ ساعت، نسبت های متفاوت Sn/Ti به ترتیب: (a) $\frac{0}{5}$ ، (b) $\frac{0.5}{5}$ ، (c) $\frac{1}{5}$ ، (d) $\frac{2}{5}$ ، (e) $\frac{3}{5}$ ، (f) $\frac{4}{5}$ است [۳].

تصویر نشان می دهد که فاز اصلی برای نمونه هایی که مدت زمان سنتز آنها کم بود آمورف است (شکل ۸-۲ (a)). با افزایش زمان سنتز دو فاز SnO_2 و TiO_2 شروع به شکل گیری می کنند (شکل ۸-۲ (b) و (c)). با افزایش مدت زمان سنتز تا ۳۶ ساعت می توان به فاز روتایل TiO_2 دست یافت (شکل ۸-۲ (d)). این حالت می تواند به خاطر نقش پیش ماده SnCl_4 باشد که می تواند به عنوان یک کانی ساز در شکل گیری نوع بروکیت یا روتایل TiO_2 عمل کند [۳].



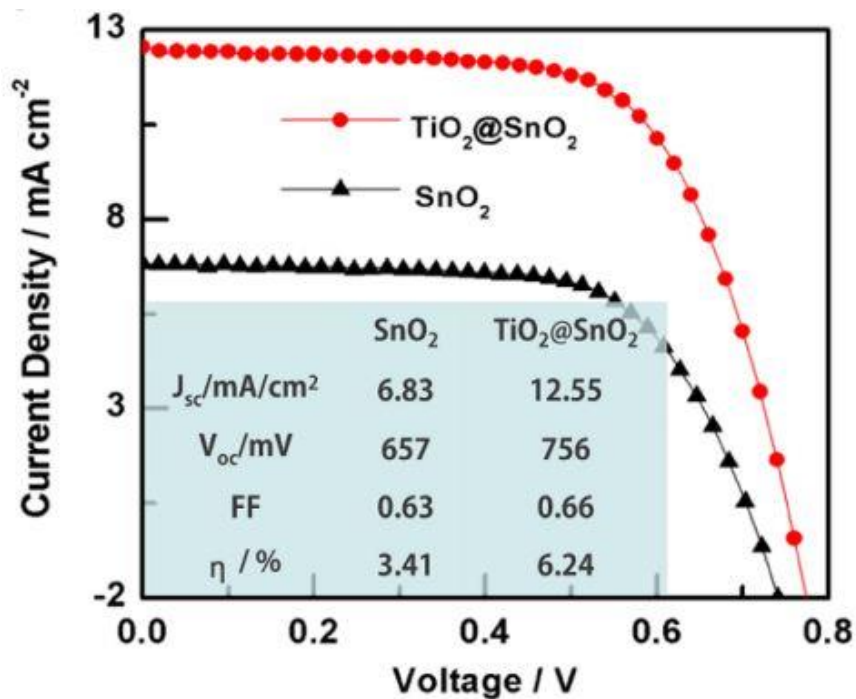
شکل ۹-۲ تصاویر SEM گرفته شده از نمونه Sn/Ti نسبت $\frac{2}{5}$ سنتز شده به روش آبی - گرمایی در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۰۰ در زمانهای (a) ۶ ساعت (b) ۱۲ ساعت (c) ۲۴ ساعت (d) ۳۶ ساعت [۳].

شکل ۹-۲ (a) تا (c) نشان می دهد با افزایش زمان سنتز تجمع ذرات بر سطح میکروکره ها افزایش یافته است. با افزایش زمان سنتز تا ۳۶ این تجمع ها نیز افزایش یافته و ساختار هسته پوسته نمایان می شود (شکل ۹-۲ (d)). شکل گیری ساختار هسته پوسته در شکل ۲-۱۰ به صورت طرح وار نشان داده شده است. در ابتدا در طی سنتز تیتانیوم ایزو پروپوکساید هیدرولیز شده و هسته های TiO_2 شکل می گیرد. این هسته ها رشد کرده و به هم متصل شده و منجر به تشکیل ساختار میکروکره می شوند. با افزایش زمان سنتز میکروکره ها TiO_2 با ذرات SnO_2 به طور کامل پوشیده می شود. به این شکل که یک سر زنجیره دی اتیلن تری آمین به Sn وصل می شود (Sn-DETA) و با تجمع آنها به صورت تصادفی سر دیگر آن به اتمهای TiO_2 متصل می گردد. با حذف دی اتیلن تری آمین در اثر

افزایش دما و بخار شدن میکروکره $\text{TiO}_2@ \text{SnO}_2$ شکل می گیرند.



شکل ۱-۲ یک مدل احتمالی برای شکل گیری ساختار هسته-پوسته $\text{TiO}_2@ \text{SnO}_2$ [۳].



شکل ۱-۲ منحنی چگالی جریان-ولتاژ و پارامترهای فتوولتاییک مقایسه ساختار هسته-پوسته $\text{TiO}_2@ \text{SnO}_2$ [۳].

شکل ۲-۱۱ پارامترهای اصلی فتوولتایی دو نمونه از سلول ساخته شده را نشان می دهد. سلول ساخته شده با ساختار هسته-پوسته $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2$ بازده بالاتری نسبت به سلول مبتنی بر SnO_2 دارد و چگالی جریان نزدیک به دو برابر شده است. مهمترین علت این افزایش بازده می تواند به خاطر نقش TiO_2 در میکروکره های هسته-پوسته است که مولکول رنگ بیشتری به خود جذب کرده است.

۲-۷- جمع بندی فصل

در این فصل به بررسی ساختارهای مختلف دی اکسید تیتانیوم و تاثیر آن بر عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه ای پرداخته شد. نحوه سنتز سه فاز مختلف آاناتاز ، بروکیت ، روتایل برای اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ساختارهای سلسله مراتبی مثل هسته-پوسته از ترکیب نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با سایر عناصر تشکیل شده بود آورده شد. در این بخش از مقالاتی که در آن از روش سنتز آبی - گرمایی بکارگیری شده بود استفاده گردید. دمای پخت، مدت زمان سنتز، و بکار گیری از پیش ماده های مختلف در سنتز آبی - گرمایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی ها نشان داد که استفاده از روش آبی - گرمایی می تواند یک روش سودمند جهت دستیابی به ساختارهای بلوری متفاوت برای عناصر مختلف باشد و می توان از این روش برای سنتز مواد مختلف در بهبود عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه ای بهره جست.

فصل سوم: معرفی دستگاه‌های تشخیص‌یابی و سنسوربه‌روش آبی-کرمایی

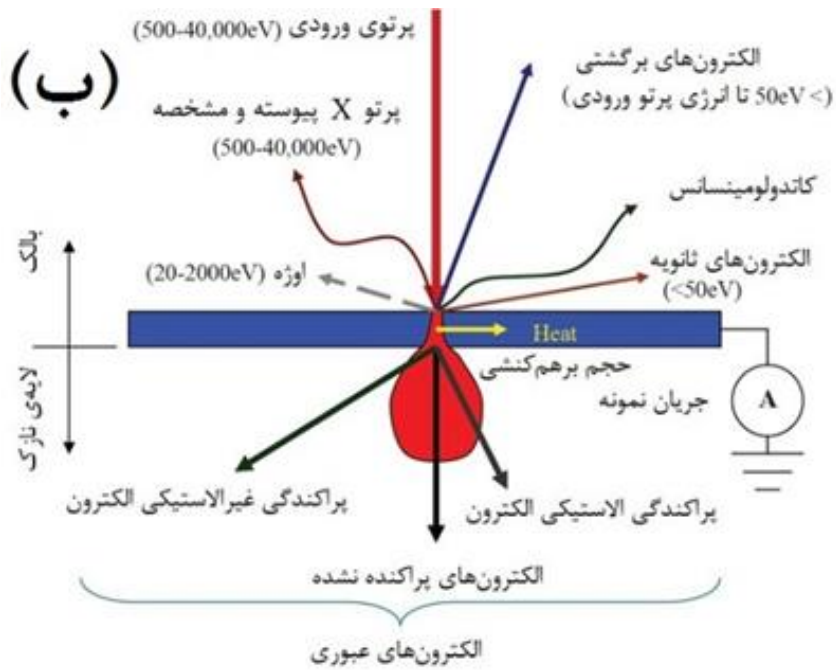
۳-۱- مقدمه

مشخصه‌یابی نانو مواد به معنای تعیین مشخصات متنوعی از نانو ساختارها شامل: اندازه ذرات (بین ۱ تا ۱۰۰ nm)، شکل ذرات (کروی، سوزنی، لوله‌ای، بی‌شکل و غیره)، ویژگی‌های نوری، مکانیکی، سطحی (زبری، یکنواختی و غیره)، مغناطیسی و غیره می‌باشد. برای تعیین هر یک از خصوصیات یاد شده از ابزار و روش‌های متفاوتی استفاده می‌شود. در این فصل به معرفی ابزار و تجهیزاتی که نقش مهمی در تعیین ساختار فیزیکی و شیمیایی نانو ساختارها دارند، پرداخته می‌شود و در ادامه روش سنتز آبی - گرمایی که روشی بسیار کارآمد در سنتز نانو ذرات فلزی و کامپوزیتی است مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی

اساس کار میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM) به این ترتیب است که با اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز (فلزی نوک تیز) باعث کاهش سد پتانسیل الکترون شده در نتیجه پدیده تونل زنی رخ می‌دهد که در نتیجه آن شار بزرگی از الکترون‌ها تشکیل می‌گردد (شکل ۳-۱ الف). هرچه میدان الکتریکی اعمال شده بزرگتر باشد شار الکترونی گسیل شده نیز بیشتر است. پرتو الکترونی تشکیل شده را به کمک لنزهای مغناطیسی کانونی کرده و بر سطح ماده مورد نظر می‌تابانند. وقتی پرتوی الکترونی با نمونه برخورد می‌کند، بین آنها برهمکنش روی می‌دهد که نتیجه آن گسیل پرتوهایی است که با کمک آشکارسازها دریافت و شناسایی می‌شوند و مشخصات ماده را آشکار می‌سازند. شکل ۳-۱ (ب) طرح الگووار از پرتوهایی که از نمونه گسیل می‌شود را نشان می‌دهد. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از توپوگرافی سطح نمونه هستند [۲۶]. معمولاً در مواد نارسا سطح نمونه را با لایه نازکی از کربن، طلا، یا آلیاژ طلا پوشش می‌دهند تا اتصال الکتریکی بین نمونه و پایه برقرار شود. نمونه‌ها باید خشک و عاری از هرگونه مواد چربی و حلال‌ها بوده و برای نمونه‌های پودری نیز باید آنها را بر روی یک لایه رسانا آماده نمود [۲۷]. مدل دستگاه

FESEM استفاده شده در این پایان نامه MIRA II می باشد.



شکل ۱-۳ (الف)- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) (ب)- طرح واره ای از نتیجه برهم‌کنش پرتو الکترونی با نمونه



شکل ۳-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) [۲۸].

۳-۳- میکروسکوپ الکترونی عبوری

میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ نوعی میکروسکوپ الکترونی است که در آن پرتویی از الکترون‌ها از یک نمونه بسیار نازک عبور می‌کنند و در اثر تعامل الکترون‌های عبوری با نمونه تصویر تشکیل می‌شود. تصویر بر روی یک ابزار تصویر ساز مانند یک صفحه نمایش فلورسنت، متمرکز و بزرگنمایی می‌شود، یا توسط دستگاه بارجفت شده^۲ که نوعی حسگر تصویر برداری است آشکار می‌گردد. از جمله کاربرد های میکروسکوپ الکترونی عبوری می‌توان به: تعیین جهت رشد مواد بلورین و صفحات کریستالی، تعیین عیوب بلوری و مرزدانه‌ها، استحاله‌های فازی، بازیابی و تبلور مجدد، بررسی‌های ساختاری، بررسی سطوح شکست، تشخیص مناطق دارای تنش پسماند، شناسایی ترکیب شیمیایی فازهای غیرآلی و غیره اشاره کرد. تصاویر این دستگاه ناشی از دو وضعیت متفاوت تصویر برداری است که میدان روشن و میدان

^۱ Transmission electron microscopy

^۲ Charge-coupled device

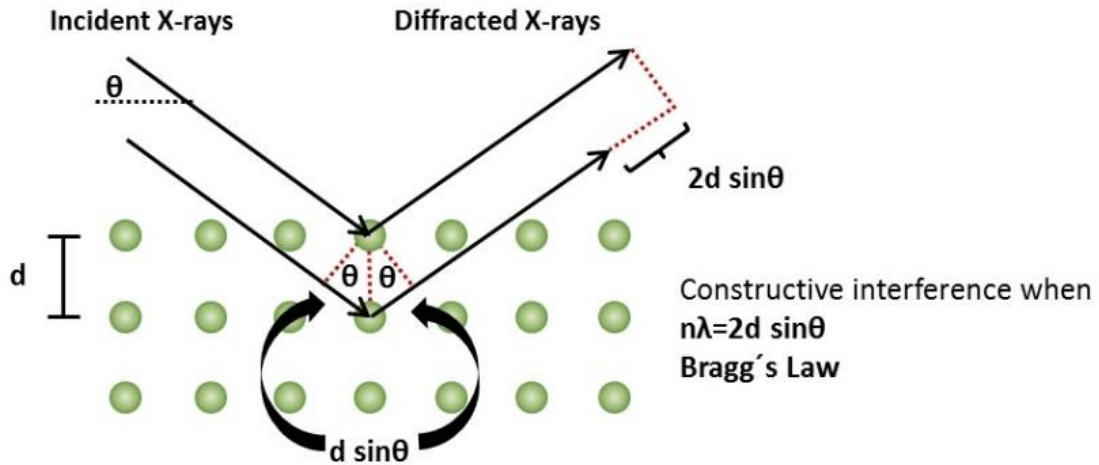
تاریک نامیده می شوند. در حالت میدان روشن تنها از پرتوهایی که از مسیر اولیه خود منحرف نشده اند برای تهیه تصویر استفاده می شود. در این حالت الکترون هایی که از مسیر اولیه خود منحرف شده اند (الکترون های پراشیده)، در تولید تصویر دخالتی ندارند و در نهایت وضوح تصویر افزایش می یابد. در حالت میدان تاریک از پرتوهای منحرف شده از نمونه برای تصویربرداری استفاده می شود. علاوه بر تصویر برداری از قابلیت دیگر این دستگاه تشکیل الگوی پراش الکترونی از سطوح مختلف است که می توان اطلاعات مناسبی از ساختار بلوری و ترکیب فازهای موجود کسب کرد. تفنگ الکترونی، مجموعه ای از عدسی ها، محفظه نمونه، نمایشگر و روزنه های الکترومغناطیسی اجزای اصلی تشکیل دهنده این دستگاه هستند (شکل ۳-۲) [۲۸]. مدل دستگاه TEM استفاده شده در این پایان نامه Philips CM30 ساخت کشور هلند است.

۳-۴- پراش پرتو ایکس

پراش پرتو ایکس روشی قدیمی و پر کاربرد برای مطالعه ساختار بلوری مواد می باشد. با استفاده از این روش می توان اطلاعاتی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستالها، تعیین اندازه کریستالها، جهت گیری تک کریستال، کرنش، تنش، عیوب شبکه و غیره، را بدست آورد. در پراش پرتو ایکس توسط بلور، مشاهده می شود که شدت پرتو ایکس بازتابیده از بلور، که در هر اتم بصورت کشسان پراکنده شده اند (بدون تغییر طول موج)، در زوایای خاصی بیشینه خواهد بود و در بقیه زوایا، شدت پرتو پراشیده شده مقدار قابل ملاحظه ای ندارد. منظور از پراش همین رفتار پرتو ایکس می باشد. اطلاعات بدست آمده از پراش یک بلور شامل زاویه ی قله ی بیشینه، شدت نسبی بیشینه ها و همچنین پهنای هر قله می باشد. موارد زیادی در پهن شدگی قله ها تأثیر دارد که مهمترین آن اندازه حوزه های بلوری است. به کمک روش تطبیق و جستجو و با استفاده از پایگاه داده^۱ می توان ترکیب نوع فاز و غیره هر ماده را مشخص نمود. پراش پرتو X در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و ویلیام

^۱JCPDS

لورنتس براگ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد. مجموعه‌ای از صفحات موازی شبکه‌ی بلوری را تشکیل می‌دهد. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می‌شود. در حالت تداخل سازنده شکل ۳-۳ با استفاده از فرمول براگ، رابطه (۳-۱) می‌توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد [۲۹].



شکل ۳-۳ طرحواره نحوه پراش از صفحات بلوری.

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda \quad (۱-۳)$$

در این رابطه $d_{(hkl)}$ فاصله‌ی بین صفحات بلوری مشخص شده با اندیس‌های میلر (hkl) ، λ طول

موج پرتوهای فرودی، n مرتبه‌ی پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است [۳۰].

با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال و الگوی پراش پرتو ایکس می‌توان اندازه بلورکها (D) را به

دست آورد. رابطه ویلیامسون-هال به صورت زیر می‌باشد [۳۱]:

$$\beta \cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2A\varepsilon \sin\theta \quad (۴-۳)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس تابش شده (برای لامپ مسی به مقدار 1.5046 nm) ، d اندازه بلورک ، A ثابت و برابر 1 در نظر گرفته می شود ، β پهنای قله در نیمه ارتفاع آن (بر حسب رادیان) و θ زاویه براگ می باشد . می توان کمیت‌های مهم دیگری چون کرنش (ε) و چگالی در رفتگی (δ) را نیز محاسبه کرد. کمیت کرنش (ε) با استفاده از اطلاعات مربوط به قله‌های پراش از رابطه‌ی (۳-۵) بدست می‌آید [۳۲].

$$(۳-۵)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

تعداد در رفتگی‌ها در واحد حجم بلور (δ) (nm^{-2}) (چگالی در رفتگی‌ها) از رابطه‌ی (۳-۶) بدست می‌آید [۳۳].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۳-۶)$$

در این رابطه D اندازه بلورک (بر حسب nm) است.

همچنین اندازه بلورک‌ها را نیز می‌توان از رابطه‌ی دبی‌ای شرر بدست آورد [۳۰].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۳-۷)$$

افزایش پهنای قله‌های پراش نشان از کاهش اندازه بلورک‌ها می‌باشد و بر اثر جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها در ساختار، شدت برخی از قله‌ها افزایش و برخی دیگر کاهش می‌یابد. مدل دستگاه XRD استفاده شده در این پایان‌نامه Bruker-AXS است.

۳-۵- مشخصه‌یابی نوری

در این پایان‌نامه از دستگاه طیف نگار مدل Shimadzu UV-Vis. 1800 برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها استفاده گردید (شکل ۳-۴). دستگاه شامل دو جایگاه برای قرار دادن نمونه‌های شاهد و مرجع می‌باشد. این دستگاه، درصد عبور، بازتاب و میزان جذب نمونه در گستره طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm را به

صورت داده در اختیار کاربر قرار می دهد. با استفاده از این داده‌ها می توان ویژگی‌های نوری نمونه‌ها از قبیل: ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و گاف نواری را بدست آورد.



شکل ۳-۴ تصویر دستگاه طیف نگار

با استفاده از قانون بیر-لمبرت ضریب جذب (α) لایه‌ها را محاسبه کرد [۳۴]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (۷-۳)$$

در این رابطه A جذب اپتیکی، α ضریب جذب و d ضخامت لایه‌ها بر حسب cm است.

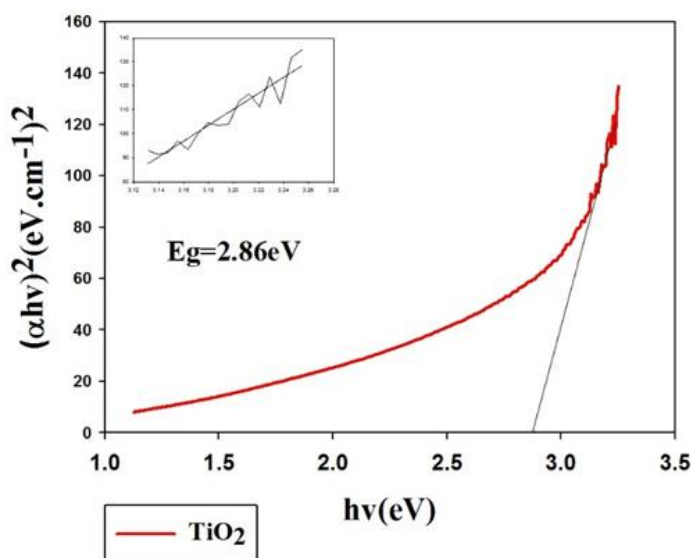
۳-۵-۱- محاسبه انرژی گاف نواری

مقدار گاف نواری (E_g) را می توان از معادله زیر بدست آورد [۳۵]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (۸-۳)$$

در این رابطه $h\nu$ انرژی فوتون فرودی بر حسب eV، α ضریب جذب، A مقداری ثابت و n مربوط به

نوع انتقال است. $n=1/2$ انتقال مجاز و $n=3/2$ انتقال ممنوع گاف نواری مستقیم بوده و همچنین $n=2$ انتقال مجاز و $n=3$ انتقال ممنوع گاف نواری غیر مستقیم می باشد. نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ با hv (انرژی فوتون) در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. مقدار گاف نواری را نیز می توان با استفاده از برون یابی نمودار در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی بدست آورد. در محدوده بالای انرژی منحنی به شکل یک خط مستقیم در آمده است که می توان با رسم یک خط مماس بر آن (حالتی که در آن $\alpha = 0$ است) مقدار گاف نواری را محاسبه کرد [۳۶].



شکل ۳-۵ منحنی گاف نواری و نحوه ی محاسبه ی انرژی گاف نواری (E_g) نمونه TiO_2 [۳۶].

