





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

سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت های اکسید گرافن برای کاربرد در سلول  
های خورشیدی

نگارنده:

قاسم حبیبی جتانی

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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای قاسم حبیبی جتانی با شماره دانشجویی ۹۴۰۵۶۳۴ رشته فیزیک گرایش نانو تحت عنوان سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت های اکسید گرافن برای کاربرد در سلول های خورشیدی که در تاریخ ۹۷/۰۶/۱۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه): عالی  / مردود

نوع تحقیق: نظری  / عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	محمد باقر رحمانی	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
	استاد یار	مهدی انصاری راد	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	محمد ابراهیم قاضی	۵- استاد ممتحن اول
	استاد	حسین عشقی	۶- استاد ممتحن دوم



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: سعید حسامی پیله رود

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

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

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

# تقدیم به

پدر و مادر مهربانم، تکیه گاه های زندگی ام

به پاس تمام زحمات ها و محبت هایشان که هر چه دارم از آنهاست

و وجودشان بایه دلگرمی و امید زندگی است.

# شکر و قدردانی

سپاس خداوند حکیم را که به من سعادت کسب دانش و گذر از

این مرحله آموختن را عطا نمود.

از خانواده ام که همواره پشتیبان من در زندگی و در راه دانش هستند

سپاسگزارم.

بر خود لازم می دانم از تلاش ها و رهنمودهای جناب آقای

دکتر رحمانی صمیمانه تشکر نمایم.

همچنین از زحمات بی منت جناب آقای عسکری، کارشناس

محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، یار و

همکار تمامی مرا علم در این پژوهش جناب آقای بخشی و تمام

دوستانی که در این راه من را یاری کردند کمال تشکر را دارم.

## تعهد نامه

اینجانب قاسم حبیبی جتانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فناوری-نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه " سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت های اکسید گرافن برای کاربرد در سلول های خورشیدی" تحت راهنمایی 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 تجهيزات 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

در این پایان نامه به منظور بررسی اثر فوتوآند در کارایی سلول خورشیدی حساس به رنگ، دی سولفید مولیبدن، اکسید تیتانیوم و نانو کامپوزیت گرافن با اکسید تیتانیوم سنتز و مورد ارزیابی قرار گرفتند. ویژگی‌های ساختاری، ترکیب عنصری، ریخت شناسی سطحی و نوری نمونه های سنتز شده به ترتیب با روش‌های آنالیز XRD، FT-IR، رامان، EDAX، SEM و UV-Vis مورد مطالعه قرار گرفت. خمیر نانو ذرات سنتز شده تهیه گردید و فوتوآند در قطعات سلول خورشیدی رنگدانه ای استفاده شد. در مرحله اول نانو ذرات  $TiO_2$  به عنوان ماده اصلی در ساخت سلول مرجع سنتز شد. سلول خورشیدی ساخته شده توسط شبیه ساز نور خورشیدی مشخصه یابی شد. الگوی پراش پرتو X شکل گیری فاز بلوری روتایل را نشان داد و طیف نگاری های FT-IR و رامان این نتیجه را تایید کردند. سلول ساخته شده بازده ۳/۷٪ را نشان داد. به منظور بهبود عملکرد فوتوآند در سلول خورشیدی رنگدانه ای، نانو صفحات گل مانند دی سولفید مولیبدن با روش هیدروترمال در سه pH مختلف سنتز شدند. آنالیز XRD شکل گیری ساختار بلوری شش وجهی این ماده را نشان داد. نتایج ریخت شناسی سطحی نشان از نظم بیشتر نانو کره ها در  $pH = 9/5$  داشت که منجر به تولید لایه نازک  $MoS_2$  در فرایند یک مرحله ای سنتز شده بود. در آنالیز حساسیت نوری، نمونه تهیه شده در  $pH = 9/5$  حساسیتی به میزان بیش از ۵ برابر نسبت به نمونه  $pH = 2/5$  افزایش را نشان داد. در بخش انتهایی این پایان نامه، اکسید گرافن با روش بهبود یافته هامرز سنتز شد. آنالیزهای طیف نگاری FT-IR و رامان سنتز موفق نانو صفحات گرافنی را تایید کردند. اکسید گرافن سنتز شده در درصدهای وزنی ۱، ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ به خمیر  $TiO_2$  اضافه شد. الگوهای XRD شکل گیری فاز رو تایل  $TiO_2$  به همراه قله های گرافن را نشان داد. نتایج رامان، FT-IR و EDAX وجود گرافن در نمونه های کامپوزیتی را تایید کردند. سلول ساخته شده از نمونه تهیه شده با  $0/001 \text{ wt } \% TiO_2/GO$  بالاترین بازده در حدود ۳/۸٪ را نشان داد.

کلمات کلیدی: دی اکسید تیتانیوم ، سلول خورشیدی حساس شده به رنگ ، اکسید گرافن، نانو

صفحات گل مانند، دی سولفید مولیبدن، نانو کامپوزیت.



## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- حبیبی جتانی، قاسم، رحمانی، محمد باقر، (۱۳۹۶)، " سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت های اکسید گرافن برای کاربرد در سلول های خورشیدی"، بیست و پنجمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه یزد.

۲- حبیبی جتانی، قاسم، رحمانی، محمد باقر، (۱۳۹۷)، " مطالعه خواص حسگر نوری نانو ذرات MOS2"، اولین کنفرانس ملی میکرو/نانو فناوری ، دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین.

# فهرست مطالب

۱	فصل اول - مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه
۲	۱-۲ معرفی گرافن و کاربردها
۳	۱-۲-۱ گرافن
۵	۱-۲-۲ ساختار اکسید گرافن
۶	۱-۲-۳ خواص و کاربردهای اکسید گرافن
۷	۱-۳ فلزات دی کالوژنید
۸	۱-۴ معرفی $MOS_2$ و کاربردها
۹	۱-۵ نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید
۱۰	۱-۵-۱ خواص فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم
۱۱	۱-۶ سلول های حساس شده به رنگ
۱۲	۱-۷ اجزای اصلی سلول خورشیدی رنگدانه ای
۱۳	۱-۷-۱ شیشه آلییده شده با اکسید رسانای شفاف
۱۴	۱-۷-۲ فوتو الکتروود
۱۵	۱-۷-۳ رنگدانه
۱۶	۱-۷-۴ الکتروولیت
۱۶	۱-۷-۵ الکتروود شمارنده (کاتد)
۱۶	۱-۸ جمع بندی
۱۷	فصل دوم مروری بر مقالات

۱۸	۲-۱ مقدمه
۱۸	۲-۲ مروری بر مقالات سنتز اکسید گرافن و استفاده در سلول خورشیدی
۱۸	۲-۲-۱ سنتز اکسید گرافن به روش هامرز بهبود یافته
۲۳	۲-۲-۲ کامپوزیت گرافن/TiO <sub>2</sub> برای استفاده در سلول خورشیدی
۲۷	۲-۳ مرور مقالات سنتز نانو ذرات TiO <sub>2</sub> و کاربرد در سلول خورشیدی
۲۷	۲-۳-۱ مطالعه اثر دما بر سنتز نانو ساختار TiO <sub>2</sub> به روش هیدروترمال
۳۱	۲-۳-۲ تولید خمیر از کامپوزیت روتایل-آناناز TiO <sub>2</sub> برای استفاده در قطعات فوتو الکتروشیمیایی
۳۵	۲-۴ مرور مقالات سنتز نانو ذرات MOS <sub>2</sub>
۳۵	۲-۴-۱ اثر pH روی ساختار جدید نانو گل مانند MoS <sub>2</sub> با هدف بررسی فعالیت های کاتالیزور نوری تحت نور خورشید
۳۷	۲-۵ جمع بندی
۳۹	<b>فصل سوم : معرفی روش سنتز آبی- گرمایی و ابزارهای مشخصه یابی</b>
۴۰	۳-۱ مقدمه
۴۰	۳-۲ روش آبی- گرمایی
۴۱	۳-۳ تولید لایه به روش دکتر بلید
۴۱	۳-۴ مشخصه یابی ساختاری
۴۱	۳-۴-۱ پراش پرتو X
۴۴	۳-۴-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی
۴۶	۳-۴-۳ طیف نگاری نوری UV-VIS
۴۷	۳-۴-۴ دستگاه طیف نگار مادون قرمز تبدیل فوریه
۴۹	۳-۴-۵ طیف نگاری رامان
۵۰	۳-۵ آنالیز و مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای
۵۱	۳-۵ جمع بندی
۵۳	<b>فصل چهارم نتایج تجربی و بحث</b>
۵۴	۴-۱ مقدمه

- ۴-۲ بررسی اثر PH در سنتز نانو گل‌های MOS<sub>2</sub> به روش هیدروترمال..... ۵۴
- ۴-۲-۱ تهیه محلول و سنتز نانو گلها ..... ۵۴
- ۴-۲-۲ مطالعه ساختاری ..... ۵۶
- ۴-۲-۳ مشخصه یابی ریخت شناسی سطحی ..... ۵۹
- ۴-۲-۴ طیف سنج تفکیک انرژی پرتو X ..... ۶۲
- ۴-۲-۵ طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز ..... ۶۳
- ۶-۲-۴ طیف نگاری رامان ..... ۶۵
- ۴-۲-۷ ویژگی های نوری ..... ۶۶
- ۴-۲-۸ رسانندگی نوری ..... ۶۸
- ۴-۳ ساخت سلول خورشیدی حساس شده به رنگ بر پایه نانو ذرات TiO<sub>2</sub> ..... ۷۱
- ۴-۳-۱ سنتز دی اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال ..... ۷۱
- ۴-۳-۲ تولید خمیر از پودر دی اکسید تیتانیوم ..... ۷۱
- ۴-۳-۳ لایه نشانی و تولید فوتوآند ..... ۷۲
- ۴-۳-۴ ساخت الکتروود شمارنده (کاتد) و سرهمبندی قطعه سلول خورشیدی ..... ۷۴
- ۴-۳-۵ مطالعه ساختاری TiO<sub>2</sub> سنتز شده ..... ۷۵
- ۴-۳-۶ مشخصه یابی ریخت شناسی سطحی ..... ۷۷
- ۴-۳-۷ طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X ..... ۷۸
- ۴-۳-۸ طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز ..... ۷۹
- ۴-۳-۹ مطالعه طیف نگاری رامان برای نمونه TiO<sub>2</sub> ..... ۸۰
- ۴-۳-۱۰ ویژگیهای نوری نمونه TiO<sub>2</sub> ..... ۸۱
- ۴-۳-۱۱ مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده از TiO<sub>2</sub> ..... ۸۲
- ۴-۴ ساخت سلول خورشیدی حساس شده به رنگ بر پایه اکسید گرافن و کامپوزیت اکسید گرافن/TiO<sub>2</sub> ..... ۸۳
- ۴-۴-۱ سنتز گرافن اکساید به روش هامرز بهبود یافته ..... ۸۳
- ۴-۴-۲ سنتز کامپوزیت گرافن اکساید/ دی اکسید تیتانیوم ..... ۸۴
- ۴-۴-۳ آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه گرافن اکساید ..... ۸۴
- ۴-۴-۴ طیف نگاری رامان برای نمونه اکسید گرافن و GO/TiO<sub>2</sub> ..... ۸۵

۴-۴-۵	بررسی ویژگیهای نوری برای نمونه های GO و GO/TiO <sub>2</sub> .....	۸۷
۴-۴-۶	مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده از کامپوزیتهای های اکسید گرافن/ دی اکسید تیتانیوم در درصد وزنی های مختلف.....	۹۰
۴-۴-۷	مشخصه یابی و ریخت شناسی سطحی برای نمونه GO و نمونه های TiO <sub>2</sub> /GO.....	۹۳
۴-۴-۸	مطالعه ساختاری نمونه های کامپوزیت TiO <sub>2</sub> /GO.....	۹۵
۴-۴-۹	طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X برای نمونه های مختلف TiO <sub>2</sub> /GO.....	۹۸
۴-۵	جمع بندی.....	۹۸
<b>فصل پنجم.....</b>		
۱۰۱	نتیجه گیری و پیشنهادات.....	۱۰۱
۵-۱	نتیجه گیری.....	۱۰۲
۵-۲	پیشنهادات.....	۱۰۳
<b>مراجع.....</b>		
۱۰۴		

# فهرست اشکال

- شکل ۱-۲: ساختار صفحات گرافیتی، الف) اوربیتال P عمود بر صفحه، ب)  $\pi$  دربرگیرنده صفحات، ج) شمای پیوندهای  $\pi$  در میان صفحات [۱]..... ۴
- شکل ۱-۳: ساختار گرافیت و اکسید گرافیت و اکسید گرافن [۸]..... ۶
- شکل ۱-۴: فازهای مختلف دی اکسید تیتانیوم..... ۱۰
- شکل ۱-۵: عملکرد فتوکاتالیستی ذرات دی اکسید تیتانیوم برانگیخته شده [۲۷]..... ۱۱
- شکل ۱-۶: الف) و ب) طرح وارهای از عملکرد سلول های خورشیدی رنگدانه‌های [۳۴]..... ۱۳
- شکل ۱-۷: ساختار مولکولی و بازده بالای تبدیل انرژی برای چند رنگ متداول در سلولهای خورشید (بازده تبدیل انرژی است). [۴۲]..... ۱۵
- شکل: نمایش روشهای سنتز گرافن اکساید که از گرافیت شروع میشوند. افزایش بهره وری روش IGO با مقدار بسیار کمتری از مواد تولید شده نشان داده شده است [۴۴]..... ۲۰
- شکل ۲-۲: الف) طیف رامان با استفاده از لیزر ۵۱۴ نانومتری و ب) طیف FTIR-ATR از HGO، HGO+ و IGO [۴۴].... ۲۱
- شکل ۲-۳: حالت ضربه‌های تصاویر توپوگرافی AFM و دیتای هر تک لایه برای لایه‌های الف) HGO+، ب) HGO و ج) IGO [۴۴]..... ۲۱
- شکل ۲-۴: نمودار TGA برای نمونه‌های HGO، HGO+ و IGO [۴۴]..... ۲۲
- شکل ۲-۵: الگو XRD برای HGO، HGO+ و IGO [۴۴]..... ۲۲
- شکل ۲-۶: طیف UV-VIS ثبت شده برای IGO، HGO و HGO+ [۴۴]..... ۲۳

شکل ۷-۲: تصاویر طرح وار الف) طرح خلاصه ای از مفهوم بهبود شار در فتوآند بر اساس یک سیستم کامپوزیت با استفاده از شبکه های گرافن جاساز شده در ساختار مزوسفر  $TiO_2$ . ب) دیگرام نواری DSSC نشان دهنده اثر اضافه کردن گرافن در نانو ذرات  $TiO_2$  در افزایش الکترون جمع آوری شده روی FTO [۴۵]. ۲۴.....

شکل ۸-۲: تصاویر SEM و AFM از فیلم های مزوپروس  $TiO_2$  با و بدون افزودن گرافن ۰,۱۵ WT% (B, D و E) نمونه کامپوزیت؛ (C و F) لایه  $TiO_2$  خالص است. در (A, B و E) فلشها ورقه های گرافن را نشان می دهند. در (E)، خطوط نقطه چین به موازات لبه های گرافن رسم می شوند. در شکل (D) تشکیل ترکها به عنوان یک نتیجه از افزودن غلظت بالا گرافن قابل مشاهده است. [۴۵]. ۲۶.....

شکل ۹,۲: الف) منحنی چگالی جریان- ولتاژ برای سلولهای خورشیدی تحت نور شبیه سازی شده. ب) تا ه) خواص عملکردی (به ترتیب  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , PCE, FF) سلول خورشیدی حاوی گرافن. خط چین افقی نشان دهنده مقدار اندازهگیری شده برای فتوآند  $TiO_2$  خالص است. [۴۵]. ۲۶.....

شکل ۱۰-۲: آنالیز XRD برای نمونه های مختلف  $TiO_2$  در دماهای مختلف [۴۶]. ۲۹.....

شکل ۱۱-۲: آنالیز طیف سنجی رامان [۴۶]. ۲۹.....

شکل ۱۲-۲: تصاویر SEM برای نمونه های  $TiO_2$  با بزرگنمایی متفاوت [۴۶]. ۳۱.....

شکل ۱۳-۲: مقایسه روشهای معمول آلی با روش خمیر آبدار [۴۷]. ۳۲.....

شکل ۱۴-۲: الف) نمایش لایه نازک ساخته شده با خمیر ۸۰٪/آناناز ۲۰٪ روتایل ب) سطح مقطع فیلم ساخته شده [۴۷]. ۳۳.....

شکل ۱۵-۲: مورفولوژی میکروکره های  $MOS_2$ . تصاویر SEM (الف تا ج) از (الف) MS-9، (ب) MS-5 و (ج) MS-1، (د) تصویر SEM با بزرگنمایی زیاد از MS-1 (ه) تصویر TEM از MS-1، (و) تصویر HRTEM از MS-1 [۴۸]. ۳۶.....

شکل ۱۶-۲: آنالیز XRD برای نمونه MS-1 و نمونه  $MOS_2$  اولیه [۴۸]. ۳۶.....

شکل ۱-۳: طرح واره ای از الگوی پراش پرتو X [۵۴]. ۴۲.....

شکل ۲-۳: طرح بالا نشاندهنده وضوح عمودی و افقی روشهای مختلف تصویربرداری است. ملاحظه می شود که بسیاری از روش ها خصوصاً در محدوده ۱۰۰-۱۰ نانومتر هم زیادی دارند. با اینحال این روش ها لزوماً از قسمت

- یکسانی از نمونه تصویر تهیه نمی کنند. به عنوان مثال، SEM و TEM هر دو هم پوشانی زیادی دارند، ولی اولی از سطوح و دومی از داخل ماده تصویر تهیه می کند [۵۸]. ..... ۴۴
- شکل ۳-۳: برهمکنشهای پرتوی الکترونی و نمونه [۶۰]. ..... ۴۵
- شکل ۳-۵: پراکنده شدن تابش در اثر برخورد با مولکولها [۶۹]. ..... ۵۰
- شکل ۴-۱: طرح الگوار از مراحل سنتز دی سولفید مولیبدن گل مانند در PH های مختلف ۲/۵، ۵/۵ و ۹/۵. .... ۵۶
- شکل ۴-۲: الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونههای MOS<sub>2</sub> سنتز PH های ۲/۵، ۵/۵ و ۹/۵. .... ۵۷
- شکل ۴-۴: تصاویر SEM برای نمونه MP9 با دقتهای، الف = 1μM، ب = 300NM و ج = 300NM C=1μM آورده شده است. وجود نانوسیم ها و میکروکره های گل - مانند مشهود است. .... ۶۲
- شکل ۴-۵: آنالیز طیف نگاری EDX برای نمونه های مختلف MOS<sub>2</sub>. .... ۶۳
- شکل ۴-۶: طیف نگاری FT-IR مربوط به نمونه های MP2، MP5 و MP9. قلههای جذبی پیوندها در شکل مشخص هستند ..... ۶۴
- شکل ۴-۷: طرح واژه (الف) حالتیهای فعال رامان A<sub>1G</sub> و E<sub>12G</sub>، E<sub>1G</sub> و (ب) شبکه پیوندهای تک لایه دو فاز مختلف MOS<sub>2</sub> و صفحات آنها [۷۶]. ..... ۶۵
- شکل ۴-۸: طیف رامان برای نمونههای مختلف MOS<sub>2</sub> با PH مختلف ۲/۵، ۵/۵ و ۹/۵. وجود دوفاز مختلف نشان داده شده است. .... ۶۶
- شکل ۴-۹: تصاویر الف) طیف جذبی نمونههای MP2، MP5 و MP9 توسط دستگاه UV-VIS. و تصویر ب) نمودار گاف نواری مربوط به مولیبدن دی اکساید با PH ۳ متفاوت. .... ۶۷
- شکل ۴-۱۰: طرح وارهای از قطعه طراحی شده جهت آنالیز نورتابی لایه دی سولفید مولیبدن. .... ۶۹
- شکل ۴-۱۱: نمودار جریان- زمان بدست آمده از نور تابی برای نمونههای مختلف MOS<sub>2</sub>. با PH های ۲/۵، ۵/۵ و ۹/۵. .... ۷۰
- شکل ۴-۱۲: لایه های کشیده شده از خمیر TIO<sub>2</sub> روی شیشه سانا. در شکل ۳ لایه وجود دارد که اطراف آنها با چسب اسکاچ پوشیده شده و لایه نازکی از خمیر TIO<sub>2</sub> روی آنها کشیده شده است. .... ۷۳
- شکل ۴-۱۳: حرارت دهی و سینتر لایه های خمیر دی اکسید تیتانیوم. .... ۷۳



- شکل ۱۴-۴: نحوه برش پلیمر سرلین جهت عایق بندی قطعه سول خورشیدی..... ۷۴
- شکل ۱۵-۴: نحوه نصب گیره ها برای نگهداری و فشار..... ۷۵
- شکل ۱۷-۴: الگوی پراش پرتو X نمونه  $TiO_2$  سنتز شده..... ۷۶
- شکل ۱۸-۴: تصاویر آنالیز SEM از سطح نمونه با دقت های الف =  $300\text{NM}$  , ب =  $10\ \mu\text{M}$ . در شکل الف) سطح صاف و یکنواخن ساخته شده از خمیر  $TiO_2$  به همراه کمی کلوخه شدن دیده میشود و تصویر (ب) ترکهای موجود روی سطح به علت خروج گازهای تولید شده از مواد اضافی سنتز..... ۷۷
- شکل ۱۹-۴: تصویر مقطع عرضی SEM برای نمونه  $TiO_2$  با وضوح  $10\ \mu\text{M}$ ..... ۷۸
- شکل ۲۰-۴: طیف بدست آمده از آنالیز EDAX برای نمونه  $TiO_2$ ..... ۷۹
- شکل ۲۱-۴: طیف FT-IR برای نمونه دی اکسید تیتانیوم..... ۸۰
- شکل ۲۲-۴: تصویر طیف رامان نمونه  $TiO_2$ ..... ۸۱
- شکل ۲۳-۴: شماتیکی از نوسانات شبکه برای فاز روتایل دی اکسید تیتانیوم توپ های قرمز و آبی به ترتیب مربوط به اکسیژن (O) و تیتانیوم (Ti) [۸۴]..... ۸۱
- شکل ۲۴-۴: الف) نمایش طیف جذبی  $TiO_2$  و ب) محاسبه بند گپ با استفاده از نمودار  $(A\text{H}\nu)^2$  برحسب  $\text{H}\nu$ ..... ۸۲
- شکل ۲۵-۴: نمودار چگالی جریان برحسب ولتاژ برای سلول رنگدانه های  $TiO_2$ ..... ۸۳
- شکل ۲۷-۴: آنالیز رامان از نمونه گرافن اکساید..... ۸۶
- شکل ۲۸-۴: الف) طیف رامان برای نمونه های مختلف گرافن /  $TiO_2$  ، در ب) قله های حضور گرافن در کامپوزیت. ج) تصویر بزرگنمایی از قله های دی اکسید تیتانیوم..... ۸۷
- شکل ۲۹-۴: تصاویر سمت راست مربوط به محاسبه بند گپ از بالا به پایین به ترتیب مربوط به: GO, GT0.001, GT0.01..... ۸۸
- شکل ۲۹-۴: تصاویر سمت چپ مربوط به نوار جذب در بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ NM به ترتیب مربوط به: GO, GT0.001, GT0.01, GT0.1..... ۸۹
- شکل ۳۰-۴: بررسی تغییرات گاف نواری نمونه های مختلف GO,  $TiO_2$ , GO/ $TiO_2$ ..... ۹۰

- شکل ۴-۳۱: مقایسه نمودار چگالی جریان- ولتاژ برای نمونه های مختلف کامپوزیتی و خالص  $TiO_2$ ، سطح زیر نمودار برابر بازده سلول است..... ۹۲
- شکل ۴-۳۲: نمودار چگالی جریان - ولتاژ مربوط به نمونه های کامپوزیتی مختلف..... ۹۲
- شکل ۴-۳۳: تصاویر ثبت شده SEM برای نمونه گرافن اکساید در مقیاسهای  $500\text{NM}$  و  $2\mu\text{M}$ ..... ۹۳
- شکل ۴-۳۴: تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه GT 0.001 در مقیاسهای  $200\text{NM}$  و  $10\mu\text{M}$ ..... ۹۴
- شکل ۴-۳۵: تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه GT1 در مقیاسهای  $200\text{NM}$  و  $10\mu\text{M}$ ..... ۹۴
- شکل ۴-۳۶: تصویر ضخامت لایه های کامپوزیتی  $TiO_2/GO$  با استفاده از دستگاه SEM. الف) برای نمونه GT0.001 و تصویر سمت راست ب) تصویر عرضی از سطح نمونه GT1 آورده شده است..... ۹۵
- شکل ۴-۳۷: نمودار XRD بدست آمده برای نمونه های مختلف کامپوزیت  $TiO_2/GO$ ..... ۹۶
- شکل ۴-۳۸: نمودار آنالیز EDAX برای نمونه های مختلف کامپوزیت گرافن اکساید/ تیتانیوم دی اکسید..... ۹۸

# فهرست جداول

- جدول ۱-۲: خواص DSSC در زیر نور خورشید شبیه سازی شده (AM 1.5) [۴۵] ..... ۲۷
- جدول ۲-۲: مقایسه عملکرد خمیر ساخته شده با پور خشک و مرطوب. [۴۷] ..... ۳۳
- جدول ۲-۳: خصوصیات خمیر و پارامترهای عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه ای (ضخامت تقریباً ۱۵ میکرومتر) [۴۷] ..... ۳۴
- جدول ۴-۱: نتایج XRD برای نمونه MP2 ..... ۵۸
- جدول ۴-۲: نتایج XRD برای نمونه MP5 ..... ۵۸
- جدول ۴-۳: نتایج XRD برای نمونه MP9 ..... ۵۸
- جدول ۴-۴: دیتای خروجی از آنالیز XRD اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی ..... ۵۸
- جدول ۴-۵: داده‌های بدست آمده از شکل بالا، زمان بازیابی، زمان پاسخ و درصد حساسیت برای نمونه های MP5، MP2 و MP9 ..... ۷۰
- جدول ۴-۶: داده‌های استخراج شده از نمودار XRD ..... ۷۶
- جدول ۴-۷: درصد عناصر اکسیژن و تیتانیوم موجود در نمونه دی اکسید تیتانیوم ..... ۷۹
- جدول ۸-۴: داده‌های بدست آمده از دستگاه شبیه ساز خورشیدی برای سلول نمونه TiO2 ..... ۸۳
- جدول ۹-۴: داده‌های نورتایی سلول خورشیدی رنگدانه‌های TIO<sub>2</sub>/GO ..... ۹۱
- جدول ۴-۱۰: داده‌های استخراج شده از نمودار XRD برای نمونه GT0.001 ..... ۹۶
- جدول ۴-۱۱: داده‌های استخراج شده از نمودار XRD برای نمونه GT0.01 ..... ۹۷
- جدول ۴-۱۲: داده‌های استخراج شده از نمودار XRD برای نمونه GT0.1 ..... ۹۷

جدول ۱۳-۴: داده‌های استخراج شده از نمودار XRD برای نمونه GTI ..... ۹۷

جدول ۱۴-۴: محاسبه میزان اندازه کریستالیت، کرنش و چگالی در رفتگی ذرات ..... ۹۷

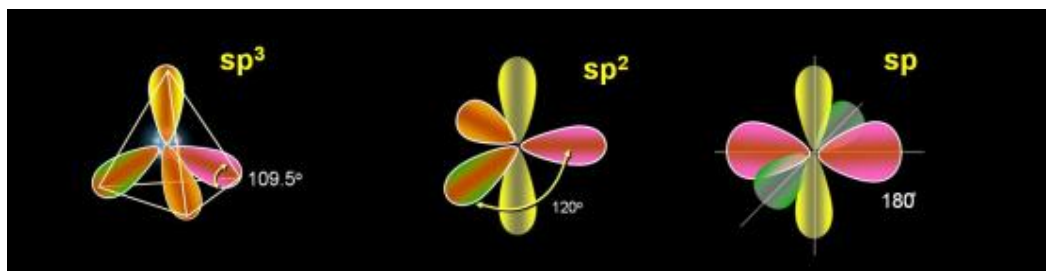
# فصل اول - مقدمه

## ۱-۱ مقدمه

در این فصل به اجمال سعی در بررسی هدف اجرای این پروژه شده است. بررسی و معرفی گرافن به عنوان یک ماده نیم رسانا با گاف صفر که دارای استحکام بالا و همچنین توانایی انتقال بار بسیار زیاد می باشد یکی از بخش های اصلی این فصل است. نانو صفحات گرافن کاربردهای زیادی در الکترونیک نوری، ابر خازن ها، توربین ها و حتی در تجهیزات ورزشی دارند. به منظور خواص پر کاربرد این مواد از آنها در تهیه لایه هایی در ساخت سلول خورشیدی با هدف افزایش بازده استفاده شده است. مولیبدن دی سولفید از جمله دیگر مواد دو بعدی پر کاربرد است که در این بخش مورد بررسی قرار گرفته است این نانو ماده به دلیل خواص پر کاربرد در زمینه های روان کننده ها، اپتو الکترونیک، ابر خازن ها در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در بخش بعد به ویژگی و کاربردهای نانو ذرات تیتانیوم که به دلیل خواص اپتیکی عالی به عنوان ماده اصلی اغلب فتوآند های سلول خورشیدی رنگدانه ای استفاده می شود پرداخته شده است. بخش پایانی به اجزای سلول های خورشیدی رنگدانه ای اختصاص دارد.