۳-۶- طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز

طیف نگاری مادون قرمز (FTIR) بر اساس جذب تابش و بررسی جهش های ارتعاشی مولکول ها و یون های چند اتمی صورت می گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه گیری گونه های شیمیایی به کار می رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می رود، زیرا طیف های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی قله های بیشینه و دره های کمینه دارند که می تواند برای اهداف مقایسه ای به کار گرفته شوند. در مولکول ها دو

نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاش‌های کششی و خمشی نامیده می‌شوند. ارتعاش کششی به دو صورت متقارن و نامتقارن تقسیم‌بندی می‌شود. هر گاه یک نیم تناوب کششی نامتقارن رخ دهد، گشتاور دو قطبی در یک جهت تغییر می‌یابد و در نیم تناوب دیگر، گشتاور دو قطبی در جهت مخالف جابه‌جا می‌گردد. بدین ترتیب گشتاور دو قطبی با بسامد ارتعاشی مولکول، نوسان می‌نماید. این نوسان باعث تحریک مولکول به نوار جذبی مادون قرمز می‌گردد و به همین علت آن را فعال مادون قرمز می‌نامند. در حالت ارتعاش کششی متقارن، دو اتم در یک نیم تناوب ارتعاشی، در جهات مختلف حرکت می‌کنند که در این صورت تغییر نهایی در گشتاور دو قطبی مولکول به وجود نمی‌آید و به همین علت آن را غیرفعال مادون قرمز می‌نامند. در این حالت، تغییر در فواصل درون مولکولی، بر قابلیت قطبی شدن پیوندها اثر می‌گذارد. لذا در قطبش پذیری مولکول تغییر حاصل می‌شود و این حالتی است که در طیف نکاریرامان مورد توجه قرار می‌گیرد [۳۷]. شکل ۳-۶ تصویر FTIR مدل رایلی^۱ مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۶: تصویر طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) مدل رایلی

^۱ Rayleigh

۳-۷- طیف نگاری رامان

طیف نگاری رامان یک طیف نکاری مولکولی است؛ بدین معنی که با شناسایی مولکول ها سر و کار دارد، نه اتمها و کاربرد های متنوعی در زمینه های تحقیقاتی مختلف پیدا کرده است. هنگامی که یک تابش الکترومغناطیس از یک محیط شفاف عبور می کند، گونه های موجود قسمتی از باریکه را در تمامی جهات پراکنده می کنند. در سال ۱۹۲۸ سی وی رامان^۱ کشف کرد که طول موج مربوط به کسر کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول های خاص متفاوت از طول موج تابش اولیه است یعنی پراکندگی غیر کشسان رخ می دهد. میزان این تفاوت در طول موج ها بسته به نوع ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می کند. طیف نگاری رامان بر اساس تجزیه و تحلیل این تفاوت ها جهت تعیین ساختار مولکولی ترکیبات مختلف شکل گرفته است [۳۸].

این روش کاربردهای گسترده ای در بحث شناسایی نانو ذرات و تعیین برخی خواص آنها پیدا کرده است که از آن میان می توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی و تعیین ساختار شیمیائی برخی ترکیبات

۲- تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح.

۳- مشخصه یابی نانو ذرات برخی از ملکولهای آلی و نانو لوله های کربنی .

۴- تعیین قطر کربن و تعیین قطر برخی نانو ذرات معدنی.

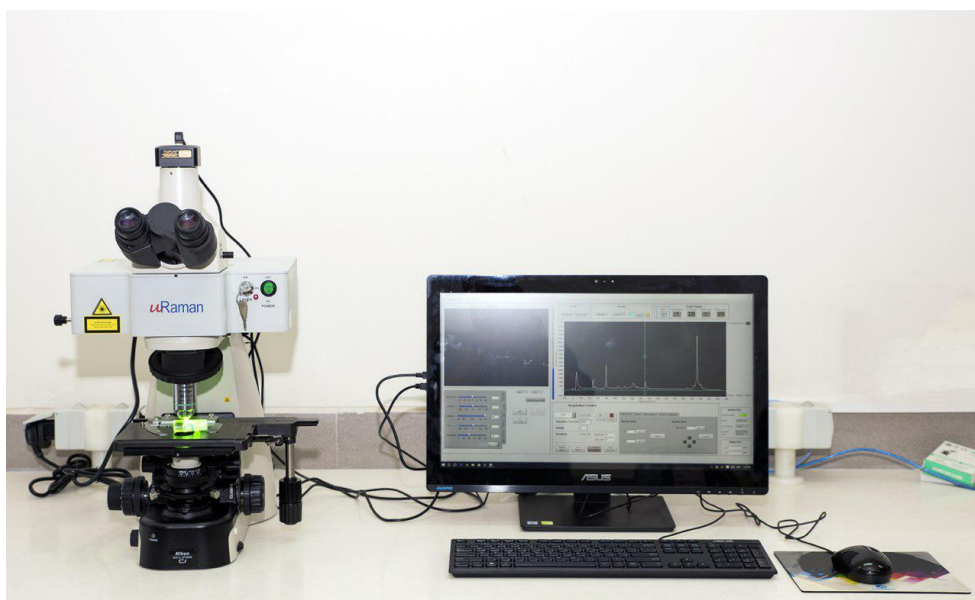
۵- تعیین کاپرالیته کربن (کربن کاپرال، کربنی است که چهار گروه اتم متصل به آن متفاوت باشد)

^۱ C. V. Raman

۶- تعیین ساختار نانومواد و آلوتروپ های مختلف کربنی.

شکل ۳-۷ تصویر دستگاه طیف نگار رامان (مدل uRaman-۵۳۲-Ci) به کار رفته در این پایان

نامه را نشان می دهد.



شکل ۳-۷: تصویر دستگاه طیف نگاری رامان مدل uRaman-۵۳۲-Ci



شکل ۳-۸: شبیه ساز نور خورشید مدل NanoSAT-IIIS-200

۳-۸-شبیه ساز نور خورشید

در این پایان نامه برای تعیین نحوه عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده و تعیین پارامترهای فتوولتایی مربوط به آن، از شبیه ساز نور خورشید به همراه دستگاه مشخصه یاب پارامترهای سلول‌های خورشیدی (مدل NanoSAT-IIIS-200) استفاده شد. در شکل ۳-۸ شبیه ساز نور خورشید و دستگاه مشخصه یاب نشان داده شده است. سیستم شبیه ساز خورشیدی بر اساس استفاده از منابع نوری LED ها در کنار لامپ زنون و با هدف ایجاد طیف‌های تابشی مشابه طیف‌های متنوع خورشید طراحی و ساخته شده است تا بر این پایه امکان مطالعات فتوولتایی در محیط آزمایشگاهی را به آسانی و با دقت بالا فراهم آورد.

۳-۸-۱-مشخصه یابی سلول خورشیدی

بازده سلول ساخته شده از طریق پارامترهای چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{SC})، ضریب پرشدگی (FF) و ولتاژمدار باز (V_{OC}) اندازه گیری شد. ولتاژ مدار باز در حالت جریان صفر بدست می آید. جریان

اتصال کوتاه (I_{SC}) هنگامی که پتانسیل اعمال شده برابر صفر باشد اندازه گیری می شود. برای بدست آوردن چگالی جریان I_{SC} ، جریان اتصال کوتاه برمساحت ناحیه موثر سلول تقسیم شد. جریان اتصال کوتاه، متاثر از الکترونهای تولید شده و باز ترکیب داخلی الکترون-حفره است. ضریب پرشدگی (ff) از کسر بیشینه توان (P_{max}) بر ولتاژ مدار باز و جریان اتصال کوتاه بدست می آید (معادله ۳-۹) [۳۹].

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{SC}} \quad ۹-۳$$

اصلی ترین مشخصه یک سلول خورشیدی بدست آوردن بازده η آن می باشد که بیانگر تبدیل نور به الکتريسته است که با استفاده از رابطه زیر محاسبه می گردد [۳۹]:

$$\eta(\%) = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times ff}{P_{in}} \times 100 \quad ۱۰-۳$$

P_{in} توان تابشی فرودی روی سطح سلول خورشیدی است.

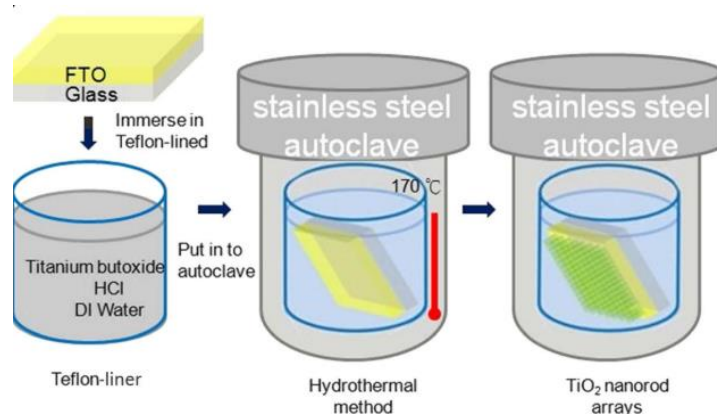
۳-۹- بررسی روش آبی - گرمایی و اجزای آن

آبی - گرمایی روشی بر پایه شکل گیری و رشد بلورها در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب که بر اثر واکنش های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد است؛ شناخته می شود [۴۰]. در گذشته سنتز آبی - گرمایی در دما و فشار بالا و بیشتر در حالت بحرانی صورت می گرفت. دمای بحرانی : دماییست که در بالاتر از آن دما نمی توان با افزایش فشار یا کاهش حجم تغییر فاز ایجاد کرد. اما امروزه با شناخت حلال های مناسب برای هر واکنش و با کمک روش های جدید انرژی دهی به سیستم (مانند استفاده از امواج ماکروویو یا میدان های مغناطیسی) این روش در دما و فشارهای پایین تر نیز استفاده می شود. در این روش ابتدا واکنش دهنده ها در حلال مناسب حل می شوند. در صورت نیاز برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده ها در محلول، از امواج فراصوتی استفاده می شود. سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاو (شکل ۳-۹) ریخته شده و اصطلاحاً مهر و موم می شود. سپس اتوکلاو حاوی محلول واکنش دهنده ها، تا دمای مناسب حرارت دهی می شود. در اثر این حرارت دهی فشار درون اتوکلاو بالا

رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش‌ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت دهی می‌شوند [۴۱]. در شکل ۳-۱۰ یک زیر لایه را نشان می‌دهد که به صورت مستقیم درون اتوکلاو حاوی مواد اولیه جهت لایه نشانی قرار داده می‌شود [۴۲].



شکل ۳-۹ ظروف اتوکلاو قرار داده شده درون کوره در اشکال متفاوت حاوی محلول مواد اولیه،



شکل ۳-۱۰ طرح واژه روش آبی - گرمایی واجزای اصلی آن. در اینجا یک زیر لایه مستقیم درون اتوکلاو جهت لایه نشانی قرار گرفت [۴۲].

۳-۱۰- جمع بندی

در این فصل به معرفی ابزار و تجهیزاتی نظیر مشخصه یابی الگوی پراش پرتو ایکس ، FESEM، TEM، طیف نگار رامان ، طیف نگار UV و غیره که نقش مهمی در تعیین ساختار فیزیکی و شیمیایی مواد سنتز شده دارند، پرداخته شد. روش سنتز آبی - گرمایی که روشی بسیار کار آمد در سنتز نانو ذرات فلزی و کامپوزیتی است مورد بررسی قرار گرفت.

فصل چہارم: نتیجہ تجربی و بحث

۴-۱-مقدمه

فعالیت های انجام شده حول مبحث اصلی پایان نامه و نتایج حاصل از آن در این فصل گنجانده شده است. با استفاده از روش سنتز آبی - گرمایی نانوذرات پودری اکسید فلزی TiO_2 و کامپوزیت آن با SnO_2 سنتز شد. برای ساخت خمیر از این نانو ذرات از پلیمری مایع با نام پلی استر استفاده شد. خمیر ساخته شده از این نانو ذرات به روش دکتر بلید بر روی زیر لایه شیشه ای FTO لایه نشانی شد و به عنوان فتو آند سلول خورشیدی رنگدانه ای استفاده گردید. برای بررسی نقش نانو ساختارهای اکسید های فلزی دو نوع سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شد. سلول اول با نانو ذرات TiO_2 ساخته شد و در ادامه با کامپوزیت نانو ذرات TiO_2/SnO_2 با درصد وزنی متفاوت از نانو ذرات SnO_2 سلول های بعدی ساخته شد. مشخصات نوری، ساختاری و ریخت شناسی فتو آند سلولهای خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با لایه هایی از این نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفت و بحث ارائه گردید.

۴-۲-سنتز پودر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و ساخت فتوآند سلول

خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از آن

۴-۲-۱-مرحله اول سنتز پودر TiO_2 به روش آبی - گرمایی

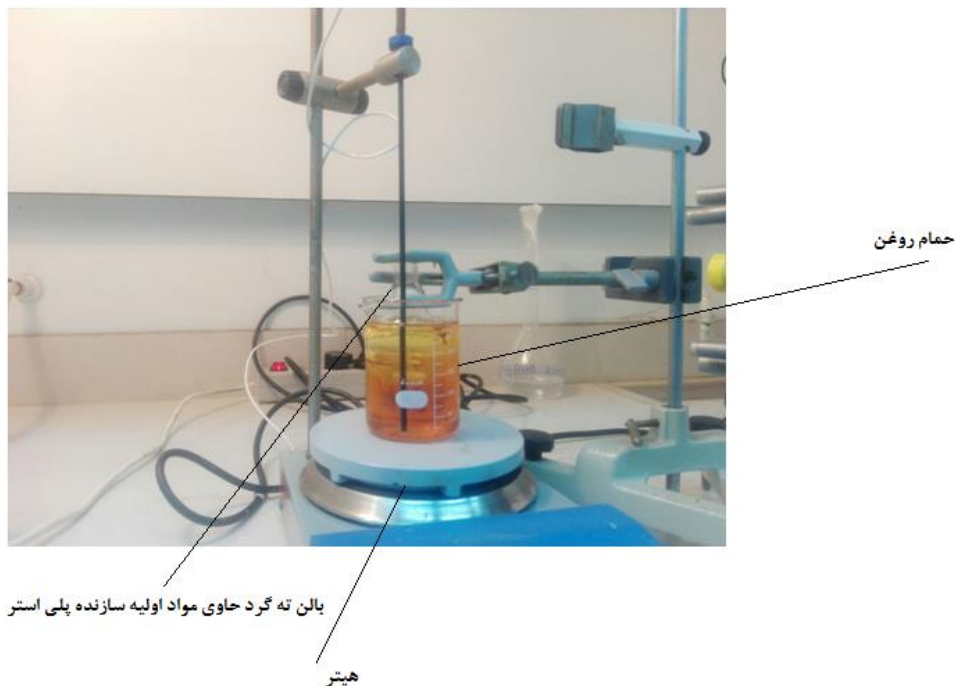
ابتدا ۴۲ mL ایزو پروپانول (C_3H_8O) درون یک بشر ریخته شد. برای یک دست شدن حلال به مدت ۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد؛ سپس ۳mL تیتانیوم ایزو پروپوکساید ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$) به محلول اضافه شده و تحت هم خوردن قرار گرفت تا محلول کاملاً شفاف شود. ترکیب حاصل در یک ظرف تفلون ۶۰ mL ریخته شد و در درون کوره تحت دمای $200^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. پس از رسیدن کوره به دمای اتاق، محتویات ظرف به دستگاه گریز از مرکز^۱

^۱ Centrifugus

انتقال و با اتانول شستشوداده شد. برای خشک شدن کامل پودر نانو ذرات TiO_2 به مدت یک شب در دمای 60°C نگه داشته و از این پودر برای تهیه خمیر استفاده شد.

۴-۲-۲-مرحله دوم سنتز خمیر بهبود یافته

مقدار $7/34\text{mL}$ اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) در یک بالن ته‌گرد ریخته و درون یک حمام روغن قرار گرفت. (شکل ۴-۱). هنگامی که روغن به دمای 80°C رسید مقدار $500\ \mu\text{L}$ تیتانیوم ایزوپروپوکساید به محتویات بالن اضافه و تحت هم خوردن قرار گرفت. با اضافه کردن تیتانیوم ایزوپروپوکساید رنگ محلول اندکی کدر شد لذا تا شفاف شدن رنگ محلول هم خوردن ادامه پیدا کرد. سپس $6/3\text{gr}$ اسید سیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) به محلول اضافه شد و دمای حمام روغن به 100°C افزایش داده و به صورت مداوم به مدت ۵ ساعت به آرامی هم زده شد. در پایان برای خنک سازی پلی استر در دمای اتاق قرار گرفت. با اضافه کردن این پلیمر مایع و پودر سنتز شده TiO_2 که در مرحله قبل تولید شده بود؛ خمیر بهبود یافته بدست آمد.



شکل ۴-۱ چینی دستگاه برای سنتز پلیمر مایع (پلی استر) جهت ساخت خمیر بهبود یافته

به ازای هر ۲۰۰ mg از پودرنانو ذرات TiO_2 مقدار $250 \mu\text{L}$ پلی استر درون بشر ریخته و ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به مدت ۲۰ دقیقه درون حمام التراسونیک قرار گرفت و این مرحله را سه بار تکرار شد تا یک خمیر یکنواخت و همگن بدست آمد (شکل ۴-۲).



شکل ۴-۲ لوله آزمایش حاوی خمیر اکسید تیتانیوم که به صورت وارونه نگه داشته شده است.

۴-۲-۳-آماده سازی زیر لایه شیشه ای پوشش داده شده با FTO جهت لایه

نشانی

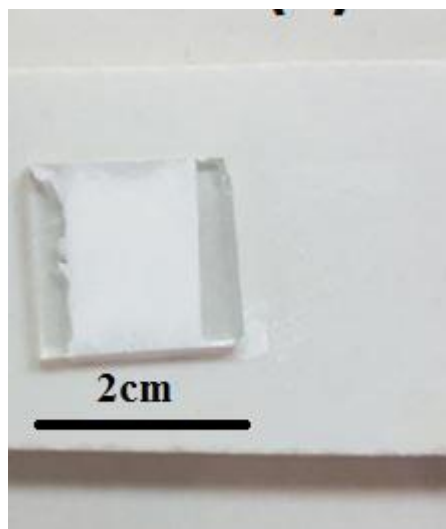
تمییز کردن زیر لایه شیشه ای FTO قبل از فرآیند لایه نشانی دی اکسیدتیتانیوم، ضروری است. وجود آلودگی، ذرات گردو غبار، چربی و غیره بر عملکرد کلی سلول تاثیر داشته و بازده آن را کاهش می دهد. چون زیر لایه ها قبل از استفاده برش خورده و سوراخ کاری می شوند و مدام در تماس با محیط می باشند که باید تمییز گردد. ابتدا سمتی از شیشه FTO که پوشش رسانا دارد مشخص گردید، و به

شکل ذیل شستشو داده شد:

ابتدا زیر لایه با آب و صابون شسته شده در حمام التراسونیک در آب دو بار یونیزه به مدت ۵ دقیقه قرار داده شد. سپس با اتانول شسته شد. در ادامه زیر لایه ها در محلولی حاوی اتانول و اسید هیدروکلریدریک رقیق به مدت ۵ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد. سپس زیر لایه ها مجدداً با آب دوبار تقطیر شستشو شد و به مدت ۵ دقیقه در استون درون حمام التراسونیک قرار داده شد. در پایان با اتانول شستشو و با سشوار خشک گردید.

۴-۲-۴- ساخت فتو آند

خمیر بهبود یافته به روش دکتر بلید روی زیر لایه شیشه ای تمیز FTO پوشش دهی شد (شکل ۳-۴)، سپس درون کوره با دمای 500°C به مدت یک ساعت تحت بازپخت قرار گرفت و پس از اتمام مدت زمان تعیین شده و بعد از رسیدن به دمای اتاق از کوره خارج گردید.



شکل ۳-۴ خمیر لایه نشانی شده به روش دکتر بلید بر روی شیشه رسانای FTO

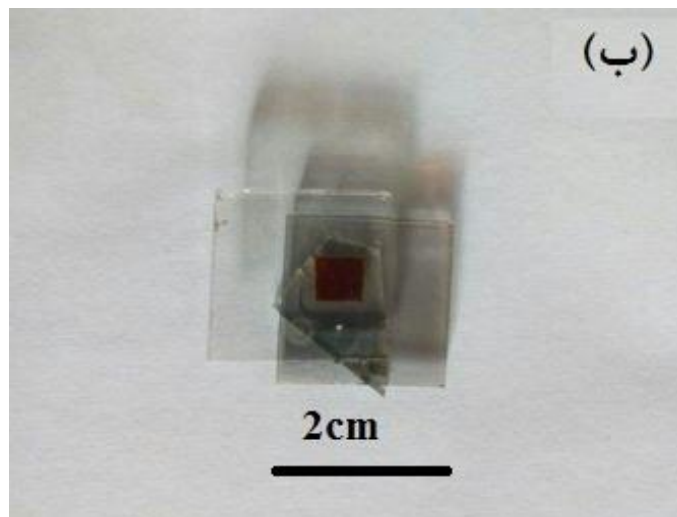
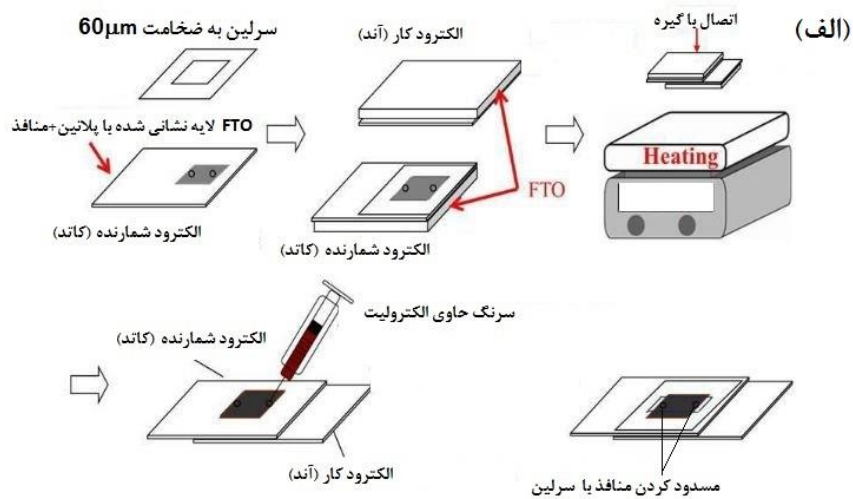
۴-۲-۵- تهیه کاتد (الکترو د شمارنده)

یک لایه پلاتینیومی به ضخامت ۳ nm توسط دستگاه اسپاترینگ بر روی زیر لایه شیشه ای پوشش

داده شده با FTO قرار داده شد. این الکتروده جهت استفاده در الکتروده کاتد (الکتروده شمارنده) سلول خورشیدی رنگدانه ای مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۲-۶- تثبیت رنگ بر روی فتو الکتروده

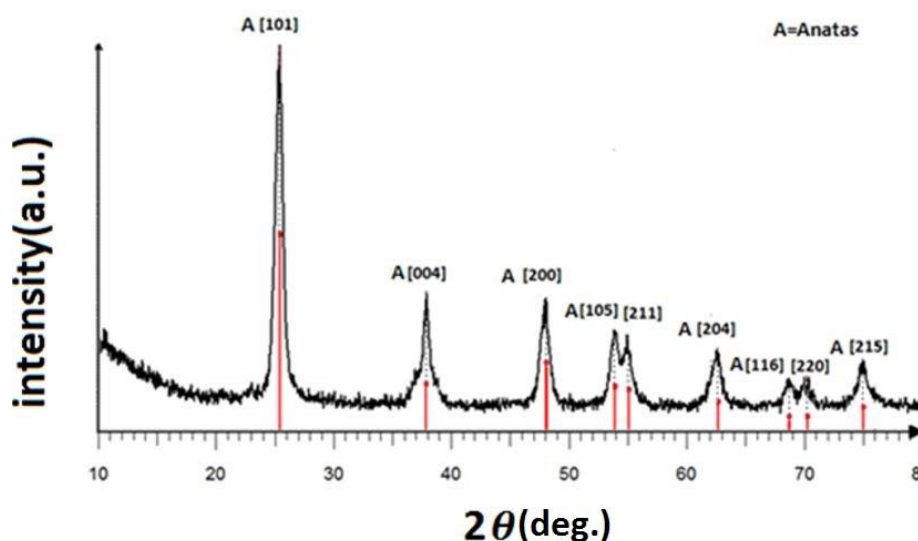
فتو الکتروده تهیه شده درون آون تحت دمای 80°C قرار گرفت پس از خارج شدن از آون درون ظرف حاوی مولکول رنگ (N719) به مدت ۲۱ ساعت قرار گرفت، تا مولکولهای رنگ کاملاً بر روی فیلم لایه نشانی شده تثبیت شده و قرار گیرند.



شکل ۴-۴ (الف) طرح واره ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای [۴۳] ، (ب) سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده مبتنی بر نانو ذرات TiO_2

۴-۲-۷- ساخت سلول

مطابق شکل ۴-۴ (الف) ابتدا بر روی الکتروود کاتد منافذی جهت تزریق الکتروولیت ایجاد شد. این منافذ منطبق بر بخش لایه نشانی شده TiO_2 است. در ادامه لایه ای از پلیمر سرلین بین دو الکتروود به منظور اتصال و جلوگیری از نشت الکتروولیت قرار داده شد. سپس با گیره محکم گردید و درون کوره در دمای 120°C درجه به مدت ۹۰ ثانیه قرار گرفت. پس از اطمینان از اتصال دو الکتروود و آب بندی کامل، الکتروولیت توسط سرنگ از طریق منفذ کاتد به میان الکتروودها تزریق شد. پس از اتمام تزریق الکتروولیت منفذ کاتد توسط یک تکه کوچک از پلیمر سرلین مسدود گردید. سلول ساخته شده شکل ۴-۴ (ب) را با دستگاه شبیه سازی خورشیدی مورد مشخصه یابی قرار گرفت.



شکل ۴-۵ الگوی XRD از نمونه پودری نانو ذرات TiO_2

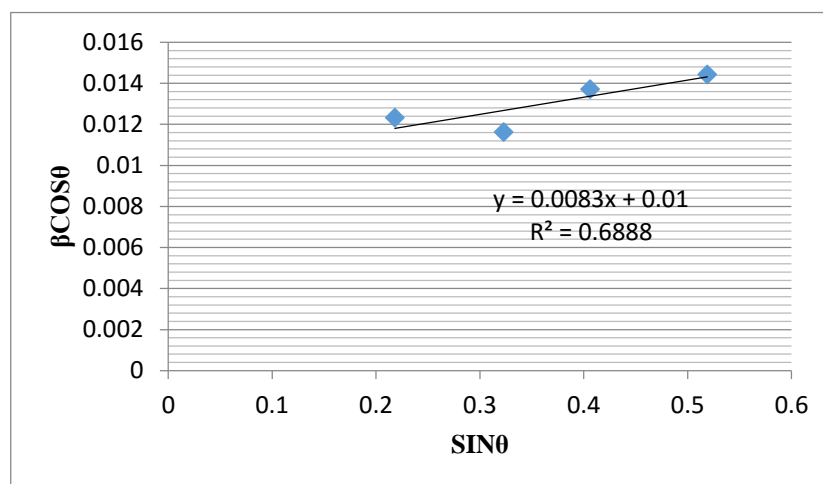
۴-۳- مطالعه ویژگی های ساختاری نانو ذرات TiO_2

شکل ۴-۵ الگوی پراش پرتو ایکس از پودر نانو ذرات TiO_2 رانشان می دهد. قله های الگوی پراش درزواپای $25/2$ ، $37/8$ ، 48 ، $62/6$ و $75/1$ درجه به ترتیب نمایانگر صفحات (101) ، (004) ، (200) ، (204)

و (۲۱۵) است که ساختار بلوری چهار گوش را برای نانوذرات TiO_2 تایید می کند و در تطابق با کارت شماره (JCPDS card No. 21-1272) است. با توجه به شکل، صفحه (۱۰۱) دارای قله بلند تری بوده که نشان دهنده رشد ترجیحی نانو ذرات در جهت این صفحه است. شکل ۴-۵ حاکی از آن است که فاز رشد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به صورت تک فاز آاناتاز بوده و در تطابق با پژوهش های دیگران است [۴۴]. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (معادله ۳-۴) و الگوی پراش پرتو ایکس (جدول ۴-۱) می توان اندازه، کرنش (معادله ۳-۵) و چگالی در رفتگی (معادله ۳-۶) بلورک ها را به دست آورد.

جدول ۴-۱ اطلاعات مربوط به قله های پراش بدست آمده از داده های XRD

شماره قله (اندیس)	2θ (deg.)	β (rad.)	$\beta \cos \theta$
(۱۰۱)	۲۵/۲۷	۰/۰۱۲	۰/۰۱۱
(۰۰۴)	۳۷/۶۹	۰/۰۱۲	۰/۰۱۱
(۲۰۰)	۴۷/۹۸	۰/۰۱۵	۰/۰۱۳
(۲۰۴)	۶۲/۵۲	۰/۰۱۷	۰/۰۱۴

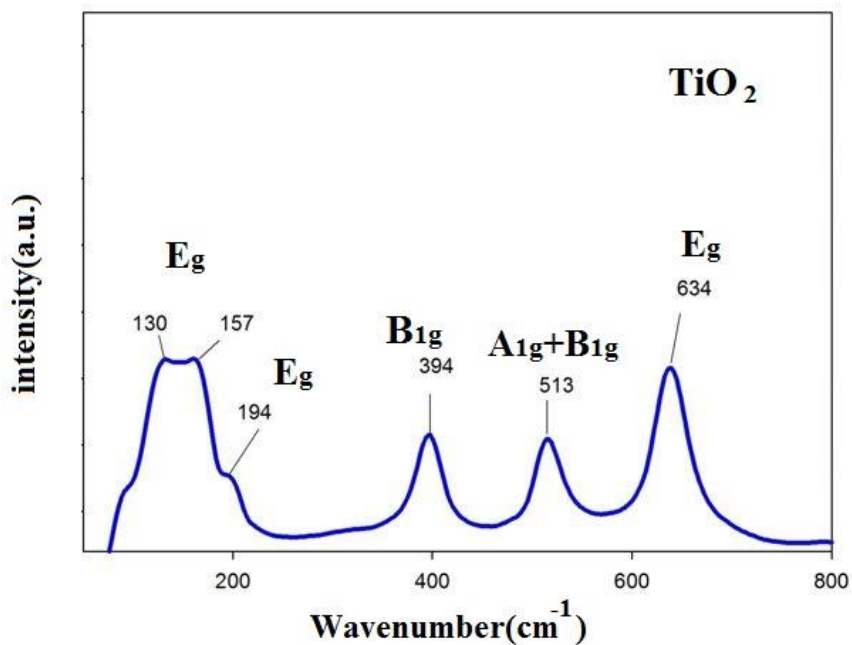


شکل ۴-۶ نمودار ویلیامسون-هال نانو ذرات TiO_2 .

با استفاده از اطلاعات جدول (۴-۱) داده های مربوط به $\beta \cos \theta$ را بر حسب $\sin \theta$ برای چندین قله در زوایای مختلف رسم نموده و با برازش خطی نمودار حاصل، از روی شیب این خط می توان کرنش (رابطه ۳-۵) و از عرض از مبدا خط، می توان اندازه میانگین دانه (رابطه ۳-۶) را بدست آورد (شکل ۴-۶) [۴۵]. نتایج حاصل از مشخصه یابی XRD بدست آمده از پودر نانو ذرات TiO_2 در جدول ۴-۲ آورده شد.

جدول ۴-۲ نتایج حاصل از آنالیز XRD پودر TiO_2

نمونه	TiO_2
اندازه بلورک (nm)	۱۳/۸۶
$10^{-3} \times$ کرنش	۴/۱۵
$10^{-3} \times$ چگالی در رفتگی (nm^{-2})	۵



شکل ۴-۷ طیف رامان نمونه TiO_2

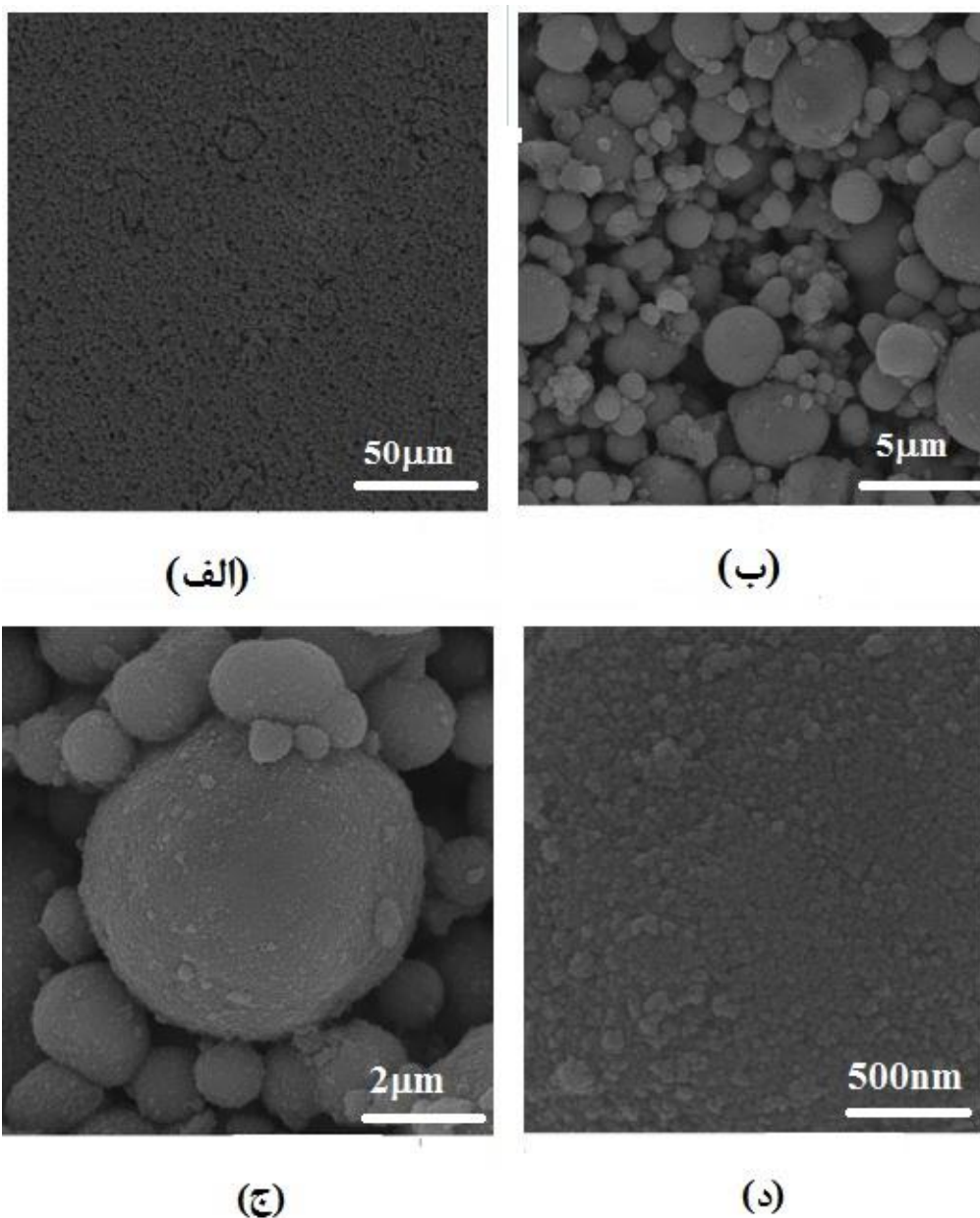
۴-۴- مشخصه یابی طیف نگاری رامان نانو ذرات TiO₂

برای ثبت طیف رامان TiO₂ سنتز شده خمیر آن مانند سلول تهیه شد و سپس بر روی زیر لایه شیشه ای به روش دکتر بلید لایه نشانی شد. قله های مشاهده شده در عدد موج ۱۳۰، ۱۵۷، ۱۹۴، ۳۹۴، ۵۱۳ و ۶۳۴ cm⁻¹ در تطابق کامل با فاز آناتاز TiO₂ هستند که مشابه نتایج گزارش شده است [۴۶]. بر طبق نظریه گروه فاز آناتاز اکسید تیتانیوم شش مد فعال رامان داشته که شامل: $\Gamma = A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ است [۴۷]. طیف رامان بدست آمده از نانو ذرات TiO₂ در محل های قله های ۱۵۷، ۱۹۴ و ۶۳۴ cm⁻¹ E_g و در ۳۹۴ و ۵۱۳ cm⁻¹ B_{1g} و در ۵۱۳ cm⁻¹ A_{1g} می باشد. قله E_g ناشی از ارتعاش کششی متقارن در O-Ti-O، قله B_{1g} ارتعاش خمشی متقارن در O-Ti-O و قله A_{1g} ارتعاش خمشی نامتقارن در O-Ti-O است [۴۶]. در شکل ۴-۷ بخوبی می توان مشاهده نمود که ارتفاع قله E_g در عدد موج ۶۳۴ cm⁻¹ نسبت به عدد موج ۱۹۴ cm⁻¹ افزایش یافته است که خود نشان دهنده بیشتر شدن تعداد ارتعاش کششی متقارن، همچنین ارتفاع قله B_{1g} در عدد موج ۵۱۳ cm⁻¹ نسبت به عدد موج ۳۹۴ cm⁻¹ کاهش محسوسی داشته است که نشان دهنده کم شدن نسبی تعداد ارتعاش های خمشی متقارن بوده است.

۴-۵- مورفولوژی سطح

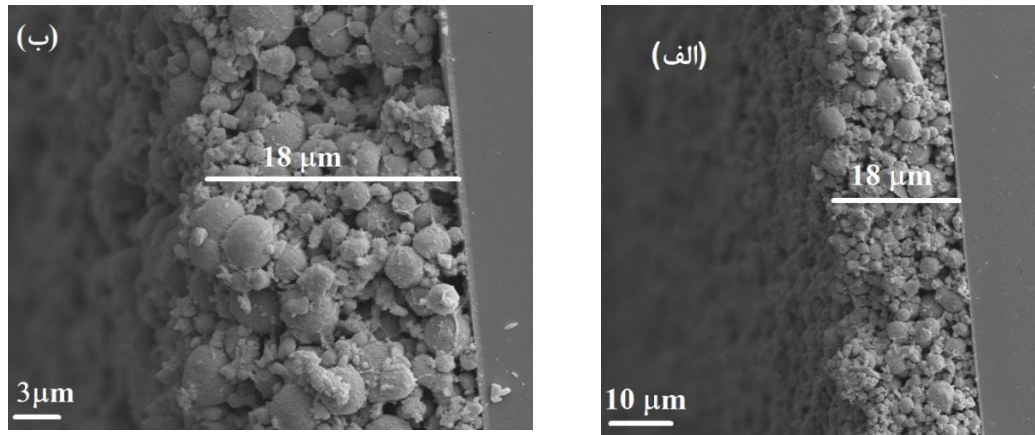
شکل ۴-۸ تصاویر FESEM نانو ذرات TiO₂ در مقیاسهای متفاوت را نشان می دهد. لایه TiO₂ به روش دکتر بلید بر روی شیشه FTO لایه نشانی شد و به مدت یک ساعت درون کوره تحت دمای ۵۰۰°C قرار گرفت. ذرات تشکیل شده از نانو ذرات TiO₂ به شکل کره های یکنواخت اما در اندازه های متفاوت دیده می شوند. ذرات بزرگتر از به هم پیوستن مجموعه از ذرات کوچکتر تشکیل شده اند. شکل ۴-۸ (الف) نشان می دهد که با تجزیه و بخار شدن پلی استر منافذ زیادی در سطح نمونه ایجاد شده که

همین عامل مانع از ترک خوردگی سطح نمونه شد. شکل ۴-۸ (ب) و (ج) این منافذ را از نمایی نزدیکتر نشان می دهد. در سلول فضای این منافذ بالکترولیت پر می شود که باعث تسریع در نقل انتقال الکترون میان الکترولیت و مولکول رنگ و تسریع در احیای مولکول رنگ خواهد شد. شکل ۴-۸ (د) ساختار متخلخل را در ابعاد ۱۰۰ تا ۵۰۰ nm را به خوبی نشان می دهد این منافذ جایگاه ها یا تله های مناسبی برای مولکول رنگ است [۴۸].



شکل ۴-۸ (الف) تا (د) تصاویر FE-SEM از سطح نمونه نانو ذرات TiO_2 لایه نشانی شده بر روی شیشه FTO در چهار مقیاس مختلف

در شکل ۴-۹ (الف) و (ب) تصویر مقطع عرضی از نانوذرات TiO_2 لایه نشانی شده بر روی شیشه FTO نشان داده شده است. تصاویر ضخامت لایه را در حدود $18 \mu\text{m}$ نشان می دهد.