## ۱-۲ معرفی گرافن و کاربردها

ترکیباتی همچون گرافیت، الماس، فولرین، نانو لوله های کربنی، و گرافین و آلوتروپ های مختلف کربن هستند. فولرین به عنوان یک ماده صفر بعدی، نانو لوله های کربنی به عنوان نانو ماده یک بعدی و گرافیت به عنوان یک ماده سه بعدی شناخته می شوند. مدل اربیتال های هیبریدی، یک الگوی توصیفی از تشکیل پیوندهای بین اتم هاست. در این مدل اوربیتال های هر اتم که دربر گیرنده الکترون- های پیوندی هستند با یکدیگر ترکیب شده و اربیتال های هیبریدی را تشکیل می دهند. این اوربیتال ها، دارای ساختار و انرژی مشابه بوده و در تشکیل پیوندها با اتم های دیگر شرکت می کنند، این پیوندها با نام پیوند سیگما  $\sigma$  شناخته می شوند.

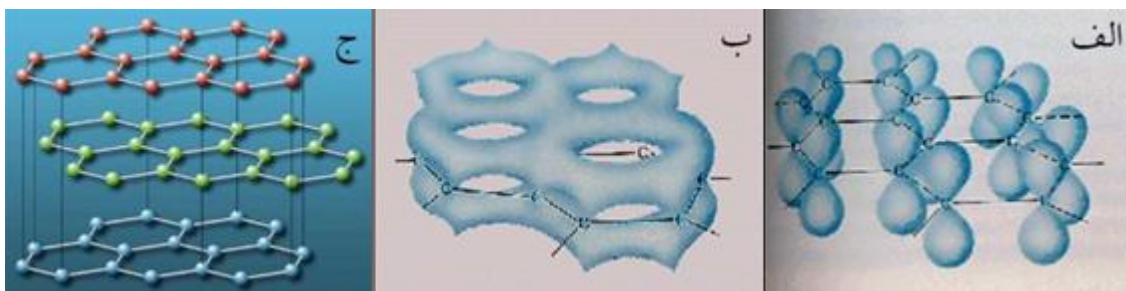


شکل ۱-۱: اوربیتال‌های مولکول هیبریدی اتم‌های کربن [۱].

هیبریدهای اتم کربن تفاوت‌های ساختاری و خصوصیات ترکیبات کربنی مختلف را تعیین می‌کند. شکل ۱-۱. برای مثال الماس یک ساختار بلوری کربنی با هیبرید  $sp^3$  می‌باشد اما در گرافیت اتم‌های کربن با آرایش هیبرید  $sp^2$  شکل گرفته‌اند. استحکام پیوند میان اتم‌های کربن (پیوندهای  $\sigma$ ) در صفحات گرافیتی در مقایسه با پیوندهای ضعیفتر  $\pi$  در میان صفحات، باعث خصوصیت ورقه‌ای بودن گرافیت است. وجود الکترون‌هایی با پیوند  $\pi$  در ساختار گرافیت رسانش الکتریکی را سبب می‌شود که در ساختار الماس با کربن هیبریدی  $sp^3$  دیده نمی‌شوند [۱].

## ۱-۲-۱- گرافن

گرافن یک نانو ساختار کربنی دو بعدی است که در سال‌های اخیر مورد توجه محققین و پژوهشگران قرار گرفته است [۲]. گرافن یک نیم‌رسانا با گاف انرژی صفر است. حامل‌های بار در گرافن همانند فرمیون‌های بدون جرم رفتار می‌کنند بنابراین رفتار آنها با معادله دیراک قابل توصیف است. گرافن دارای هیبرید  $sp^2$  است و در آن اتم‌های کربن با سه پیوند قوی کوالانسی  $\sigma$  در ساختار شش ضلعی قرار می‌گیرند، اوربیتال  $p$  باقیمانده در هیبرید  $sp^2$  شرکت نمی‌کند و عمود بر صفحه گرافیتی است که پیوندهای  $\pi$  را بین صفحات گرافیتی تشکیل می‌دهد (شکل ۱-۲) [۳].



شکل ۱-۲: ساختار صفحات گرافیتی، الف) اوربیتال p عمود بر صفحه ، ب)  $\pi$  دربرگیرنده صفحات، ج) شمای پیوندهای

$\pi$  در میان صفحات [۱].

فاصله بین اتم‌های کربن همسایه در گرافن برابر  $0.142 \text{ nm}$  است. از ویژگی‌های گرافن میتوان به

موارد زیر اشاره کرد:

جرم موثر الکترونی صفر، استحکام مکانیکی با مدول یانگ 1TPs ، تحرک حامل‌های بار  $\text{cm}^2/\text{V.s}$   $10^5 * 2$  [4]. گرافن در صنعت پتانسیل‌های کاربردی زیادی دارد. یکی از کاربردهای این نانو ماده استفاده به عنوان فیبرهای کربنی در کامپوزیت‌هاست که موجب تولید هواپیما و ماهواره‌های سبک‌تر می‌گردد. از دیگر کاربردهای گرافن، می‌توان به استفاده در ترانزیستورها اشاره کرد. در گرافن الکترون‌ها  $100$  برابر سریعتر از الکترون‌های حاضر در سیلیکون حرکت می‌کنند، به همین علت به طور بالقوه گرافن می‌تواند کاربردهای زیادی در صنایع الکترونیک داشته باشد. همچنین استفاده از گرافن عاملدار در ره‌ایش دارو و ژن، با محرک‌های بیرونی مانند pH، میدان مغناطیسی و یا اشعه مادون قرمز به سرعت در حال پیشرفت و گسترش است. گرافن به عنوان نانو حامل دارو دارای مزیت‌هایی همچون اندازه کوچک، زیست سازگاری عالی، خاصیت فلورسانس ذاتی، سطح ویژه بالا و فراوانی گروه کربوکسیل می‌باشد [۵].

از دیگر کاربردهای این نانو ساختار بی نظیر، می‌توان موارد زیر را نام برد [۶]:

- جاسازی گرافن در پلاستیک که می‌تواند پلاستیک را رسانا کند
- کاربرد در الکترونیک نوری
- ایجاد پلاستیک‌هایی سخت‌تر، مستحکم‌تر و سبک‌تر

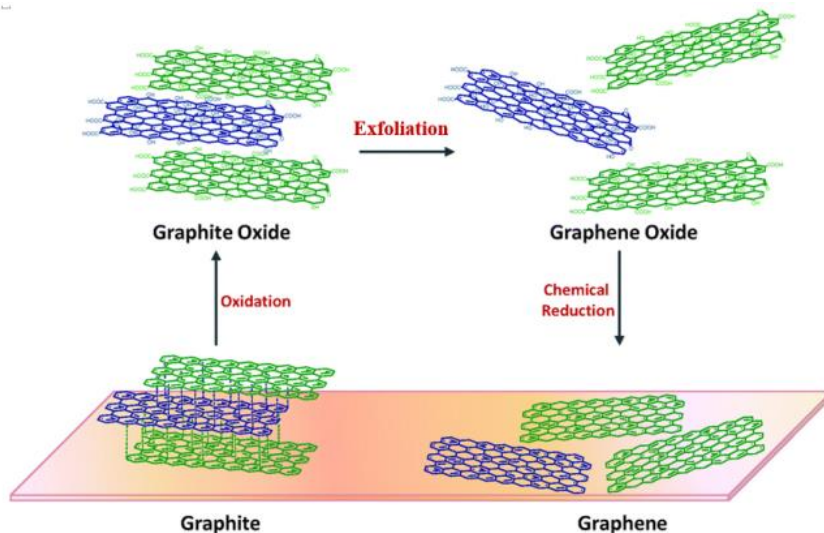


- کاربرد به عنوان پوشش شفاف رسانا برای سلول خورشیدی و نمایشگرها
- ایجاد توربین‌های بادی کارآمدتر
- ایجاد ایمپلنت‌های مستحکم تر
- استفاده در تجهیزات ورزشی
- تولید ابرخازن‌ها
- استفاده در توسعه و پیشرفت صفحات و نمایشگرهای لمسی و انعطاف پذیر.

## ۲-۲-۱ ساختار اکسید گرافن

یکی از مشتقات گرافن، اکسید گرافن است. این ماده از اکسید گرافیت تهیه می‌گردد. اکسید گرافن شامل لایه‌هایی از گرافن به همراه گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح این لایه‌ها است. وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در بین صفحات اکسید گرافیت باعث افزایش فاصله صفحات آن در مقایسه با گرافیت می‌شود و نیروی واندروالس بین صفحات آن تضعیف می‌شود. با ایجاد شوک مکانیکی توسط امواج فراصوت می‌توان این ورقه‌ها را از هم جدا کرده و به اکسید گرافن دست یافت. در شکل ۱-۳ ساختار گرافیت و اکسید گرافیت قابل مشاهده است [۷].

اکسید گرافن یک ورقه از لایه‌های اکسید گرافیت است که در لبه‌ها و روی آن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربونیل، هیدروکسیل و اپوکسی وجود دارند. ضخامت این ورقه‌ها در حدود یک نانومتر است و ابعاد عرضی آن بستگی به روش ساخت دارد و معمولاً بین چند نانومتر تا چند میکرومتر متغیر است [۷، ۸].



شکل ۳-۱: ساختار گرافیت و اکسید گرافیت و اکسید گرافن [۸].

### ۳-۲-۱ خواص و کاربردهای اکسید گرافن

اکسید گرافن ساختار لانه زنبوری دارد و به دلیل داشتن الکترون‌های آزاد خاصیت رسانایی الکتریکی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. استفاده از این ماده در وسایل و ابزارهای الکترونیکی، زیستی و دارورسانی به دلیل ایجاد پیوندهای کوالانسی با بافت‌های زنده بسیار مناسب است [۹].

حضور گروه‌های عاملی در دو طرف صفحه‌ها و لبه‌های گرافن، به آن خاصیت آب دوستی می‌دهد و موجب حل شدن بهتر این ماده در آب و دیگر حلال‌های آلی می‌گردد. اکسید گرافن و مشتقات آن به دلیل آب‌دوستی و زیست سازگاری مناسب، پتانسیل قابل توجهی در کاربردهای زیستی از جمله تصویر برداری مولکولی دارند. برای مولکولهای آروماتیک، اکسید گرافن از طریق برهمکنش قوی  $\pi-\pi$  ظرفیت بارگیری بالایی جهت رهایش داروهای نامحلول در آب به سلولها نشان می‌دهد. برخلاف نانولوله‌های کربنی تک دیواره که دارو از طریق صفحه و لبه‌ها روی آن‌ها بارگذاری می‌شوند، در مورد اکسید گرافن دارو در دو صفحه و لبه‌ها بارگذاری می‌گردد [۹].

### ۳-۱ فلزات دی کالکوژنید

فلزات واسطه دو بعدی دی کالکوژنید<sup>۱</sup> (TMDCs)، یک گروه در حال ظهور از مواد با خواص بسیار جذاب هستند که مورد مطالعات زیادی برای پدیده‌های فیزیکی جدید و برنامه‌های کاربردی همچون نانو الکترونیک و نانوفوتونیک قرار گرفته‌اند. در سال‌های گذشته شاهد رشد شدید مطالعات در TMDC‌های دوبعدی بوده‌ایم که با اولین ترانزیستور و همچنین کشف فوتولومینسانس<sup>۲</sup> قوی در تک لایه‌های MoS<sub>2</sub> ایجاد شد [۱۰]. به طور خاص، TMDC‌ها با توجه به دو بعدی بودنشان خواص اپتیکی جذابی از جمله لومینسانس قوی و انرژی بستگی اکسیتونی بزرگ دارند [۱۱].

TMDC‌ها یک تاریخ بسیار طولانی و پر بار دارند. ساختار آنها ابتدا در سال ۱۹۲۳ توسط لینوس پائولینگ<sup>۳</sup> شناخته شد. در اواخر دهه ۱۹۶۰، حدود ۶۰ مورد از TMDC‌ها کشف شد، که حداقل ۴۰ مورد از آنها دارای ساختار لایه‌ای بودند. اولین گزارش استفاده از نوار چسب‌هایی بدست آمده از ساختار لایه‌ای فوق نازک MoS<sub>2</sub> توسط رابرت فرینت<sup>۴</sup> به سال ۱۹۶۳ بر می‌گردد، تولید سوسپانسیون تک لایه MoS<sub>2</sub> برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ بود [۱۰].

به رغم توسعه تحقیقات در مورد نانو لوله‌های کربنی در دهه ۱۹۹۰، تلاش‌های زیادی در زمینه فولرین‌های معدنی انجام شد که با کشف نانو لوله‌های WS<sub>2</sub> و ذرات توده‌ای آغاز و پس از آن به سمت سمت سنتز نانو لوله‌های و نانو ذرات MoS<sub>2</sub> سوق پیدا کرد. رشد سریع تحقیقات مرتبط با گرافن که در سال ۲۰۰۴ آغاز شد، باعث توسعه تکنیک‌های مناسب برای مار با مواد لایه‌ای شد و راه را برای مطالعات جدید TMDC‌ها و به ویژه فیلم‌های فوق نازک آن باز کرد [۱۰].

<sup>1</sup> Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMDCs)

<sup>2</sup> photoluminescence

<sup>3</sup> Linus Pauling

<sup>4</sup> Robert Frindt

## ۴-۱ معرفی $\text{MoS}_2$ و کاربردها

اخیرا محققان با هدف غلبه بر کمبود گرافن و گسترش کاربردهای مواد دو بعدی توجه و تمرکز خود را روی دیگر مواد شبه گرافنی دو بعدی معطوف کرده‌اند. گرافیت،  $\text{hBN}^1$  و دی سولفید مولیبدن ( $\text{MoS}_2$ ) که در ابتدا به طور گسترده به عنوان روان کننده مورد استفاده قرار می‌گرفتند، در این میان بیشترین مطالعه را به خود اختصاص داده‌اند.  $\text{hBN}$  عایق الکتریکی خوبی است و به طور گسترده‌ای به عنوان گیت دی‌الکتریک در خازن‌ها استفاده می‌شوند [۱۲].

با توجه به گسترده بودن مولیبدنیت در طبیعت،  $\text{MoS}_2$  بیشترین تحقیقات را در خانواده فلزات دیکالکوژنید واسطه (TMDCs) به خود اختصاص داده است [۱۲]. ساختار الکترونی  $\text{MoS}_2$  پایداری الکتروشیمیایی این ماده را به عنوان کاتد فراهم می‌کند، زیرا نوارهای ظرفیت و رسانش در اوربیتال‌های نسبتا غیر پیوندی قرار می‌گیرند که بر اساس خصوصیات Mo در تراز الکترونی 4d می‌باشد [۱۳]. این ساختار از سه لایه گوگرد-مولیبدن-گوگرد تشکیل شده است. این لایه‌ها با نیروی کوالانسی قوی به هم پیوند خورده‌اند، ارتباط بین لایه‌ها با نیروی ضعیف واندروالس است. ساختار الکترونی به این گونه است که، برانگیختگی نواری به شکل بسیار زیادی با انتقال d-d فلز مرتبط است [۱۴-۱۶]. تک لایه  $\text{MoS}_2$  یک نیمه رسانا دارای گاف نواری مستقیم 1.8 eV است. این ویژگی امید بخش  $\text{MoS}_2$  است که عمدتا ضعف گاف نواری گرافن را جبران می‌کند و امکان استفاده از مواد دو بعدی را در دستگاه‌های اپتوالکترونیکی نسل بعد فراهم می‌آورد [۱۲].

$\text{MoS}_2$ ،  $\text{MoSe}_2$ ،  $\text{WS}_2$  و  $\text{WSe}_2$  بیشترین کاربرد را در قطعات مختلف همانند ترانزیستورهای اثر میدان مغناطیسی تونلی، دستگاه‌های فتوولتایی، محافظت از سطوح صنعتی و حمل و نقل هوایی دارند. این طیف گسترده از کاربردها با توجه به گاف نواری قابل تنظیم (با تغییر شرایط سنتز و تعداد لایه‌ها)، جذب نوری بالا است. غیر سمی بودن و مقرون به صرفه بودن  $\text{MoS}_2$  و  $\text{WS}_2$  نسبت به سایر مواد از علل

<sup>1</sup> Hexagonal boron nitride

برتری آنهاست [۱۷]. از کاربردهای ویژه  $\text{MoS}_2$  می‌توان به باتری‌های لیتیوم-یون، ابراخازن‌ها، سلول‌های خورشیدی حساسیت شده به رنگ ( $\text{DSSCs}^1$ )، حسگرهای گازی، دستگاه‌های آشکارسازی، لامپهای LED، دستگاه‌های حافظه، کاتالیزورها برای توسعه سوخت‌های هیدروژنی و کاتالیزورهای نوری برای تخریب رنگ اشاره کرد [۱۱، ۱۳، ۱۸-۲۱].

تا به امروز  $\text{MoS}_2$  با مورفولوژی‌های مختلف از جمله نانو ذرات فولورین مانند، نانو لوله‌ها، نانو میله‌ها، سطوح نانویی، نانو سیم‌ها، نانوجل‌ها و نانو فریزها سنتز شده است. با این حال بیشتر روش‌های سنتز نیاز به قالب یا سورفکتانت دارند و اغلب نیازمند عملیات چند مرحله‌ای و پرهزینه جهت سنتز می‌باشند. هزینه بالای سنتز هنوز یک چالش بزرگ برای ایجاد مسیر ساده، قابل اعتماد، مقرون به صرفه و پرکاربرد برای ساخت قطعات الکترونیکی با این مواد می‌باشد [۱۵].

افزایش سطح تماس نقاط فعال می‌تواند کارایی الکتروکاتالیستی  $\text{MoS}_2$  را افزایش دهد، اما صفحات دوبعدی  $\text{MoS}_2$  به آسانی از طریق نیروی واندروالس در راستای صفحات جمع می‌شوند که به شدت میزان نقاط فعال را کاهش می‌دهد [۱۸]. بنابراین، تنظیم ساختارهای آنها مانند نقاط فعال سطح تماس، ساختارهای ناسازگار و فاصله بین لایه‌های بزرگ می‌تواند نقاط فعال در دسترس بیشتری را ارائه کند [۲۲]. کنترل شرایط رشد برای رسیدن به نقاط فعال بیشتر یک هدف است. بنابراین، روش‌های زیادی از جمله لایه برداری مکانیکی، لایه برداری شیمیایی، سنتزهای شیمیایی و غیره. برای جلوگیری از تجمع صفحات و تشکیل چندلایه یا تک لایه منظم  $\text{MoS}_2$  با نقاط فعال بکار رفته است [۱۸].

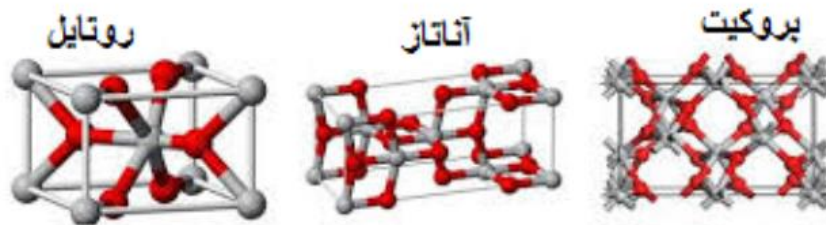
## ۵-۱ نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید

در سال‌های اخیر، سنتز و تولید نانو ذرات سرامیکی بسیار مورد توجه بوده است، در میان این نانو ذرات، نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید، به دلیل کاربردهای فراوان و خواص فوتوکاتالیستی خوب توجه

---

<sup>1</sup> Dye-sensitized solar cell

بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. کارآیی  $\text{TiO}_2$  به شدت تحت تاثیر ساختار بلوری، اندازه‌ی ذرات و ریخت شناسی آن است [۲۳].



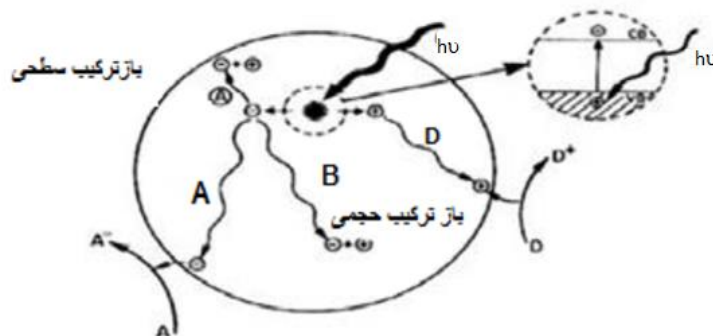
شکل ۴-۱: فازهای مختلف دی اکسید تیتانیوم

$\text{TiO}_2$  در سه فاز شبکه آناز<sup>۱</sup>، روتایل<sup>۲</sup>، بروکیت<sup>۳</sup> وجود دارد شکل ۴-۱. در مقایسه این سه فاز شبکه، آناز بالاترین سهم فعالیت کاتالیزور نوری را دارد [۲۴]. گاف انرژی در فاز آناز، بروکیت و روتایل برای نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به ترتیب: ۳/۴ eV، ۳/۳eV و ۳eV گزارش شده است [۲۵]. یکی از مهمترین خواص دی اکسید تیتانیوم وقوع پدیده فوتوالقایی در آن است، پدیده فوتوالقایی از گاف انرژی در نیمرساناها نشات می‌گیرد. وقتی فوتونی با انرژی بالاتر از گاف نواری بر نیمرسانا فرود می‌آید، به وسیله آن جذب شده و یک زوج الکترون-حفره تولید می‌شوند که پس از آن الکترون به نوار رسانش برانگیخته شده و حفره در نوار ظرفیت باقی می‌ماند. این الکترون برانگیخته شده می‌تواند مستقیماً در تولید جریان الکتریکی در سلول‌های خورشیدی فوتوولتائیک شرکت کند [۲۶].

### ۱-۵-۱ خواص فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم

فوتوکاتالیست‌های نیمرسانا به ترکیباتی گفته می‌شود که در اثر تابش نور، واکنش شیمیایی در سطح آنها تسریع می‌گردد. ساختار نواری  $\text{TiO}_2$  یک نیمرسانا است که واکنش فوتوکاتالیستی ذرات بر آنگیخته شده آن در شکل ۱-۵ نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Anatase  
<sup>2</sup> Rutile  
<sup>3</sup> Brookite



شکل ۵-۱: عملکرد فوتوکاتالیستی ذرات دی اکسید تیتانیوم برانگیخته شده [۲۷].

انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت در نیم رساناها در مدت زمان بسیار کوتاهی انجام می‌گیرد و سپس الکترون از تراز بالا (نوار هدایت) به تراز پایین (نوار ظرفیت) برمی‌گردد. مسیر (A) و (B) در شکل ۵-۱ امکان دیگری را نشان می‌دهد، اگر در محیط ترکیبی باشد که توانایی دادن الکترون به نوار ظرفیت  $\text{TiO}_2$  را داشته باشد (مسیر D) معمولاً آن ترکیب اکسید می‌شود. همچنین اگر ترکیبی وجود داشته باشد که بتواند از نوار هدایت الکترون بگیرد (A) معمولاً اکسیژن (مسیر C) احیا می‌شود. بنابراین هنگامی که نور با طول موج مشخصی به  $\text{TiO}_2$  تابیده می‌شود، امکان اکسید یا احیا کردن ترکیبات مجاور را خواهد داشت [۲۷].

دی اکسید تیتانیوم به کاتالیزور نوری ایده‌آل نزدیک است. تنها استثناء در مورد آن توانایی کم آن در جذب نور مرئی است. بیشترین استفاده  $\text{TiO}_2$  به عنوان کاتالیزور نوری تجزیه فوتونی ترکیبات آلی است. از  $\text{TiO}_2$  در رفع آلودگی‌ها، ضد عفونی محیط‌های گوناگون مانند مواد آلی، ویروس‌ها، باکتری‌ها، جلبک‌ها، قارچ‌ها و سلول‌های سرطانی استفاده می‌شود و می‌تواند آنها را تجزیه و به مواد غیر آلی  $\text{CO}_2$ ، آب و آنیون‌های غیر آلی بی‌ضرر تبدیل نماید [۲۷].

## ۶-۱ سلول‌های حساس شده به رنگ

سلول خورشیدی، وسیله‌ای است که انرژی خورشید را به وسیله اثر فوتولتائیک (تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به الکتریسیته) و بدون اتصال به منبع ولتاژ خارجی به برق تبدیل می‌کند [۲۸].

سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ (DSSC<sup>۱</sup>) یک نوع جایگزین قابل اعتماد برای ارائه در قطعات فتوولتایی به شمار می‌روند. در مقایسه با سلول‌های خورشیدی سیلیکونی که در آنها یک نیم‌رسانا وظیفه جذب نور و انتقال حامل بار را به عهده دارد، در این نوع سلول‌ها دوبخش مختلف این کارها را انجام می‌دهند. نور توسط حساس شده‌هایی جذب می‌شود، که به یک سطح نیم‌رسانا گسترده متصل اند [۲۹].

تاریخچه DSSC ها به قرن نوزدهم یعنی زمان اختراع عکاسی برمی‌گردد. ووگل<sup>۲</sup> در برلین بعد از سال ۱۸۷۳ را می‌توان به عنوان اولین مطالعه مهم حساس سازی مواد نیم‌رسانا با رنگ بررسی کرد که در آن امولسیون‌های نقره هالید برای تولید فیلم‌های عکاسی سیاه و سفید توسط رنگ‌ها سنتز شدند. در اوایل دهه ۱۹۹۰ پروفیسور گرتزل<sup>۳</sup> و همکاران او موفق به ساخت یک سلول خورشیدی با بازده تبدیل انرژی بیش از ۷٪ شدند. این سلول خورشیدی به عنوان "سلول خورشیدی نانو ساختار حساس شده با رنگ" نام‌گذاری شد. با توجه به هزینه پایین، عدم پیچیدگی ساختاری، بازده خوب و پایداری طولانی مدت سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ، پژوهش‌ها در این فناوری به سرعت در طول دو دهه اخیر پیشرفت کرده است [۳۰، ۳۱]. سلول‌های حساس شده به رنگ در فلزات واسطه یا مولکول‌های رنگ آلی که بر روی یک نیم‌رسانا جذب شده است ساخته شده اند [۲۹].

## ۷-۱ اجزای اصلی سلول خورشیدی رنگدانه ای

اجزای سلول خورشیدی رنگدانه‌ای شامل شیشه پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف (FTO)، فتوالکترودها (مانند نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (Titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>))، رنگ‌های حساس به نور، الکترولیت اکسایش-کاهش، الکتروده شمارنده (کاتد) و مواد ضد نشت می‌باشند در شکل ۶-۱، طرح واره‌ای از سازوکار سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای نشان داده شده است.

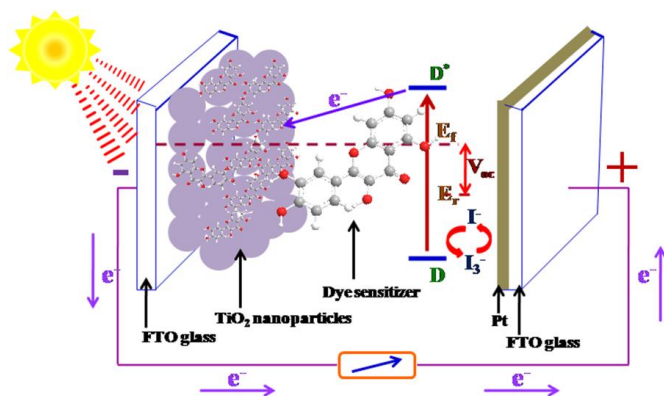
<sup>1</sup> Dye-sensitized solar cells

<sup>2</sup> H. W. Vogel

<sup>3</sup> Gratzel



به طور کلی، شار فوتون‌های تولید شده توسط رنگ نشانده شده روی سطح دی اکسید تیتانیوم جذب می‌شود و پس از انتقال الکترون، رنگ از حالت پایه ( $S^+$ ) به برانگیخته ( $S^*$ ) تبدیل می‌شود. الکترون‌های برانگیخته شده، به نوار رسانش الکتروود دی اکسید تیتانیوم اضافه شده و منجر به اکسایش رنگ می‌شوند. الکترون‌های اضافه شده، بین نانوذرات دی اکسید تیتانیوم پخش شده و میدان الکتریکی و در نتیجه آن جریان الکتریکی تولید می‌کنند. جریان الکتریکی تولید شده توسط مدار خارجی به اکسید رسانای شفاف انتقال می‌یابد و پس از آن به الکتروود شمارنده و محلول الکتروولیت می‌رسد. الکترون‌ها توسط یون تری یدید موجود در الکتروولیت با جذب الکترون از الکتروود شمارنده و به یون یدید کاهش پیدا می‌کند. رنگ‌های اکسید شده که در تماس با الکتروولیت هستند، الکترون‌ها را از یون یدید دریافت کرده و به حالت پایه بر می‌گردند. یون یدید نیز پس از انتقال الکترون به حالت اکسید شده‌ی خود یعنی یون تری یدید تبدیل می‌شود و چرخه سلول خورشیدی ادامه می‌یابد [۳۲، ۳۳]. در شکل ۱-۶ طرح واره‌ای از نحوه عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای قرار گرفته است.