شکل ۴-۹ تصاویر مقطع عرضی گرفته شده از نمونه TiO_2 لایه نشانی شده بر روی FTO در مقیاس های مختلف

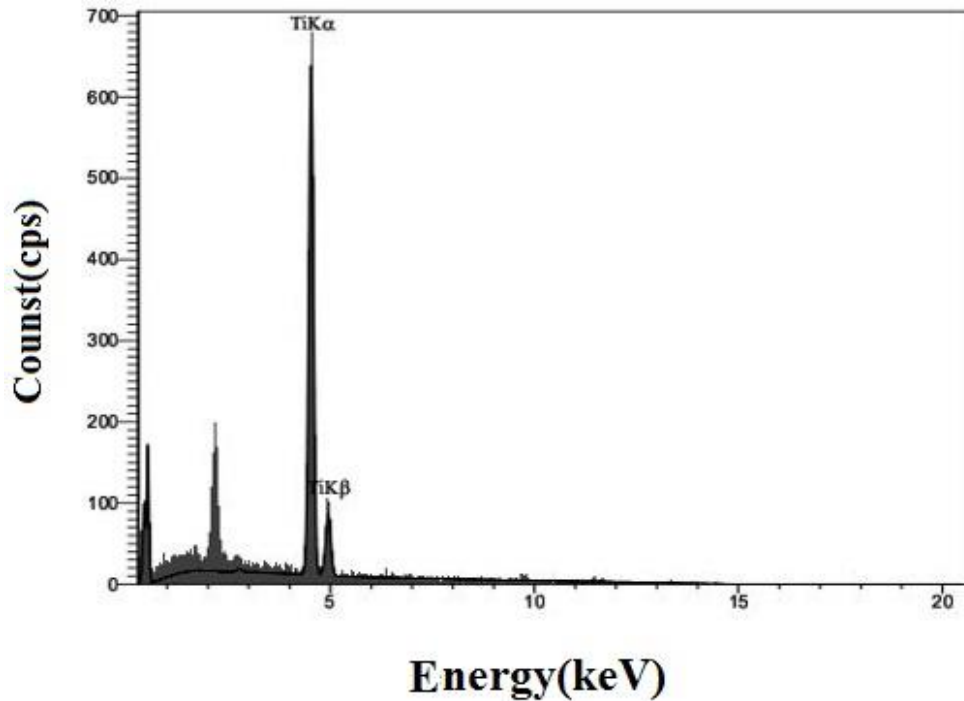
جدول ۴-۳ درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه لایه نازک نانوذرات TiO_2 حاصل از مشخصه یابی EDX

عناصر	درصد وزنی (w%)	درصد اتمی (at %)
O	۴۳/۷۴	۶۹/۹۵
Ti	۵۶/۲۶	۳۰/۰۵

۴-۶- طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X

در طیف تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) از نانوذرات TiO_2 و قله های بدست آمده بجز اکسیژن و تیتانیوم هیچ قله دیگری را نشان نمی دهد (شکل ۴-۱۰). به عبارت دیگر هیچ اثری از وجود ناخالصی دیگر وجود ندارد. قله های بدست آمده برای Ti در ناحیه $4/5 \text{ KeV}$ و برای O در ناحیه $0/52 \text{ KeV}$ تشکیل گردید که در تطابق کامل با پژوهش های دیگران است [۴۹]. درصد جرمی و درصد اتمی عناصر

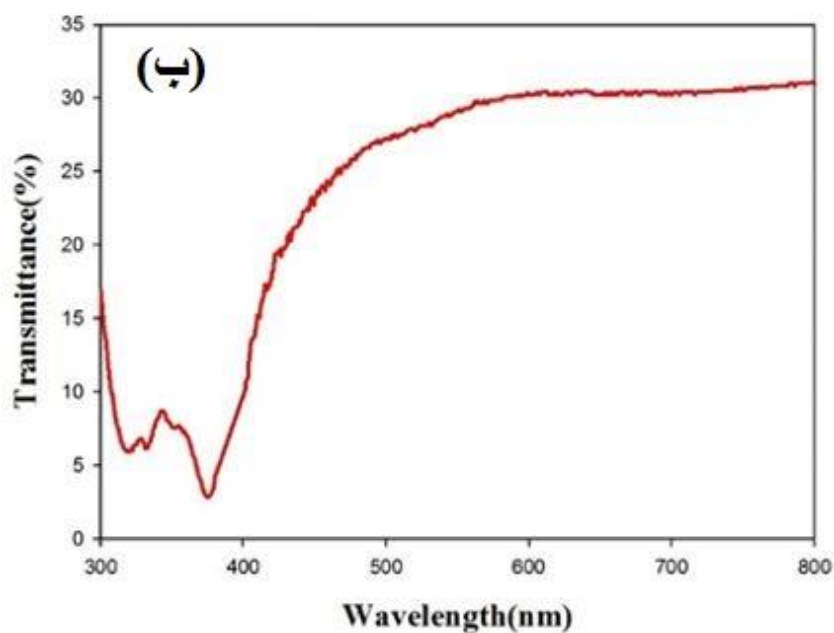
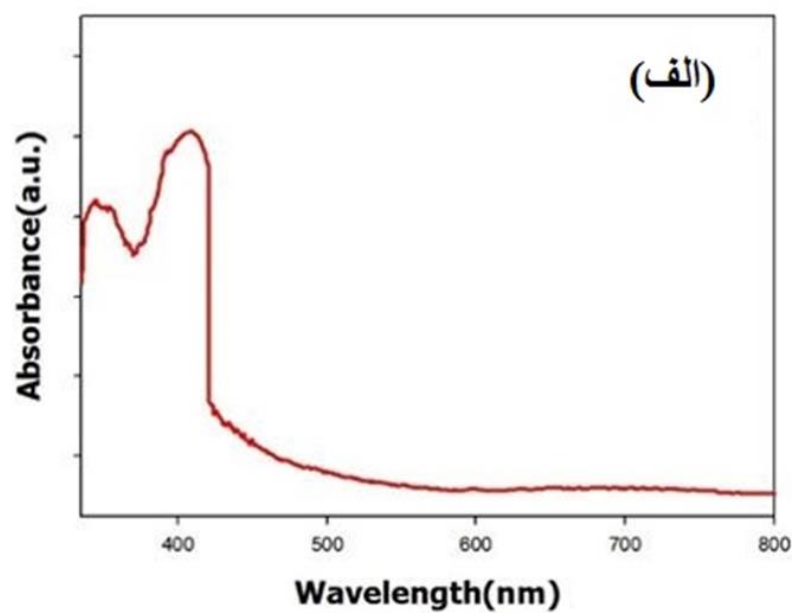
تشکیل دهنده نمونه مورد بررسی در جدول ۳-۴ گرد آوری شده است.



شکل ۴-۱۰ طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) لایه نازک نانوذرات TiO₂

۴-۷- بررسی ویژگی های نوری لایه نانوذرات TiO₂

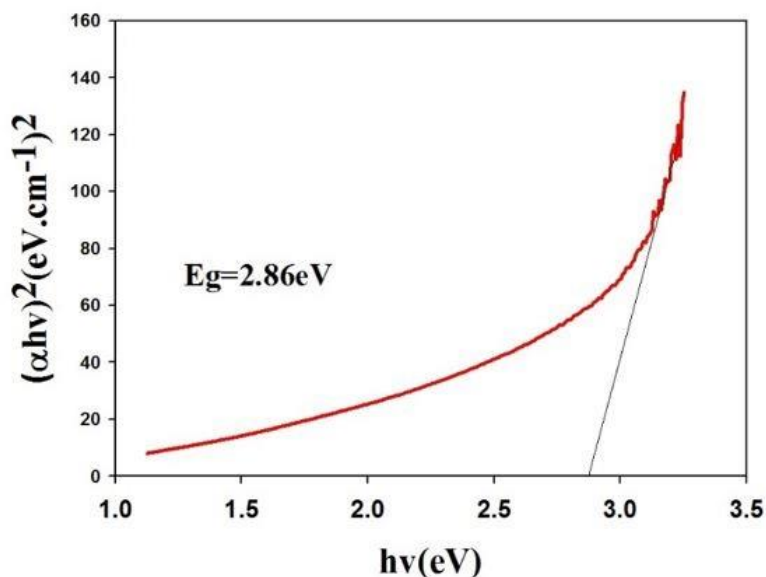
شکل ۴-۱۱ (الف) طیف جذب لایه TiO₂ با استفاده از دستگاه طیف نگار نوری را نشان می دهد. منحنی جذب با افزایش طول موج کاهش یافته و در ناحیه نور مرئی در پایین ترین مقدار خود ثابت مانده است. شکل ۴-۱۱ (ب) نیز منحنی عبور همان لایه را نشان داده است. لایه در طول موج های بالاتر از ۳۰۰ nm، UV را از خود عبور می دهد و هر چه طول موج به مرز ناحیه مرئی نزدیک تر می شود، میزان عبور نیز بیش تر می شود.



شکل ۴-۱۱ (الف) طیف جذب و (ب) منحنی عبور نانو ذرات TiO_2 لایه نشانی شده بر روی FTO

با استفاده از داده های دستگاه طیف نگاری UV-Vis برای نانو ذرات اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده به روش دکتر بلید (با دمای پخت $500^{\circ}C$) بر روی شیشه FTO نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم گردید. انرژی گاف نواری با استفاده از محل برخورد ناحیه خطی با محور افقی (انرژی) مقدار $2.86 eV$

محاسبه شد (شکل ۴-۱۲). انرژی گاف نواری نیمرسانا اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز ۳/۲ eV گزارش شده است [۵۰]، [۵۱]. کاهش مقدار گاف نواری (۲/۸۶ eV) نسبت به موارد گزارش شده قبلی (۳/۲ eV) برای فاز آناتاز اکسید تیتانیوم می تواند به علت افزایش اندازه بلورک ها باشد [۱۹].



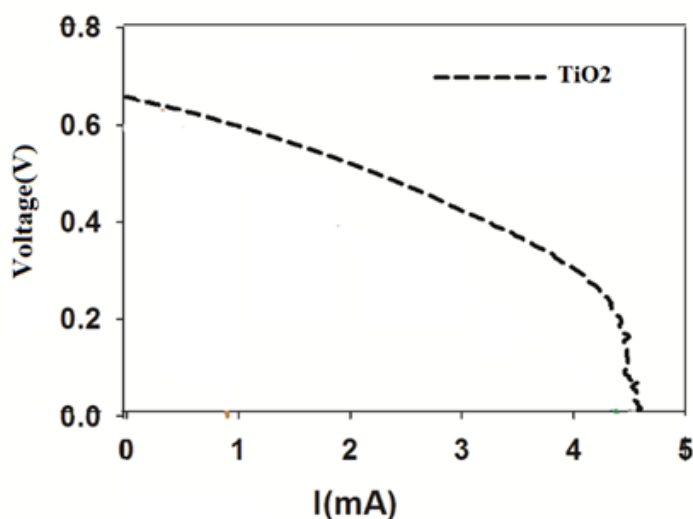
شکل ۴-۱۲ نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه لایه نازک TiO_2 بر روی زیر لایه FTO.

۴-۸- مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای با فتو آند ساخته شده

ازنانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

سلول ساخته شده با فتو آند ساخته شده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم توسط دستگاه شبیه ساز خورشیدی مورد مشخصه یابی قرار گرفت. شکل ۴-۱۳ منحنی جریان- ولتاژ گرفته شده از سلول خورشیدی رنگدانه ای را نشان می دهد. در جدول ۴-۴ محاسبات مربوط به بازده سلول (%، فاکتور پرشوندگی (ff)، ولتاژ جریان مدار باز (V_{oc}) و جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) آمده است. در اینجا ولتاژ مدار باز به حداکثر ولتاژی اطلاق می شود که از یک سلول خورشیدی زمانی که به دو سر آن مقاومت بی نهایت وصل شود بدست می آید. بازده سلول خورشیدی ساخته شده با فتو آند لایه نشانی شده با نانوذرات

اکسید تیتانیوم مقدار ۵/۳۹ درصد محاسبه گردید.



شکل ۴-۱۳ منحنی جریان - ولتاژ سلول خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر اکسید تیتانیوم

جدول ۴-۴ پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با اکسید تیتانیوم

الکترو د فتو آند	V_{oc} [V]	J_{sc} [mAcm ⁻²]	ff	η [%]
TiO2	0.65	24.9	0.27	5.39

۴-۹-۹- سنتر پودر نانوکامپوزیت TiO_2/SnO_2 و ساخت سلول خورشیدی

رنگدانه

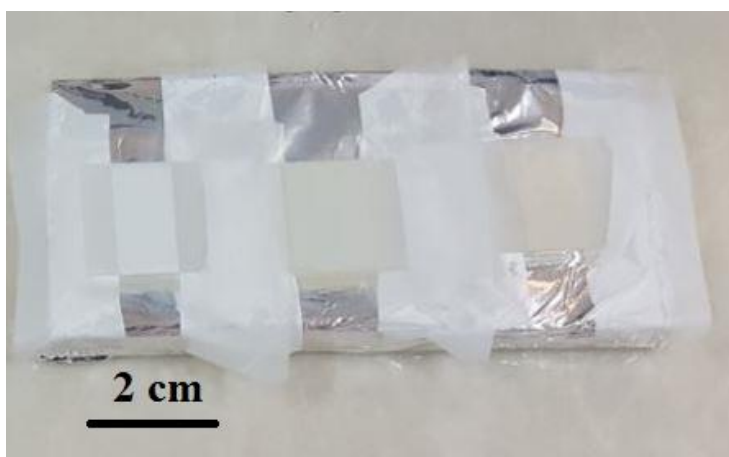
۴-۹-۱- سنتر پودر TiO_2/SnO_2 به روش آبی - گرمایی

سنتر کامپوزیت پودر نانوذرات TiO_2/SnO_2 به روش آبی - گرمایی و به شرح ذیل انجام پذیرفت. برای این نوع سنتر ابتدا کلرید قلع (IV) ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, Sigma-Aldrich) با مقادیر مختلف ۰/۴، ۰/۷، ۱/۰، ۱/۳ و ۱/۶ gr به ۴۲ mL ایزو پروپانول الکل اضافه شد و تا شفافیت کامل هم زده شد. سپس مقدار ۱/۵ mL تیتانیوم ایزوپروپوکساید (Titanium isopropoxide, Sigma-Aldrich, 99%) با قطره

چکان به آن اضافه نموده و برای همگن و یکنواخت شدن به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. در پایان در حالی که محلول به شدت هم زده می شد ۳۰ μL دی اتلین تری آمین $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ به آن اضافه گردید. ترکیب حاصل درون یک ظرف تفلون ۶۰ mL ریخته شد و در درون کوره تحت دمای 200°C به مدت ۱۲ و ۲۰ ساعت قرار گرفت نمونه های مربوط به ۱۲ ساعت سنتز با حرف D و نمونه های مربوط به ۲۰ ساعت زمان سنتز آبی - گرمایی با حرف C نشان داده شد. پس از رسیدن کوره به دمای اتاق، محتویات ظرف به سانترفیوژ انتقال و با اتانول شستشوداده شد. برای خشک شدن کامل پودر کامپوزیت نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ را به مدت یک شب در دمای 60°C نگه داشته و از این پودر برای تهیه خمیر استفاده شد.

۴-۹-۲- تهیه خمیر کامپوزیت نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

در ابتدا ۲۵۰ mg از پودر کامپوزیت نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ درون یک بشر ۵ mL ریخته شد. سپس به آن ۲۵۰ μL پلی استر اضافه شد و ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد. در ادامه به مدت ۲۰ دقیقه درون حمام التراسونیک قرار گرفت و این مرحله سه بار تکرار شد تا یک خمیر یکنواخت و همگن بدست آمد.



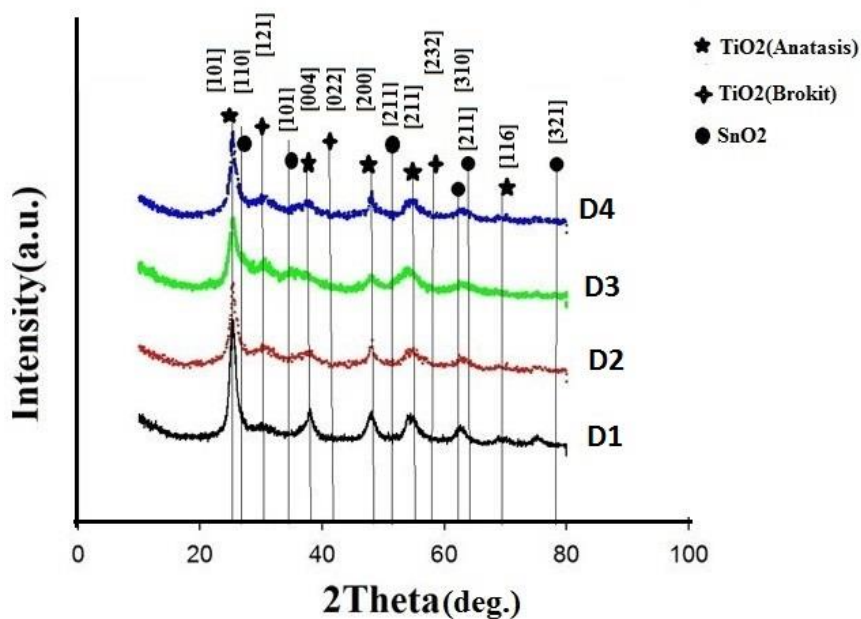
شکل ۴-۱۴ خمیر کامپوزیت نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ لایه نشانی شده به روش دکتر بلید بر روی شیشه رسانای FTO

۴-۹-۳-آماده سازی فتو الکتروود

خمیر کامپوزیت نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ به روش دکتر بلید (شکل ۴-۱۴) روی زیر لایه شیشه ای تمیز FTO پوشش دهی شد، سپس درون کوره با دمای 500°C به مدت یک ساعت تحت پخت قرار گرفت و پس از اتمام مدت زمان تعیین شده و بعد از رسیدن به دمای اتاق از کوره خارج گردید.

۴-۱۰-مطالعه ویژگی های ساختاری نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

شکل ۴-۱۵ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده در مدت زمان سنتز آبی - گرمایی ۱۲ ساعت را نشان می دهد. نمونه های D1 تا D4 به ترتیب مربوط به مقادیر مختلف ۰/۴، ۰/۷، ۱/۰ و ۱/۳ gr از $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ است. در الگوی پراش تنها چند قله بسیار کوچک برای SnO_2 مشاهده گردید. با استفاده از پایگاه داده JCPDS ساختار SnO_2 در فاز روتایل چهار گوش (JCPDS card No. 41-1445) و TiO_2 در فاز آناتاز چهارگوش (JCPDS card No. 21-1272) رشد کرده است. این نتیجه با گزارش های دیگر در تطابق است [۵۲].



شکل ۴-۱۵ الگوی پراش XRD نمونه های پودری نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ سنتز شده به روش آبی - گرمایی با مدت زمان سنتز ۱۲ ساعت.

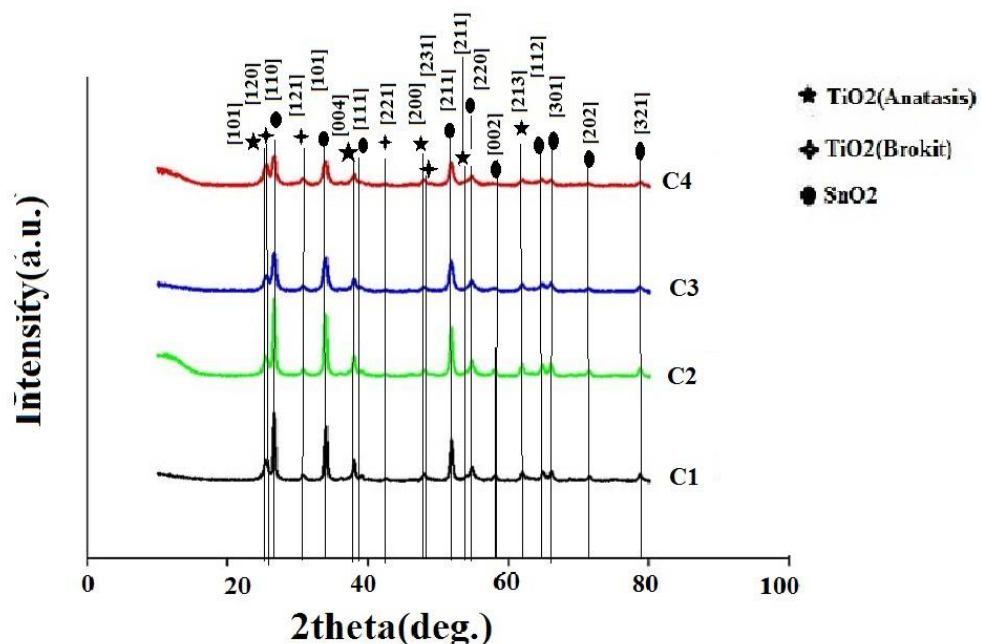
جدول ۴-۵ اندازه بلورکهای TiO_2 و SnO_2 نمونه های سنتز شده به روش آبی - گرمایی در مدت زمان ۱۲ ساعت

نمونه		اندازه بلورک (nm)
D1	TiO_2	6.8
	SnO_2	4.6
D2	TiO_2	6.97
	SnO_2	4.16
D3	TiO_2	8.6
	SnO_2	4.2
D4	TiO_2	7.7
	SnO_2	4

با افزایش مقدار Sn دو تغییر کاملاً محسوس در الگوی پراش پرتو ایکس شکل ۴-۱۵ دیده می شود. اول اینکه ارتفاع قله های فاز آناتاز اکسید تیتانیوم کاهش یافته است و از شدت آنها نیز کاسته می شود. دوم فاز بروکیت اکسید تیتانیوم شروع به تشکیل شدن می کند به گونه ای که در نمونه D3 و D4 قله از آن قابل مشاهده است. با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال (معادله ۳-۴) و الگوی پراش پرتو ایکس اندازه بلورک ها دی اکسید تیتانیوم محاسبه شده است. برای محاسبه اندازه بلورک های SnO_2 به دلیل داشتن فقط یک قله قوی در الگوی پراش پرتو ایکس از فرمول دبای شرر استفاده شد و نتایج در جدول ۴-۵ گردآوری شد. با توجه به جدول ۴-۵ اندازه بلورک های SnO_2 با افزودن Sn روندی کاهشی نشان می دهد. مقایسه جدول ۴-۵ با جدول ۴-۲ نشان می دهد که با افزودن مقدار Sn اندازه بلورک های TiO_2 به یکباره به نصف کاهش می یابد.

شکل ۴-۱۶ الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه هایی که مدت زمان سنتز آبی - گرمایی آنها ۲۰ ساعت است را نشان می دهد. نمونه های C1 تا C4 به ترتیب مربوط به مقادیر مختلف ۱/۰،۰/۷،

۱/۳ و ۱/۶ gr از $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ است. افزایش زمان سنتز از ۱۲ ساعت به ۲۰ ساعت سبب تشکیل قله های قوی تری نسبت به شکل ۴-۱۵ برای نانو ذرات SnO_2 است. با استفاده از پایگاه داده JCPDS ساختار SnO_2 به شکل روتایل چهارگوش (JCPDS card No. 41-1445) و TiO_2 به صورت دو فاز آناتاز چهارگوش (JCPDS card No. 04-0477) و بروکیت راست گوش ۱ (JCPDS card No. 29-1360) می باشد. همانطور که مشاهده می شود با طولانی شدن زمان آبی - گرمایی از ۱۲ ساعت به ۲۱ ساعت فاز بروکیت ظاهر می شود پس چنانچه ما بخواهیم به فاز روتایل TiO_2 برسیم؛ کفایت فقط زمان سنتز را بیشتر کنیم (تا ۳۶ ساعت). این تغییر فاز TiO_2 که با افزایش مدت زمان سنتز صورت می پذیرد را می توان به پیش ماده SnCl_4 نسبت داد که می تواند به عنوان یک ساز در شکل گیری نوع بروکیت یا روتایل TiO_2 عمل کند [۳].