شکل ۱-۶: طرح واره‌ای از عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای [۳۴]

## ۱-۷-۱ شیشه آلاینده شده با اکسید رسانای شفاف

شیشه پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف ( $TCO^1$ )، به عنوان زیرلایه برای فوتوالکتروود دی اکسید تیتانیوم استفاده می‌شود. ساخت شیشه TCO با قرار دادن یک لایه رسانای شفاف در یک زیرلایه شیشه

<sup>1</sup> Transparent Conducting Oxide

ای بدست می‌آید که یکی از مراحل ساخت DSSC ها لست. برای عملکرد بهتر سلول خورشیدی، زیرلایه باید مقاومت صفحه‌ای پایین و شفافیت بالایی داشته باشد. به منظور تولید زیرلایه مناسب معمولاً از اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ )، اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) و اکسید کادمیوم ( $\text{CdO}$ ) استفاده می‌شود. در معرض تابش، خوردگی لایه TCO در مجاورت الکترولیت نیز بسیار زیاد است، در میان این نیم‌رساناها  $\text{SnO}_2$  دارای پایداری شیمیایی مطلوب و دوام فیزیکی خوبی است دی اکسید قلع آلاینده شده با فلئور<sup>۱</sup> (FTO) به عنوان زیرلایه رسانای شفاف در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ بیشترین کارایی را دارد [۳۵].

## ۲-۷-۱ فوتوالکتروود

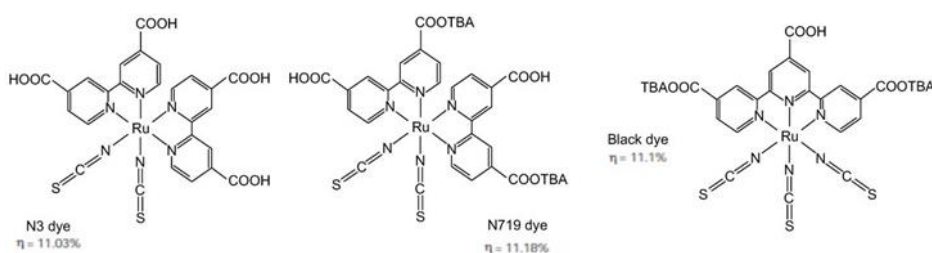
اکسیدهای نیم‌رسانا مانند دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی و کالکوژن‌ها، تحت تابش مرئی در محلول پایداری شیمیایی خوبی دارند. به علاوه این مواد غیرسمی و ارزان بوده و به دلیل کاربرد گسترده-ی خود در ذخیره‌سازی انرژی مورد تحقیقات گسترده‌ای قرار می‌گیرند. مساحت سطح به حجم بسیار بالا برای نانو ذرات، امکان جذب مقدار بیشتری از رنگ را روی سطح آن‌ها فراهم می‌سازد. نیم رساناها با توجه به مساحت سطح مناسبی که برای جذب رنگ ایجاد می‌کنند می‌توانند الکترون‌ها را از رنگدانه گرفته و آن را به مدار خارجی هدایت نمایند. تخلخل لایه فوتوآند نکته مهمی است، زیرا الکترولیت باید به راحتی داخل لایه فوتوالکتروود نفوذ کرده و بتواند سرعت انتشار یون‌های یدید/تری یدید (یون‌های موجود در الکترولیت) داخل لایه را کنترل کند [۳۶-۴۰].

تاکنون سلول‌های رنگدانه‌ای ساخته شده با تیتانیوم دی اکسید بیشترین بازده را در بین نیم-رساناهای به کار رفته در این سلول‌ها داشته‌اند. فاز آاناتاز  $\text{TiO}_2$  به دلیل انتقال بالای الکترون از رنگدانه، جهت تولید جریان الکتریکی نسبت به فاز روتایل، در DSSC ها ترجیح داده می‌شود [۳۶، ۴۱].

<sup>۱</sup> Fluorine-doped  $\text{SnO}_2$ , F: $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ :F

### ۳-۷-۱ رنگدانه

مولکول‌های رنگدانه وظیفه انتقال الکترون به نوار رسانش را دارند [۲۹]. در بیشتر بررسی‌های سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، کمپلکس‌های<sup>۱</sup> روتنیوم پلی‌پیریدین<sup>۲</sup> به‌عنوان رنگ حساس به نور انتخاب می‌شوند. دلیل این انتخاب شناخت گسترده ویژگی‌های نوری و اکسایش- کاهش نوری این کمپلکس‌ها و همچنین آسان بودن تغییر سطح مزدوج‌شدگی<sup>۳</sup> لیگاندهای<sup>۴</sup> پلی‌پیریدین و معرفی گروه‌های مناسب در اطراف لیگاند به‌منظور بهبود خواص طیفی و اکسایش- کاهش آنها می‌باشد. N3 یا رنگدانه ی قرمز، N719<sup>۵</sup>، N749 یا رنگدانه ی سیاه و Z907 مؤثرترین رنگدانه‌های به کار رفته در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای هستند. شکل ۷-۱، ساختار مولکولی و بازده بالای تبدیل انرژی را برای هر رنگ نشان می‌دهد. ویژگی‌های رنگدانه خوب شامل توانایی جذب بالا در طول موج ناحیه‌ی مرئی، اتصال قوی به سطح نیم‌رسانا، ضریب خاموشی بالا و پایداری شیمیایی بالا می‌باشد [۴۲].



شکل ۷-۱: ساختار مولکولی و بازده بالای تبدیل انرژی برای چند رنگ متداول در سلول‌های خورشید (بازده تبدیل

انرژی است.) [۴۲]

<sup>۱</sup> به دسته ای از ترکیبات گفته می‌شود که دارای فلز و لیگتاند باشند.

<sup>۲</sup> Ruthenium Polypyridine

<sup>۳</sup> Conjugation

<sup>۴</sup> لیگاند به مولکول یا یونی گفته می‌شود که با فلز مرکزی پیوند برقرار کرده و ترکیب کمپلکس می‌دهد.

<sup>۵</sup> C<sub>58</sub>H<sub>86</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>RuS<sub>2</sub>

## ۴-۷-۱ الکترولیت

الکترولیت شامل یون‌های اکسایش- کاهش یدید/ تری یدید می‌باشد. الکترون‌ها بین فوتوالکترو د دی اکسید تیتانیوم و الکترو د شمارشگر (کاتد) جابجا می‌شوند. جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز، به الکترولیت وابسته است. وجود خواص نامطلوب در الکترولیت بر دوام و پایداری الکترولیت مایع در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای در زمان طولانی بر ماندگاری سلول اثر گذار است. از دیگر معایب الکترولیت‌ها می‌توان به سمی بودن آن‌ها اشاره کرد [۴۳].

## ۵-۷-۱ الکترو د شمارنده (کاتد)

الکترو د شمارنده نقش تبدیل یون تری یدید به یدید را دارد. کاتد (الکترو د شمارنده) فعالیت الکترو کاتالیزوری بالایی برای کاهش یون‌های تری یدید دارد. پلاتین پوشش داده شده روی سطح اکسید رسانای شفاف معمولاً به عنوان الکترو د شمارنده در این سلول‌ها استفاده می‌شود.

## ۸-۱ جمع بندی

گرافن به عنوان یک ماده نیم رسانا با ویژگی‌های خاص و جالب توجه در این فصل مورد بررسی قرار گرفت، به دلیل ویژگی‌هایی همچون توانایی انتقال بار بالا و همچنین کاربردهای زیاد در قطعات الکترونیکی، ابر خازن‌ها و ... می‌توان این ماده را یک ماده امید بخش در ساخت سلول در نظر گرفت. مولیبدن دی سولفید از جمله دیگر مواد دو بعدی است که مورد بررسی قرار گرفت، این نانو ماده به دلیل خواص پرکاربرد در زمینه های اپتو الکترونیک، ابر خازن ها و ... یکی از مواد مورد علاقه برای استفاده در سلول‌های خورشیدی است. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم یکی از اصلی ترین مواد مورد استفاده در فتوآند سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای است که به دلیل خواص اپتیکی عالی در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است. از بررسی‌های این بخش می‌توان نتیجه گرفت استفاده از گرافن و مولیبدن دی اکسید در ساخت فتوآند سلول خورشیدی می‌تواند نتایج خوبی را به همراه داشته باشد.

# فصل دوم مروری بر مقالات

## ۱-۲ مقدمه

استفاده از مواد دو بعدی همچون گرافن و مولیبدن دی سولفید به دلیل خواص شگفت انگیز گفته شده در فصل پیشین در ساخت سلولهای پایه تیتانیومی که متداولترین نوع از فتوآندهای بکار رفته در سلولهای خورشیدی رنگدانه‌ای می‌باشند، یکی از اهداف پژوهش گشته است. برای این منظور این فصل به مطالعه و تحقیق مهمترین و موثرترین مقالات مرتبط با چگونگی بکارگیری مواد مورد نظر در ساخت سلول پرداخته است. در ابتدا شیوه سنتز و تولید اکسید گرافن و سپس نحوه تولید کامپوزیت از آن و ساخت سلولها مورد بررسی قرار گرفت. سپس مقالات سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و نحوه استفاده از آن در فتوآند سلول خورشیدی بررسی شدند. در بخش پایانی سنتز و بررسی ویژگی‌های مولیبدن دی سولفید با استفاده از مقالات آن مورد بررسی قرار گرفته اند.

## ۲-۲ مروری بر مقالات سنتز اکسید گرافن و استفاده در سلول خورشیدی

### ۱-۲-۲ سنتز اکسید گرافن به روش هامرز بهبود یافته

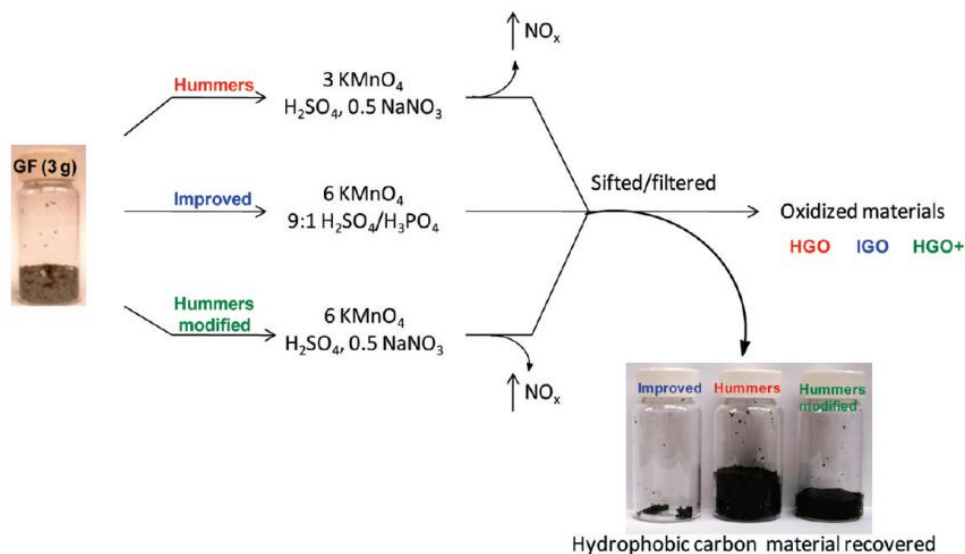
مارکانو<sup>۱</sup> و همکاران او سنتز اکسید گرافن با استفاده از پیش ماده گرافیت به سه روش: بهبود یافته، هامرز و روش هامرز با پتاسیوم پرمگنتات اضافی را گزارش نمودند [۴۴]. آنها برای روش بهبود یافته از مخلوط  $H_2SO_4$  و  $H_3PO_4$  با نسبت ۹ به ۱ استفاده نمودند، ۳ gr از تکه‌های گرافیت و ۱۸ gr از  $KMnO_4$  به مخلوط فوق اضافه نمودند، دمای مخلوط در اثر گرمای تولید شده به  $35^\circ C$  تا  $40^\circ C$  رسیده و پس از آن تا  $50^\circ C$  گرم شد و ۱۲ ساعت تحت هم خوردن قرار داده شد. سپس محصولات واکنش را تا دمای اتاق سرد کرده و در حمام یخ قرار داده شد.  $H_2O_2$  ۳۰ درصد به میزان ۳ mL به محلول اضافه شد. برای ادامه فرآیند سنتز، مخلوط از طریق یک کاغذ صافی استاندارد (300 $\mu m$ . WS Tyler) و سپس

<sup>1</sup> Daniela C. Marcano

از طریق صافی پلی استر فیلتر شد. سانتریفیوژ را با دور  $4000 \frac{rev}{min}$  برای مدت ۴ ساعت انجام دادند. مواد جامد باقی مانده با ۲۰۰ mL آب، ۲۰۰ mL HCL ۳۰ درصد و ۲۰۰ mL اتانول برای دوبار شسته شدند. مواد بجای مانده به مدت یک شبانه‌روز در دمای اتاق تحت خلاء قرار گرفت. مقدار ۵/۸ gr محصول از این فرآیند بدست آمد.

برای روش هامرز، به ۶۹ mL  $H_2SO_4$ ، ۳ gr گرافیت و ۱/۵ gr  $NaNO_3$  اضافه شده و در دمای  $0^\circ C$  نگه داشته شد. ۹ gr  $KMnO_4$  به آرامی به مخلوط اضافه کرده و دما زیر  $20^\circ C$  نگه داشته شد. پس از آن واکنش با تولید دما به  $35^\circ C$  درجه رسیده و برای ۳۰ دقیقه هم زده شد در این زمان ۱۳۸ mL آب به آرامی به محلول اضافه شد. دمای واکنش به  $98^\circ C$  افزایش داده شد و به مدت ۱۵ دقیقه در آن دما ثابت نگه داشته شد. پس از آن محلول برای مدت ۱۰ دقیقه وارد حمام آب سرد شد. ۴۲۰ mL آب و ۳ mL  $H_2O_2$  اضافه شد. پس از خنک کردن با هوا و طی کردن مراحل شستشو، سانتریفیوژ کردن و خشک کردن تحت خلاء، ۱/۲ gr گرافن اکساید بدست آمد.

روش سوم با استفاده از معرف  $KMnO_4$  اضافی، که در این مقاله محصول بدست آمده را  $HGO+$  نام گذاری شد. ۳ gr گرافیت و ۱/۵ gr  $NaNO_3$  به ۶۹ mL  $H_2SO_4$  اضافه شده و در حمام  $0^\circ C$  قرار گرفت. ۹ gr پتاسیوم پرمنگنات به آرامی اضافه شده تا دمای واکنش زیر  $20^\circ C$  باقی بماند. دمای واکنش تا  $35^\circ C$  بالا برده شد و برای ۷ ساعت تحت هم زدن قرار داده شد. ۹ gr  $KMnO_4$  اضافی در یک بخش به مخلوط اضافه شده و برای ۱۲ ساعت در دمای  $35^\circ C$  تحت هم خوردن قرار گرفت. واکنش تا دمای اتاق سرد شده و در ۴۰۰ mL یخ قرار گرفت. ۳ mL هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد به آن اضافه شد. مخلوط سپس فرآیند فیلترکردن، شستشو، سانتریفیوژ کردن و خشک سازی تحت خلاء را طی کرد. ۴,۲ gr ماده جامد پس از خشک سازی از این واکنش بدست آمد. پودر بدست آمده از روش اول را  $HGO$  و به ترتیب روش دوم و سوم را  $HGO$  و  $HGO+$  نامگذاری کردند.

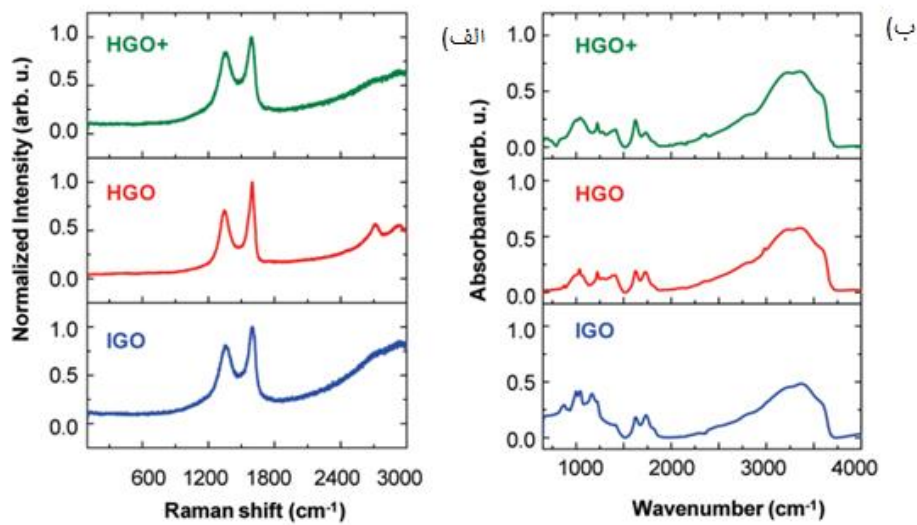


شکل: نمایش روشهای سنتز گرافن اکساید که از گرافیت شروع می‌شوند. افزایش بهره‌وری روش IGO با مقدار بسیار کمتری از مواد تولید شده نشان داده شده است [۴۴].

پس از خالص‌سازی مواد هیدروفیلی بدست آمده (HGO, IGO, HGO+) مورد مشخصه‌یابی آنالیز رامان و مادون قرمز قرار گرفتند که نتایج نشان از شباهت کلی سه ماده تولید شده داشت. طیف‌های رامان قله D را در  $1590\text{ cm}^{-1}$  و قله G را در  $1350\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهند که اعوجاج شبکه را تایید می‌کند (شکل (۲-۲) الف).

طیف FTIR\_ATIR ثبت شده (شکل (۲-۲) ب)، گروه‌های زیر در تمام نمونه‌ها شناسایی شدند: ارتعاش کششی O-H ( $3420\text{ cm}^{-1}$ )، ارتعاش کششی C=O ( $1720\text{ cm}^{-1}$  -  $1740\text{ cm}^{-1}$ )، پیوند کربن C=C اکسید نشده از باندهای  $sp^2$  CC ( $1590\text{ cm}^{-1}$  -  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) و ارتعاش C-O ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ). تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (شکل (۳,۲) نشان دادند که هر سه ماده به طور کلی مشابه بوده و ضخامت‌های لایه‌های HGO, IGO, HGO+ همگی در حدود  $1/1\text{ nm}$  است. روش‌های مختلف نشان می‌دهد که به طور کلی اکسیداسیون HGO کمتر از HGO+ و IGO کمتر از HGO+ است. آنالیز ترموگراویمتری (TGA) مواد (شکل (۲-۴))، کاهش وزن در دمای بین  $150$  تا  $300^\circ\text{C}$  را نشان داد، که به ترتیب برای CO و CO<sub>2</sub> و انتشار بخار از گروه‌های عامل‌دار است.



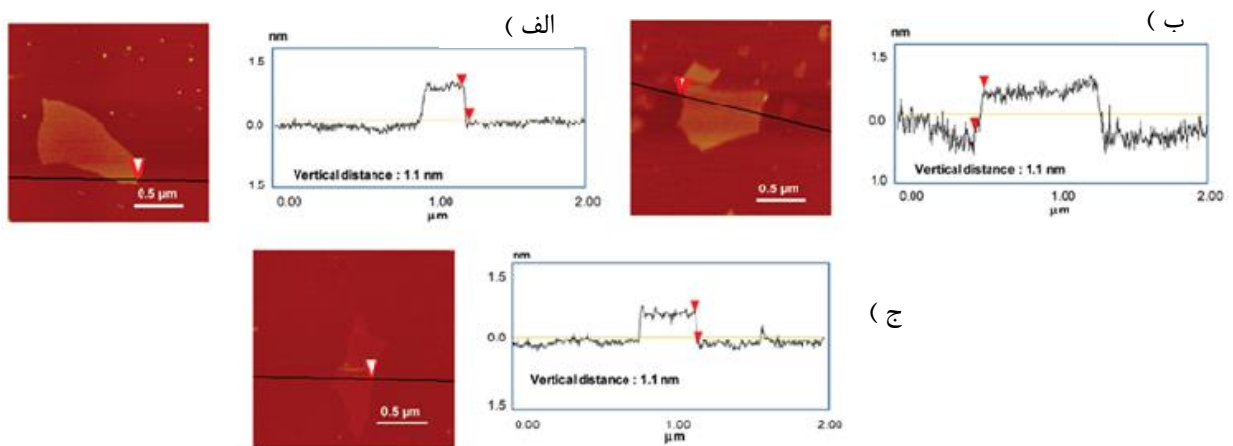


شکل ۲-۲: الف) طیف رامان با استفاده از لیزر ۵۱۴ نانومتری و ب) طیف FTIR-ATIR از HGO+, HGO و IGO [۴۴].

در دمای بین ۴۰۰ تا ۹۵۰ °C، کاهش وزن کمتری مشاهده شده است که می‌تواند به علت حذف

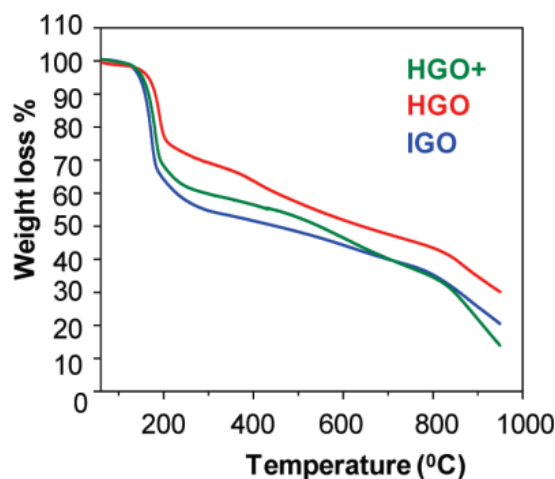
ویژگی پایدار اکسیژن باشد. در آنالیز TGA، HGO کمترین کاهش وزن را داشت در حالی که HGO+

و IGO وزن مشابهی را از دست دادند.



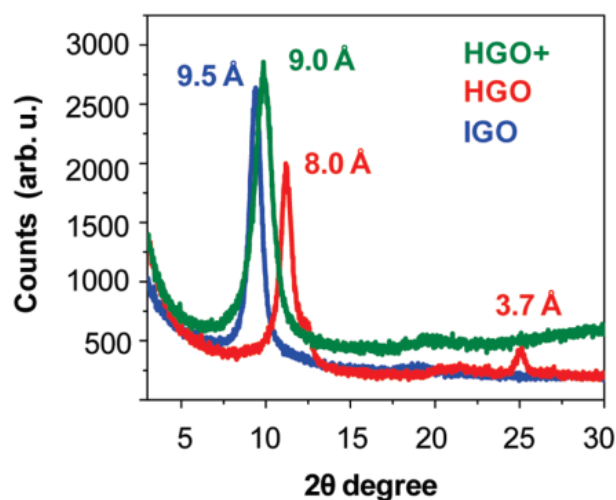
شکل ۲-۳: حالت ضربه‌ای تصاویر توپوگرافی AFM و دیتای هر تک لایه برای لایه‌های الف) HGO+، ب) HGO و ج)

IGO [۴۴].



شکل ۴-۲: نمودار TGA برای نمونه‌های HGO، HGO+ و IGO [۴۴].

الگو پراش اشعه X (XRD) (شکل ۵-۲) نظم کلی ساختار مواد را نشان می‌دهد. فاصله صفحات بلوری به ترتیب ۹/۵، ۹ و ۸ Å برای نمونه‌های IGO، HGO+ و HGO است. همچنین، طیف HGO در پیکی در ۳/۷ Å دارد که نشان از مواد اولیه (تکه‌های گرافیت) در نمونه دارد.

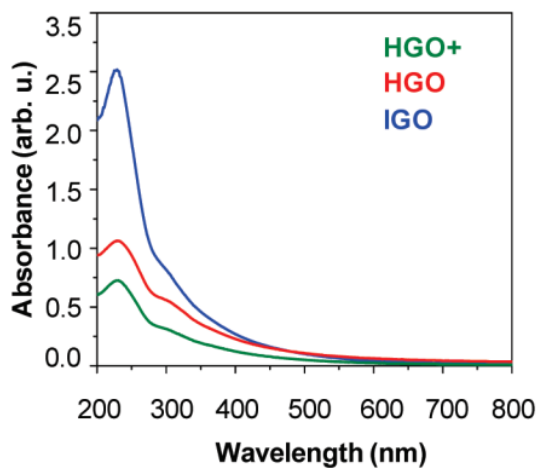


شکل ۵-۲: الگو XRD برای HGO، HGO+ و IGO [۴۴].

آنالیز UV-Vis از سه ماده نشان می‌دهد، که بیشترین نظم ساختاری برای نمونه IGO است که این ناشی از حفظ حلقه‌های کربن در صفحات اصلی است. هر سه الگو از حالت یکسانی پیروی می‌کنند. بیشترین انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  (همگرایی<sup>۱</sup>) که کمترین انرژی را نیاز دارد با استفاده از انتقال الکتریکی است

<sup>۱</sup> conjugation

که نتیجه آن به  $\lambda_{max}$  بیشتری می‌انجامد. از شکل (۶-۲) می‌توان نتیجه گرفت برای نمونه های IGO، HGO و HGO+ همگی دارای  $\lambda_{max}$  مشابهی هستند، که در محدوده ۲۳۱ تا ۲۲۷nm است و قبلاً برای GO گزارش شده است.



شکل ۶-۲: طیف UV-Vis ثبت شده برای HGO، HGO+ و IGO [۴۴].

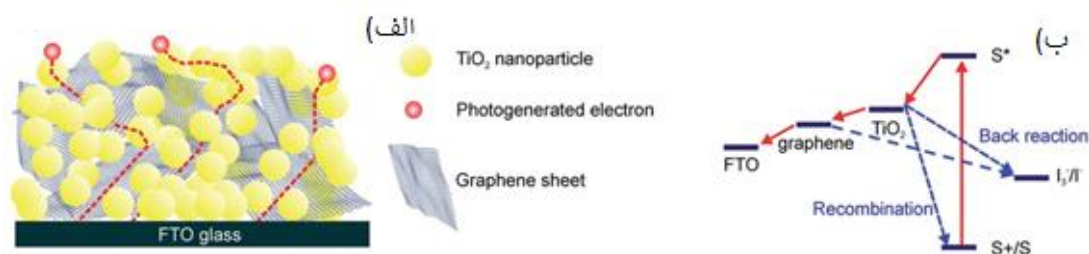
روش بهبود یافته دارای مزایای قابل توجهی نسبت به روش هامرز برای تولید اکسید گرافن است. مراحل انجام واکنش دمای تولیدی بالا نداشته و گاز سمی تولید نمی‌کند. علاوه بر این، در روش بهبود یافته مقدار بیشتری از ماده کربن اکسید شده به خوبی تولید می‌شود. IGO ساختار منظم‌تری نسبت به سایر مواد دارد. این‌ها نشان می‌دهند که روش بهبود یافته ممکن است مقدار کمتری گرافیت را نسبت به روش هامرز تولید کند اما روش بهبود یافته با توجه به ساختار منظم‌تر می‌تواند برای تولید GO سودمند باشد.