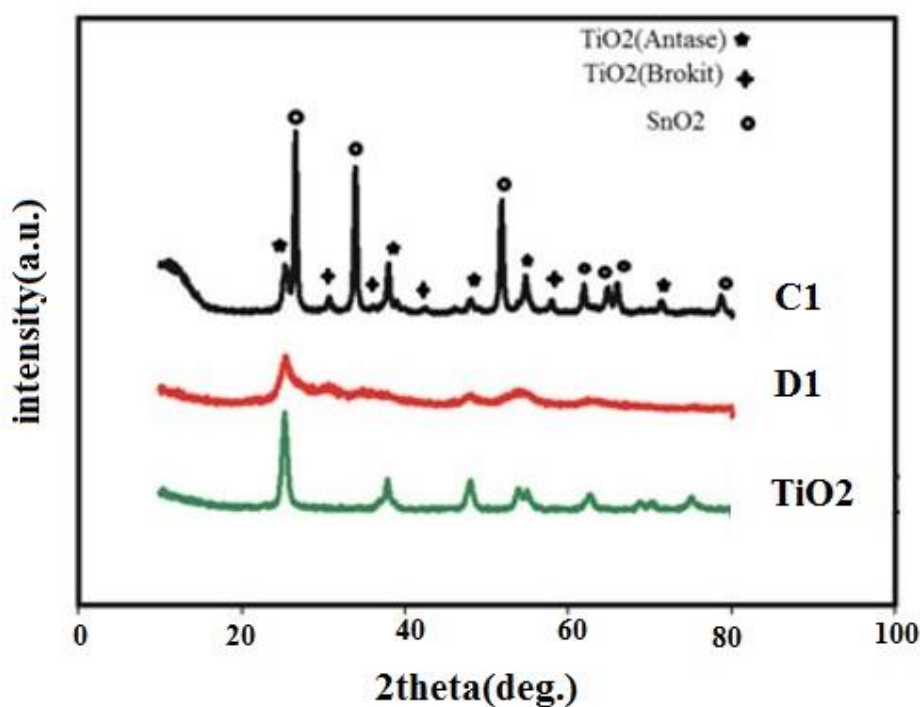
شکل ۴-۱۶ الگوی پراش XRD نمونه های پودری نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ با مدت زمان سنتز ۲۰ ساعت (نمونه های C1 تا C4 به ترتیب مربوط به مقادیر مختلف ۱/۳، ۱/۶ و ۱/۰ گرم از $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ است).

¹ Orthorhombic

با استفاده از داده‌های پراش پرتو ایکس و استفاده از معادله ویلیامسون - هال (معادله ۳-۴) چگالی در رفتگی، اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش برای نمونه‌های C1 تا C4 محاسبه شد. نتایج حاصل از محاسبه در جدول (۴-۶) آمده است. مشابه حالت قبل جدول (۴-۵) با افزایش مقدار پیش ماده SnCl_4 اندازه بلورک های SnO_2 کاهش یافته و درمقابل اندازه بلورک های TiO_2 افزایش یافته است. شکل ۴-۱۷ مقایسه ای از اثر زمان سنتز بر روی الگوی پراش پرتو X بر روی سه نمونه انتخابی را نشان می دهد. افزایش زمان سنتز از ۱۲ ساعت به ۲۰ سبب بهتر نمایان شدن قله نانو ذرات SnO_2 شده است.

جدول ۴-۶ نتایج حاصل از آنالیز پودر XRD نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ نمونه های سنتز شده به روش آبی - گرمایی در مدت زمان ۲۰ ساعت

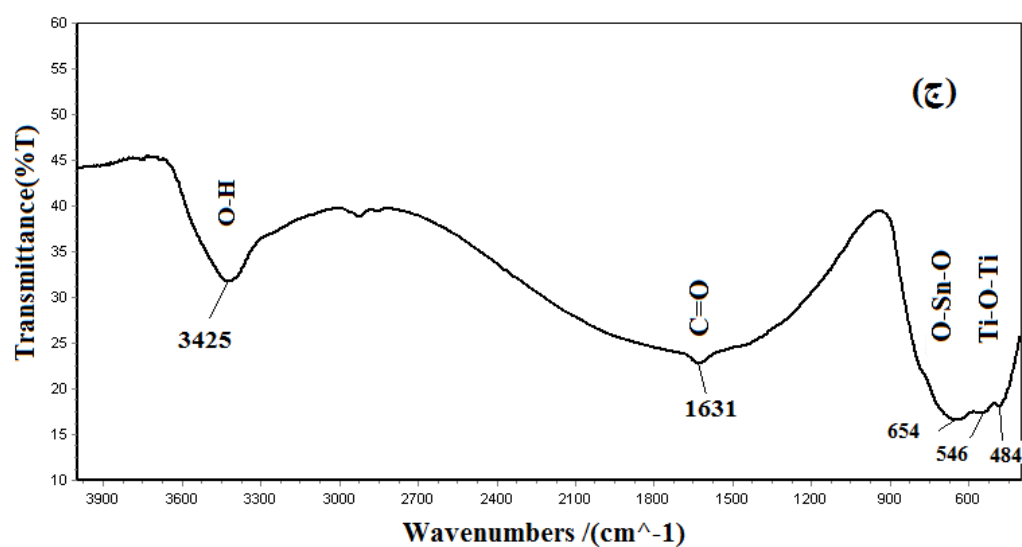
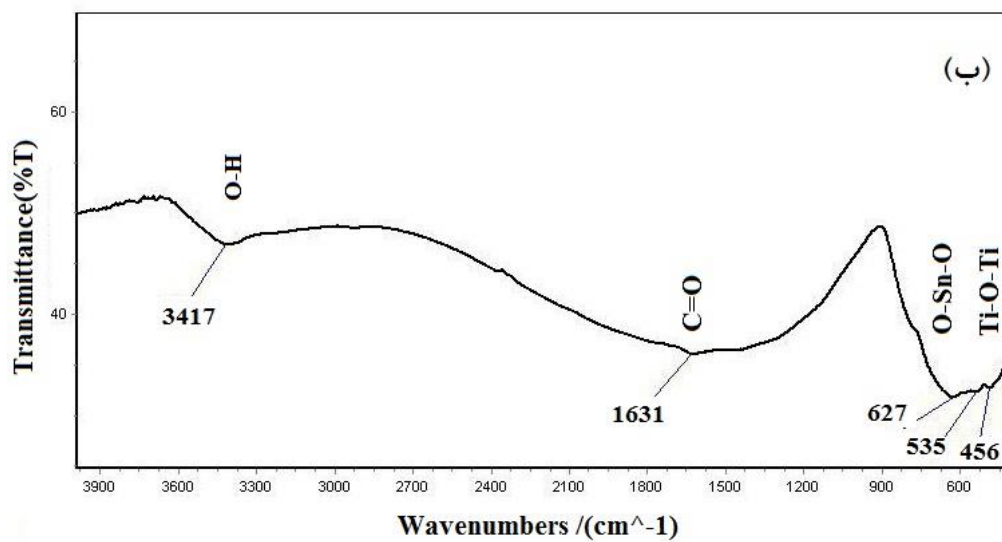
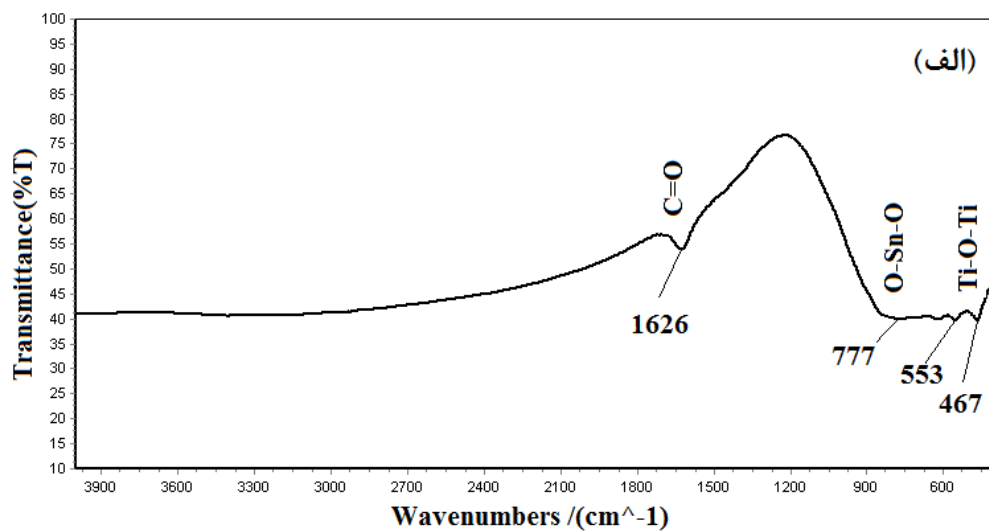
نمونه		کرنش	اندازه بلورک (nm)	چگالی در رفتگی (nm^2)
C1	TiO_2	9×10^{-3}	7.4	18×10^{-3}
	SnO_2	3×10^{-3}	32.2	0.9×10^{-3}
C2	TiO_2	11×10^{-3}	7.2	19×10^{-3}
	SnO_2	2×10^{-3}	26	1×10^{-3}
C3	TiO_2	7×10^{-3}	8	16×10^{-3}
	SnO_2	5×10^{-3}	19.8	50×10^{-3}
C4	TiO_2	1×10^{-3}	10.7	8×10^{-3}
	SnO_2	3×10^{-3}	17.5	3×10^{-3}



شکل ۴-۱۷ مقایسه الگوی پراش پرتو Xسه نمونه مختلف. مدت زمان سنتز نمونه TiO_2 و D1، ۱۲ ساعت و نمونه C1، ۲۰ ساعت است.

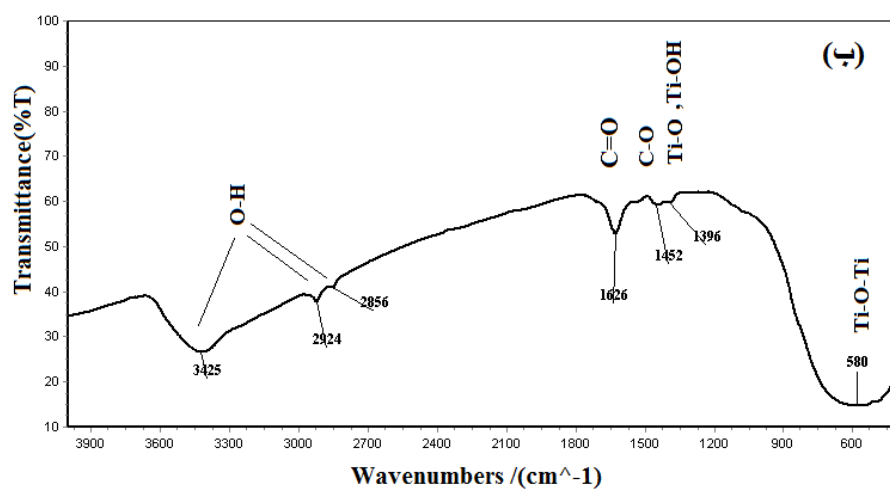
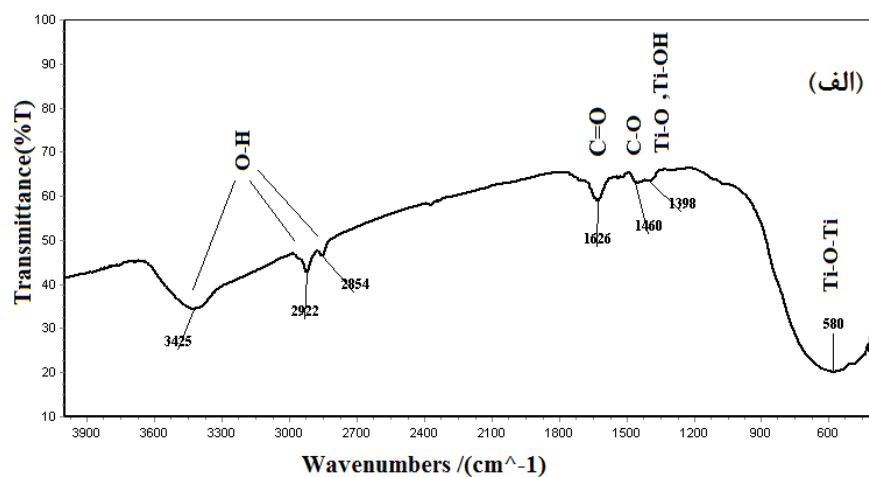
۴-۱۱-طیف‌نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

شکل ۴-۱۸ طیف مربوط به نمونه پودری نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ را نشان می‌دهد. کمینه منحنی FTIR شکل ۴-۱۸ در محدوده $500 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به نانو ذرات SnO_2 نسبت داد. برای فیلم بدون ناخالصی نانو ذرات SnO_2 قله‌ها در محدوده $679, 784, 968 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات شبکه و ارتعاشات پیوند O-Sn-O و Sn-O-Sn است [۲۱]. همچنین در ناحیه 1626 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی C=O است. منحنی در ناحیه 400 تا 800 cm^{-1} یک پیوند قوی را نشان داده است که مربوط به مد ارتعاش کششی پیوند Ti-O-Ti مورد نظر برای نمونه TiO_2 است [۳].

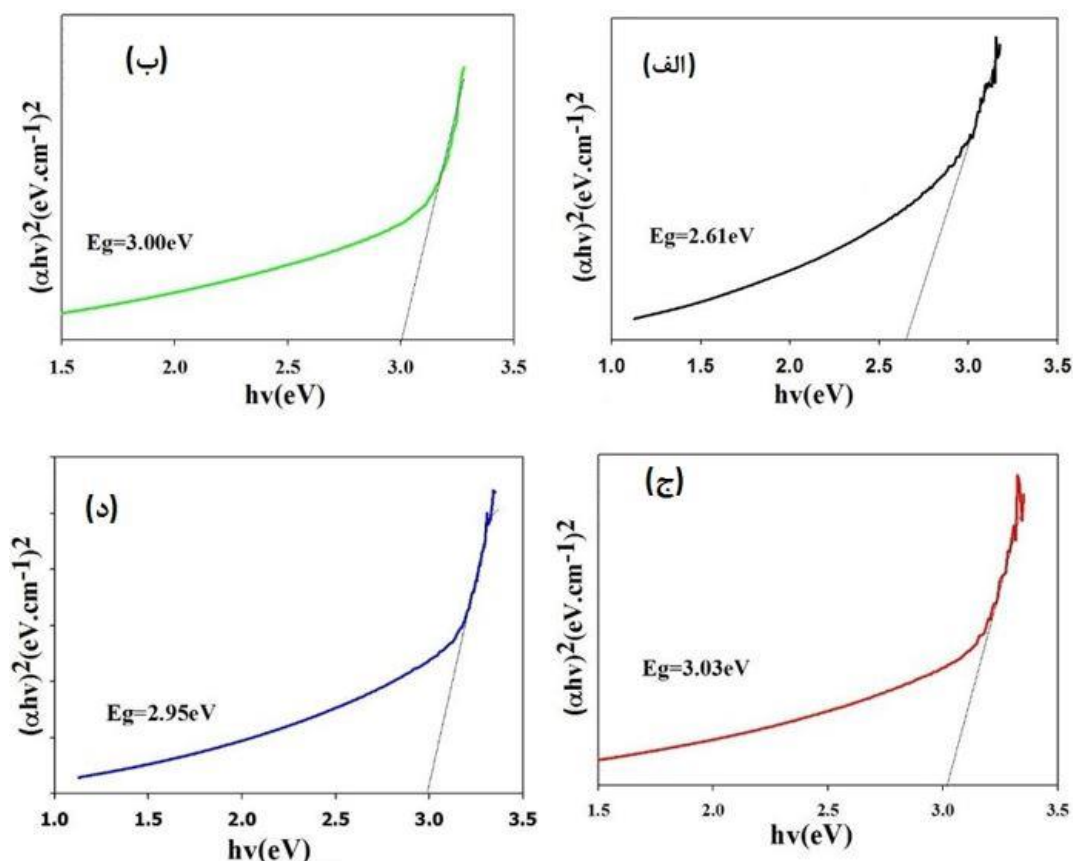


شکل ۴-۱۸ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) گرفته شده از نمونه پودری نانوکامپوزیت TiO_2/SnO_2 (الف) نمونه C1، (ب) نمونه C2، (ج) نمونه C3.

شکل ۴-۱۹ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) گرفته شده از نمونه پودری نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ سنتز شده به روش آبی - گرمایی با دمای 200°C در مدت زمان ۱۲ ساعت را نشان می دهد. نمونه های D1 و D2 شکل ۴-۱۹ دارای قله های کاملاً یکسانی هستند. طیف نمونه در محدوده 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} ثبت شده است. در منحنی طیف کمینه های مربوط به اکسید های فلزی در نواحی 400 cm^{-1} تا 600 cm^{-1} تشکیل می شوند [۵۳]. کمینه های منحنی طیف در نواحی $3300 - 3600\text{ cm}^{-1}$ و $1600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ هر دو مربوط به ارتعاش کششی مولکول آب یا گروههای هیدروکسیل جذب شده در سطح نانوذرات است. همچنین در ناحیه 1626 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{O}$ است. قله های محدوده 1200 و 1400 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند متقارن Ti-O و Ti-OH است [۵۴]. در محدوده 1400 تا 1460 cm^{-1} کمینه دیگری نیز دیده می شود که همخوانی کاملی با ارتعاش کششی مربوط به پیوند $\text{C}=\text{O}$ داشته است. این دو قله احتمالاً ناشی از گروههای الکوآکسید به جای مانده از ترکیبات تیتانیوم ایزو پروپکساید ویا ایزو پروپانول مورد استفاده در سنتز نانو ذرات TiO_2 بوده است. در نواحی $2854, 2922$ و 3425 cm^{-1} نیز سه کمینه دیگر دیده شده که همخوانی کاملی با پیوند O-H دارد [۵۵]. در ناحیه 580 cm^{-1} یک کمینه دیده می شود که قبلاً نیز گفته شد مربوط به مد ارتعاش کششی پیوند Ti-O-Ti مورد نظر برای نمونه TiO_2 است. کمینه های ایجاد شده در نواحی $400 - \text{cm}^{-1}$ 700^1 نیز می تواند مربوط به مشخصه یابی پیوند Sn-O و ارتعاشات نامتقارن O-Sn-O در SnO_2 باشد [۵۶].



شکل ۴-۱۹ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR). (الف) نمونه D1، (ب) نمونه D2.



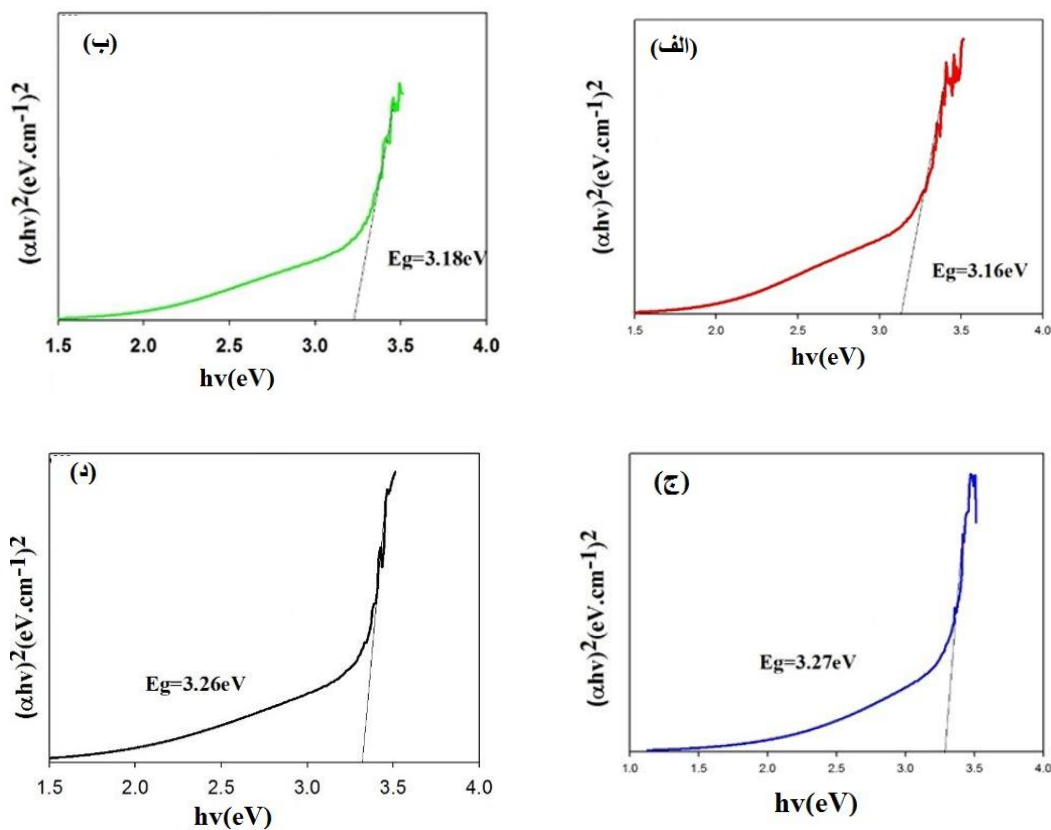
شکل ۴-۲۰ نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه های لایه نازک TiO_2/SnO_2 بر روی زیر لایه FTO. (الف) D1، (ب) D2، (ج) D3 و (د) D4.

۴-۱۲- ویژگی های نوری

در شکل ۴-۲۰ با استفاده از داده های دستگاه طیف نگاری UV-Vis برای نمونه های نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 (D1 تا D4) لایه نشانی شده به روش دکتر بلید (با دمای پخت $500^\circ C$) بر روی شیشه FTO نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv رسم گردید. انرژی گاف نواری مستقیم با استفاده از محل برخورد ناحیه خطی با محور افقی (انرژی) محاسبه شد. نمونه D1 کمترین مقدار گاف نواری ($2.61 eV$) را در بین سه نمونه نشان داد. با افزایش نسبت مولی Sn نسبت به Ti گاف نواری نیز افزایش یافته است. نکته قابل توجه تقریباً ثابت ماندن گاف نواری در نمونه های D2، D3 و D4 است که در حدود $3 eV$ می باشد.

در شکل ۳-۲۱ نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه های C1 تا C4 رسم شده است. نتایج

نشان داد که بیشتر شدن مدت زمان سنتز از ۱۲ ساعت به ۲۰ ساعت سبب افزایش مقدار گاف نواری شده است به گونه ای که در نمونه C3 در حدود ۳/۳ eV در حدود است.



شکل ۴-۲۱ نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های لایه نازک $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ بر روی زیر لایه FTO. (الف) C1، (ب) C2، (ج) C3 و (د) C4.

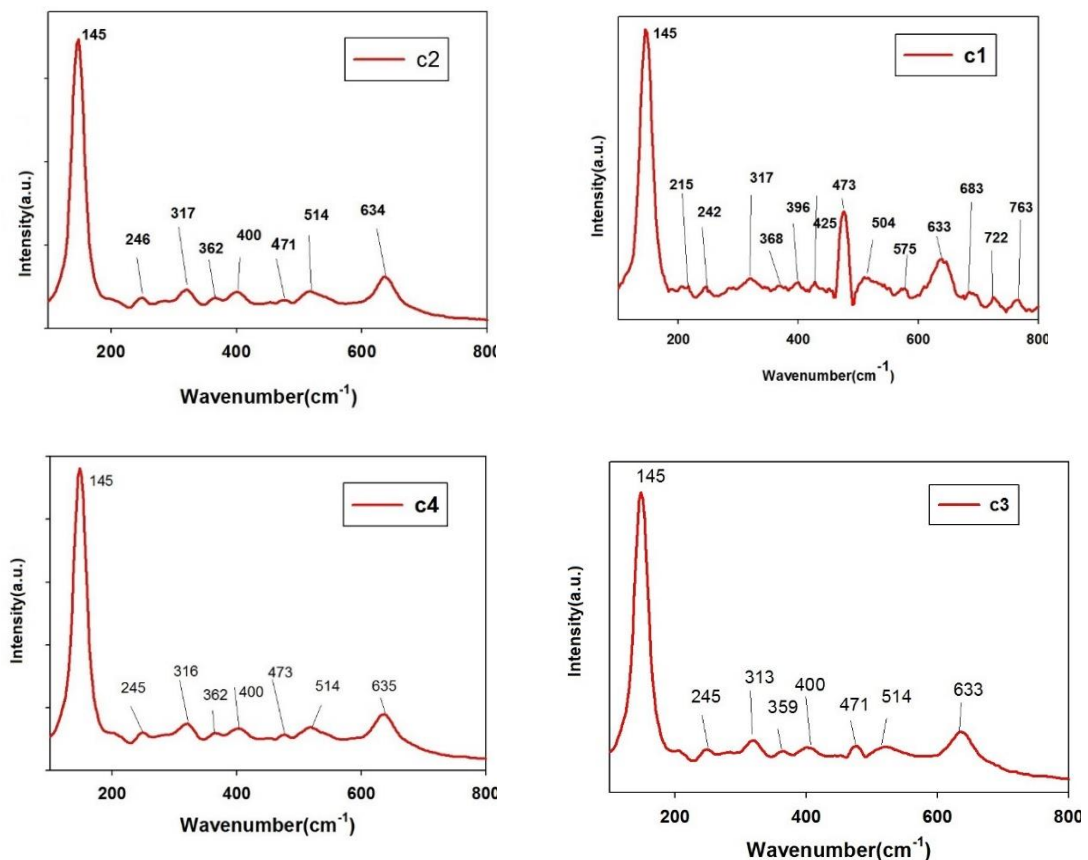
۴-۱۳- طیف نگاری رامان

شکل ۴-۲۲ طیف های رامان بدست آمده از نمونه های C1 تا C4 نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ لایه نشانی شده بر روی شیشه به روش دکتر بلید با پخت در دمای 500°C را نشان می دهد. مشاهده شد که با افزایش نسبت مولی Sn نسبت به Ti جز در نمونه C1 در سایر نمونه ها شدت قله ها افزایش یافته

است. قله ها در نواحی 630 و 774 cm^{-1} به ترتیب مد A_{1g} و B_{2g} مربوط به کشش متقارن و نامتقارن Sn-O و در ناحیه 475 cm^{-1} مد E_g بوده که مربوط به مد ارتعاشی یونهای اکسید است [۵۷]. بر طبق نظریه گروه 69 مد نوری ممکن برای شبکه بروکیت اکسید تیتانیوم با تقارن D_{2h} می تواند بیان شود که شامل: $9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g} + 9A_{1u} + 8B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u}$ که مدهای B_{1g}, B_{2g}, B_{3g} و A_{1g} حالتی فعال رامان آن هستند. طیف رامان برای فاز بروکیت دی اکسید تیتانیوم در محدوده 100 تا 700 cm^{-1} به ترتیب عبارتند از [۵۸]:

B_{1g} ($213, 322, 501 \text{ cm}^{-1}$), A_{1g} ($155, 194, 247, 412, 636 \text{ cm}^{-1}$)

B_{3g} ($172, 287, 545 \text{ cm}^{-1}$) و B_{2g} ($366, 395, 460, 583 \text{ cm}^{-1}$)



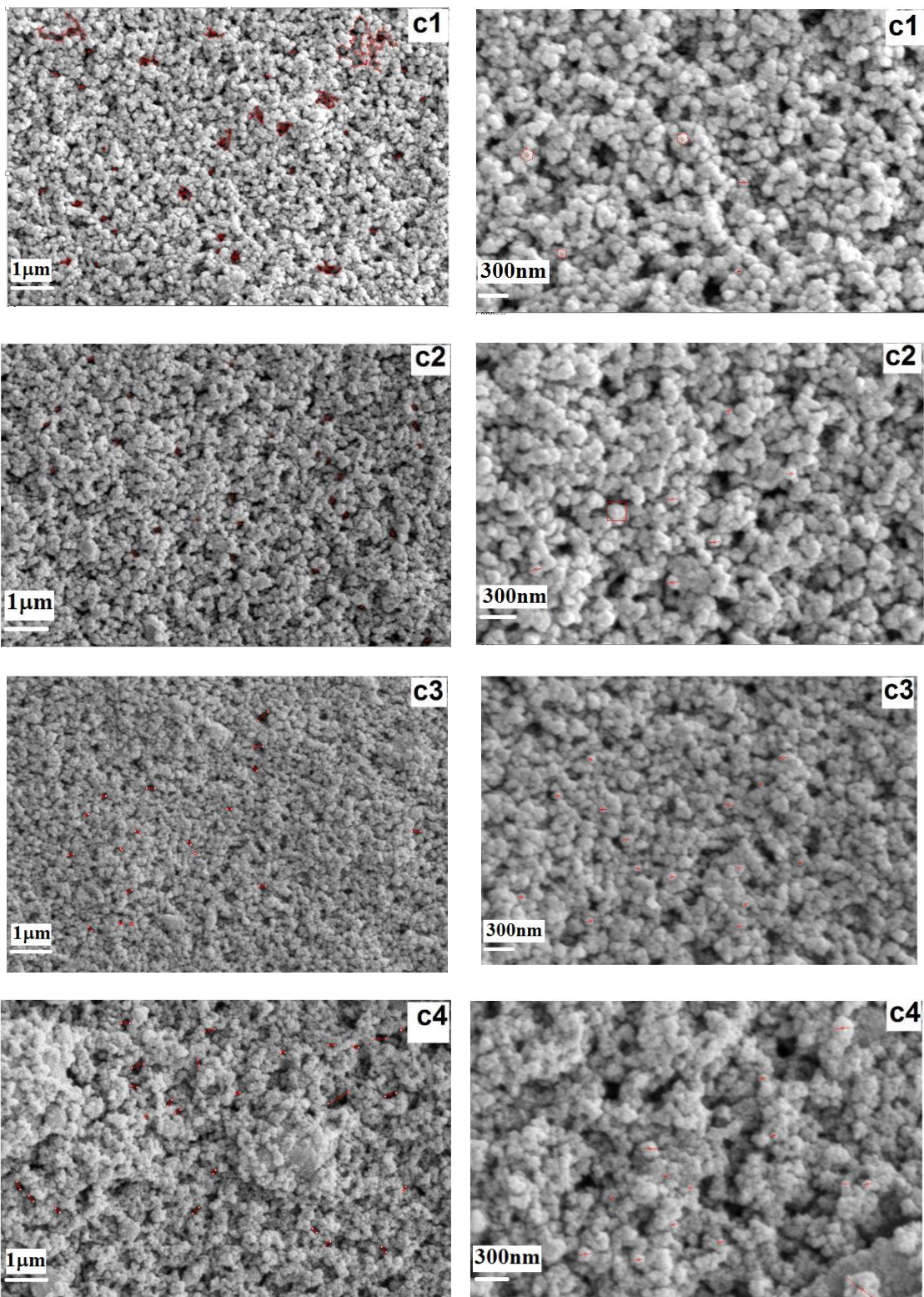
شکل ۴-۲۲ نواحی مد فعال طیف رامان گرفته شده نمونه C1 تا C4.

شکل روتایل چهارگوش ساختار SnO_2 متشکل از دو Sn و چهار یون O متعلق به گروه فضایی $D_{4h}^{14} (P_{42/mnm})$ است که با استفاده از نظریه گروه، ارتعاش طبیعی شبکه در نقطه Γ منطقه بریلوئن آن به صورت: $A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_u + E_g + 3E_u$ است.

که $A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g$ مدهای فعال رامان آن هستند [۵۹]. با توجه به شکل ۴-۲ و خطوط رامان بدست آمده در نواحی نزدیک به $447, 633$ و 775 cm^{-1} به ترتیب مربوط به مدهای E_g, A_{1g} و B_{2g} برای SnO_2 می باشند.

۴-۱۴- مورفولوژی سطح

در شکل ۴-۲۳ تصاویر SEM ریخت شناسی لایه های نازک نانوکامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ لایه نشانی شده بر روی سطح FTO در دو مقیاس $1 \mu\text{m}$ و 300 nm را نشان می دهد. مشاهده می شود که سطح لایه های نازک ذرات از کره های یکنواخت با ساختار متخلخل تشکیل شده است که برخی از آنها در تعداد کم و برخی در تعداد زیاد به هم چسبیده اند. توزیع اندازه دانه ها در سطح بسیار متفاوت دیده می شوند. با به هم پیوستن ذرات کوچکتر ذراتی با ابعاد بزرگتر تشکیل شده است. با توجه به شکل ۴-۲۳ و استفاده از نرم افزار Digimizer می توان میانگین اندازه دانه ها را به صورت تقریبی بدست آورد. جدول ۴-۷ اندازه دانه های نانوکامپوزیت $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ برای نمونه های C1 تا C4 نشان می دهد. تصاویر ۴-۲۳ سطح لایه را نشان می دهد که دارای حفره های زیادی است. این منافذ در اثر تجزیه و بخار شدن پلی استر در سطح نمونه ایجاد شده که همین عامل مانع از ترک خوردگی سطح نمونه شد.



شکل ۴-۲۳ تا (C1) تا (C4) تصاویر SEM از سطح نمونه ذرات نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ لایه نشانی شده بر روی شیشه FTO در دو مقیاس مختلف

در جدول ۴-۸ اندازه تقریبی این منافذ برای نمونه C1 تا C4 آورده شد. فضای این منافذ بالاکترولیت پر شده است که باعث تسریع در نقل و انتقال الکترون میان الکترولیت و مولکول رنگ و تسریع در احیای مولکول رنگ شد. یکی از عوامل تاثیر گذار در راندمان سلول خورشیدی رنگدانه ای قطر این منافذ است. هر چه قطر این منافذ از یک حدی بیشتر شود بازده سلول نیز کاهش می یابد. زمانی که قطر حفره ها افزایش می یابد احتمال باز ترکیب الکترون و حفره درون الکترولیت نیز افزایش می یابد. در نتیجه بازده نیز افت می کند. مشاهده شد که سلول C2 بازده بهتری نسبت به سایر نمونه های ساخته شده داشت.

جدول ۴-۷ اندازه تقریبی ذرات نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2

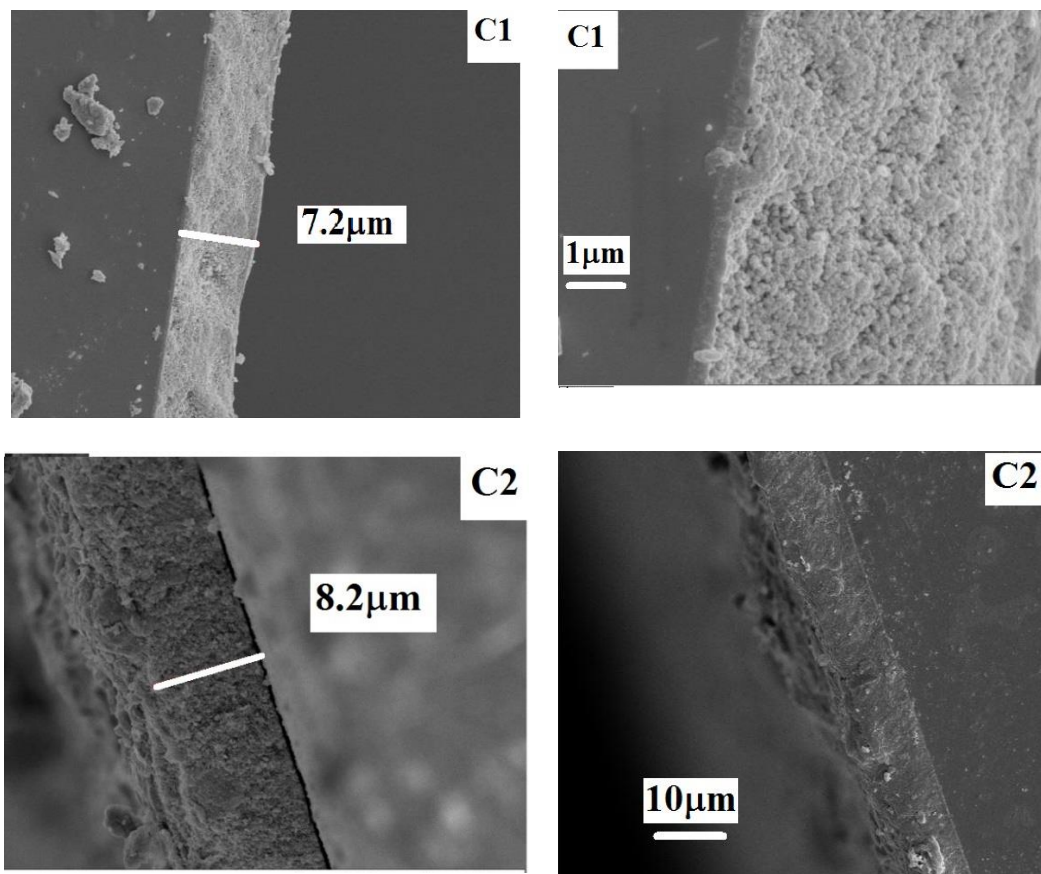
نمونه	کمینه قطراندازه ذرات (nm)	بیشینه قطراندازه ذرات (nm)
C1	۶۷	۱۶۱
C2	۹۱	۱۵۶
C3	۶۰	۱۵۳
C4	۶۴	۱۷۵

جدول ۴-۸ اندازه تقریبی حفره های ایجاد شده در سطح لایه ساخته شده با نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2

نمونه	کمترین مقدار قطر حفره های تشکیل شده در سطح لایه (nm)	بیشترین مقدار قطر حفره های تشکیل شده در سطح (nm)
C1	<۴۰	۴۸۵
C2	<۴۰	۳۰۵
C3	<۴۰	۳۷۰
C4	<۴۰	۵۸۱

در شکل ۴-۲۴ ضخامت لایه ساخته شده با نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ بر روی شیشه FTO نشان

داده شده است. ضخامت های بدست آمده در جدول ۴-۹ نشان داده شده است.

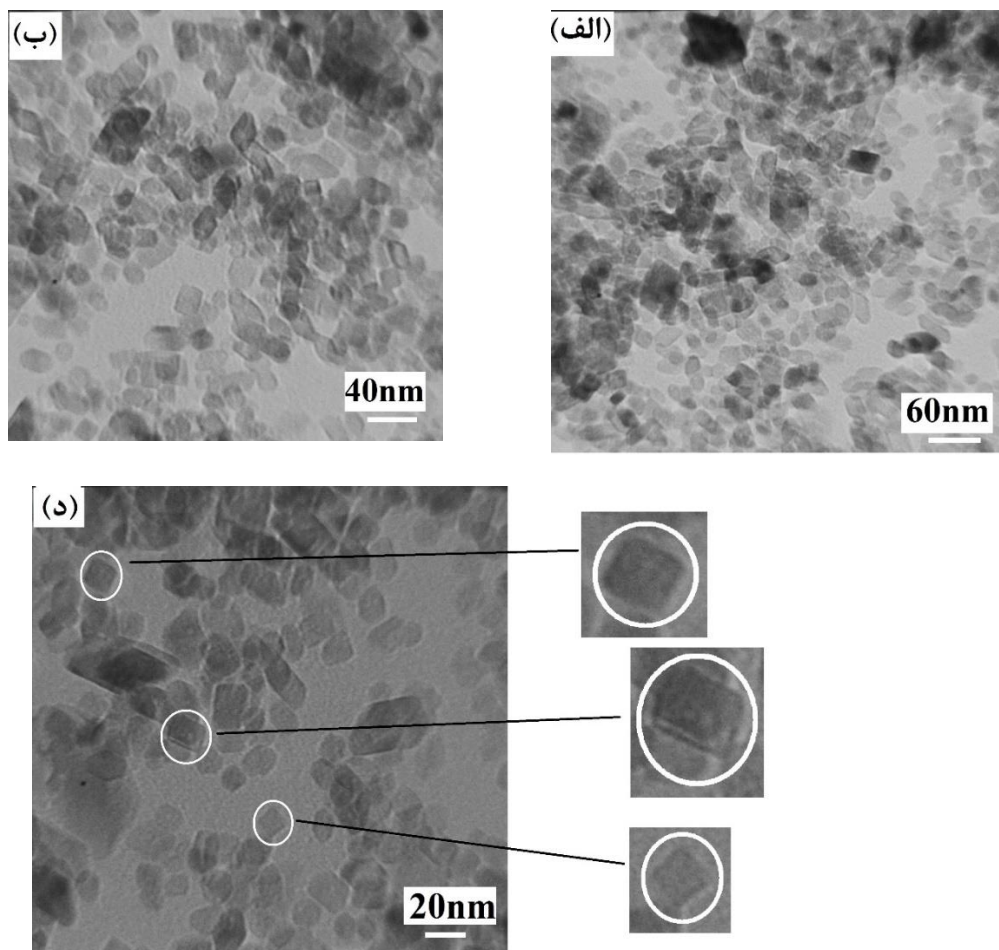


شکل ۴-۲۴ تصاویر مقطع عرضی گرفته شده از نمونه های C1 و C2 نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ لایه نشانی شده بر روی FTO

جدول ۴-۹ ضخامت لایه نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ نشانده شد بر روی شیشه FTO به روش دکتر بلید

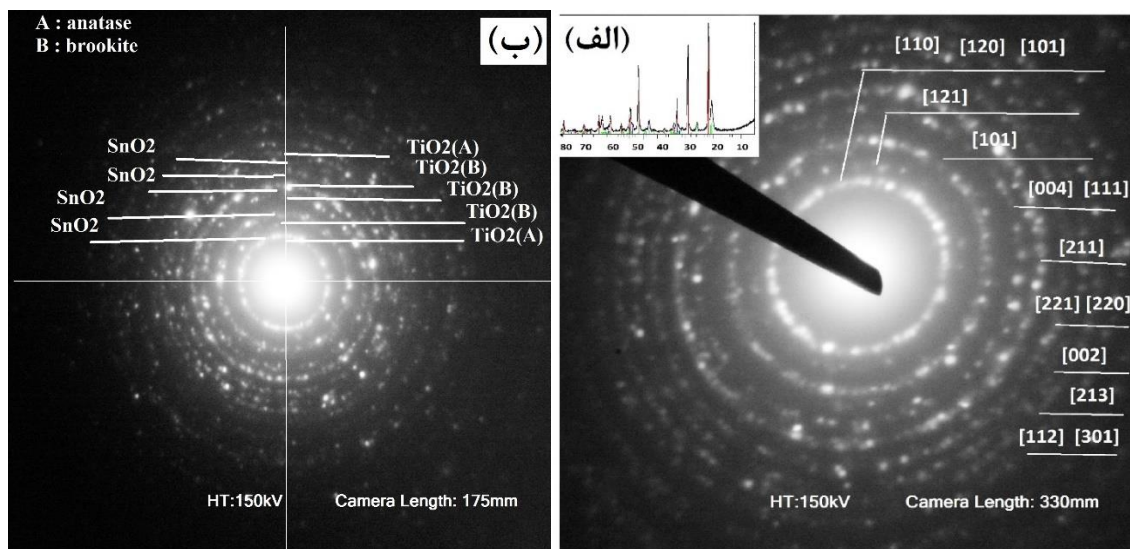
نمونه	ضخامت لایه (μm)
C1	۷/۲
C2	۸/۲

شکل ۴-۲۵ تصاویر TEM نانو ذرات $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ نمونه پودری C2 را در مقیاسهای متفاوت نشان می دهد. در شکل (الف) و (ب) ابعاد بلورک ها کمتر از 30 nm مشاهده شد که در تطابق با نتایج حاصل از XRD است. با توجه به جدول ۴-۵ اندازه بلورک ها در نمونه C2 برای نانو ذرات SnO_2 در حدود 26 nm و برای TiO_2 در حدود 7 nm است. همچنین در شکل (د) نانو ذرات عمدتاً به شکل مکعبی و یا مکعب هایی با وجه لوزی دیده شده است که این مورد نیز با نتایج حاصل از مشخصه یابی پرتو X که پیش تر بدست آمد؛ همخوانی دارد.



شکل ۴-۲۵ تصاویر TEM نمونه پودری C2 (نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) در مقیاس های متفاوت.

در شکل ۴-۲۶ الگوی پراش الکترونی TEM از نمونه C2 نشان داده شده است. شکل الگو به صورت حلقه هایی هم مرکز است چون از مواد پلی کریستال با راستای صفحات متفاوت پراش یافته است. مناطق روشن راستای صفحات بلوری را نشان می دهد. الگو کاملاً منطبق با الگوی پراش پرتو X است که قبلاً از مشخصه یابی نمونه بدست آمد. می توان با استفاده از این انطباق راستای صفحات بلوری را بدست آورد.