## ۲-۲-۲ کاپوزیت گرافن/TiO<sub>2</sub> برای استفاده در سلول خورشیدی

ترز<sup>۱</sup> و همکاران او، سلول خورشیدی رنگدانه ای بر پایه کامپوزیت گرافن/TiO<sub>2</sub> را تولید کردند [۴۵]. برای این کار آنها یک محلول سوسپانسیون یکنواخت از گرافن با حلال اتانول تهیه کردند. سپس

مقادیر دقیقی از محلول را با درصد وزن‌های مشخص به خمیر  $\text{TiO}_2$  اضافه کردند (از ۰/۰۰۵ درصد تا ۱/۵ درصد وزنی). یک سلول از  $\text{TiO}_2$  بدون آلیش نیز برای مقایسه ساخته شد. خمیر کامپوزیتی بدست آمده را روی شیشه FTO نشاندند و فرآیند خشک سازی برای مدت ۱۵ دقیقه و در دمای محیط، سپس ۶ دقیقه در دمای  $150^\circ\text{C}$  انجام شد. فوتوآند برای مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای  $500^\circ\text{C}$  در اتمسفر محیط قرار گرفت. پس از خشک سازی، فوتوآند قبل از جذب رنگدانه مورد مشخصه یابی‌های UV-Vis، SEM، XRD، طیف سنجی رامان و XPS قرار گرفت.

فوتوآند توسط غوطه وری در محلول اتانول 0/5 mM و رنگدانه N719 برای ۲۴ ساعت جذب رنگ شده و سپس با اتانول شستشو داده شد. سلول خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از الکترولیت یدید/تری یدید و FTO لایه نشانی شده با پلاتین ساخته شد. بین فتوآند و الکتروود شمارنده پلاتینی با استفاده از لایه جدا کننده سرلین بسته و آب بندی شد. مشخصه یابی جریان-ولتاژ سلول ساخته شده با استفاده از u6 از شبیه ساز نور خورشید انجام شد.



شکل ۷-۲: تصاویر طرح وار الف) طرح خلاصه‌ای از مفهوم بهبود شار در فتوآند بر اساس یک سیستم کامپوزیت با استفاده از شبکه‌های گرافن جاساز شده در ساختار مزوسفر  $\text{TiO}_2$ . ب) دیاگرام نواری DSSC نشان دهنده اثر اضافه کردن گرافن در نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  در افزایش الکترون جمع آوری شده روی FTO [۴۵].

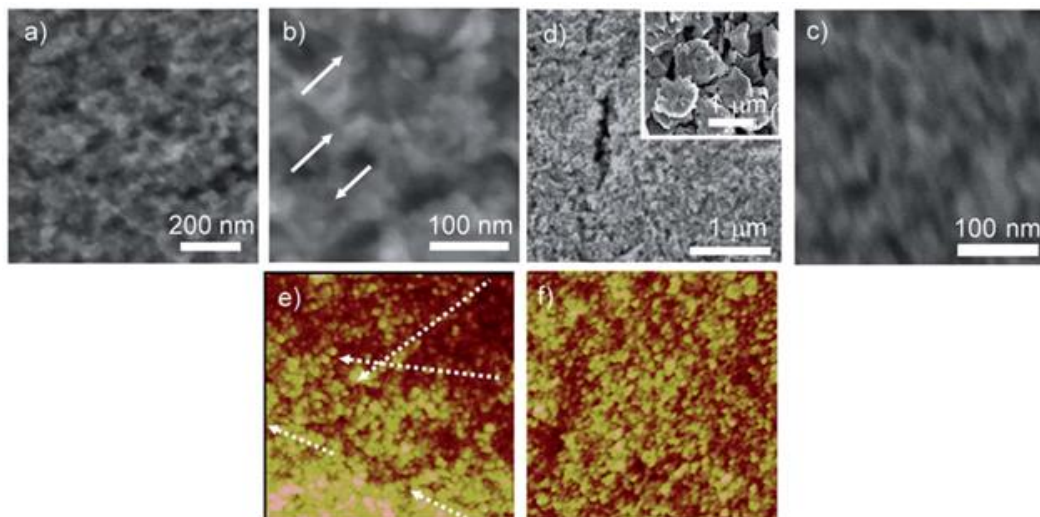
کامپوزیت‌های گرافن/ $\text{TiO}_2$  مورد آنالیز دوبعدی رامان قرار گرفت (شکل ۷-۲). شکل الف) طیف رامان را برای نمونه حاوی ۰/۰۱ درصد وزنی نشان می‌دهد. نوارهای D و G گرافن دار محدوده  $1350$  و  $1582\text{ cm}^{-1}$  است که می‌تواند به نقص گرافن، حالت ناشی از اختلال و حالت منطقه  $E_{2g}$  نسبت داد. این نتیجه حضور گرافن را در نانوکامپوزیت تایید می‌کند، شدت نسبی گروه D و G در نمونه‌ها متفاوت

است، همانطور که در شکل ۸-۲ بخش‌های (f) و (b) نشان داده شده است به وضوح نشان داده شده است، باند D مربوط به نقایص در لبه صفحات آن است که مقدار بیشتری از نقص‌ها انتظار می‌رود، در حالی که گروه G طبق داده‌های رامان از باندهای  $sp^2$  در صفحات کربن نشات می‌گیرد.

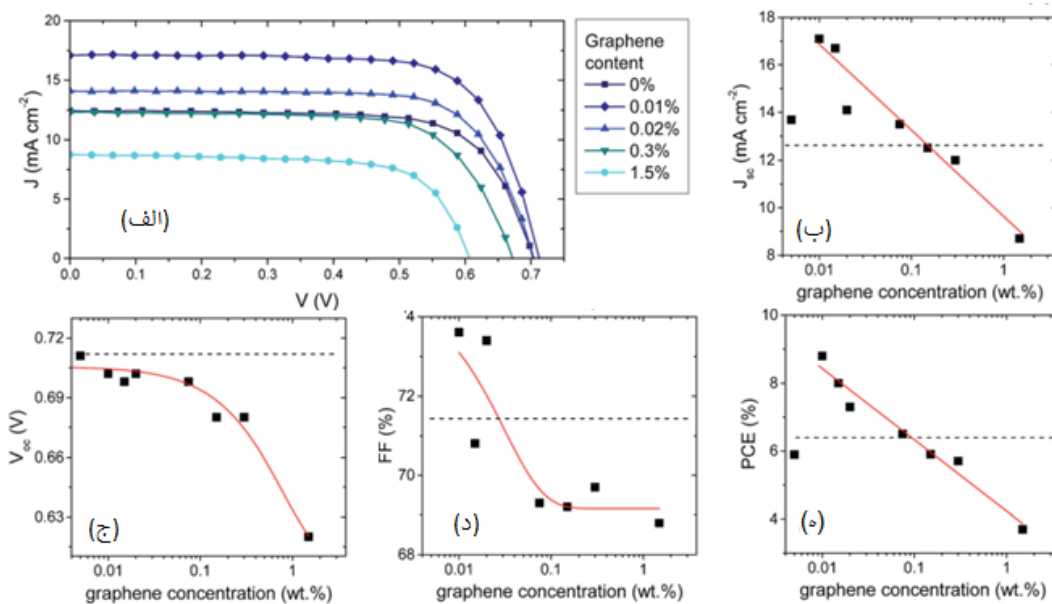
نقشه ۲D از سطح امکان تصویر برداری مستقیم از توزیع گرافن را در نمونه‌ها مختلف فراهم می‌کند. نقشه برداری رامان تشکیل دانه‌ها تا اندازه ۸ mL و تجمع صفحات را نشان می‌دهد. حداقل تا زیر ۰/۰۲ درصد وزنی توزیع گرافن و نفوذپذیری آن و همچنین تشکیل یک شبکه در داخل مزوپروس رد می‌شود. این امر توضیح جامعی از خواص و چگونگی حضور گرافن در کامپوزیت ارائه داده و کارکردهای سلول‌های خورشیدی ارائه می‌دهد.

تصاویر SEM و AFM برای نمونه‌هایی که حاوی ۱۵ درصد وزنی ثبت شده و در شکل ۸-۲ نشان داده شده است. شکل گیری و نفوذ شبکه بلوری با نتایج حاصل از آنالیز رامان مطابقت دارد. این مشاهدات احتمال اتصال یکپارچه صفحات گرافن در فوتوآند نهایی را نشان می‌دهد. در تصاویر بزرگنمایی شده (شکل ۸-۲ d) ترکهای کوچک اما عمیقی قابل مشاهده است. تعداد و گسترش ترکها با افزایش غلظت گرافن افزایش می‌یابد.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی جریان بر حسب ولتاژ در DSSC زیر نور شبیه ساز خورشیدی ( $1.5 \text{ AM}$ ,  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ) در شکل ۹-۲ و جدول ۲-۱ گزارش شده است. پایین‌ترین غلظت گرافن (۰/۰۰۵٪) به طور قابل توجهی پارامتر سلولی را با  $\text{TiO}_2$  تغییر نمی‌دهد.



شکل ۸-۲: تصاویر SEM و AFM از فیلم های مزوپروس  $\text{TiO}_2$  با و بدون افزودن گرافن ۰,۱۵ wt.% (b, d و e) نمونه کامپوزیت؛ (c و f) لایه  $\text{TiO}_2$  خالص است. در (a, b, e) فلش ها ورقه های گرافن را نشان می دهند. در (e)، خطوط نقطه چین به موازات لبه های گرافن رسم می شوند. در شکل (d) تشکیل ترکها به عنوان یک نتیجه از افزودن غلظت بالا گرافن قابل مشاهده است. [۴۵]



شکل ۹, ۲: (الف) منحنی چگالی جریان-ولتاژ برای سلول های خورشیدی تحت نور شبیه سازی شده. (ب تا ه) خواص عملکردی (به ترتیب  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF, PCE) سلول خورشیدی حاوی گرافن. خط چین افقی نشان دهنده مقدار اندازه-گیری شده برای فتوآند  $\text{TiO}_2$  خالص است. [۴۵]

جدول ۲-۱: خواص DSSC در زیر نور خورشید شبیه سازی شده (AM 1.5) [۴۵]

Graphene (wt%)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
0	12.4	0.717	71.3	6.3
0.005	13.7	0.711	60.4	5.9
0.010	17.1	0.702	73.6	8.8
0.015	16.7	0.698	70.8	8.0
0.020	14.1	0.702	73.4	7.3
0.075	13.5	0.698	69.3	6.5
0.150	12.5	0.680	69.2	5.9
0.300	12.0	0.680	69.7	5.7
1.5	8.7	0.620	68.8	3.7

حضور گرافن در محدوده غلظت ۰/۰۱ و ۰/۰۷۵ wt% به طور قابل توجهی افزایش  $J_{sc}$  را نسبت  $TiO_2$  خالص به همراه داشته است، در حالی که تاثیر کمی روی دیگر پارامترها داشته است. در خصوص  $V_{oc}$  روند بسیار متفاوت است، به این ترتیب که به طور یکنواخت با اضافه کردن گرافن کاهش می یابد و پایین تر از نمونه  $TiO_2$  خالص است. توضیح احتمالی برای این رفتار این است که افزایش غلظت گرافن موجب کاهش نوار رسانش کامپوزیت شده و موجب کاهش سیستماتیک  $V_{oc}$  نهایی قطعه شده است. یکی دیگر از دلایل، احتمال ارتباط زیاد بین گرافن و الکترولیت است که باعث انتقال الکترون زیاد از گرافن به الکترولیت شده و همزمان  $V_{oc}$  و  $J_{sc}$  را کاهش می دهد.

افزایش  $J_{sc}$  عمدتاً به افزایش PCE در نمونه ها می انجامد. در غلظت های گرافن ۰/۰۱۰ و wt% ۰/۰۷۵ درصد وزنی PCE بالاتر از نمونه  $TiO_2$  خالص است. این نتایج به طور مستقیم نشان می دهد افزودن گرافن در بهبود عملکرد DSSC بسیار موثر است.

## ۲-۳ مرور مقالات سنتز نانو ذرات $TiO_2$ و کاربرد در سلول خورشیدی

### ۲-۳-۱ مطالعه اثر دما بر سنتز نانو ساختار $TiO_2$ به روش هیدروترمال

نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال توسط بورونگل<sup>۱</sup>، و همکاران او سنتز شد [۴۶]. برای این کار، ۰/۵ mL از تیتانیوم (IV) ایزوپروپوکساید ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) با ۱۰ mL اسید هیدروکلریک

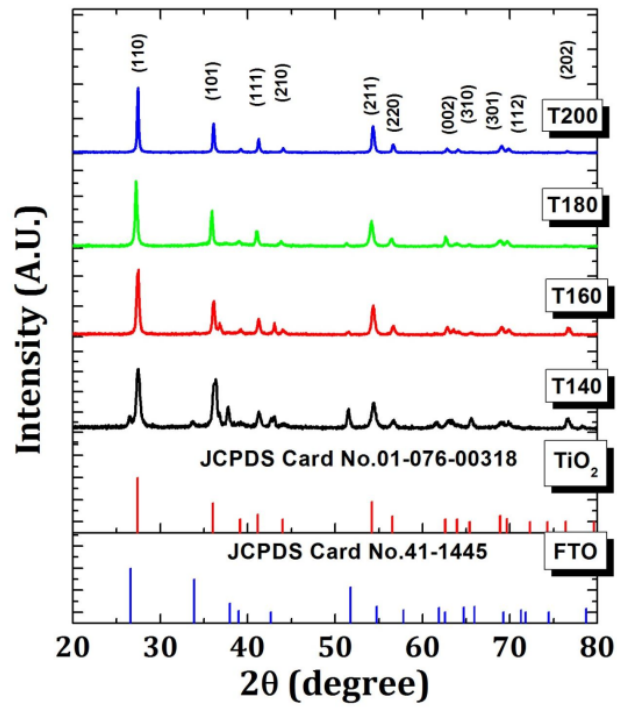
<sup>1</sup> Burungale, V. V.

(HCL) و ۱۰ mL آب دوبار یونیزه ترکیب شد. محلول ساخته شده به ظرف تفلون و یک ظرف اتوکلاو فولاد ضد زنگ که کف آن را با شیشه FTO پوشش داده‌ایم انتقال پیدا کرد. سپس تحت دماهای متفاوت، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ °C برای مدت ۳ ساعت قرار گرفت. نمونه‌ها به ترتیب دمایی T140، T160، T180 و T200 نامگذاری شدند. نمونه رسوب شده  $TiO_2$  برای مدت ۱ ساعت تحت دمای ۴۵۰ °C برای بازپخت قرار گرفت.

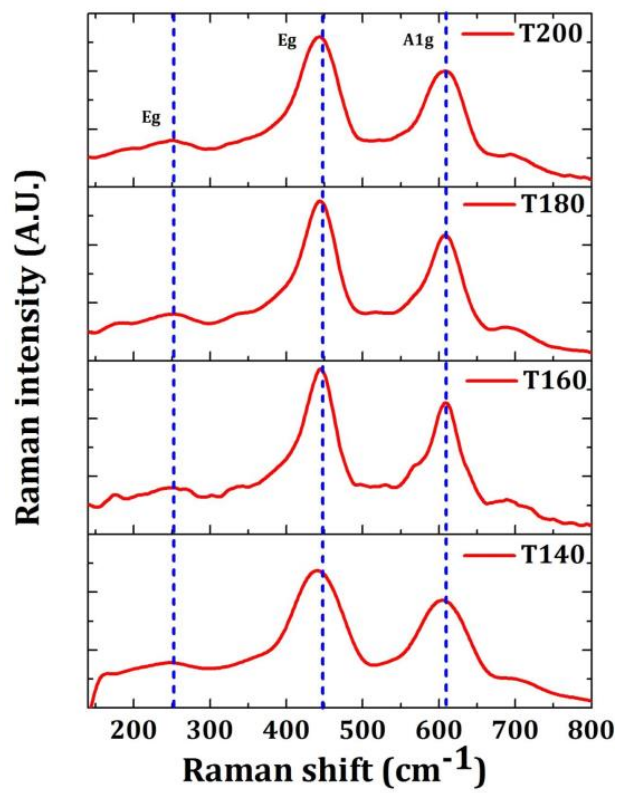
در شکل ۱۰-۲، الگوی XRD نمونه سنتز شده  $TiO_2$  در دماهای مختلف نشان داده شده است. الگوها تطابق خوبی با کارت استاندارد JCPDS به شماره ۰۳۱۸-۰۷۶-۰۱ برای چهارگوشی روتایل  $TiO_2$  دارند. تمام نمونه‌های  $TiO_2$  بس بلور هستند و اکثر قله‌ها مربوط به صفحه (۱۱۰) می‌باشند. همانطور که در شکل دیده می‌شود شدت قله صفحه (۱۱۰) از نمونه T140 تا T200 افزایش می‌یابد. متوسط اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر برای نمونه‌ها به ترتیب افزایش دما ۱۹، ۲۴، ۲۹ و ۴۰ nm محاسبه شده است، که به وضوح اثر دما بر اندازه بلورک را نشان می‌دهد.

نتایج ثبت شده از طیف سنجی رامان در شکل ۱۱-۲، نشان داده شده است. به طور کلی طیف رامان مرتبه اول برای نمونه روتایل  $TiO_2$  دارای چهار حالت بنیادی فعال رامان فوریه مربوط به  $B_{1g}$  ( $134cm^{-1}$ )،  $E_g$  ( $477cm^{-1}$ )،  $A_{1g}$  ( $612cm^{-1}$ ) و  $B_{2g}$  ( $826cm^{-1}$ ) است که با عنوان  $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E$  نامگذاری شده‌اند. دو قله غالب مشاهده شده در  $455 cm^{-1}$  و  $609 cm^{-1}$  ویژگی فاز روتایل  $TiO_2$  است. قله اضافی در محدوده تقریبی  $237 cm^{-1}$  ( $E_g$ ) به پراکندگی چند فونونی از نوع مرتبه دوم مربوط می‌شود. همچنین این قله یک مشخصه فاز روتایل  $TiO_2$  است.





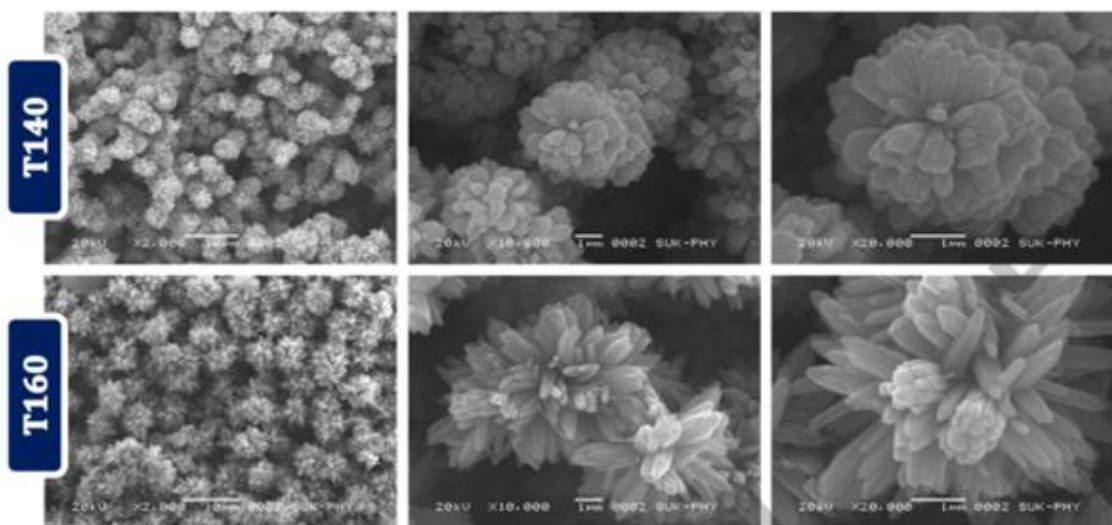
شکل ۱۰-۲: آنالیز XRD برای نمونه های مختلف  $\text{TiO}_2$  در دماهای مختلف [۴۶].



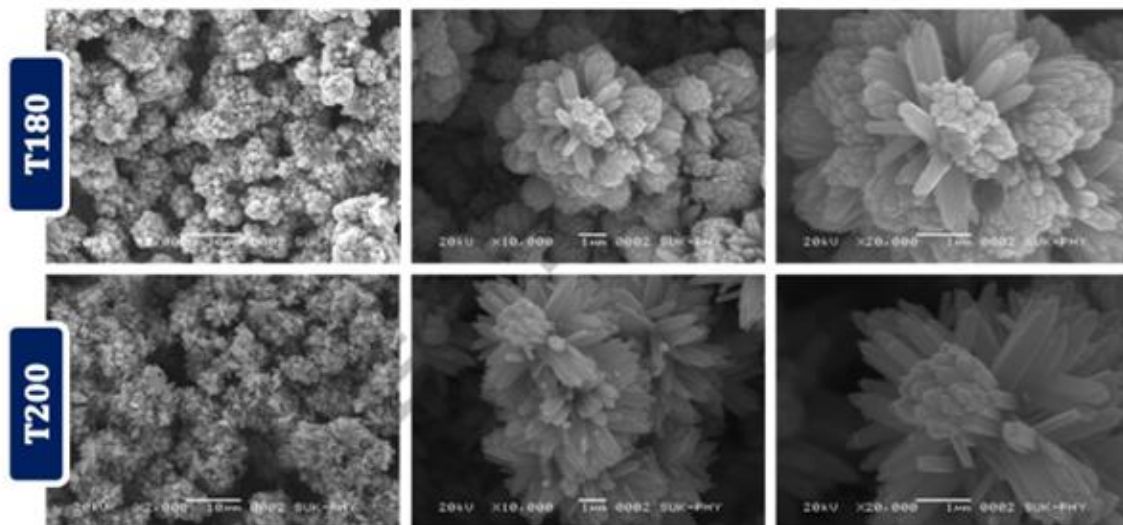
شکل ۱۱-۲: آنالیز طیف سنجی رامان [۴۶]

شکل ۱۲-۲، تصاویر SEM از تمام نمونه‌های  $\text{TiO}_2$  را با بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. در یک دما و فشار خاص، مولکول‌های FTO به عنوان هسته مرکزی برای رشد یک نانو میله  $\text{TiO}_2$  به خوبی تنظیم شده‌اند. عدم تطابق ثابت‌های شبکه بین ساختار  $\text{TiO}_2$  و FTO ممکن است رشد نانو میله‌های روتایل  $\text{TiO}_2$  را در FTO بیشتر کند. شکل‌گیری ساختار گل مانند برای نمونه T140 در شکل ۲-۱۲ مشاهده می‌شود. هر گل از نانو زنجیره‌های  $\text{TiO}_2$  تشکیل شده است. طول متوسط میله‌ها حدود  $4 \mu\text{m}$  است با این حال، میانگین قطر گل مشاهده شده برای نمونه‌های T160، T180 و T200  $4 \mu\text{m}$  است و نظم ساختار با افزایش دمای واکنش بیشتر شده است. ضخامت متوسط برای نمونه T140 و T160  $8 \mu\text{m}$ ، برای نمونه T180  $10 \mu\text{m}$  و برای نمونه T200  $30 \mu\text{m}$  گزارش شده است.

به طور خلاصه، فوتوآند  $\text{TiO}_2$  ساخته است از نانو مواد  $\text{TiO}_2$  با فاز روتایل سنتز شده با روش آبی-گرمایی آماده شده است. نقش دمای واکنش بر ساختار  $\text{TiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفته شد. همبستگی قوی بین مورفولوژی سطح و دما با مکانیزم رشد  $\text{TiO}_2$  گزارش شد. در میان نمونه‌ها، نمونه T180 دارای بالاترین کارایی برای سلول‌های الکتروشیمیایی با لومینسانس با بازده تبدیل نوری  $0.95\%$  در زیر نور UV با توان  $5 \text{ mW/cm}^2$  بود. افزایش مشاهده شده به سطح بهینه و فشرده سازی نمونه نسبت داده شده است.



ادامه شکل در صفحه بعد



شکل ۱۲-۲: تصاویر SEM برای نمونه های  $\text{TiO}_2$  با بزرگنمایی متفاوت [۴۶].

## ۲-۳-۲ تولید خمیر از کامپوزیت روتایل-آناتاز $\text{TiO}_2$ برای استفاده در قطعات

### فوتو الکتروشیمیایی

یاسین و همکاران او موفق به تولید خمیر از کامپوزیت های روتایل- آناتاز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به منظور استفاده در قطعات فوتو الکتروشیمیایی شدند [۴۷]. برای این منظور آنها ۳ gr از پودر  $\text{TiO}_2$  (۸۰٪ آناتاز ۲۰٪ روتایل) و ۰/۵ mL از استیک اسید ۱۷ M ریخته را به ۵۰ mL از ترکیب آب و اتانول (۱:۱) اضافه کردند، پس از ۲۰ دقیقه هم خوردن مخلوط به ظرف دیگری حاوی ۵۰ mL آب و اتانول اضافه شد. پروپیلن گلیکل<sup>۱</sup> و پلی اتیلن گلیکل<sup>۲</sup> را با نسبت وزنی ۱۰ درصد وزنی محلول حین هم خوردن به آن اضافه شد. مخلوط تحت دمای ۶۰ °C و تحت فشار اتمسفر قرار گرفت تا گرانیروی آن بیشتر شود.

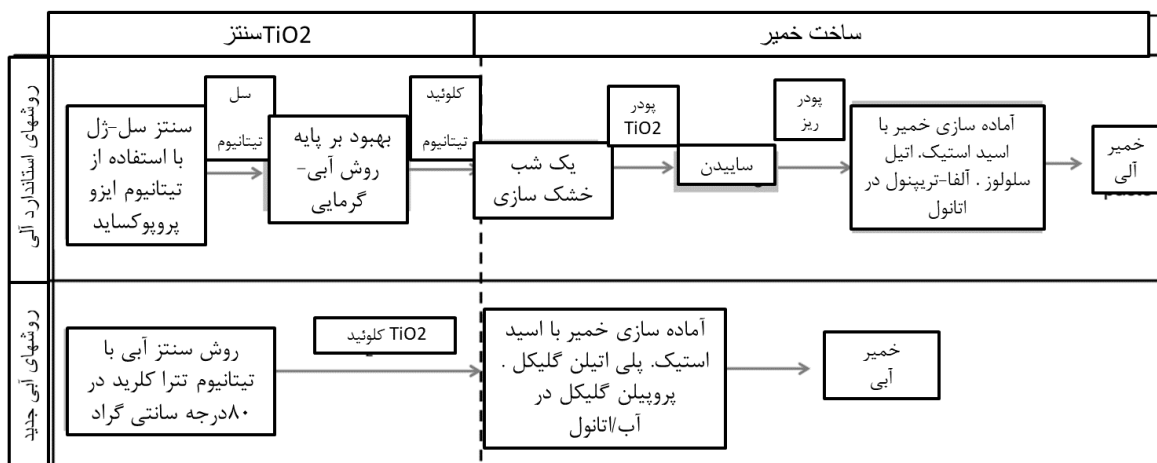
برای ساخت فوتوآند از شیشه FTO استفاده شد. شیشه در محلول آبی ۵۰ mM  $\text{TiCl}_4$  در دمای ۸۰°C برای مدت ۳۰ دقیقه و سپس جهت کلسینه شدن تحت دمای ۴۰۰ °C برای ۳۰ دقیقه قرار گرفت. با استفاده از چاپگر پرینتر- اسکرین خمیر را با ابعاد  $0/25 \times 0/25 \text{ cm}^{-1}$  روی شیشه نشانده و پس

<sup>1</sup> Propylene glycol

<sup>2</sup> polyethylene glycol

از هر چرخه چاپ به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق و برای مدت ۱۵ دقیقه تحت دمای  $80^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. لایه جهت بازپخت در  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه و جهت لایه تریتمنت در  $50\text{ mM TiCl}_4$  قرار گرفته و مجددا عملیات بازپخت با دمای  $450^{\circ}\text{C}$  و در مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت.

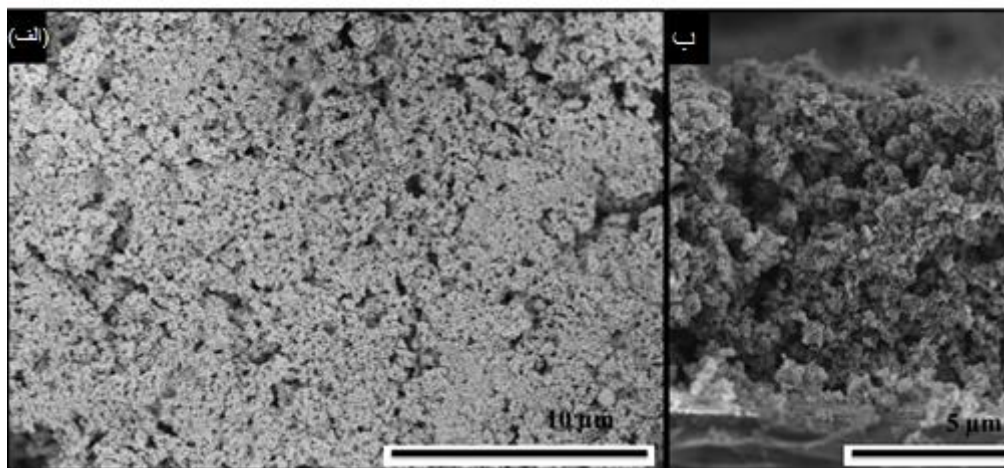
برای آماده سازی نمونه خمیر با روش دکتر- بلید در ۵ اسلاید میکروسکوپی مختلف که مربوط به مقادیر متفاوت از پلی اتیلن گلیکل هست، تهیه شد و در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  در زمان ۳۰ دقیقه پخته شد. لایه ها تحت آنالیز طیف نگاری UV-Vis قرار گرفتند. فوتوآند متخلخل جهت ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و تاریکی در رنگ غوطه ور شد و قبل از فرآیند مونتاژ با اتانول شست شده شد. فوتوآند و الکتروود شمارنده در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  مهر و موم شدند. یک الکتروولیت حاوی یدید/تری یدید از طریق سوراخی که قبلا در سطح الکتروود ایجاد شده بود تزریق شد. سپس سوراخها با استفاده از سرلین مهر و موم شده و در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. سلول خورشیدی ساخته شده تحت شرایط نوری AM ۱/۵ مورد آنالیز شبیه ساز قرار گرفت. شکل شماره ۱۳-۲ طرحی از مقایسه روشهای ساخت خمیر  $\text{TiO}_2$  است.