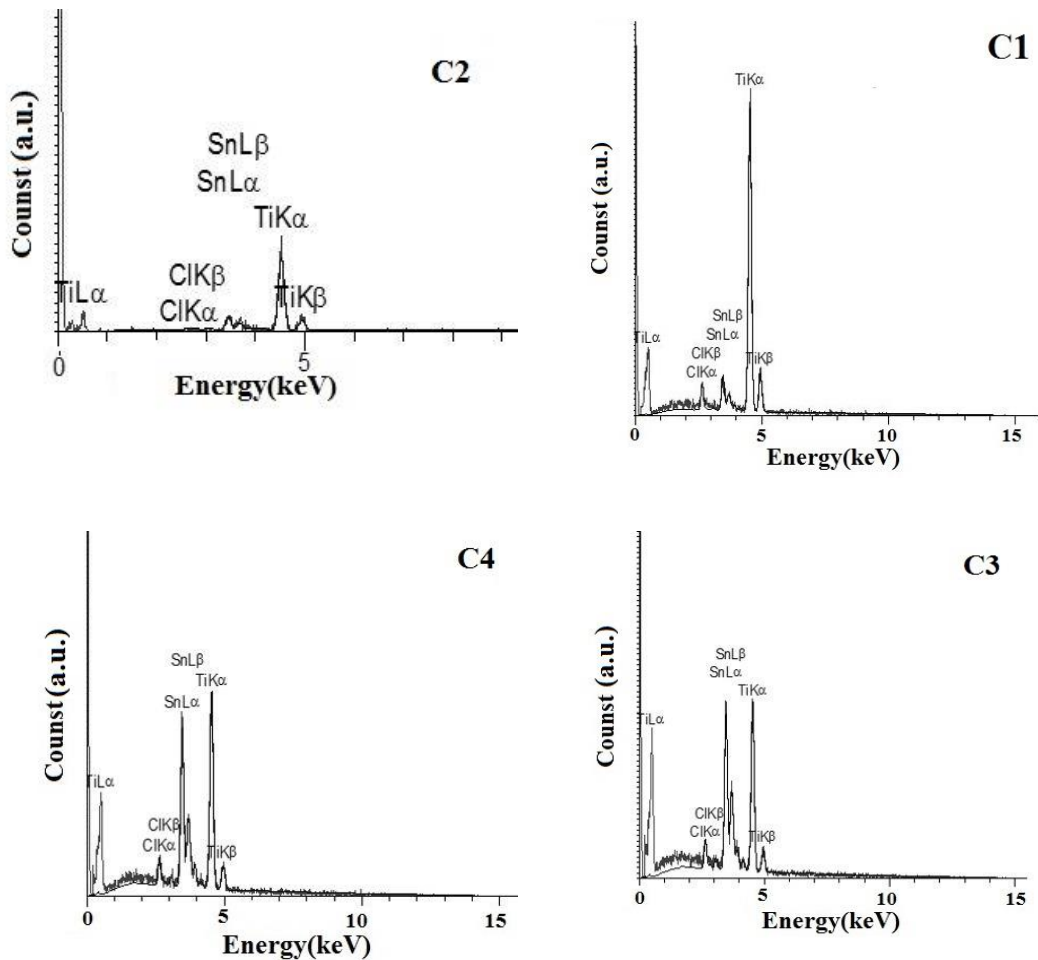


شکل ۴-۲۶ تصاویر TEM الگوی پراش الکترونی نمونه پودری C2 (نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$)

۴-۱۵- مشخصه یابی تفکیک انرژی پرتو X و نقشه عنصری سطحی

نوع عناصر تشکیل دهنده لایه به همراه درصد اتمی و درصد وزنی آنها توسط مشخصه یابی EDX انجام شد. شکل ۴-۲۷ منحنی آنالیز EXD نمونه C1 تا C4 را نشان می دهد. مشاهده شد علاوه بر قله های مشخصه عناصر Ti, Sn یک قله دیگر نیز ظاهر شده که مربوط به عنصر کلر است. علت ظاهر شدن این قله مربوط به استفاده از پیش ماده SnCl_4 بوده و چون مشخصه یابی از نمونه پودری پس از سنتز

صورت گرفته این عنصر نمایان شد. احتمالاً در فرآیند پخت و یا بازپخت لایه مقدار عنصر Cl به مقدار زیادی کاهش یابد. نتایج این آنالیز در جدول ۴-۱۰ نشان داده شد.

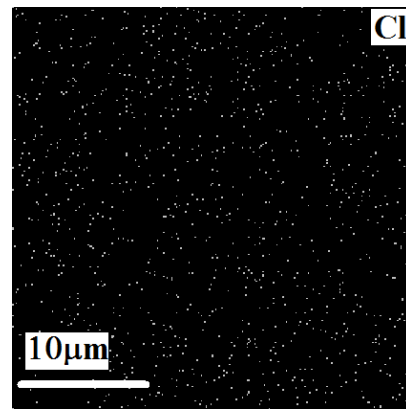
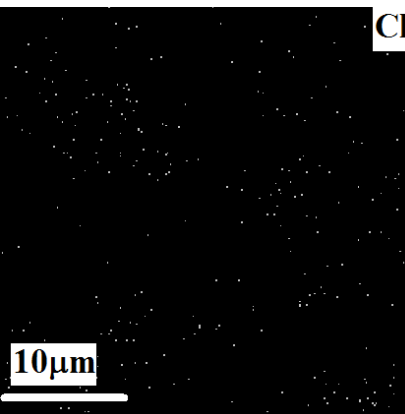
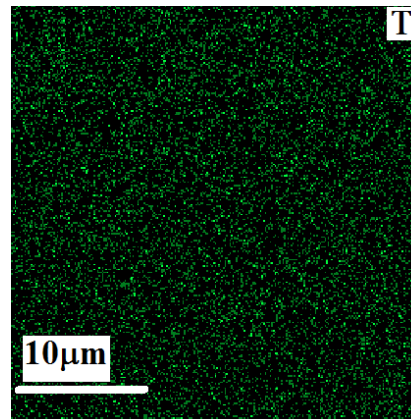
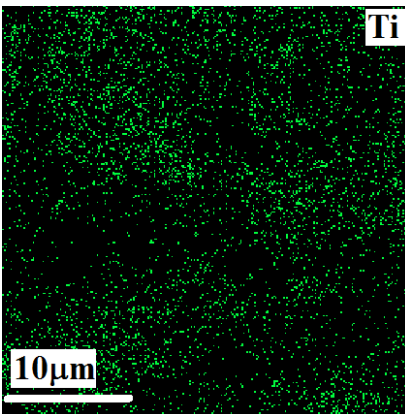
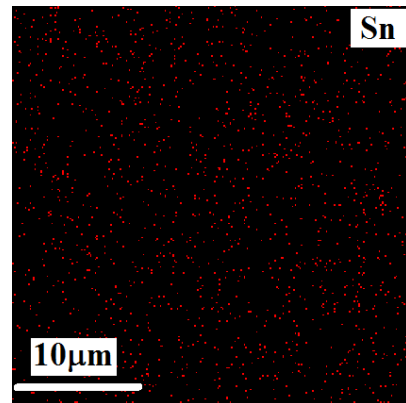
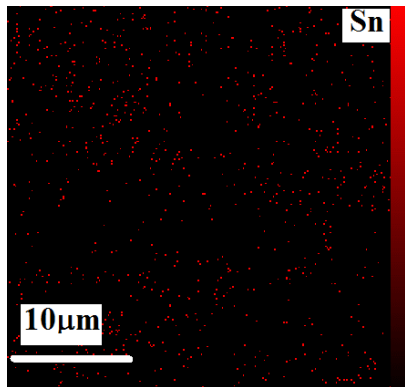
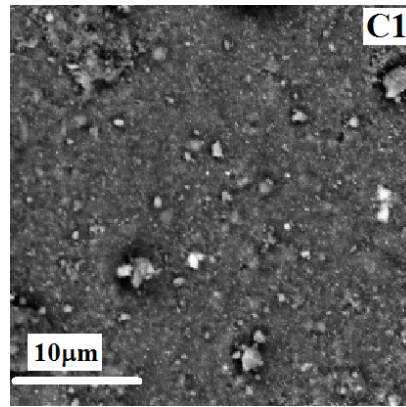
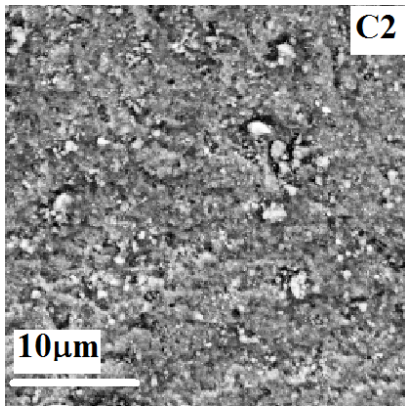


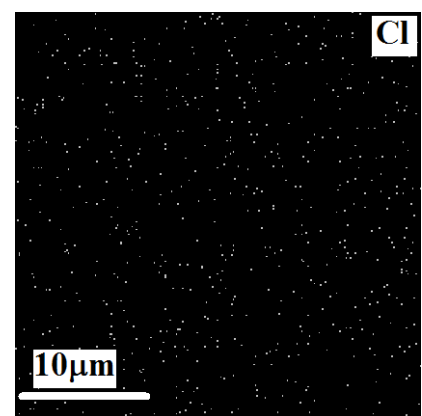
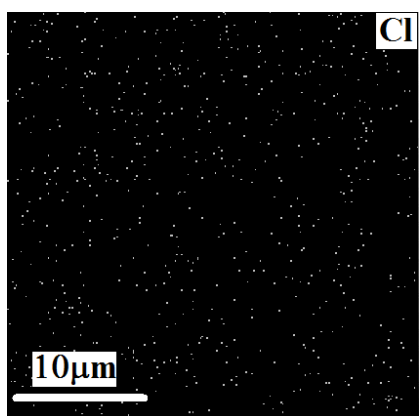
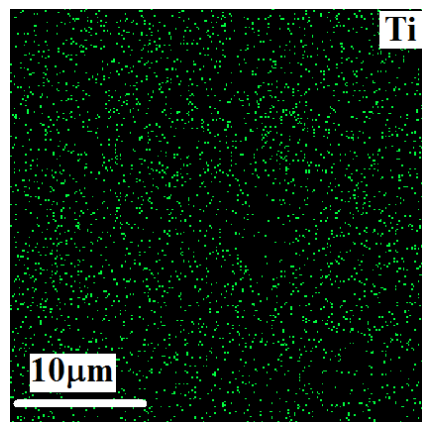
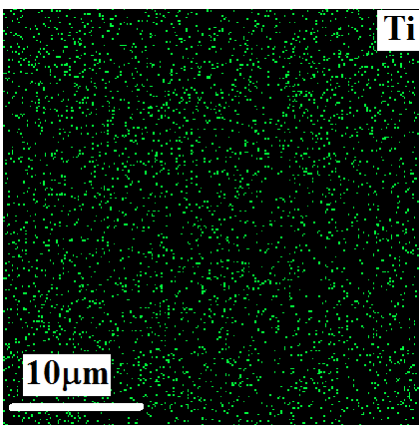
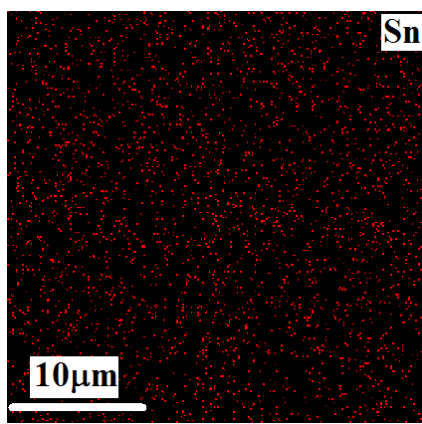
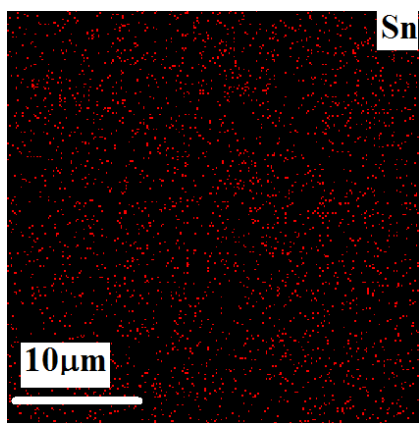
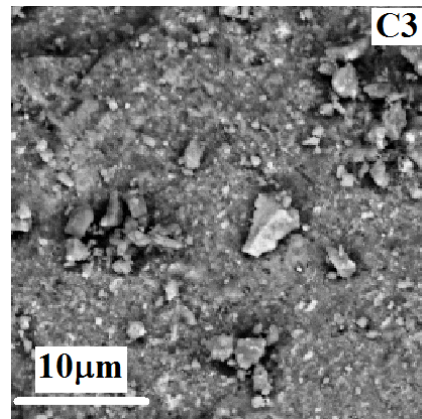
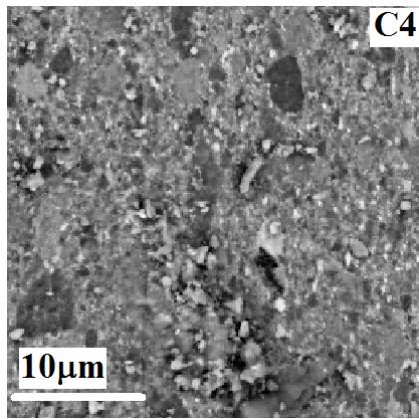
شکل ۴-۲۷ مشخصه یابی EDX پودر نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

جدول ۴-۱۰ درصد اتمی و درصد وزنی عناصر نمونه های پودری C1 تا C4

نمونه	عناصر	درصد وزنی (wt%)	درصد اتمی (at %)
C1	Ti	۸۲/۴۶	۸۹/۱۴
	Sn	۱۴/۴	۶/۲۸
	Cl	۳/۱۴	۴/۵۸
C2	Ti	۷۸/۸	۸۹/۴۵
	Sn	۲۰/۴۱	۹/۳۵
	Cl	-/۸۷	۱/۲
C3	Ti	۴۰/۷۱	۶۰/۳۴
	Sn	۵۶/۳۰	۳۳/۶۷
	Cl	۲/۹۹	۵/۹۹
C4	Ti	۴۴/۰۹	۶۳/۵۸
	Sn	۵۳/۰۸	۳۰/۸۹
	Cl	۲/۸۳	۵/۵۲

شکل ۴-۲۸ نشان می دهد که عناصر تشکیل دهنده نمونه C1 تا C3 به خوبی در آن پخش شده اند. عنصر کلر کمترین میزان پخش شدگی در تمام نمونه ها را داشته و در نمونه C2 به پایین ترین مقدار خود می رسد. کاهش مقدار کلر عامل اصلی در بهبود راندمان سلول شده است.



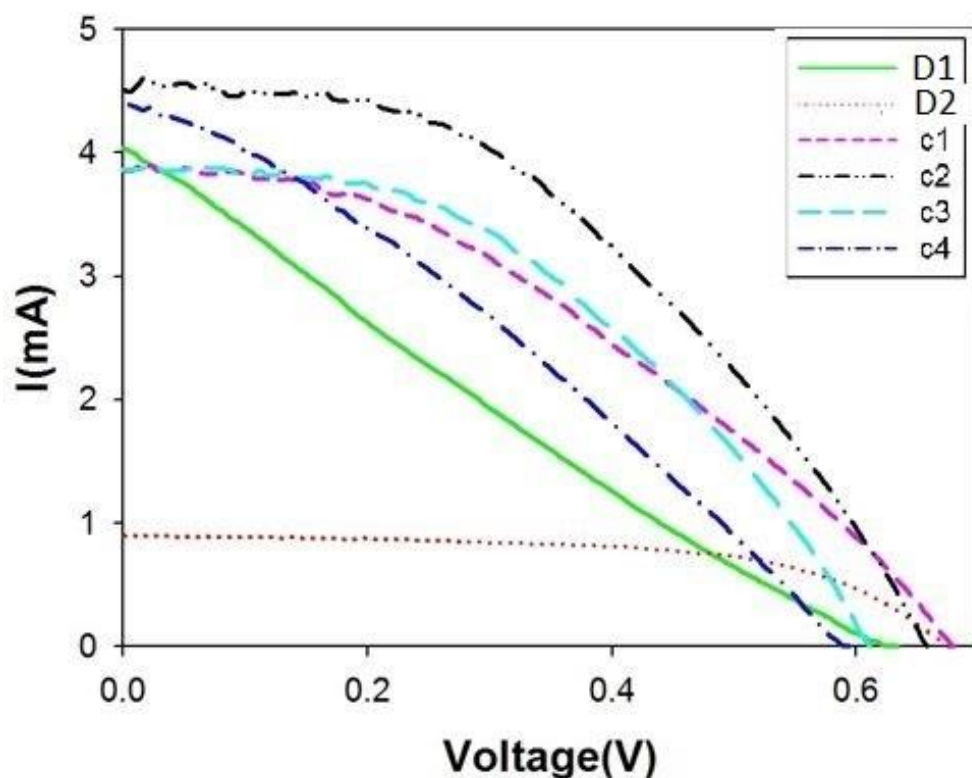


شکل ۴-۲۸ نقشه عنصری سطحی پودر نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2 عناصر مربوط به هر نمونه در زیر شکل آن قرار دارد.

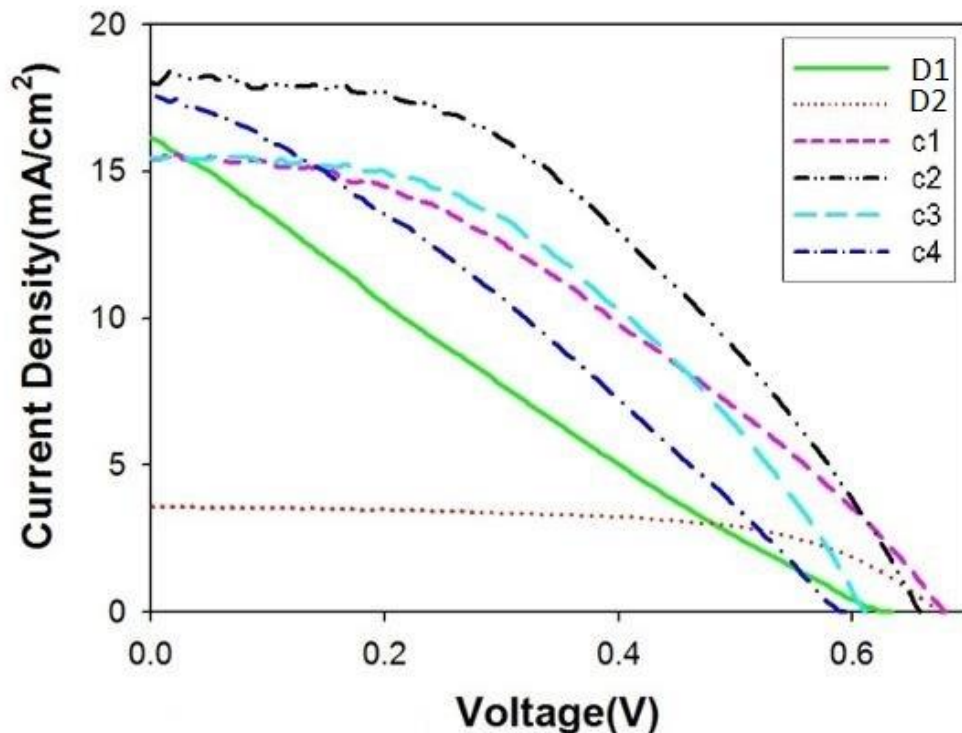
۴-۱۶- مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای با فتو آند ساخته شده

از نانو کامپوزیت TiO_2/SnO_2

شکل ۴-۲۹ منحنی جریان ولتاژ نمونه سلول خورشیدی ساخته شده را نشان می دهد. نمونه D2 کمترین میزان عبور جریان را از خود نشان می دهد. نمونه C2 با ۵/۲۱ درصد بیشترین مقدار بازده را دارد. چنانچه که در شکل ۴-۳۰ نیز دیده می شود، منحنی نمونه C2 داری چگالی جریان بیشتری نسبت به سایر نمونه هاست.



شکل ۴-۲۹ منحنی جریان -ولتاژ سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با نمونه های کامپوزیت TiO_2/SnO_2



شکل ۴-۳۰ منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول خوشیدی رنگدانه‌های ساخته شده با نمونه های کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

نتایج جدول ۴-۱۱ نشان می دهد با کامپوزیت شدن TiO_2 با SnO_2 فاکتور گنجایش (ff) نیز بهبود یافته (مقایسه با جدول ۴-۴) که خود عامل مهمی در افزایش بازده سلول است. با کامپوزیت شدن TiO_2 با SnO_2 و ساخت سلول، در نمونه D1 بازده بهبود نیافت و به شدت افت کرد. در الگوی پراش پرتو X از نمونه D1 (شکل ۴-۱۵) قله مشخصه ای برای نانو ذرات SnO_2 دیده نشد. گزارشات حاکی از این است که برای تشکیل نانوذرات SnO_2 به روش آبی - گرمایی حداقل ۱۶ ساعت زمان و دمای ۱۸۰ مورد نیاز است [۵]. این نتایج نشان می دهد که یک سازوکار رشد احتمالی برای تشکیل نانو ساختار سلسله مراتبی SnO_2 می توان متصور شد. پس در نمونه D1، Sn احتمالاً به صورت یک ناخالصی وارد ساختار شبکه ای TiO_2 شده، که همین امر خود باعث کاهش بازده سلول شده است. اما در نمونه C2

افزایش زمان سنتز به ۲۰ ساعت باعث تشکیل نانو ذرات SnO₂ شده که در شکل ۴-۱۶ الگوی پراش XRD نیز می توان قله های آن را به خوبی دید. افزایش بازده می تواند به دلیل شکل گیری کامپوزیت هسته - پوسته TiO₂/SnO₂ باشد.

جدول ۴-۱۱ پارامترهای فتوولتایی سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با نمونه های کامپوزیت TiO₂/SnO₂

الکتروود فتو آند	V _{oc} [V]	J _{sc} [mAcm ⁻²]	ff	η[%]
D1	۰/۶۳	۱۶/۳۵	۰/۲۳	۲/۳۳
D2	۰/۶۷	۳/۶۵	۰/۵۷	۱/۴۶
C1	۰/۶۷	۱۵/۶	۰/۳	۳/۹۸
C2	۰/۶۵	۱۸/۴	۰/۳۳	۵/۲۱
C3	۰/۶۱	۱۵/۶	۰/۳۵	۴/۲۲
C4	۰/۵۹	۱۷/۵	۰/۲۷	۳/۲۱

۴-۱۷- جمع بندی

در این فصل با استفاده از روش سنتز آبی - گرمایی در دو مدت زمان ۱۲ و ۲۰ ساعت نانو ساختارهای TiO₂ و کامپوزیت آن با SnO₂ سنتز شد. برای ساخت خمیر از این نانو ساختار ها پلیمر مایعی (پلی استر) سنتز شد. ساخت سلول به طور مفصل شرح داده شد. مواد سنتز شده مورد بررسی و مشخصه یابی قرار گرفتند و نتایج آنها در جداول گرد آوری شدند. نمونه سلول های خورشیدی رنگدانه ای با این نانو ساختارها ساخته شد و نقش و عملکرد آن بر بازده سلول بررسی گردید.

فصل پنجم: جمع بندی و پیشنهادات

۵-۱- جمع بندی

هدف اصلی این پژوهش ساخت و بررسی فتوآند در سلول خورشیدی رنگدانه ای است. برای ساخت فتو آند از نانو ساختار های اکسید تیتانیوم و کامپوزیت آن با اکسید قلع استفاده شد. این نانو ساختارها به دلیل داشتن ساختار متخلخل تاثیر بسزایی بر بازده سلول خورشیدی رنگدانه ای داشته و همچنین با داشتن گاف نواری مستقیم سرعت بالایی برای ترابری الکترون -حفره دارند. در این پژوهش برای سنتز نانو ساختار مورد استفاده در فتوآند سلول خورشیدی رنگدانه ای از روش آبی - گرمایی استفاده شد. همچنین برای ساخت خمیر نانو ساختارها یک پلیمر مایع به نام پلی استر سنتز شد و به نانو ساختارهای سنتز شده اضافه شد.

ویژگی های مواد سنتز شده و لایه نازک ساخته شده با آن در فتو آند سلول خورشیدی رنگدانه ای از قبیل : مورفولوژی سطح ، خواص نوری ، خواص ساختاری و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت که نتایج زیر را به همراه داشت :

نتایج حاصل از آنالیز XRD و آنالیز رامان از نانو ذرات اکسید تیتانیوم نشان داد که فاز رشد آن به صورت تک فاز آاناتاز بوده است. تصویر برداری SEM نیز نشان داد که ذرات به شکل کروی رشد کرده و دارای ساختار متخلخل اند. سلول ساخته شده با این نانو ساختار نسبت به سایر سلول های ساخته شده بیشترین بازده را به خود اختصاص داد. کامپوزیت اکسید تیتانیوم با اکسید قلع و بررسی نتایج حاصل از آنالیز XRD و آنالیز رامان از نمونه ها نشان داد فاز رشد اکسید تیتانیوم به دو فاز آاناتاز و بروکیت تغییر کرده و خواص نوری آن بهبود یافت. در بهترین حالت بازده سلول کامپوزیتی با سلول مبتنی بر اکسید تیتانیوم تقریبا برابری کرد. هر چند که بازده برای حالت کامپوزیتی بهبود نیافت اما مشاهده گردید که خواص نوری لایه بهبود یافت و ضخامت لایه نیز به کمتر نصف کاهش یافت. تصویربرداری SEM از نمونه کامپوزیتی نشان داد که ذرات به شکل کروی یکنواخت می باشند.

کامپوزیت اکسید تیتانیوم با اکسید قلع در دو دمای سنتز متفاوت به روش آبی - گرمایی صورت

پذیرفت. در دماهای پایین تر (۱۲ ساعت) نانو ذرات Sn به شکل ناخالصی وارد شبکه اکسیدتیتانیوم شدند در نسبت های مولی بالا نه تنها بازده سلول را افزایش نداده بلکه با کاهش شدید آن نیز همراه بودند. با افزایش زمان سنتز تا (۲۰) نانو ذرات SnO₂ تشکیل ساختار سلسله مراتبی کامپوزیتی داده و موجب افزایش راندمان سلول شدند. با سنتز نانو کامپوزیت TiO₂ با SnO₂ خواص اپتیکی آنها بهبود پیدا کرد. نمونه های مورد آزمایش نشان دادند که افزایش زمان سنتز موجب پدیدار شدن فازهای جدیدی از TiO₂ می شود. همچنین برای بدست آوردن نانو ذرات SnO₂ به روش آبی - گرمایی نیاز به یک زمان حد اقلی است (در دمای ۲۰۰ °C). ما در این پژوهش توانستیم به ساختار کامپوزیتی TiO₂/SnO₂ دست یابیم. خصوصیات ذاتی ساختار کامپوزیتی این است که با داشتن سطح بزرگ جذب بیشینه از مولکول رنگ راسبب شده و با داشتن ساختار سلسله مراتبی پراکندگی نور را افزایش می دهند؛ که این امر باز ترکیب الکترون - حفره را کاهش داده و سبب بهبود بازده سلول ساخته شده می شود.

۵-۲-پیشنهادهات

- ✓ تمرکز اصلی پژوهش آتی ساخت و بهبود رشد لایه نانو ذرات برای بدست آوردن بازده بالاتر خواهد بود. استفاده از موادی نظیر اکسیدهای فلزی دیگر، گرافن و نانولوله های کربنی می تواند مفید باشد.
- ✓ می توان از روش های سنتز دیگر مثل افشانه پایرولیزیز، سل ژل، کندوپاش و سایر در لایه نشانی و ساخت فتو آند بهره جست.
- ✓ توصیه می شود از ساختار هایی مانند نانو میله، نانو لوله، نانو صفحه و غیره از اکسید تیتانیوم و کامپوزیت آن با سایر اکسید های فلزی که در عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه ای موثر است، استفاده شود.
- ✓ دو عامل بلورینگی بالا و تخلخل لایه ساخته شده از نانو ذرات، نیز در ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای مورد توجه قرار گیرد.

- [١] Kilic, Bayram Turkdogan, Sunay Astam, Aykut Ozer, Oguz Can Asgin, Mansur Cebeci, Hulya Urk, Deniz Mucur, Selin Pravadili., "Preparation of Carbon Nanotube/TiO₂ Mesoporous Hybrid Photoanode with Iron Pyrite (FeS₂) Thin Films Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cell," *Scientific Reports*, Article vol. 6, p. 27052, 05/31/online 2016.
- [٢] Mathew, Simon Yella, AswaniGao, Peng-Baker, Robin CurchodBasile, F.E.Ashari-Astani,NegarTavernelli,IvanoRothlisberger,Ursula NazeeruddinMd, Khaja Grätzel, Michael., "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers," *Nat Chem*, Article vol. 6, no. 3, pp. 242-247, 03//print 2014.
- [٣] A. Pang, X. Sun, H. Ruan, Y. Li, S. Dai, and M. Wei, "Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of TiO₂@SnO₂ core-shell microspheres," *Nano Energy*, vol. 5, pp. 82-90, 4// 2014.
- [٤] Mao, Xiaoli Zhou, Ru Zhang, Shouwei Ding, Liping Wan, Lei Qin, Shengxian Chen, Zhesheng Xu, Jinzhang Miao, Shiding., "High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells Constructed with Composites of TiO₂ and the Hot-bubbling Synthesized Ultra-Small SnO₂ Nanocrystals," Article vol. 6, p. 19390, 01/13/online 2016.
- [٥] Mali, Sawanta S. Shim, Chang Su Kim, Hyungjin Lee, Min Cheul Patil, Sangram D. Patil, Pramod S.Hong, Chang Kook., "Hierarchical SnO₂ microspheres prepared by hydrothermal process for efficient improvement of dye-sensitized solar cell properties," *Journal of Nanoparticle Research*, journal article vol. 17, no. 12, p. 496, 2015.
- [٦] J. Halme, "Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests," 2002.
- [٧] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, "Efficient dye-sensitized solar cells for direct conversion of sunlight to electricity," *Material Matters*, vol. 4, no. 4, pp. 88-90, 2009.
- [٨] R. Jose, V. Thavasi, and S. Ramakrishna, "Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 2, pp. 289-301, 2009.
- [٩] F. Lenzmann and J. Kroon, "Recent advances in dye-sensitized solar cells," *Advances in OptoElectronics*, vol, 2007.
- [١٠] L. Giribabu, R. K. Kanaparthi, and V. Velkannan, "Molecular engineering of sensitizers for dye-sensitized solar cell applications," *The Chemical Record*, vol. 12, no. 3, pp. 306-328, 2012.
- [١١] C. Gao, H. Wang, Z. Hu, and M. Wu, "A novel carbon bead string cathode for dye-sensitized solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 255, pp. 9-14, 2017/11/20/ 2017.

- [١٢] M .M. Byranvand, K. Ali Nemati, and B. Mohammad Hossein, "Titania Nanostructures for Dye-sensitized Solar Cells," *Nano-Micro Letters*, vol. 4, no. 4, pp. 253-266, 2012-12-30 2012.
- [١٣] M. A. Sánchez-García, X. Bokhimi, A. Maldonado-Álvarez, and A. E. Jiménez-González, "Effect of Anatase Synthesis on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells," *Nanoscale Research Letters*, journal article vol. 10, no. 1, p. 306, 2015.
- [١٤] H. Kazuhito, I. Hiroshi, and F. Akira, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 12R, p. 8269, 2005.
- [١٥] P. J. Cameron and L. M. Peter, "Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 51, pp. 14394-14400, 2003/12/01 2003.
- [١٦] M. A. Sánchez-García, X. Bokhimi, A. Maldonado-Álvarez, and A. E. Jiménez-González, "Effect of Anatase Synthesis on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells," *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, p. 306, 07/2903/17/received06/24/accepted 2015.
- [١٧] Mao, Xiaoli Zhou, Ru Zhang, Shouwei Ding, Liping Wan, Lei Qin, Shengxian Chen, Zhesheng Xu, Jinzhang Miao, Shiding., "High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells Constructed with Composites of TiO₂ and the Hot-bubbling Synthesized Ultra-Small SnO₂ Nanocrystals," *Scientific Reports*, Article vol. 6, p. 19390, 01/13/online 2016.
- [١٨] B. Boro, B. M. Rajbongshi, and S. K. Samdarshi, "Synthesis and fabrication of TiO₂-ZnO nanocomposite based solid state dye sensitized solar cell," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, journal article vol. 27, no. 9, pp. 9929-9940, September 01 2016.
- [١٩] C. G. Ezema, A. C. Nwanya, B. E. Ezema, M. Maaza, P. O. Ukoha, and F. I. Ezema, "Hydrothermal synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cell," *Journal of Solid State Electrochemistry*, journal article vol. 21, no. 9, pp. 2655-2663, September 01 2017.
- [٢٠] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904-2939, 2011.
- [٢١] W .Kang, C. S. Spanjers, R. M. Rioux, and J. D. Hoefelmeyer, "Synthesis of brookite TiO₂ nanorods with isolated Co(ii) surface sites and photocatalytic degradation of 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone dye," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C3TA11038A vol. 1, no. 26, pp. 7717-7728, 2013.
- [٢٢] B. Zhao, F. Chen, Q. Huang, and J. Zhang, "Brookite TiO₂ nanoflowers," *Chemical Communications*, 10.1039/B909883F no. 34, pp. 5115-5117, 2009.
- [٢٣] X. Xin, T. Xu, L. Wang, and C. Wang, "Ti³⁺-self doped brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with high solar absorption and excellent photocatalytic CO₂ reduction," *Scientific Reports*, Article vol. 6, p. 23684, 03/29/online 2016.
- [٢٤] Wu, Wu-Qiang Lei, Bing-Xin Rao, Hua-Shang Xu, Yang-Fan Wang, Yu-FenmSu, Cheng-Yong Kuang, Dai-Bin., "Hydrothermal Fabrication of

- Hierarchically Anatase TiO₂ Nanowire arrays on FTO Glass for Dye-sensitized Solar Cells," *Scientific Reports*, Article vol. 3, p. 1352, 02/27/online 2013.
- [۲۵] X. He, J. Liu, M. Zhu, Y. Guo, Z. Ren, and X. Li, "Preparation of hierarchical rutile TiO₂ microspheres as scattering centers for efficient dye-sensitized solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 255, pp. 187-194, 2017/11/20/ 2017.
- [۲۶] A. Sangiorgi, R. Bendoni, N. Sangiorgi, A. Sanson, and B. Ballarin, *Optimized TiO₂ blocking layer for dye-sensitized solar cells*. 10727-10735pp,2014.
- [۲۷] K. D. Vernon-Parry, "Scanning electron microscopy: an introduction," *III-Vs Review*, vol. 13, no. 4, pp. 40-44, 2000/07/01/ 2000.
- [۲۸] D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science," (in English), 2009.
- [۲۹] C. G. Pope, "X-Ray Diffraction and the Bragg Equation," *Journal of Chemical Education*, vol. 74, no. 1, p. 129, 1997/01/01 1997.
- [۳۰] P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, and W. Taweepreda, "Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO₃," *Ceramics International*, vol. 40, no. 8, pp. 13487-13495, 2014.
- [۳۱] A. Khorsand Zak, M. Ebrahimizadeh Abrishami, A. M. W.H, R. Yousefi, and S. Hosseini, *X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods*. 2013.
- [۳۲] S. Khalate, R. Kate, H. Pathan, and R. Deokate, "Structural and electrochemical properties of spray deposited molybdenum trioxide (α -MoO₃) thin films," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, no. 9, pp. 2737-2746, 2017.
- [۳۳] A. M. E. Raj *et al.*, "Growth mechanism and optoelectronic properties of nanocrystalline In₂O₃ films prepared by chemical spray pyrolysis of metal-organic precursor," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, no. 4, pp. 544-554, 2008.
- [۳۴] S. Pourteimoor and M. E. Azim-Araghi, "Optical studies of TiO₂–lead phthalocyanine nanocomposite thin films prepared by electron beam evaporation," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 18, pp. 97-104, 2014.
- [۳۵] M. B. Askari, Z. Tavakoli Banizi ,M. Seifi, S. Bagheri Dehaghi, and P. Veisi, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO₂ nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO₂/MWCNT nanocomposite," *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 149, no. Supplement C, pp. 447-454, 2017/11/01/ 2017.
- [۳۶] S. Husain, F. Rahman, N. Ali, and D. P. Alvi, *Nickel Sub-Lattice Effects on the Optical Properties of ZnO Nanocrystals*. 28-32pp,2013.
- [۳۷] N. W. Bower, "Principles of Instrumental Analysis. 4th edition (Skoog, D. A.; Leary, J. J.)," *Journal of Chemical Education*, vol. 69, no. 8, p. A224, 1992/08/01 1992.
- [۳۸] P. Vandenabeele, *Practical Raman spectroscopy: an introduction*. John Wiley & Sons, 2013.
- [۳۹] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized

- Solar Cells," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6595-6663, 2010/11/10 2010.
- [٤٠] W. Shi, S. Song, and H. Zhang, "Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures," *Chemical Society Reviews*, 10.1039/C3CS60012B vol. 42, no. 13, pp. 5714-5743, 2013.
- [٤١] Yang, Qiu Lu, Zhiyi Liu, Junfeng Lei, Xiaodong Chang, Zheng Luo, Liang Sun, Xiaoming., "Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 23, no. 4, pp. 351-366, 2013/08/01/ 2013.
- [٤٢] T.-Y. Tsai, P.-R. Yan, and S.-H. Yang, "Solution-Processed Hybrid Light-Emitting Devices Comprising TiO₂ Nanorods and WO₃ Layers as Carrier-Transporting Layers," *Nanoscale Research Letters*, journal article vol. 11, no. 1, p. 516, November 24 2016.
- [٤٣] W.-R. Li, H.-H. Wang, C.-F. Lin, and C. Su, "Preparation of flexible TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells," in *SPIE NanoScience + Engineering*, vol. 9165, p. 6: SPIE,2014.
- [٤٤] M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, and K. Sopian, "Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 7, pp. 4871-4888, 2012.
- [٤٥] S. Akın and S. Sönmezöğlü, "Nanostructured TiO₂ thin films: synthesis and characterisations," *Materials Technology*, vol. 27, no. 5, pp. 342-349, 2012/11/01 2012.
- [٤٦] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, and C. Pan, "Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 13, pp. 7515-7519, 2012/04/05 2012.
- [٤٧] N. Li *et al.*, *High quality sulfur-doped titanium dioxide nanocatalysts with visible light photocatalytic activity from non-hydrolytic thermolysis synthesis*. 2014.
- [٤٨] D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska, and T. Bein, "Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9487-9558, 2014/10/08 2014.
- [٤٩] B. S. Shirke, P. V. Korake, P. P. Hankare, S. R. Bamane, and K. M. Garadkar, "Synthesis and characterization of pure anatase TiO₂ nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, journal article vol. 22, no. 7, pp. 821-824, July 01 2011.
- [٥٠] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3, pp. 169-189, 2012/09/01/ 2012.
- [٥١] H. L. Hellstern, M. Bremholm, A. Mamakhel, J. Becker, and B. B. Iversen, "Hydrothermal Synthesis of TiO₂@SnO₂ Hybrid Nanoparticles in a Continuous-Flow Dual-Stage Reactor," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 5, pp. 532-539, 2016.
- [٥٢] H. Guo, *Morphology-controlled construction of hierarchical hollow hybrid SnO₂@TiO₂ nanocapsules with outstanding lithium storage*. 15252p,2015.
- [٥٣] S. Majumder, "Synthesis and characterisation of SnO₂ films obtained by a wet

- chemical process," *Materials Science (0137-1339)* ,vol. 27, no. 2, 2009.
- [^๕] Gao, Chenjing Wang, Hongrui Hu, ZaixinWu, Mingxing., "A novel microporous amorphous-ZnO@ TiO₂/graphene ternary nanocomposite with enhanced photocatalytic activity," *RSC Advances*, vol. 7, no. 58, pp. 36787-36792, 2017.
- [^๖] H. Soni, N. J.I, K. Patel, and R. N Kumar, HIGHLY ACTIVE TiO₂ NANOPHOTOCATALYSTS FOR DEGRADATION OF METHYL ORANGE UNDER UV IRRADIATION.pp1-8 2015.
- [^๗] S. Surya, R. Thangamuthu, S. M. Senthil Kumar, and G. Murugadoss, "Synthesis and study of photovoltaic performance on various photoelectrode materials for DSSCs: Optimization of compact layer on nanometer thickness," *Superlattices and Microstructures*, vol. 102, pp. 424-441, 2017/02/01.
- [^๘] Q. Zhao, D. Ju, X. Deng, J. Huang, B. Cao, and X. Xu, "Morphology-modulation of SnO₂ Hierarchical Architectures by Zn Doping for Glycol Gas Sensing and Photocatalytic Applications," *Scientific Reports*, Article vol. 5, p. 7874, 01/19/online 2015.
- [^๙] J. Xu, K. Li, S. Wu, W. Shi, and T. Peng, "Preparation of brookite titania quasi nanocubes and their application in dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C4TA06746K vol. 3, no. 14, pp. 7453-7462, 2015.
- [^{๑๐}] Lu, Y. M. Jiang, J. Becker, M. Kramm, B. Chen, L. Polity, A. He, Y. B.Klar, P. J.Meyer, B. K., "Polycrystalline SnO₂ films grown by chemical vapor deposition on quartz glass," *Vacuum*, vol .122 ,pp. 347-352, 12/01/ 2015.

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have a great potential as alternative photovoltaic devices for silicon and CIGS solar cells due to their low cost and easy fabrication. However, relatively low efficiency has been a drawback for successful commercialization of DSSCs. In this thesis, with the aim of improving the effect of photoanode on the dye sensitized solar cell efficiency, titanium oxide nanoparticles and titanium oxide / tin oxide nanocomposites were synthesized using hydrothermal technique. Structural, elemental composition, surface morphological and optical properties of synthesized samples were studied using XRD, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, EDAX, FESEM, TEM and UV-Vis analysis techniques. The pastes of prepared nanoparticles were synthesized using liquid polyester and based on them solar cell devices were fabricated. The fabricated cells were then characterized using solar simulator. X-ray diffraction pattern showed the formation of crystal structure in the main phase of anatase for TiO_2 samples and Raman and FTIR spectra confirmed this result. FESEM images showed the formation of TiO_2 nanospheres and the efficiency of the fabricated cell was obtained to be about 5.39 %. In order to further investigating the effect of photoanode on DSSCs performance, $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposites were synthesized using hydrothermal method at 200 °C, in two different process times of 12 and 20 hours and at different amounts of Sn. For samples prepared at the process time of 12 h (D1 – D4) no improvement in cell efficiency was observed. Investigations revealed that for the formation of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposites there should be a threshold for the hydrothermal process time. Hence, samples (C1 – C4) were synthesized at longer process time of 20 hrs. XRD patterns revealed the formation of SnO_2 peaks in the composite and Raman spectra confirmed it. The best efficiency between cells fabricated using nanocomposites was obtained to be about 5.21 % which is very close to the cell fabricated using TiO_2 .

Keywords: Hydrothermal method; titanium dioxide; dye sensitized solar cell; nanocomposite; tin oxide



Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nanophysics

Fabrication and Investigation of the Effect of Metal Oxides (such
as SnO_2) on the Performance of Dye Synthesized Solar Cells

By: Mohsen Fatahi

Supervisor:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

September 2018