شکل ۱۳-۲: مقایسه روشهای معمول آلی با روش خمیر آبدار [۴۷].

شکل ۱۴-۲ مورفولوژی لایه نازک  $80\%$  آنتاز،  $20\%$  روتایل را نشان می دهد، لایه نازک به طور پیوسته یکنواخت و بدون ترکها دیده می شود. این گفته با نمای مقطعی که در تصویر ۱۴-۲ (ب) ارائه

شده تایید می‌شود. ضخامت فیلم ۱۴ nm برای استفاده در سلول خورشیدی حساس شده به رنگ مناسب است.



شکل ۱۴-۲: الف) نمایش لایه نازک ساخته شده با خمیر ۸۰/۲۰ آناناز / روتایل ب) سطح مقطع فیلم ساخته شده [۴۷].

خمیر آلی ساخته شده از پودر نانو ذرات و نانو ژل (آبدار)  $TiO_2$  در ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای مورد استفاده قرار گرفته شد و داده‌های بدست آمده از آن‌ها در جدول ۲-۲ آورده شد. از داده‌های جدول می‌توان اینطور برداشت کرد که خمیر ساخته شده با کلویید ژل مانند  $TiO_2$  مرطوب (خمیر K) عملکرد نسبتاً خوبی را نسبت به سلول‌های ساخته شده از پودر خشک (خمیر I) دارد.

جدول ۲-۲: مقایسه عملکرد خمیر ساخته شده با پور خشک و مرطوب. [۴۷]

	Film Thickness ( $\mu\text{m}$ )	$\eta$ (%)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)
I2-powder	13.10	4.42	0.72	8.38	73.5
K2-gel	10.02	4.85	0.74	8.48	76.92

اثر میکروساختار لایه نازک بر عملکرد فتوولتائیک بررسی شد. لایه چاپ شده با استفاده از فرمول شیمیایی جدید و فیلم کامپوزیتی حساس شده رنگ N719، به صورت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSC) مونتاژ شدند. جدول ۲-۳، پارامترهای فتوولتائیک را به طور خلاصه بیان می‌کند، میزان مقادیر مختلف PEG<sup>۱</sup> به عنوان پارامتر تاثیر گذار آمده است.

جدول ۲-۳: خصوصیات خمیر و پارامترهای عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای (ضخامت تقریباً ۱۵ میکرومتر) [۴۷]

Film ID	PEG (g)	Viscosity (cP)	$\eta_{\text{average}}$ (%)	$V_{\text{oc}}$ (V)	$J_{\text{sc}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
T1	1.5	431	4.15±1.10	0.71±0.03	6.41±0.22	69.5±9.4
U2	1	304	3.54±0.17	0.74±0.02	6.47±0.15	73.8±0.3
U4	0	94	2.81±0.43	0.68±0.03	6.44±0.02	63.9±7.3
U5	2.5	355	3.86±0.08	0.69±0.0	7.69±0.20	72.8±1.0
U7	2	480	4.43±0.20	0.72±0.0	8.52±0.37	72.6±0.8

از جمله مزیت‌های خمیر آبی حاصله نسبت به خمیرهای TiO<sub>2</sub> ارگانیک می‌توان به ثبات مکانیکی و چسبندگی خوب لایه تشکیل شده و افزایش تخلخل‌های ایجاد شده در فیلم جهت جذب بهتر رنگ است. از طرفی خمیر مرطوب به راحتی می‌تواند بدون نیاز به خشک کردن رنگ قبلی به سنتزهای مرطوب از TiO<sub>2</sub> متصل شود که این برای منافع زیست محیطی و اقتصادی بسیار سودمند است.

خمیر ساخته شده بر پایه آب با قابلیت اسکرین پرینت در این پژوهش توسعه داده شده است. استفاده از پلی اتیلن گلیکل برای نخستین بار در DSSC ها، نشان داد که توانایی بهبود ثبات مکانیکی و چسبندگی در لایه را دارا می‌باشد. استفاده از پلی اتیلیرگلیکل علاوه بر خواص بالا می‌تواند به منظور افزایش تخلخل در لایه فوتوآند مورد استفاده قرار گیرد.

<sup>1</sup> polyethylene glycol

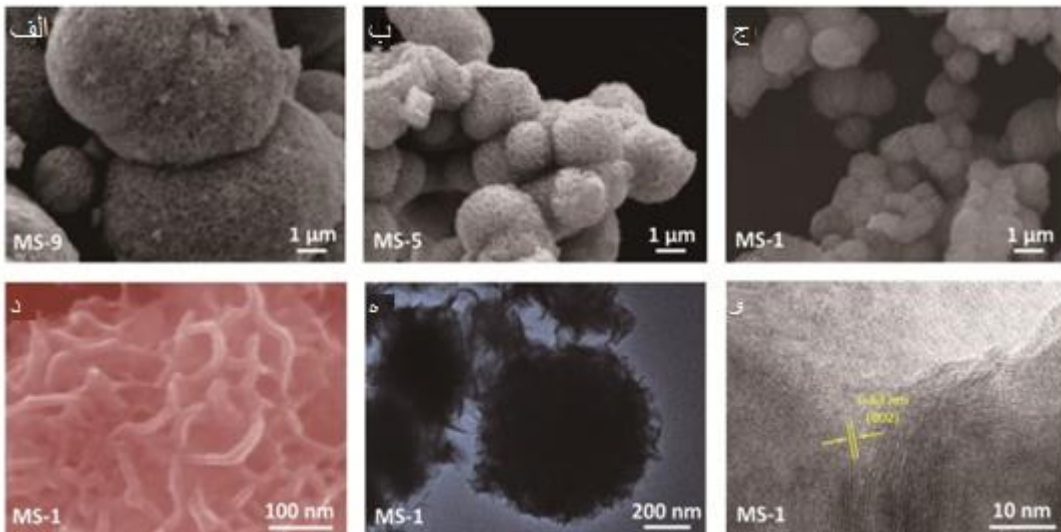
## ۲-۴ مرور مقالات سنتز نانو ذرات MoS<sub>2</sub>

### ۲-۴-۱ اثر pH روی ساختار جدید نانو گل مانند MoS<sub>2</sub> با هدف بررسی فعالیت

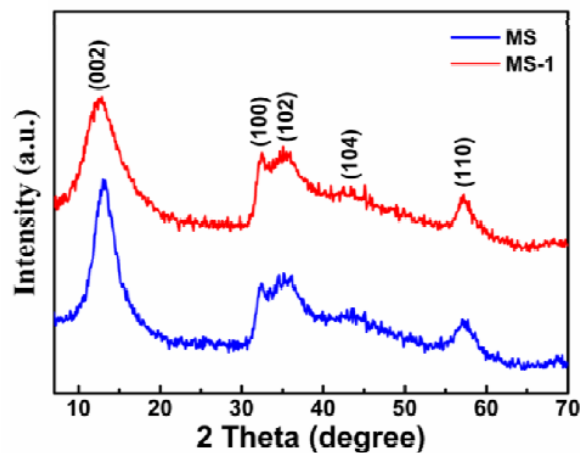
#### های کاتالیزور نوری تحت نور خورشید

وانگ و همکاران او موفق به سنتز و بررسی نانو گل‌های MoS<sub>2</sub> در pH های مختلف شده و اثر کاتالیزور نوری آن‌ها را مطالعه کردند [۴۸]. برای این منظور ۰/۶ gr از هگزا مولیبدات تترا هیدرات ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) و ۴/۸ gr تیواوره (CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) در ۶۰ mL آب دوبار یونیزه حل شدند. پس از ۱ ساعت هم خوردن، مقدار pH محلول به ترتیب با اضافه کردن ۳ M NaOH و ۳ M HCl تغییر داده شد. مخلوط به اتکلاو ۱۰۰ mL و ظرف فلزی ضد زنگ انتقال داده شده و برای مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۲۰۰ °C قرار گرفت. پس از شستشو و خشک کردن در دمای ۶۰ °C برای ۱۲ ساعت نگهداری شد.

جهت مشخصه یابی مورد آنالیزهای مختلف قرار گرفت. نمونه های مختلف با pH های ۹، ۷، ۵، ۲، ۱، ۰/۵ و ۰/۱ را به ترتیب MS-9، MS-7، MS-5، MS-2، MS-1، MS-0.5 و MS-0.1 نامگذاری شدند. شکل ۱۵-۲ (الف) تا (ج)، تصاویر SEM از MoS<sub>2</sub> سنتز شده را در pH های گوناگون نشان می‌دهد. شکل الف مربوط به pH با مقدار ۹، شکل ب pH=۵، تصویر ج برای pH=۱ هستند. تصاویر نمونه MS-1 نشان می‌دهد کاهش pH در طی سنتز موجب کاهش اندازه میکروکره‌های MoS<sub>2</sub> می‌شود. به طور مثال قطر میکرو کره‌ها در نمونه MS-1 حدود ۱ μm و قطر میکرو کره‌ها در نمونه‌های MS-9 در حدود ۱۰ μm اندازه‌گیری شده است. مشاهده نمای نزدیک نمونه MS-1 نشان می‌دهد که این ساختار با این مش بندی سطح ممکن است برای فعالیت‌های کاتالیزوری سودمند باشد. علاوه بر این، تصویر کوچک TEM در شکل ۱۵-۲ (ه) تصاویر مربوط به میکروکره‌های MS-1 از مقدار زیادی نانو ذرات پیچ خورده تشکیل شده‌اند، فضای بین لایه‌ها به اندازه ۰/۶۳ nm اندازه گیری شده است، که در توافق خوب با مقادیر گزارش شده از صفحه شش گوشه MoS<sub>2</sub> (۰۰۲) است.



شکل ۱۵-۲: مورفولوژی میکروکره‌های  $\text{MoS}_2$ . تصاویر SEM (الف تا ج) از (الف) MS-9، (ب) MS-5 و (ج) MS-1. (د) تصویر SEM با بزرگنمایی زیاد از MS-1 (ه) تصویر TEM از MS-1، (و) تصویر HRTEM از MS-1 [۴۸].



شکل ۱۶-۲: آنالیز XRD برای نمونه MS-1 و نمونه  $\text{MoS}_2$  اولیه [۴۸].

الگوی آنالیز نمونه‌های MS-1 و  $\text{MoS}_2$  اولیه بدون تغییر pH، نشان از تطابق خوب با یکدیگر دارد. بیشینه قله‌ها در  $14/13$ ،  $32/91$ ،  $35/97$  و  $58/76$  بوده و به ترتیب مربوط به صفحات  $(002)$ ،  $(100)$ ،  $(102)$  و  $(110)$  است. ساختار دی سولفید مولیبدن بدست آمده شش گوشه است و با کارت استاندارد JCPDS 75-1539 تطابق دارد. از داده‌های مقاله اینچنین برداشت می‌شود که کاهش مقدار



pH علت کاهش میزان میکرو گل های  $\text{MoS}_2$  می شود، بنابراین pH محلول تاثیر قابل توجهی بر فعالیت- های کاتالیزور نوری آنها دارد. بر این اساس، نمونه  $\text{MoS}_2$  در  $\text{pH}=1$  از بالاترین میزان حساسیت از لحاظ کاتالیزور نوری را دارد.

## ۵-۲ جمع بندی

با توجه به مقالات ارائه شده در این فصل روش های متفاوتی برای سنتز نانو صفحات اکسید گرافن وجود دارد. از نتایج بررسی مقالات می توان نتیجه گرفت، سنتز به روش هامرز بهبود یافته اکسیداسیون بیشتر و در نتیجه میزان پودر بیشتری تولید می کند. مقالات سنتز و ویژگی های دی اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت و پس از آن ساخت سلول خورشیدی بر پایه دی اکسید تیتانیوم و سلول ساخته شده از کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/ اکسید گرافن تحقیق و بررسی شد. این کامپوزیت در ساخت فوتوآند سلول خورشیدی رنگدانه ای قابل استفاده است و منجر به افزایش بازده سلول شد. بررسی مقالات سنتز و مشخصه یابی مولیبدن دی سولفید به عنوان یک ماده با ویژگی های کاتالیزور نوری در پایان این بخش انجام گرفت، این ماده با ویژگی های جالب توجه می تواند یکی از گزینه های مناسب برای استفاده در فوتوآند سلول خورشیدی باشد.



فصل سوم: معرفی روش ستز آبی-کرمایی و

ابزارهای مشخصه یابی

## ۱-۳ مقدمه

امکان تحقیق و بررسی هرچه دقیق تر ویژگی های نانو مواد در تسریع پیشرفت علوم و تولید تجهیزات و در نتیجه آن زندگی آسان تر نقش مهمی دارد. امروزه این قابلیت با پیشرفت تکنولوژی، تولید و استفاده از ابزارها، تجهیزات و دستگاه های دقیق اندازه گیری بیش از هر عصری امکان پذیرتر گشته است. نتایج آنالیزهای بدست آمده از سطوح و ساختار نانو مواد اطلاعات بسیار مهمی را از مورفولوژی سطح، ساختار و اجزای تشکیل دهنده ماده، توزیع عناصر و میزان آنها و غیره را به آسانی در اختیار ما قرار می دهد. در این بخش ابتدا روش سنتز آبی- گرمایی که در این پایان نامه استفاده شده است معرفی می شود و سپس برخی از روش های مشخصه یابی که در بررسی ساختار بلوری، ریخت شناسی و خواص نوری لایه ها و نانو ذرات استفاده شده اند بررسی می شوند.

## ۲-۳ روش آبی- گرمایی

از میان تمامی روش های پیشرفته سنتز مواد، روش آبی- گرمایی (هیدروترمال) توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. روش آبی- گرمایی در طبیعت تغییرات آب در دما و فشارهای بالا است، که باعث ایجاد صخره ها و کانی های گوناگون می شود. فرآیند آبی- گرمایی به واکنش های شیمیایی در حضور حلال در دما و فشار بالا اطلاق می شد. امروزه روش تولید آبی- گرمایی سهمی تقریباً معادل ۶ درصد را در تولید مواد پیشرفته دارد. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات ها، کربنات ها، فسفات ها، سولفیدها، نیتريد ها با نانو ساختارهایی همچون نانولوله، نانوسیم، نانومیله و غیره با استفاده از این روش تهیه می شوند. این روش یکی از قویترین و پرکاربردترین روش های از پائین به بالا برای تولید نانو ساختارها است که به خاطر ساده و مقرون به صرفه بودن امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۴۹]. به طور کلی این فرآیند از قانون گازهای کامل پیروی می کند ( $pv=nRT$ ) بر طبق این قانون اگر مول های ثابت گاز ایده آل در حجم ثابت قرار بگیرد فشار و دمای گاز رابطه مستقیمی

با یکدیگر پیدا می‌کنند، بدین ترتیب هرچه دما افزایش یابد فشار داخل محفظه در بسته نیز افزایش می‌یابد. در این فرآیند مواد محلول درون ظرف اتوکلاو در بسته‌ای قرار داده شده و به کوره منتقل می‌شوند. با بالا رفتن دما فشار افزایش یافته و در فشار بالا ذرات شروع به واکنش‌های زنجیره‌ای می‌کنند و در نتیجه رشد نانو ذرات اتفاق می‌افتد [۴۹-۵۱].

### ۳-۳ تولید لایه به روش دکتر بلید

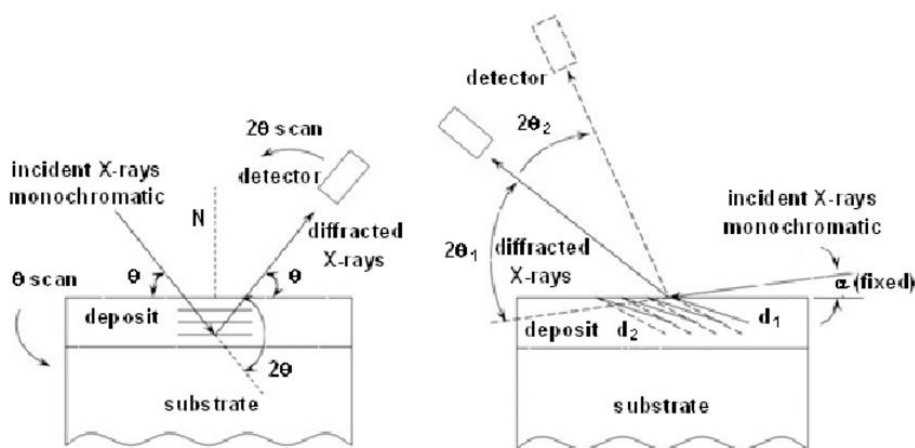
روش پوشش دهی دکتر بلید از روش‌های مرسوم برای تولید لایه‌های (نازک و ضخیم) مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بوده و برای تولید لایه‌های یکنواخت در حدود  $10\mu\text{m}$  استفاده می‌شود. برای تولید خمیر مورد استفاده در این روش پودر دی اکسید تیتانیوم تهیه شده از روش آبی- گرمایی را در محلول آب و اتانول حل کرده و به آن استیک اسید، پروپیلن گلیکل و پلی اتیلن گلیکل افزوده شد. پس از کمی حرارت دهی خمیر حاصل می‌شود. برای کار در روش دکتر بلید جوهر یا خمیر اضافی با روش غربال کردن یکنواخت از سطح جدا شده و در نهایت یک سطح نازک یکنواخت ایجاد می‌شود. در مورد سلول‌های خورشیدی نیاز است تا شیشه رسانای FTO مورد استفاده برای لایه نشانی را از هر ۴ طرف با چسب اسکاچ پوشانده شود. به وسیله یک میله شیشه‌ای خمیر  $\text{TiO}_2$  تهیه شده را روی شیشه ریخته شد و سپس خمیر را به طور یکنواخت روی سطح پخش شد. پس از دما دهی اولیه چسب‌ها از سطح FTO برداشته شد [۵۲].

### ۳-۴ مشخصه یابی ساختاری

#### ۳-۴-۱ پراش پرتو X

در فیزیک، معمولاً از پراش پرتو X هنگامی استفاده می‌شود که نیاز به اندازه‌گیری دقیق پارامترهای شبکه باشد. پرتو X برای نمونه‌های ضخیم‌تر مناسب‌تر است، دلیل این امر قدرت نفوذ بیشتر آن است.

البته برای نمونه‌هایی در حد چند نانومتر نیز نقش پراش را می‌توان مشاهده کرد. سطح مقطع موثر، برهمکنش عناصر سبک کوچک است. پرتوهای X اگر به اندازه کافی در نمونه جذب شوند، مشخصه XRD عناصر موجود در هر نمونه برانگیخته می‌گردد. در نتیجه این روش برای تعیین عناصر سنگین تر مناسب تر است. طیف پرتو X در امواج الکترومغناطیسی در بازه طول موجی ۱-۰/۰۱ نانومتر قرار گرفته است. اطلاعات مفیدی از این ناحیه طیفی در خصوص ساختار بلوری مواد به دست می‌آید. برخی از کاربردهای XRD عبارتند از: اندازه‌گیری میانگین فواصل بین لایه‌ها، بدست آوردن مشخصات ساختاری شامل: پارامتر شبکه، کرنش، فازهای مختلف ماده، اندازه و شکل دانه‌ها، تنش داخلی مناطق بلوری کوچک تعیین ساختار بلوری مواد ناشناخته و اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌های نازک و چندلایه. در شکل ۱-۳، طرح واره‌ای از پراش پرتو X لایه‌های مختلف اتمی، نشان داده شده است [۵۳].



شکل ۱-۳: طرح واره ای از الگوی پراش پرتو X [۵۴].

اختلاف بین پرتوهای X به دو صفحه متوالی برخورد می‌کنند در آشکار ساز، مضرر صحیحی از طول موج پرتو فرودی است و با رابطه براگ بدست می‌آید:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1-3)$$

در این رابطه  $d_{hkl}$  فاصله اتمی بین دو صفحه متوالی بر حسب nm،  $\theta$  زاویه ی پرتو فرودی،  $\lambda$  طول

موج پرتو X تابیده شده nm و hkl شاخص‌های میلر می‌باشند.

اندازه بلورک نانو ذرات (D) را می توان با استفاده از پهنای خط های پراش به کمک رابطه ی ویلیامسون- هال (۲-۳) به دست آورد. [۵۵]

$$\beta \cos \theta = \left( \frac{0.9\lambda}{D} \right) + 2A \epsilon \sin \theta \quad (2-3)$$

که در این رابطه  $\lambda$  طول اشعه X تابیده شده (nm)، D اندازه بلورک (nm)، A عدد ثابت (معمولاً ۱)،  $\theta$  زاویه ی براگ موقعیت زاویه ای قله پراش (بر حسب درجه) و  $\beta$  پهنای قله در نیمه ارتفاع آن<sup>۱</sup> (FWHM) بر حسب رادیان است. با داشتن  $\beta$  و  $\theta$  می توان  $\sin \theta$  و  $\beta \cos \theta$  را نیز محاسبه کرده و با رسم نمودار  $\sin \theta$  بر حسب  $\beta \cos \theta$  همانند شکل ۲-۳، معادله خط آنها را بدست آورد. برای اندازه گیری میزان کرنش با استفاده از شیب خط بدست آمده و استفاده از فرمول (۳-۵) می توان عمل کرد [۵۵].

$$2A\epsilon = \text{شیب خط} \quad (3-3)$$

همچنین می توان میزان چگالی دررفتگی لایه ها ( $\delta$ ) را به ترتیب از روابط زیر به دست آورد [۵۶]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4-3)$$

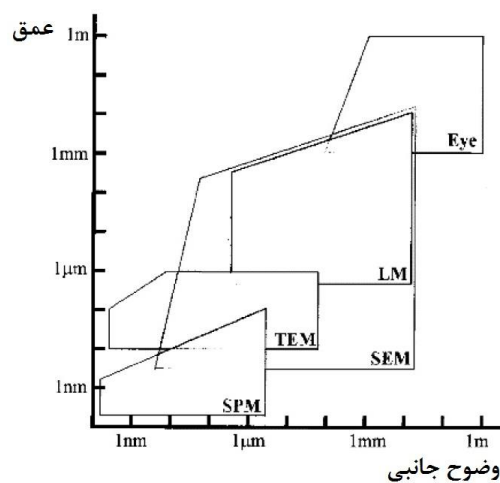
که در این رابطه D اندازه بلورک ها می باشد.

آنالیز XRD نمونه های تهیه شده در این پایان نامه توسط یک دستگاه XRD مدل D8-Advance Bruker ( $\text{Cu K}\alpha 1$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )) اندازه گیری شده اند.

<sup>۱</sup>Full Width of Half Maximum

## ۲-۴-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی

با استفاده از میکروسکوپ های نوری، قدرت تفکیکی در حدود ۱ میکرومتر یا حتی ۲۰۰ نانومتر و با استفاده از میکروسکوپ های الکترونی، STM، AFM و یونی با وضوح بالا در حدود یک نانومتر تا چند انگستروم قابل دسترسی است. در همین رابطه، دقت عمودی و افقی برخی از مهم ترین روش های میکروسکوپی را در شکل ۲-۳، نشان داده ایم [57].



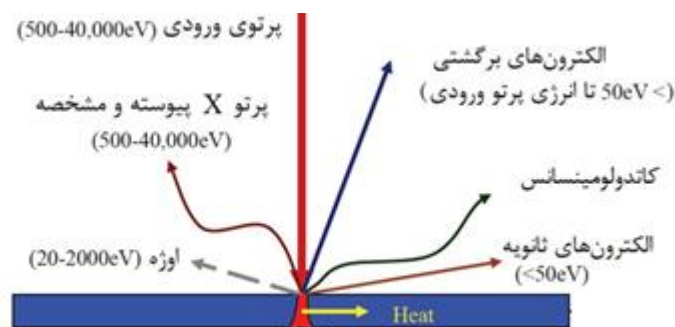
شکل ۲-۳: طرح بالا نشان دهنده وضوح عمودی و افقی روش های مختلف تصویربرداری است. ملاحظه می شود که بسیاری از روش ها خصوصا در محدوده ی ۱۰۰-۱۰ نانومتر هم زیادی دارند. با اینحال این روش ها لزوما از قسمت یکسانی از نمونه تصویر تهیه نمی کنند. به عنوان مثال، SEM و TEM هر دو هم پوشانی زیادی دارند، ولی اولی از سطوح و دومی از داخل ماده تصویر تهیه می کند [۵۷].

میکروسکوپ الکترونی روبشی یا به اختصار SEM، یکی از انواع معروف میکروسکوپ های الکترونی است، که کاربردهای فراوانی در فناوری نانو پیدا کرده است. عملکرد SEM بر سه اصل استوار است که به صورت زنجیروار با هم در ارتباط هستند:

- ۱- برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه؛ ۲- امکان تولید و کنترل مشخصه های پرتوی الکترونی
- ۳- امکان آشکارسازی پرتوهای ساطع شده از سوی



نمونه در اثر برهم کنش آن با پرتوی الکترونی ورودی [۵۸]. وقتی پرتوهای الکترونی روبشی با نمونه برخورد می کنند، بین آنها برهمکنش روی می دهد. نتیجه این برهمکنش ها، گسیل پرتوهایی است که با کمک آشکارساز دریافت و شناسایی می شوند و مشخصات ماده را آشکار می کنند. شکل ۳-۳ پرتوهای ساطع شده از سطح نمونه را نشان می دهد [۵۸]. در این پایان نامه از دستگاه SEM ساخته شده توسط شرکت VEGA-TESCAN و همچنین از دستگاه FESEM با مدل TESCAN mira3 استفاده شده است.



شکل ۳-۳: برهمکنش های پرتوی الکترونی و نمونه [۵۹].

طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX<sup>۱</sup>) روشی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری و خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می گیرند. این روش به طور کلی بر این اساس استوار است که هر عنصر دارای ساختار اتمی منحصر به فردی است که مجموعه قله های منحصر به فردی را در طیف پرتو ایکس آن می سازد. برای برانگیختن پرتو ایکس مشخصه از نمونه، یک دسته پرتو پراثری الکترون به نمونه متمرکز می شوند. پرتو اعمال شده احتمال دارد یک الکترون در تراز درونی را تحریک کرده و آن را از تراز خارج کند، و یک جای خالی ایجاد می کند. سپس یک الکترون با انرژی بالاتر از تراز بیرونی، جای خالی را پر می کند، تفاوت بین تراز پر انرژی و تراز کم انرژی به شکل گسیل یک فوتون بروز می کند. تعداد و انرژی پرتوهای ایکس گسیل شده از نمونه را به کمک یک طیف نگار پراش انرژی اندازه گیری می کنند. از آنجا که انرژی پرتوهای ایکس بیان کننده اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین

<sup>۱</sup> Energy-dispersive X-ray spectroscopy

ساختار اتمی عنصری است که از آن گسیل شده است، امکان اندازه‌گیری ترکیب عناصر نمونه ایجاد می‌شود [۶۰].

### ۳-۴-۳ طیف نگاری نوری UV-Vis

برهمکنش تابش الکترومغناطیسی با ماده را طیف نگاری می‌نامند. برهمکنش میدان‌های الکتریکی مربوط به تابش الکترومغناطیسی با ماده باعث به وجود آمدن پدیده‌هایی مانند عبور، بازتاب، شکست جذب می‌شود [۶۱].

دستگاه طیف سنجی مرئی - فرابنفش (UV-Vis) امروزه بسیار فراگیر می‌باشد. معمولاً یک یا چند تکفام‌ساز و منشور و آشکارساز دارند. در این دستگاه منبع تابش (که میتواند لامپ تنگستن یا دوتریوم باشد)، منبعی پیوسته از تابش را فراهم می‌آورد. این منبع تابش توسط تکفتم‌ساز تفکیک شده و پهنه‌ی باریکی از طول موج توسط ابزارهای نوری به سلول می‌رسد. سپس نور عبوری توسط آینه متمرکز می‌شود و سرانجام در آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود. در دستگاه طیف نگار امکان تهیه طیف و اندازه‌گیری جذب در طول موجهای مختلف وجود دارد.

دستگاه طیف نگاری (UV-Vis) شدت نور عبوری از نمونه (I) را با شدت اولیه ( $I_0$ ) مقایسه می‌کند، نسبت  $I/I_0$  عبور نامیده می‌نامند، که معمولاً آنرا با T نشان می‌دهند. جذب بر مبنای عبور تعریف می‌شود [۶۲]:

$$A = -\log(\%T/100\%) \quad (۵-۳)$$

طیف نگار UV/Vis می‌تواند برای اندازه‌گیری بازتاب نیز به کار برده شود. در این مورد، شدت نور بازتابیده از نمونه (I) را اندازه‌گیری کرده و با شدت نور منعکس شده از نمونه مرجع ( $I_0$ ) مقایسه می‌کند. نسبت ( $I/I_0$ ) بازتاب نامیده می‌شود و با %R نشان داده می‌شود [۶۲].

هرگاه انرژی فوتون تابیده شده ( $h\nu$ ) از انرژی گاف نواری نمونه بیشتر یا مساوی آن باشد، فوتون‌ها جذب شده و الکترون‌ها به حالت‌های خالی در نوار رسانش می‌روند. رابطه مقدار جذب ( $a$ ) با گاف نواری مطابق با رابطه زیر است [۶۳، ۶۴]:

$$(ah\nu) = A_n(h\nu - E_g)^n \quad (۶-۳)$$

در این رابطه  $A_n$  عدد ثابت،  $E_g$  انرژی گاف نواری و  $\alpha$  میزان جذب است. برای گذار مستقیم ضریب  $n$  برابر  $0/5$  و برای غیر مستقیم این میزان برابر با ۲ است. مقدار گاف نواری با استفاده از برون یابی قسمت خطی نمودار نمودار  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  و تقاطع با محور افقی محاسبه می‌گردد [۶۳، ۶۴].

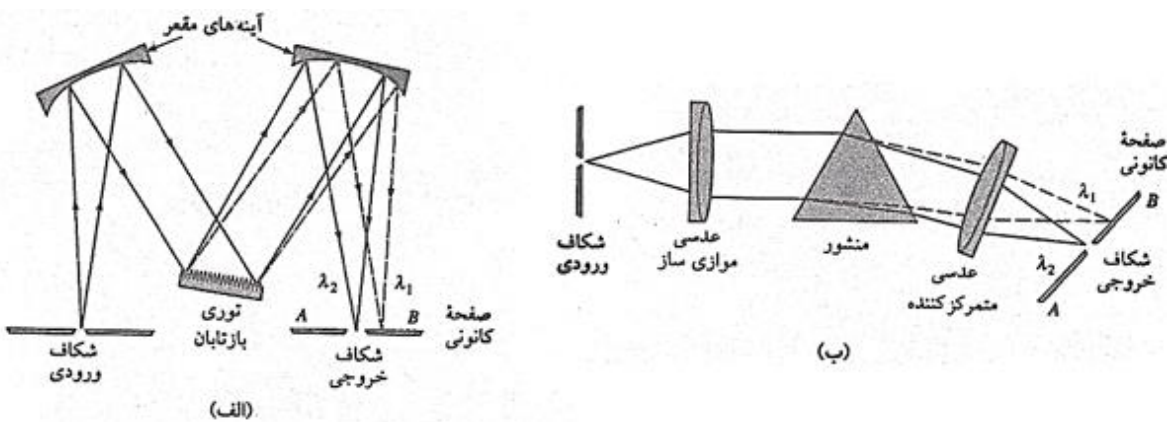
در این پایان‌نامه دستگاه طیف سنج مدل Shimadzu UV-Vis. 1800 برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها استفاده گردید. این دستگاه در طول موجهای ۱۱۰۰-۳۰۰ nm درصد عبور، بازتاب و میزان جذب نمونه را می‌دهد. با استفاده از این داده‌ها می‌توان برخی ویژگی‌های نوری ماده از جمله گاف نواری نمونه‌ها را بدست آمد.

#### ۴-۴-۳ دستگاه طیف نگار مادون قرمز تبدیل فوریه

طیف نگاری مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) یکی از پر کاربردترین روش‌ها در شناسایی کیفی مولکول‌های مختلف، تعیین ساختار مولکولی گونه‌های مختلف (مخصوصاً گونه‌های آلی) و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار یک گونه می‌باشد. دستگاه‌های طیف نگار تبدیل فوریه قادر است کل محدوده طیفی مادون قرمز را با استفاده از سیستم تداخل سنج به طور همزمان به نمونه تابانده و آن را تجزیه و تحلیل نماید [65]. اجزای اصلی دستگاه عبارتند از: منبع، تکفام‌ساز و آشکارساز. منبع مورد استفاده در دستگاه‌های مادون قرمز عموماً از یک جامد بی اثر تشکیل شده است که به صورت الکتریکی به دمای بین ۱۵۰۰ تا ۲۲۰۰ °K می‌رسد و در نتیجه آن یک تابش پیوسته مانند تابش جسم سیاه ایجاد می‌نماید [۶۶]. آشکار سازهای مختلفی در این سیستم‌ها استفاده می‌شوند، از جمله: آشکار سازهای گرمایی (مانند ترموکوپل، بالومتر و ترمیستور که ظرفیت گرمایی بسیار پایینی دارند تا بتوانند

به تغییرات ناچیز دما پاسخ دهند)، آشکار سازهای پیزوالکتریک و آشکار سازهای دیود نوری که بیشترین کاربرد و حساسیت را در میان دیگر آشکار سازها دارند [۶۵].

در اکثر این دستگاه‌ها، برای ایجاد گزینندگی مناسب، جزئی به نام طول موج گزین<sup>۱</sup> وجود دارد. نقش اصلی آن، محدود کردن تابش منبع به یک محدوده باریک از طول موج هاست. معمولاً به دو دسته اصلی صافی‌ها و تکفام‌سازها تقسیم می‌شوند. به طور کلی صافی‌ها بخشی از طول موج‌های حاصل از منبع را عبور داده و بخش دیگر را حذف می‌کنند، در حالیکه تکفام‌سازها با استفاده از عدسی، آینه، منشور یا توری‌هایی<sup>۲</sup> دو شکاف برای ورود و خروج نور با قابلیت پویش طول موج‌ها ایجاد می‌کنند (شکل ۳-۴). تکفام‌سازها بر مبنای شکست نور، تداخل امواج یا پاشندگی نور عمل می‌کنند و دارای قدرت تفکیک بالایی هستند. شکل ۳-۴ دو نوع از تکفام‌سازها را نشان می‌دهد، یکی بر مبنای توری و دیگری بر مبنای منشور می‌باشد [۶۵، ۶۶].



شکل ۳-۴: الف) تکفام‌ساز با توری و ب) تکفام‌ساز منشوری [۶۵]

طیف سنجی مادون قرمز کاربردهای فراوان دیگری در بخش‌های مختلف از جمله شیمی، علوم زیستی و دارویی، پلیمرها، شناسایی مولکول‌های معدنی، هوا فضا و در نهایت در زمینه‌های مختلف

<sup>1</sup> Wavelength selector

<sup>2</sup> Gratings

علوم و فناوری های نانو، راه پیدا کرده است [۶۷]. در این پایان نامه از دستگاه ساخته شده شرکت Rayleigh دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده است.

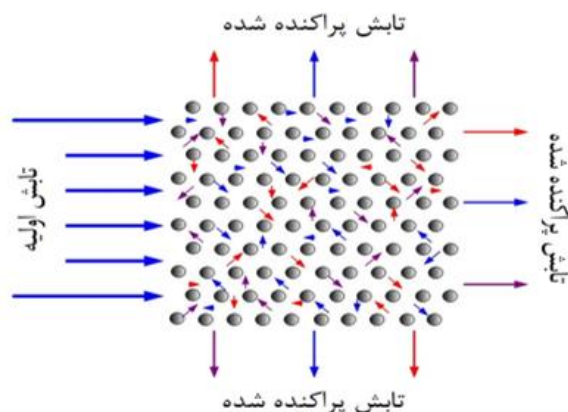
### ۳-۴-۵ طیف نگاری رامان

طیف نگاری رامان یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است. هنگامی که تابش الکترومغناطیس از محیط شفاف عبور می کند، گونه های موجود قسمتی از باریکه را در همه جهات پراکنده می کنند (شکل ۳-۵). در سال ۱۹۲۸ رامان<sup>۱</sup> کشف کرد، طول موج مربوط به بخش کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول های خاص با طول موج تابش اولیه تفاوت دارد، یعنی پراکندگی ناکشسان<sup>۲</sup> رخ داده است، میزان تفاوت در طول موجها با توجه به ساختار مولکولی ماده تغییر می کند. این طیف نگاری بر اساس تجزیه و تحلیل این تفاوتها، ساختار مولکولی ترکیبات مختلف را تعیین می کند [۶۸]. مهمترین اجزاء دستگاه رامان منبع نوری و سیستم طیف نگار است. منابع نوری مورد استفاده در رامان اکثرا لیزری هستند، زیرا شدت آنها به اندازه کافی زیاد است که بتوانند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند.

---

<sup>1</sup> C. V. Raman

<sup>2</sup> Inelastic scattering



شکل ۵-۳: پراکنده شدن تابش در اثر برخورد با مولکول‌ها [۶۸]

از متداولترین منابع لیزری مورد استفاده می‌توان به لیزر یون-آرگون با طول موجهای ۴۸۸ nm و ۵/۵۱۴ ، یون-کریپتون با طول موج های نزدیک به ۵۳۱ و ۶۴۷ nm ، هلیوم-نئون با طول موج ۸/۶۳۲ و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm اشاره کرد [۶۵]. در این پایان نامه از دستگاه میکرو رامان مدل Raman-532-Ci با طول موج ۵۳۲ nm ساخت شرکت Avantes استفاده شده است.

### ۳-۵ آنالیز و مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای

برای تعیین نحوه‌ی عملکرد و بازده سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده و همچنین تعیین پارامترهای فتوولتایی مربوط به آن، از دستگاه شبیه‌ساز نور خورشید و مشخصه‌یاب پارامترهای سلول-های خورشیدی استفاده شد. سیستم شبیه‌ساز سلول 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. توان تولید نور با توان خورشید در سطح سلول را دارد (AM ۱/۵) تا بر این پایه امکان مطالعات فتوولتایی در محیط آزمایشگاهی را به آسانی و با دقت بالا فراهم آورد. در این پایان نامه از شبیه ساز نور خورشید مدل NanoSAT-IIIS-200 استفاده شده است. برای بدست آوردن بازده سلول خورشیدی ساخته شده (میزان تبدیل نور به جریان الکتریکی) از فرمول (۳-۹) استفاده شده است:

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times ff}{P_{in}} \times 100 \quad (۳-۸)$$

در رابطه (۳-۹)  $J_{sc}$  بیانگر چگالی جریان اتصال کوتاه،  $V_{oc}$  ولتاژ مدار باز،  $ff$  ضریب پر شدگی و  $P_{in}$  توان تابشی فرودی روی سطح سلول است. ولتاژ مدار باز به حداکثر ولتاژ سلول خورشیدی زمانی که به دو سر آن مقاومت بی نهایت وصل شود بیان می گردد. ضریب پرشدگی ( $ff$ )، اندازه گیری حداکثر توان خروجی سلول خورشیدی است. مقدار ضریب پرشوندگی برای سلول های خورشیدی عددی بین ۰ تا ۱ است و هرچه به ۱ نزدیک تر باشد نشان دهنده ی عملکرد بهتر سلول خورشیدی است. ضریب پرشدگی (عامل گنجایش) ( $ff$ ) از طریق تقسیم توان بیشینه ( $P_{max}$ ) بر ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ ) در جریان اتصال کوتاه ( $I_{sc}$ ) بدست آمده است.

$$ff = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (۳-۹)$$

### ۳-۵ جمع بندی

استفاده از روش های سنتز نانو مواد با بهره وری بالا و دقت کنترل پارامترها یکی از ملزومات هر پژوهشی است. روش سنتز آبی-گرمایی یکی از روش های با دقت کنترل بالا و توانایی تغییر پارامترهای مختلف برای سنتز نانو مواد نظم ساختار بالا است. برای ساخت فوتوآند سلول خورشیدی رنگدانه ای نیاز به روشی تکرارپذیر برای تولید لایه های نازک مناسب است. در این پژوهش خمیر تولید شده از پودر نانو ذرات با استفاده از روش قابل اطمینان دکتر بلید لایه نشانی شد. روش های آنالیز و مشخصه یابی دقیقی همچون پراش پرتو X، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف نگاری نوری UV-Vis، طیف نگاری مادون قرمز تبدیل فوریه و طیف نگاری رامان به سنجش مواد سنتز شده کمک می کنند. در این پژوهش با استفاده از روش های نام برده نانو مواد سنتز شده را بررسی و ویژگی های آنها تجزیه و تحلیل شد.





# فصل پھارم نتائج تجربی و بحث

## ۴-۱ مقدمه

در این فصل نتایج حاصل از فعالیت‌های آزمایشگاهی و داده‌های گردآوری شده و همچنین بحث روی نتایج آورده شده است، از اینرو ابتدا به سنتز نمونه‌ها به روش آبی- گرمایی پرداخته می‌شود و سپس به روشهای کامپوزیت کردن و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای اشاره شده است. در ادامه، نتایج اندازه‌گیری‌های مورد نظر برای بررسی خواص ساختاری، مورفولوژی و نوری نمونه‌ها ارائه و مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. فعالیت‌های آزمایشگاهی در این پژوهش به ۳ بخش تقسیم می‌شود. نخست نتایج مربوط به سنتز نانو ساختارهای دی سولفید مولیبدن آورده می‌شود. بخشی از ویژگی‌های این ماده به منظور استفاده در فوتوآند سلول خورشیدی و کامپوزیت‌های گرافن و دی اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. بخش دوم به سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه فوتوآند  $TiO_2$  اختصاص داده شده و آنالیزها و تحلیل‌های مربوط به آن‌ها انجام شد. بخش پایانی مربوط به سنتز گرافن اکساید و کامپوزیت آن با دی اکسید تیتانیوم به منظور استفاده در سلول خورشیدی رنگدانه ای کامپوزیتی بررسی‌ها و مقایسه آن با سلول خورشیدی  $TiO_2$  پرداخته شده است.

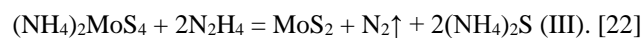
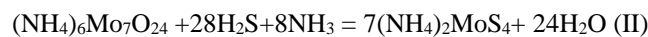
## ۴-۲ بررسی اثر pH در سنتز نانو گل‌های دی سولفید مولیبدن به روش

### هیدروترمال

#### ۴-۲-۱ تهیه محلول و سنتز نانو گل‌ها

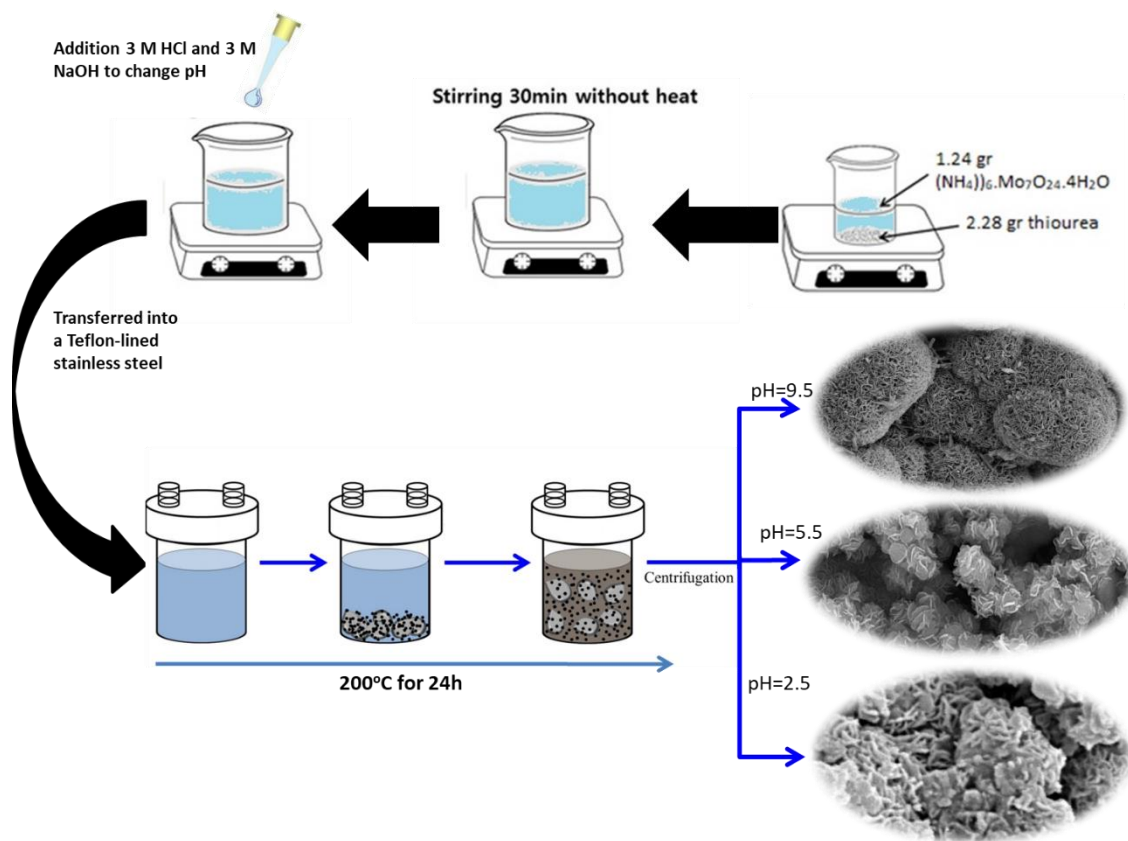
به منظور سنتز نانو گل‌های  $MoS_2$ ، از هگزا آمونیوم هپتا مولیبدات تتراهیدرات  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ، تیوریا  $(H_2NCSNH_2)$ ، هیدروکسید سدیم  $(NaOH)$  و اسید کلریدریک  $(HCl)$  همگی تهیه شده از شرکت مرک آلمان، استفاده شد.

روش سنتز در این بخش بر مبنای ترکیبی از پژوهش‌های وانگ و همکاران او [۴۸] و ژانگ و همکاران او [۱۵] انجام شد. برای اینکار، ۱/۲۴ gr هگزا آمونیوم هپتا مولیبدات تترا هیدرات و ۲/۲۸ gr تیواوره در ۳۶ mL آب دوبار یونیزه به عنوان حلال، ریخته شدند. pH محلول اولیه پس از هم خوردن در حدود ۵/۵ اندازه‌گیری شد و به عنوان محلول اول در نظر گرفته شد، برای محلول دوم با اضافه کردن قطره قطره ۳ M HCl به محلول قبل و اندازه‌گیری pH تا رسیدن به pH حدود ۲ محیط را اسیدی کرده و pH آن اندازه‌گیری شد (حدود ۲/۵). برای سومین آزمایش ۳ M هیدروکسید سدیم به صورت قطره قطره تا قلیایی کردن محیط واکنش و رسیدن pH به حدود ۹ به محلول اولیه اضافه شد. pH اندازه‌گیری شده یادداشت گردید (~ ۹/۵). در این فرآیند سنتز MoS<sub>2</sub> با استفاده از (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O و SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> طی واکنش‌های زیر تهیه شد:



پروسه سنتز MoS<sub>2</sub> گل مانند در شکل ۱-۴ نشان داده شده است.

جهت تولید لایه نازک از صفحات دی سولفید مولیبدن درون اتوکلاوها لایه‌های شیشه‌ای (لام) با اندازه ۲×۲ cm<sup>2</sup> قرار داده شدند. محلول‌ها به داخل اتوکلاو با ظرفیت ۵۰ mL انتقال داده شده و در دمای ۲۲۰ °C برای ۲۴ ساعت نگهداری شدند. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، پودر بدست آمده توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری شده و برای چندین بار با آب سه بار یونیزه و اتانول شستشو داده شد. پودرهای مولیبدن دی سولفید بدست آمده جهت خشک سازی در دمای ۶۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد همچنین لایه نازک از نانو صفحات دی سولفید مولیبدن بدست آمده در pH=۹/۵، در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. نمونه‌ها با pH های، ۲/۵، ۵/۵ و ۹/۵ به ترتیب MP2، MP5 و MP9 نام گرفتند.

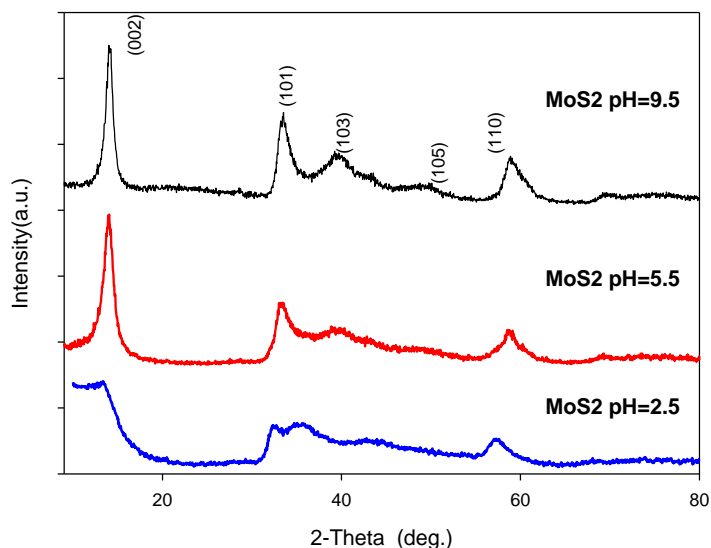


شکل ۴-۱: طرح الگوار از مراحل سنتز دی سولفید مولیبدن گل مانند در pH های مختلف ۲/۵، ۵/۵ و ۹/۵.

## ۴-۲-۲ مطالعه ساختاری

شکل ۴-۲ آنالیز پراش پرتو X (XRD) را برای نمونه‌های مختلف دی سولفید مولیبدن نشان می‌دهد. در این شکل موقعیت قله‌های مشخصه دی سولفید مولیبدن، تشکیل این نانو ذرات را در مقایسه با کارت استاندارد به شماره JCPDS card No.37-1492 نشان می‌دهد. ثابت‌های شبکه بلوری  $a=b=3/1612$  و  $c=12/2985$  آنگستروم است. قله‌ها در نمودارهای شکل ۴-۲ حاکی از سنتز موفق نانو ذرات  $\text{MoS}_2$  با ساختار شش گوشه در pH های مختلف می‌باشند. دو قله پهن و ضعیف در  $33/2^\circ$  و  $58/5^\circ$  که می‌توان آنها را به ترتیب به صفحات (۱۰۱) و (۱۱۰) و ناحیه مربوط به  $\text{MoS}_2$  با ساختار بلوری شش وجهی نسبت داد. الگوی پراش MP2 در  $14/4^\circ$  تجمع قله‌ها را نشان می‌دهد و شکل آن نشانگر انباشت تک لایه‌هاست [22]. قله  $14/4^\circ$  مربوط به فاصله بین لایه‌ها ( $\sim 0/62\text{nm}$ ) است که از

تداخل در لایه های  $\text{MoS}_2$  در امتداد محور c نشات می‌گیرد. همانطور که نیروی ضعیف واندروالس لایه‌های  $\text{MoS}_2$  را در امتداد محور c به هم متصل می‌کند، می‌تواند مولکول‌های هیترو-مولکول را به لایه‌های  $\text{MoS}_2$  متصل نماید [22].



شکل ۲-۴: الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های  $\text{MoS}_2$  سنتز pH های ۲/۵، ۵/۵ و ۹/۵.

با افزایش pH قله اولیه  $\text{MoS}_2$  تیز تر شده که نشان از تبلور بیشتر در pH های بالاست که این خود می‌تواند یکی از دلایل تشکیل لایه منظم روی زیر لایه شیشه‌ای در این pH باشد. محاسبه کرنش و اندازه بلورک نانو ذرات با توجه با الگوی پراش اشعه X و با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۳-۲) انجام گرفت.

در جدول‌های ۱-۴، ۲-۴ و ۳-۴ داده‌های استخراج شده از XRD برای نمونه‌های MP2، MP5 و MP9 با استفاده از رابطه (۴-۱) آورده شده است. کرنش و اندازه بلورک نانوذرات (برحسب نانومتر) و چگالی دررفتگی ( $\text{nm}^{-2}$ ) در جدول ۴-۴ آورده شده است. همانطور که pH محلول پیش ماده افزایش می‌یابد، میزان بلوری شدن  $\text{MoS}_2$  افزایش می‌یابد، شدت قله‌ها به تدریج بهبود یافته و نشان دهنده بهبود بلورینگی لایه نازک  $\text{MoS}_2$  است.

جدول ۱-۴: نتایج XRD برای نمونه MP2.

شماره صفحه	$\beta$	$2\theta$	$\sin \theta$	$\beta \cos \theta$
(002)	0.051938	14.402	0.125351	0.051528
(101)	0.000863	33.459	0.287854	0.000827
(103)	0.001118	39.51	0.337999	0.001052
(110)	0.042876	58.236	0.48661	0.037457

جدول ۲-۴: نتایج XRD برای نمونه MP5.

شماره صفحات	$\beta$	$2\theta$	$\sin \theta$	$\beta \cos \theta$
(002)	0.019288	14.402	0.125351	0.019136
(101)	0.017887	33.459	0.287854	0.01713
(103)	0.062706	39.51	0.337999	0.059016
(110)	0.035921	58.236	0.48661	0.031382

جدول ۳-۴: نتایج XRD برای نمونه MP9.

شماره صفحات	$\beta$	$2\theta$	$\sin \theta$	$\beta \cos \theta$
(002)	0.016592	14.402	0.125351	0.016461
(101)	0.022071	33.459	0.287854	0.021137
(103)	0.045831	39.51	0.337999	0.043133
(110)	0.042502	58.236	0.48661	0.03713

جدول ۴-۴: دیتای خروجی از آنالیز XRD اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی.

Sample	Crystallite size D (nm)	Strain $\epsilon$	Dislocation density $\delta$ (nm <sup>-2</sup> )
MP2	3.961	0.021	0.063
MP5	8.665	0.025	0.013
MP9	15.406	0.032	0.004

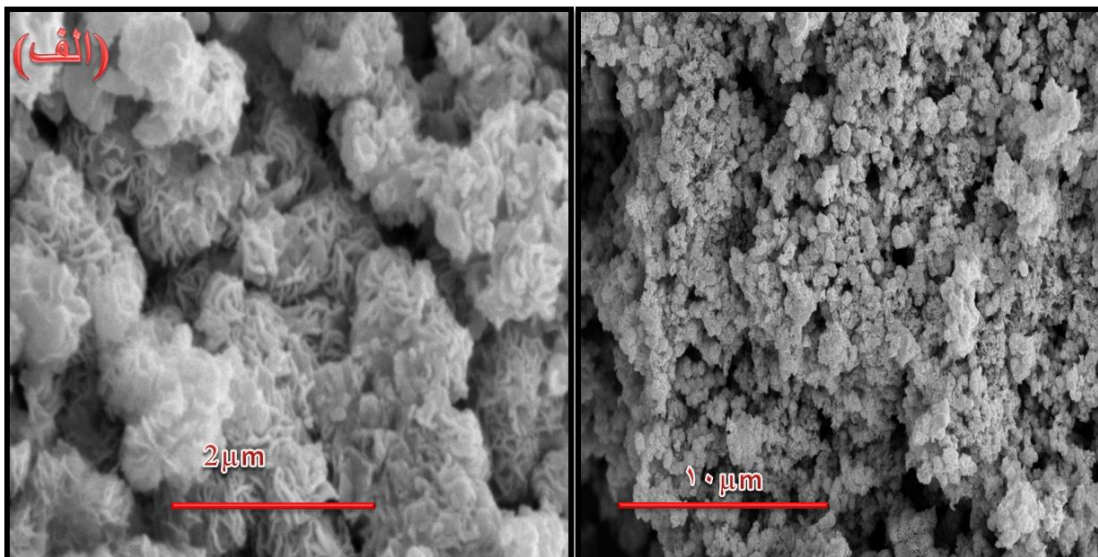
کرنش دی سولفید مولیبدن با افزایش pH افزایش می‌یابد. همانطور که کرنش افزایش می‌یابد ساختار بلوری از حالت طبیعی خارج شده و تحت تاثیر نیروهای کولنی اتم‌های همسایه قرار می‌گیرد. این نیرو می‌تواند به چند دلیل باشد: یا اتم‌های موجود در شبکه بلوری از موقعیت خود خارج شده‌اند و در موقعیتشان قرار نگرفته‌اند، یا بین جایگاهی شده یا اتمی وجود ندارد و شبکه با تهی جا مواجه است که خود باعث ایجاد یک فشار اضافی می‌شود. این تغییرات می‌تواند در یک یا چند جهت رخ دهد، که به شکل‌گیری ساختار صفحات دی سولفید مولیبدن دی وابسته است.

در اینجا، با افزایش pH، کرنش نیز افزایش می‌یابد، نیروهای کولنی اضافی از انباشته شدن صفحات دی سولفید مولیبدن جلوگیری می‌کند ( $\text{MoS}_2$  تمایل به تجمع صفحات در راستای خود دارد) و در نتیجه صفحات با نظم بیشتر سنتز می‌شوند. نظم بلورینگی از دانه و مرز دانه‌ها بیشتر شده در نتیجه نانو صفحات گل مانند با نظم ساختار بیشتری رشد می‌کنند [69].

### ۳-۲-۴ مشخصه یابی ریخت شناسی سطحی

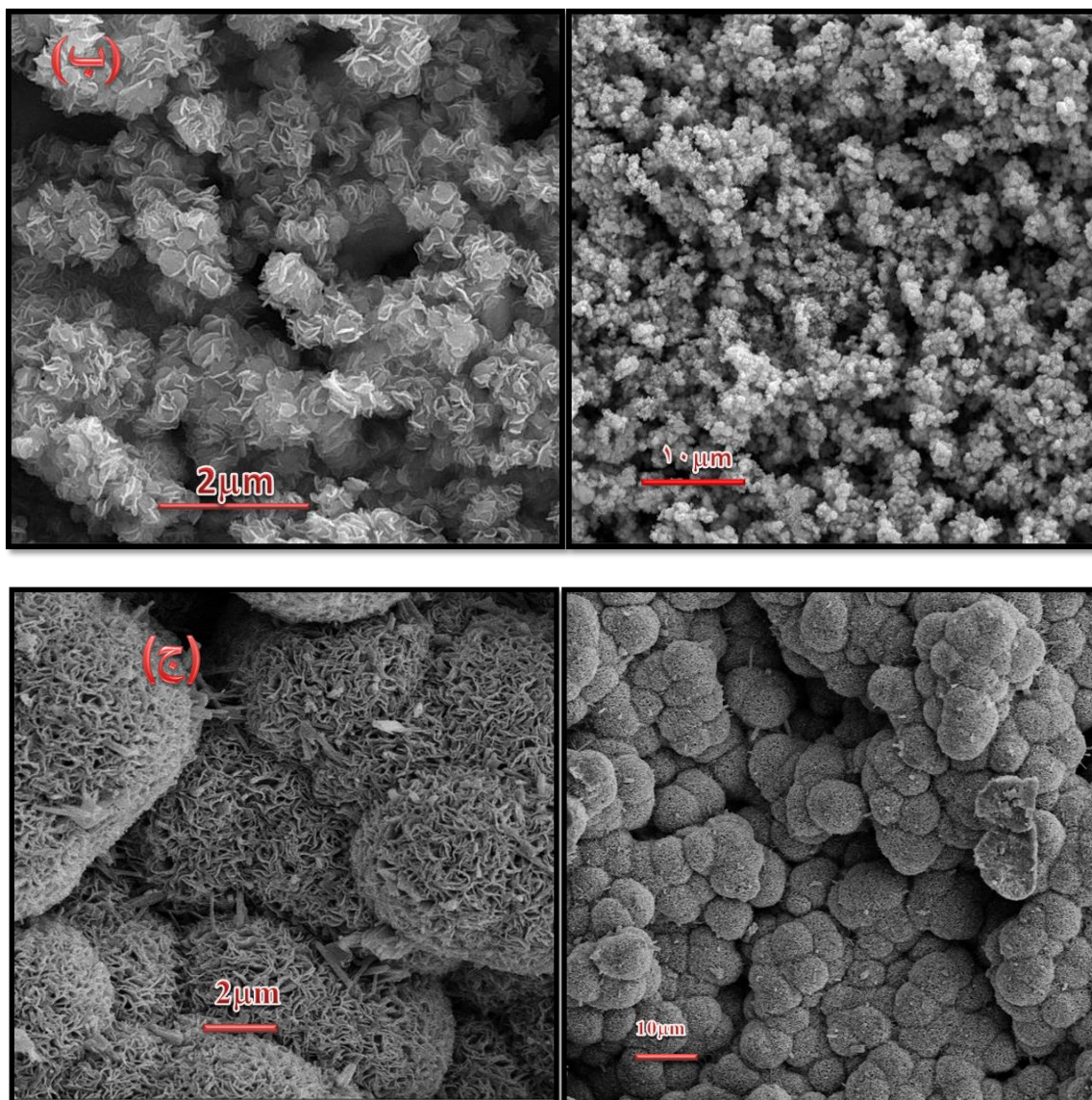
شکل ۳-۴ (الف) تصاویر SEM از پودرهای  $\text{MoS}_2$  کره‌هایی با قطر  $0.3 \mu\text{m}$  که شامل نانو صفحاتی با قطر تقریبی  $25 \text{ nm}$  است را نشان می‌دهد. صفحات گل مانند این شکل تصویر سطح نمونه MP2 را نشان می‌دهد. به علت محیط اسیدی واکنش خوردگی شدیدی در سطح شکل به چشم می‌خورد که باعث عدم یکنواختی سطح در این نمونه شده است. در شکل ۳-۴ (ب) تصویر SEM برای نمونه MP5، از مقادیر زیادی کره‌های  $\text{MoS}_2$  یکنواخت با قطر متوسط  $0.5 \mu\text{m}$  تشکیل شده است. کره‌ها از نانو صفحات با قطر میانگین  $22 \text{ nm}$  ساخته شده‌اند. خوردگی در سطح کاهش پیدا کرده و نانو ذرات سنتز شده یکنواخت تر شده‌اند. در تصویر ۳-۴ (ج) آنالیز SEM نمونه MP9 را با کره‌های گل مانند  $\text{MoS}_2$  با یک مورفولوژی کاملاً یکنواخت نشان می‌دهد. میکرو کره‌های تو خالی گل - مانند از نمونه MP2 شروع به تشکیل کرده و به مرور با افزایش pH واکنش کامل تر و منظم تر شده‌اند که این تاثیر مستقیم pH

بر ساختار سطحی ماده را به وضوح نشان می‌دهد. قطر متوسط کره‌های گل-مانند در شکل ۳-۴ (ج) حدود  $4 \mu\text{m}$  بوده که از نانو صفحات با متوسط  $7 \text{ nm}$  تشکیل گشته اند. شکل گیری همزمان نانو سیم‌های بسیار نازک  $\text{MoS}_2$  در سنتز با این pH در شکل ۴-۴ مشخص است، و همچنین رشد کره‌های گل مانند بسیار بالا بوده است. تصویر با بزرگنمایی بیشتر در شکل ۳-۴ (ب) به خوبی مورفولوژی سطح میکروکره‌ها را نشان می‌دهد، این نانو ساختارها از طریق مرکز به یکدیگر متصل هستند و ساختار گل مانند را تشکیل می‌دهند. می‌توان پیش بینی کرد که با تغییر pH به محیط قلیایی، نانو ساختارهای پیچیده‌تری از دی سولفید مولیبدن می‌توان تشکیل داد.



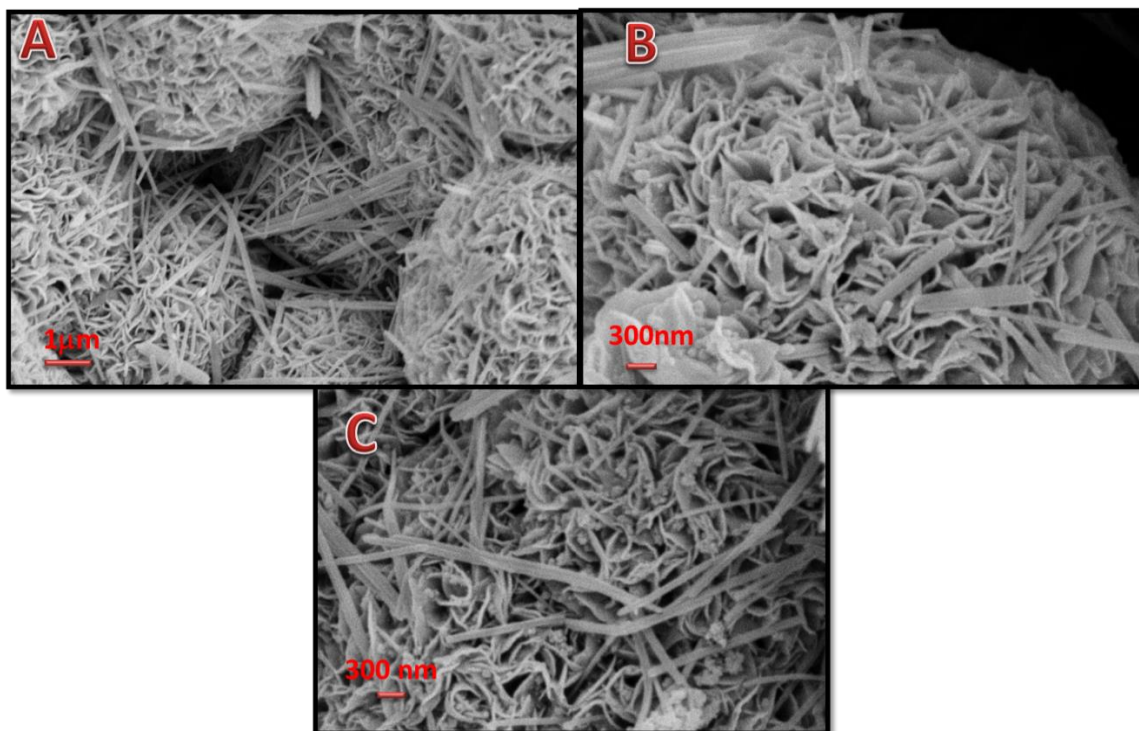
زیر نویس در ادامه





شکل ۳-۴: تصاویر SEM برای نمونه های  $\text{MoS}_2$ ، (الف) برای نمونه MP2، (ب) برای نمونه MP5 و (ج)

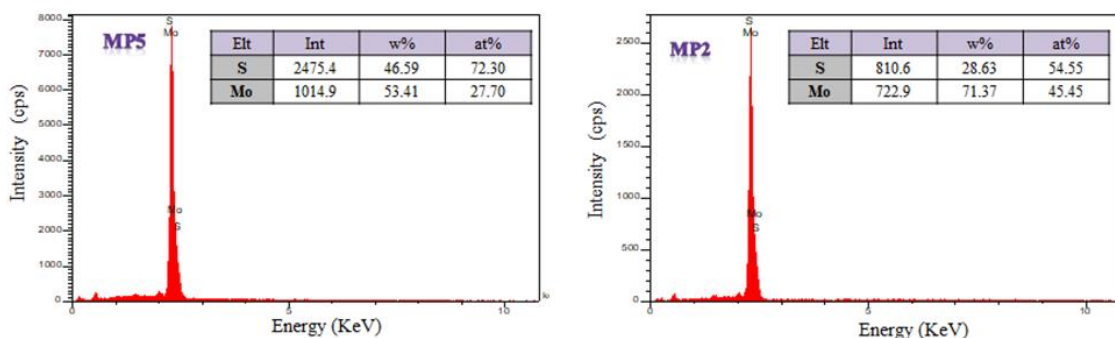
برای نمونه MP9.

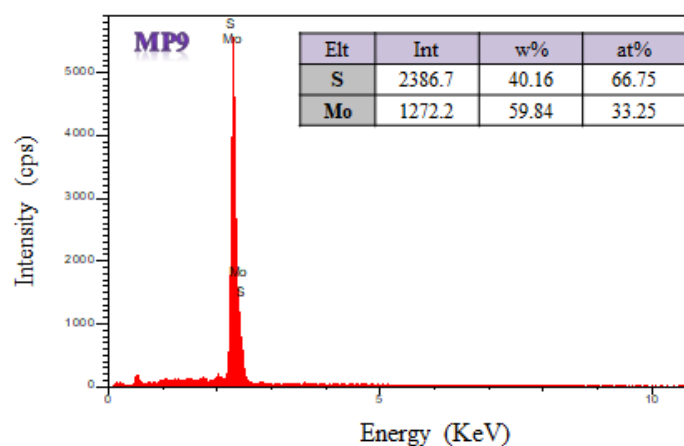


شکل ۴-۴: تصاویر SEM برای نمونه MP9 با دقت‌های، الف =  $1\mu\text{m}$ ، ب =  $300\text{nm}$  و ج =  $300\text{nm}$   $C=1\mu\text{m}$  آورده شده است. وجود نانوسیم ها و میکروکره های گل - مانند مشهود است.

#### ۴-۲-۴ طیف سنج تفکیک انرژی پرتو X

برای تجزیه و تحلیل عناصر نمونه‌ها، طیف EDAX برای نمونه‌های مختلف  $\text{MoS}_2$  ثبت شد. مطالعات نشان از حضور عنصر گوگرد (S) و مولیبدن (Mo) به عنوان عناصر اصلی در همه نمونه‌ها می‌دهد که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. علاوه بر این اندازه گیری قله‌ها نشان می‌دهد که نسبت اتمی S به Mo حدود  $1/2$  برای نمونه MP2 است، برای نمونه‌های MP5 و MP9 به ترتیب این میزان برابر با  $2/61$  و ۲ است که بسیار به مقادیر نظری گزارش شده  $\text{MoS}_2$  نزدیک است [70, 71].

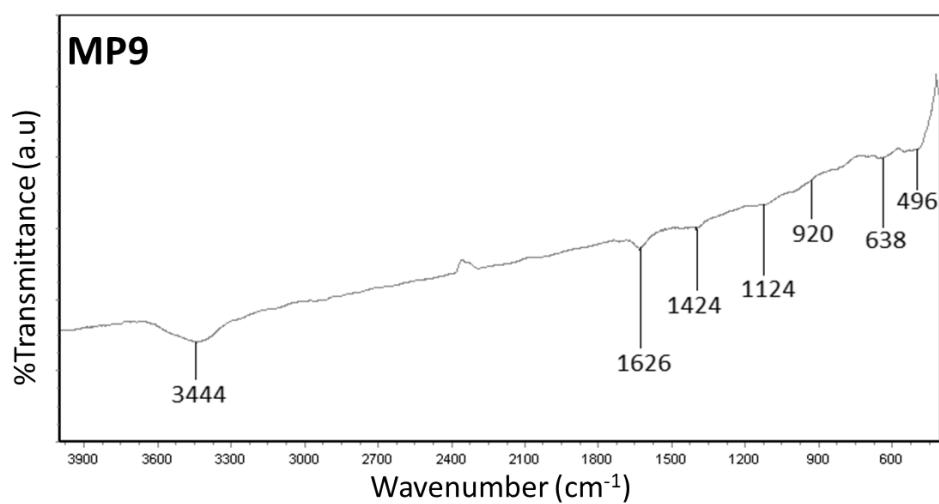
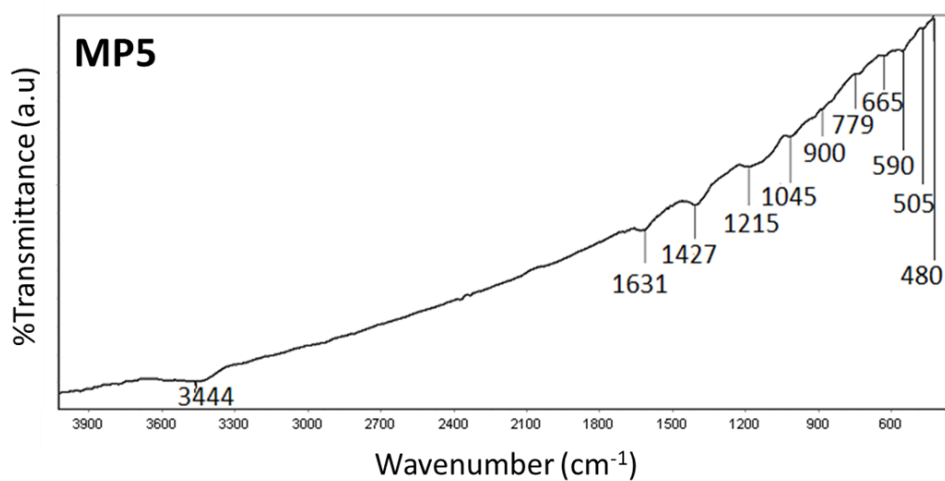
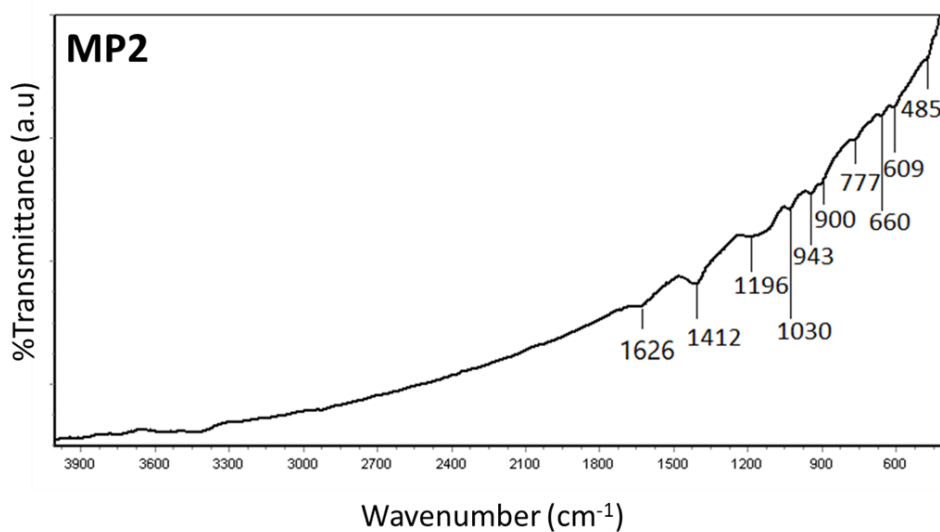




شکل ۴-۵: آنالیز طیف نگاری EDX برای نمونه های مختلف  $\text{MoS}_2$ .

### ۴-۲-۵ طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز

طیف FT-IR نانو ساختارهای گل مانند  $\text{MoS}_2$  در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. در همه نمونه ها نوارهای جذبی نشان داده شده است، نمونه MP9 کمینه جذبی را در محدوده  $480\text{ cm}^{-1}$  تا  $500\text{ cm}^{-1}$  دارد. وجود این کمینه در محدوده حدود  $480\text{ cm}^{-1}$  از پیوندهای میان Mo-S نشات می گیرد. کمینه های جذبی مهم دیگر در محدوده  $900\text{ cm}^{-1}$  -  $950\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند بین اتم های گوگرد (S-S) است. کمینه های جذب بین  $1100\text{ cm}^{-1}$  و  $1650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کشش گروه های هیدروکسیل و ارتعاش پیوند Mo-O هستند. کمینه جذب بالا در محدوده  $3400\text{ cm}^{-1}$  تا  $3600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات گروه هیدروکسیل ها است [۷۲].

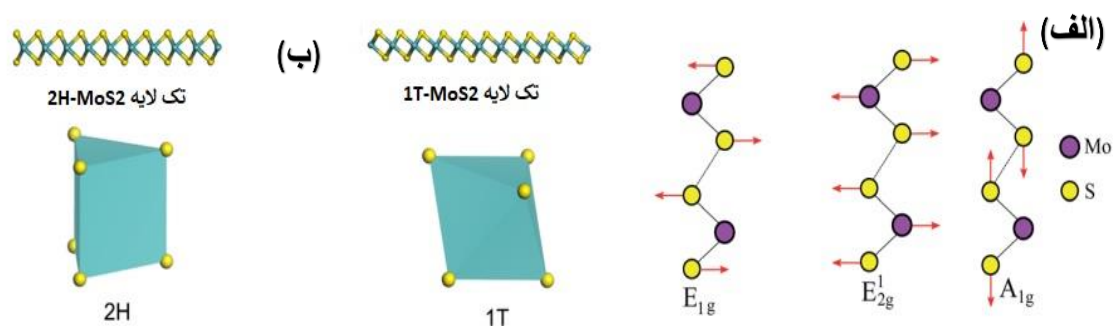


شکل ۴-۶: طیف نگاری FT-IR مربوط به نمونه های MP2، MP5 و MP9. قله های جذبی پیوندها در شکل مشخص

هستند

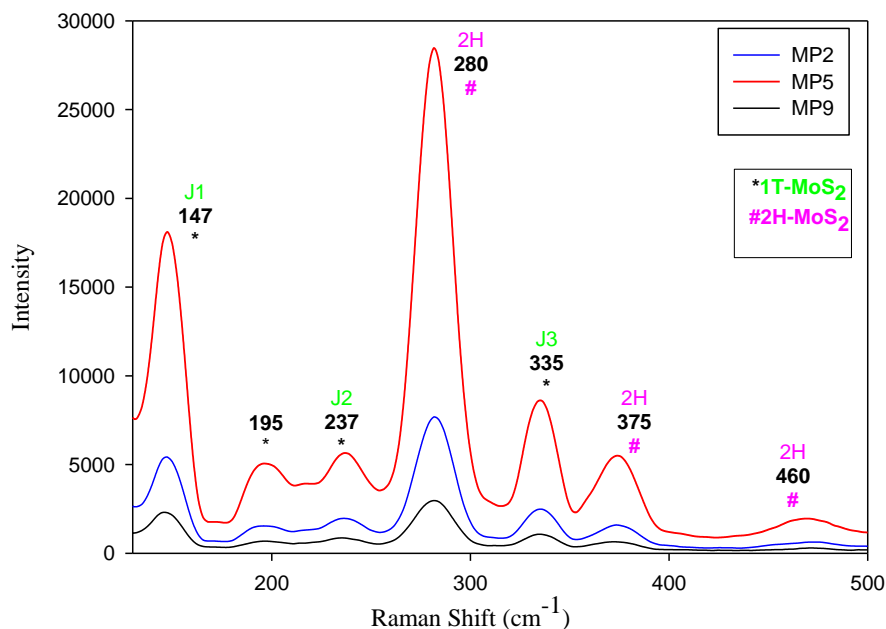
## ۴-۲-۶ طیف نگاری رامان

برای تجزیه و تحلیل ترکیبات شیمیایی از طریق خواص پراکندگی رامان ذرات تشکیل دهنده لایه‌های نازک  $\text{MoS}_2$  از طیف سنجی غیر مخرب رامان استفاده شد.  $\text{MoS}_2$  شش گوشه بخشی از گروه فضایی غیر سیمورفیک  $p63/mm$  است [17]. در شکل ۴-۸ پراکندگی رامان نانو گل‌های  $\text{MoS}_2$  در pH های مختلف بدست آمده و نشان داده شده است. بسامد این قله‌ها به خوبی به حالت‌های متقارن  $\text{MoS}_2$  گزارش شده در مقالات مطابقت دارد [70]. شکل ۴-۸ طیف رامان قله‌های مشخصه  $\text{MoS}_2$  را نشان داده که در آن قله‌های  $280 \text{ cm}^{-1}$  و  $375 \text{ cm}^{-1}$  و  $460 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به مدهای  $E_{1g}$ ،  $E_{2g}$  و  $A_{1g}$  برای ساختار شش وجهی دی سولفید مولیبدن ( $2\text{H-MoS}_2$ ) می‌باشند. علاوه بر این، قله‌های  $J_1$  و  $J_2$  در بسامدهای پایین مشاهده شده‌اند که نشان از وجود فاز ثانویه هشت وجهی ( $1\text{T-MoS}_2$ ) دارد. وجود فاز ثانویه در آنالیز رامان قابل تشخیص است. حضور  $1\text{T-MoS}_2$  می‌تواند منجر به خواص کاتالیزوری بهتر شود [۷۳]. شکل ۴-۷، طرح واره‌ای از حالت‌های فعال رامان و نحوه پیوندها و صفحات دو فاز دی سولفید مولیبدن را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۷: طرح واره (الف) حالت‌های فعال رامان  $E_{1g}$ ،  $E_{2g}$  و  $A_{1g}$  [۷۴]. و (ب) شبکه پیوندهای تک لایه دو فاز مختلف  $\text{MoS}_2$  و صفحات آن‌ها [۷۵].

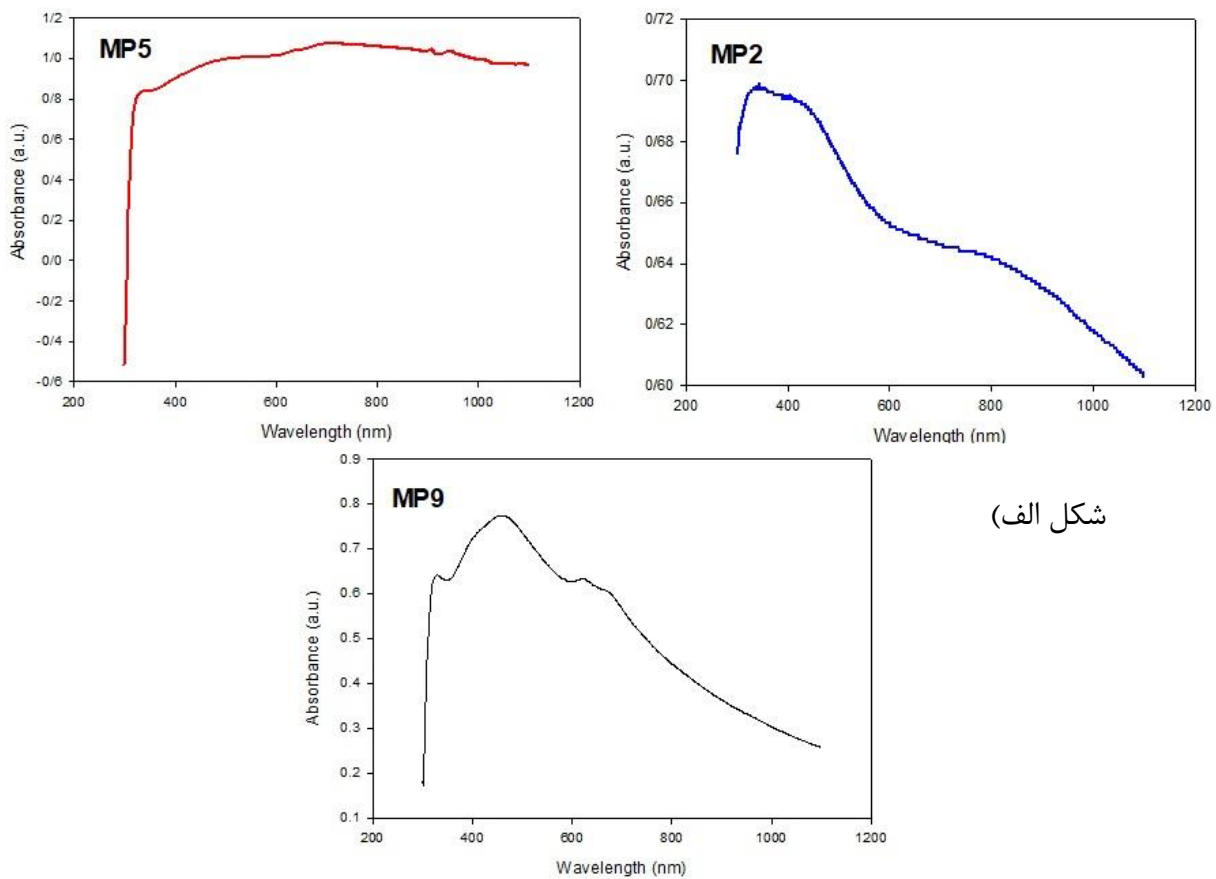
<sup>1</sup> octahedral  $\text{MoS}_2$



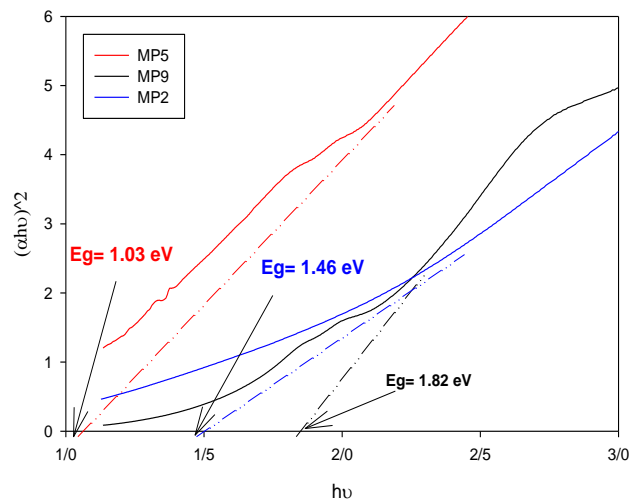
شکل ۴-۸: طیف رامان برای نمونه‌های مختلف MoS<sub>2</sub> با pH مختلف ۲/۵، ۵/۵ و ۹/۵. وجود دوفاز مختلف نشان داده شده است.

## ۴-۲-۷ ویژگی‌های نوری

در شکل ۴-۹، طیف جذبی نمونه‌ها حاصل از دستگاه طیف سنج نوری UV در بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ nm به صورت جداگانه نشان داده شده است. نتایج بدست آمده بیانگر این است که میزان جذب با افزایش pH ابتدا افزایش پیدا کرده و در نمونه MP5 به اوج خود رسیده است، پس از آن جذب کم شده و در نمونه با pH=۹ کمترین میزان جذب مشاهده می‌شود. برای بدست آوردن گاف نواری مستقیم نمونه‌ها، نمودار  $(ah\nu)^2$  برحسب  $h\nu$  با استفاده از فرمول (۳-۷) رسم شد. شکل ۴-۱۰، گاف نواری نمونه‌های مختلف MoS<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. گاف نواری به ترتیب برای نمونه‌های MP2، MP5 و MP9 به ترتیب برابر با ۱/۴۶، ۱/۰۳ و ۱/۸۲ eV بدست آمد که بسیار نزدیک به مقادیر بدست آمده تک بلور MoS<sub>2</sub> بدست آمده توسط روی و همکاران او و می‌باشد [۶۴]. با افزایش pH گاف نواری به علت تغییرات میزان جذب ابتدا کاهش و سپس افزایش پیدا کرده است.



شکل الف)



شکل ب)

شکل ۹-۴: تصاویر الف) طیف جذبی نمونه‌های MP2، MP5 و MP9 توسط دستگاه UV-vis. و تصویر ب) نمودار گاف

نواری مربوط به مولیبدن دی اکساید با pH ۳ متفاوت.

باتوجه به گاف نواری باریک و جذب شدید در ناحیه مرئی نور، نانو صفحات فوق نازک  $\text{MoS}_2$  می‌توانند خواص کاتالیزور نوری خوبی داشته باشند [۷۶].

در طیف جذب شده در شکل ۹-۴ الف) برای نمونه MP9 یک قله بلند در ناحیه  $460 \text{ nm}$  قابل مشاهده است، دو قله دیگر با شدت نسبتاً کمتر در ناحیه‌های  $620 \text{ nm}$  و  $670 \text{ nm}$  دیده می‌شود. وجود قله در ناحیه جذب بالای  $460 \text{ nm}$  می‌تواند سبب افزایش گاف نواری نانو بلورهای کوچک شود. دو قله کم انرژی می‌توانند به علت انتقال اکسیتون بین گروه‌های ظرفیت و کمینه نوار رسانش در ناحیه K فضای بریلوئن برای نانو صفحات  $\text{MoS}_2$  شکل گرفته باشند. اختلاف انرژی بین دو انتقال اکسیتونی با نمونه‌های مختلف بدست آمده در تحقیق موخرجی<sup>۱</sup> و همکاران او برای ساختارهای لایه‌ای دوبعدی همخوانی خوبی دارد [۷۷].

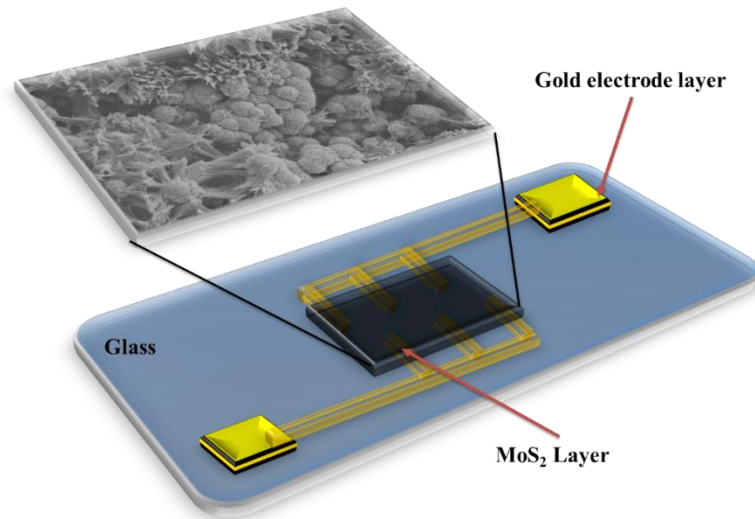
#### ۸-۲-۴ رسانندگی نوری

از پودرهای دی سولفید مولیبدن سنتز شده قطعاتی جهت بررسی خواص نورتابی نمونه ساخته شد. در شکل ۱۰-۴ طرح واره‌ای از طرح قطعه ساخته شده جهت بررسی نورتابی آمده است. قطعه نوری از لایه‌ای با ضخامت  $10 \mu\text{m}$  بر روی الکتروود طلا و زیرلایه شیشه ساخته شد. نمونه‌های تهیه شده تحت تابش نور LED آبی با طول موج  $450 \text{ nm}$  قرار گرفتند. مدت زمان نورتابی برای هر دوره ۱۵ دقیقه و مدت زمان تاریکی ۲۵ دقیقه انتخاب شد. نمودار جریان-زمان بدست آمده از بررسی نورتابی نمونه‌های مختلف  $\text{MoS}_2$  در شکل ۱۱-۴، نشان داده شده است. بهترین نمونه اندازه گیری شده در آنالیز نورتابی از لحاظ تکرارپذیری و شکل نمودار نمونه MP2 است. برای نمونه MP2 زمان پاسخ ( $t_{\text{res}}$ ) در  $90\%$  ناحیه اشباع ۸ دقیقه و زمان بازیابی ( $t_{\text{rec}}$ ) 23 دقیقه اندازه گیری شدند، همچنین درصد حساسیت به نور محاسبه شده مقدار ۷ درصد برای این نانو مواد بدست آمد. تکرار پذیری جواب‌ها در دفعات مختلف آزمون و در دوره پیاپی یکسان بوده و نشان از پایداری خوب ماده تحت نوردهی را دارد. این پایداری

<sup>1</sup> Subhrajit Mukherjee



MoS<sub>2</sub> را به عنوان یک گزینه خوب برای کاربرد در حسگری نوری معرفی می‌کند. داده‌های استخراج شده از نمودارهای زیر در جدول ۴-۵ داده شده است.



شکل ۱۰-۴: طرح وارهای از قطعه طراحی شده جهت آنالیز نورتابی لایه دی سولفید مولیبدن

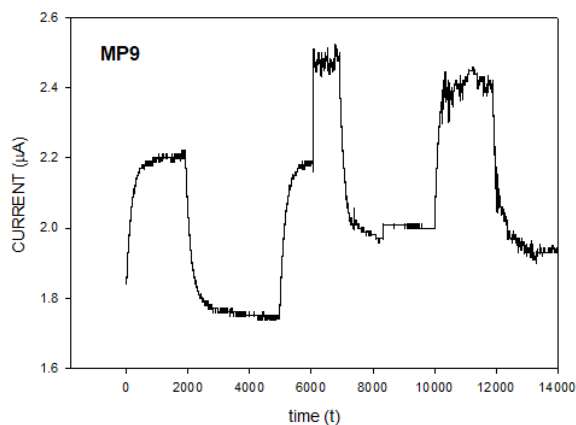
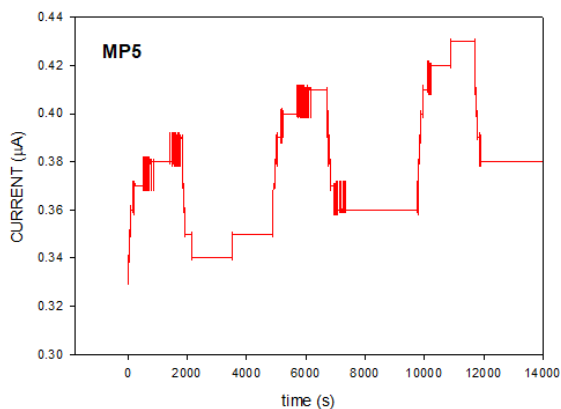
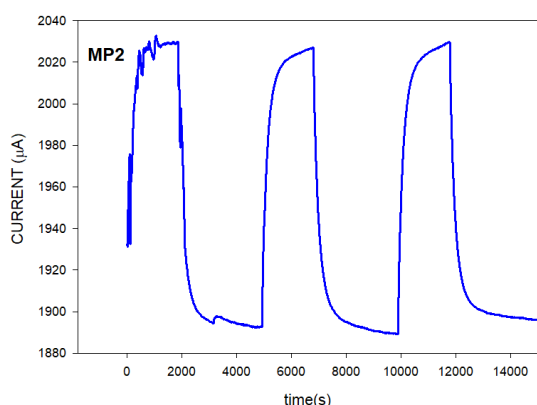
روند تکرار پذیری و نظم در آزمایش کلیدزنی نوری (روشن/خاموش) برای نمونه‌های MP5 و MP9 از نظم خوبی پیروی نکرده که علت این امر می‌تواند مورفولوژی ساختار صفحات مولیبدن دی سولفید باشد. با توجه به میزان حساسیت به نور نمونه‌ها که با افزایش pH افزایش می‌یابد می‌توان گفت در نمونه‌هایی با pH بیشتر نحوه ساخت لایه جهت نورتابی نقش زیادی در نتیجه آنالیز دارد.

میزان حساسیت با استفاده از فرمول زیر بدست آمده است. ولتاژ اعمال شده بر لایه‌ها ۴V است و

با استفاده از آن می‌توان میزان مقاومت‌ها را با استفاده از داشتن جریان<sup>۱</sup> محاسبه کرد:

$$\text{درصد حساسیت} = 100 * \frac{\text{مقاومت اولیه} - \text{مقاومت نهایی}}{\text{مقاومت اولیه}} \quad (۲-۴)$$

<sup>۱</sup>  $R = V/I$



شکل ۱۱-۴: نمودار جریان- زمان بدست آمده از نور تابنی برای نمونه‌های مختلف MoS<sub>2</sub> با pH های ۲/۵، ۵/۵ و ۹/۵.

جدول ۵-۴: داده‌های بدست آمده از شکل بالا، زمان بازیابی (t<sub>rec</sub>) و زمان پاسخ و درصد حساسیت برای نمونه های MP2، MP9 و MP5.

	زمان پاسخ (s) (t <sub>res</sub> )	زمان بازیابی (s) (t <sub>rec</sub> )	حساسیت (%)
MP2	۴۸۰	۱۳۸۰	۷
MP5	۱۴۷۶	۲۴۳	۱۳
MP9	۷۴۱	۷۸۸	۳۹

اطلاعات جدول نشان می‌دهد که با قرار دادن سطح نمونه‌های دی سولفید مولیبدن در دمای محیط در معرض نور آبی حساسیت آن‌ها با افزایش pH افزایش می‌یابد. با افزایش نظم ماده در pH های بالا

میزان حساسیت آن‌ها نیز افزایش یافته و در نمونه MP9 به بالاترین میزان خود رسیده است. نتایج حاصله با گزارش مخرجی و همکاران او، در زمینه نورتابی بر لایه‌های MoS<sub>2</sub> تطابق خوبی دارد [۷۷]. همچنین نشان می‌دهد نانو گل‌های مولیبدن دی سولفید پتانسیل بالایی برای استفاده در ابزارها و کاربردهای اپتوالکترونیک دارند.

### ۳-۴ ساخت سلول خورشیدی حساس شده به رنگ بر پایه نانو ذرات TiO<sub>2</sub>

#### ۱-۳-۴ سنتز دی اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال

برای سنتز نانو ذرات TiO<sub>2</sub> به روش هیدروترمال از روش برونگل و همکاران او کمک گرفته شد [۴۶]. برای این کار ۱ mL تیتانیوم ایزو پروپوکساید (Titanium isopropoxide, sigma, 99%) در ۱۰ mL آب دوبار یونیزه ریخته شد، و تحت همزدن شدید قرار گرفت. پس از یکنواخت شدن محلول به آن ۱۰ mL اسید هیدروکلریک به صورت قطره قطره اضافه شد تا محلول شفاف بدست آید. محلول بدست آمده در یک ظرف تفلون ۶۰ mL ریخته شد و به اتوکلاو استیل انتقال پیدا کرد. سپس به مدت ۳ ساعت تحت دمای ۱۸۰°C قرار گرفت. پس از رسیدن به دمای اتاق، محتویات ظرف ابتدا با اتانول و سپس با آب دوبار یونیزه توسط سانتریفیوژ شسته شد. جهت خشک سازی کامل مواد بدست آمده به مدت یک شب در دمای ۶۰°C نگه داشته شدند. از پودر دی اکسید تیتانیوم بدست آمده جهت تهیه خمیر استفاده شد.

#### ۲-۳-۴ تولید خمیر از پودر دی اکسید تیتانیوم

به منظور تولید لایه فوتوآند ابتدا باید از پودر نانو ذرات بدست آمده خمیر تهیه گردد، برای این کار ۱ gr پودر TiO<sub>2</sub> در ۱۶/۶۴ mL آب و اتانول با نسبت یکسان ریخته شد. پس از آن ۰/۱۶ μL اسید استیک ۱۷ M به صورت قطره قطره به محلول مخلوط بالا اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از این مدت ۱۶/۶۴ mL آب و اتانول دیگر با همان نسبت

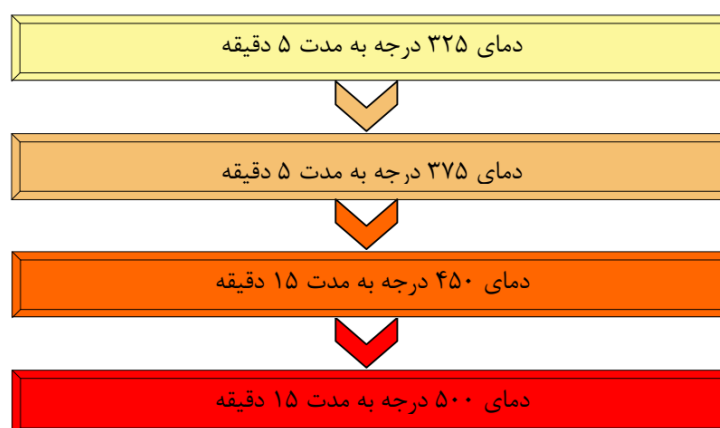
به محلول مخلوط اضافه شده و سپس برای مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. پس از آن به نسبت ۱۰ درصد وزنی محلول به آن، پروپیلن گلیکل و پلی اتیلن گلیکل با نسبت یکسان اضافه شد و همانند مرحله قبل در حمام فراصوت برای مدت ۲ دقیقه قرار گرفت. محلول بدست آمده جهت افزایش گرانیروی درون محفظه خلا تحت فشار اتمسفر در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت پس از ۴۰ دقیقه بخار شدن محلول خمیر نهایی دی اکسید تیتانیوم حاصل گشت.

### ۳-۳-۴ لایه نشانی و تولید فوتوآند

ابتدا سمتهی از شیشه رسانای FTO (شیشه آلاینده شده با قلع) را که پوشش دارد مشخص کرده و شستشو کامل انجام گردید، به نحوی که هیچ آلودگی یا چربی روی سطح شیشه رسانا باقی نماند. پس از خشک سازی شیشه رسانا جهت ساخت فوتوآند سلول خورشیدی حساس شده به رنگ، روی آن با استفاده از روش دکتر بلید لایه‌ی نازک  $\text{TiO}_2$  نشانده شد. برای این کار، ابتدا زیرلایه FTO به سمت رسانا قرار گرفته و دو طرف آن همانند شکل ۱۲-۴ با استفاده از چسب اسکاچ/کالک پوشانده شد. سپس کمی از خمیر دی اکسید تیتانیوم تهیه شده در مرحله قبل را با استفاده از میله همزن شیشه‌ای آزمایش روی شیشه ریخته و به صورت رفت و برگشت با استفاده از میله همزن کشیده تا به یک سطح صاف و یکدست برسد. لایه‌های تولید شده به همراه چسب در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۶ دقیقه قرار گرفتند. پس از آن چسب‌ها را از روی شیشه‌ها جدا کرده و ادامه مراحل پخت و باز پخت را انجام می‌شد.



شکل ۱۲-۴: لایه های کشیده شده از خمیر  $\text{TiO}_2$  روی شیشه رسانا. در شکل ۳ لایه وجود دارد که اطراف آنها با چسب اسکاچ پوشیده شده و لایه نازکی از خمیر  $\text{TiO}_2$  روی آنها کشیده شده است.

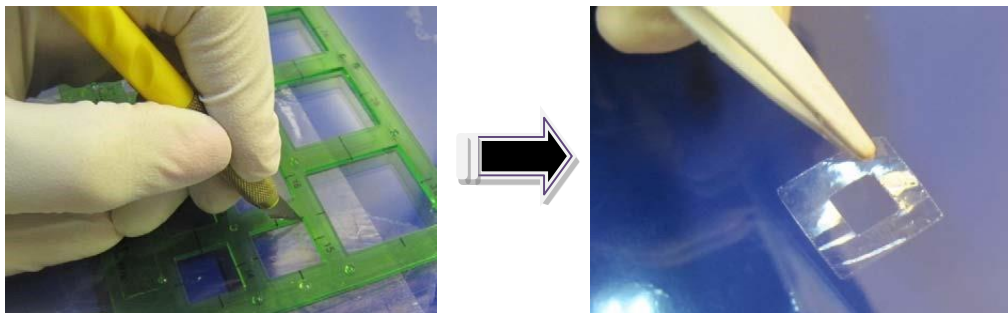


شکل ۱۳-۴: حرارت دهی و سینتر لایه های خمیر دی اکسید تیتانیوم.

باز پخت و خشک سازی لایه طبق فرآیند توصیف شده در شکل ۱۳-۴ انجام شد. پس از پایان مراحل بالا، لایه ها جهت جلوگیری از ترک خوردن به آرامی سرد می شوند. پس از این مرحله لایه بدست آمده برای رسیدن به مساحت مورد نظر (در اینجا  $0.25 \text{ cm}^2$ ) تراشیده شده است. پس از ایجاد اندازه دلخواه نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در داخل رنگدانه تجاری N719 (بخش ۳-۷-۱) قرار گرفت.

### ۴-۳-۴ ساخت الکتروود شمارنده (کاتد) و سرهم‌بندی قطعه سلول خورشیدی

برای ساخت الکتروود شمارنده سوراخ ریزی در زیر لایه FTO ایجاد شد تا بتوان محلول الکترولیت را در آن تزریق نمود. سپس زیر لایه سوراخ شده به دقت شسته شده و از سمت رسانا با استفاده از دستگاه کند و پاش لایه‌ی پلاتین (Pt) به ضخامت حدود ۱۵ nm روی آن لایه نشانی شد. فتوآند آماده شده در مرحله قبل از رنگ خارج شد و جهت زدودن رنگ‌های اضافی به مدت ۳ دقیقه در اتانول قرار گرفت. از پلیمر سرلین برای به هم بستن لایه کاتد و آند و همچنین جلوگیری از نشت الکترولیت استفاده شد. برای این کار ورقه پلیمر در ابعاد شیشه FTO بریده شده و داخل آن با ابعاد کمی بزرگتر از لایه فتوآند ( $0.55 \times 0.55 \text{ cm}^2$ ) برای قرار گیری دور لایه فتوآند همانند شکل ۴-۱۴ بریده شد.



شکل ۴-۱۴: نحوه برش پلیمر سرلین جهت عایق بندی قطعه سلول خورشیدی

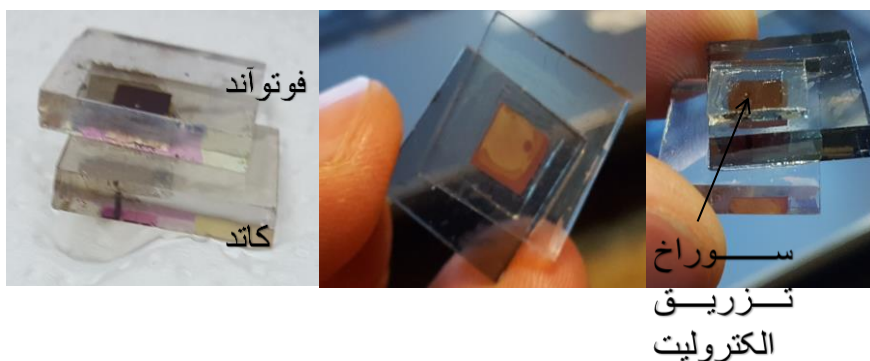
سرلین بین لایه فتوآند و الکتروود شمارنده به نحوی که سوراخ تزریق الکترولیت درست روی لایه فتوآند قرار بگیرد، گذاشته شد. کاتد و آند جهت جلوگیری از لغزش لایه‌ها همانند شکل ۴-۱۵ با گیره مهار شدند و سلول به مدت ۱۰ دقیقه و در دمای  $120 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$  روی هیتر قرار داده شد. در اثر حرارت و فشار سرلین ذوب شده و آند و کاتد عایق بندی می‌شوند.

پس از سرد شدن سلول، به وسیله یک سرنگ ۰/۲ mL الکترولیت رو روی سوراخ کاتد ریخته و روی آن خلاء ایجاد شد. محیط خلاء هوای درون سوراخ را تخلیه کرده و مایع الکترولیت به درون سلول

تزریق می‌شود. سرانجام با استفاده از سرلین برش خورده داخلی و یک قطعه لام داغ شده سوراخ کاملاً بسته شد. تصویر سلول ساخته شده با روش بالا در شکل ۴-۱۶ نمایش داده شده است.



شکل ۴-۱۵: نحوه نصب گیره‌ها برای نگهداری و فشار

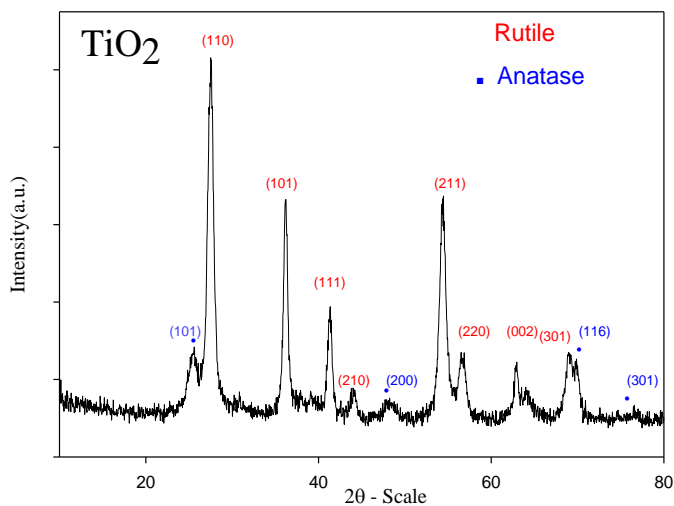


شکل ۴-۱۶: سلول خورشیدی حساس شده به رنگ

#### ۴-۳-۵ مطالعه ساختاری $\text{TiO}_2$ سنتز شده

جهت مشخصه‌یابی ساختار  $\text{TiO}_2$  تحت مطالعه پراش پرتو X قرار گرفت. تصویر آنالیز مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم در شکل ۴-۱۷، نشان داده شده است. الگو وجود فاز روتایل نمونه  $\text{TiO}_2$  را که در تطابق با کارت استاندارد JCPDS card No.01-077-0433 نشان می‌دهد. مطابق این کارت استاندارد ابعاد شبکه بلوری  $a=4/61.07$ ،  $b=4/61.07$  و  $c=2/97.32 \text{ \AA}$  است. قله‌ها در نمودار شکل ۴-۱۷ حاکی از سنتز موفق نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  با ساختار چهارگوشی به همراه وجود فاز دوم آناتاز همین ماده و با همین ساختار در تطابق کارت استاندارد JCPDS card No.01-083-2243 می‌باشد. سه قله بلند و گسترده

در  $27/33^\circ$ ،  $35/91^\circ$  و  $80/54^\circ$ ، که می‌توان آنها را به ترتیب به صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱) مربوط به  $TiO_2$  روتایل در فاز چهارگوشی نسبت داد. تخمین کرنش و اندازه بلورک نانو ذرات سنتز شده با توجه با الگوی پراش پرتو X و با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (W-H) (رابطه ۴-۱) انجام گرفت. در جدول ۴-۶، داده‌های استخراج شده از XRD آورده شده است. اندازه بلورک نانو ذرات  $TiO_2$  (D) (برحسب nm)  $13/86$ ، کرنش ( $\epsilon$ ) این نانو ذرات  $0/0005$  و چگالی در رفتگی ( $\delta$ )  $0/0052 \text{ nm}^{-2}$  بدست آمده است.



شکل ۱۷-۴: الگوی پراش پرتو X نمونه  $TiO_2$  سنتز شده

جدول ۴-۶ داده‌های استخراج شده از نمودار XRD.

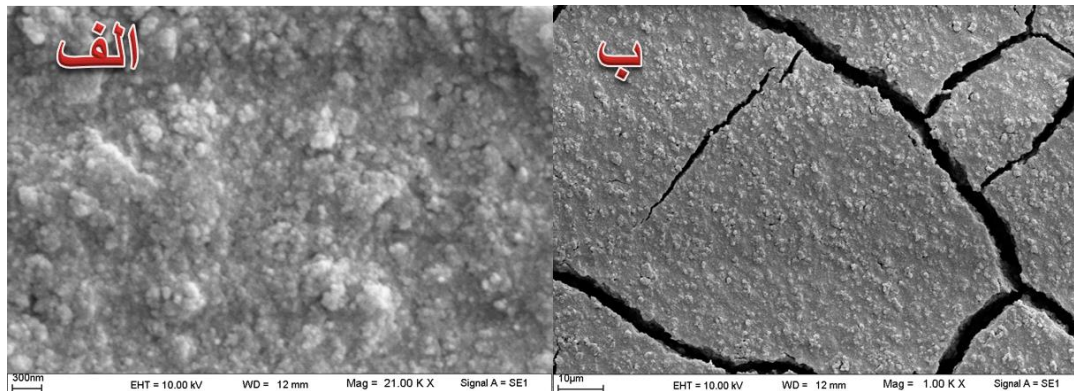
شماره صفحه	$2\theta$	$\beta$	$\sin \theta$	$\beta \cos \theta$
(۱۱۰)	27.333	0.012938	0.23627	0.012572
(۱۰۱)	35.911	0.009387	0.308278	0.00893
(۱۱۱)	41.053	0.00972	0.350641	0.009103
(۲۱۱)	54.081	0.013875	0.45462	0.012359



## ۶-۳-۴ مشخصه یابی ریخت شناسی سطحی

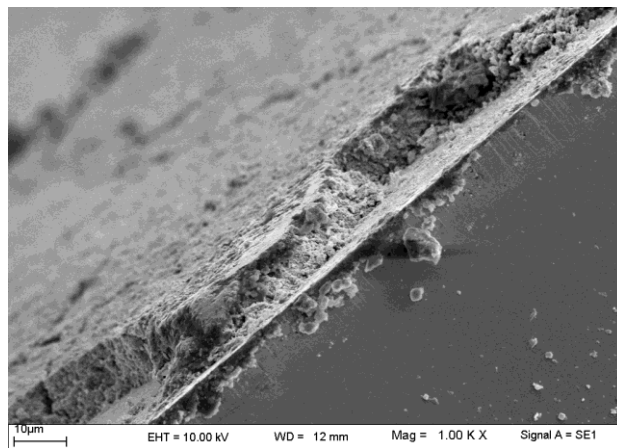
در شکل ۴-۱۸ تصاویر SEM مربوط به لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آورده شده است. متوسطه اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار دیجی مایزر<sup>۱</sup> در حدود ۴۵nm تخمین زده شد. شکل ۴-۱۸ تشکیل یک لایه تقریباً یکنواخت را نشان می‌دهد. کمی کلوخه شدن در سطح دیده می‌شود. در شکل ۴-۱۸ (ب)، ترک‌هایی را در سطح لایه  $TiO_2$  مشاهده می‌شود که می‌توان علت آنها را خروج مواد اضافی حین سنتز در دمای بالا هنگام بازپخت دانست. صافی سطح قابل قبول بوده و برای ساخت سلول خورشیدی حساس شده به رنگ مناسب است.

در شکل ۴-۱۹ می‌توان تصویر مقطع عرضی لایه دی اکسید تیتانیوم را مشاهده کرد. ضخامت لایه‌های پوشش داده شده با روش دکتر بلید ۸/۵ میکرومتر اندازه گیری شد. لایه با ضخامت یکنواخت تشکیل شده که در شکل ۴-۱۹، به خوبی قابل تشخیص است.



شکل ۴-۱۸: تصاویر آنالیز SEM از سطح نمونه با دقت های الف = ۳۰۰nm , ب = ۱۰ µm. در شکل الف) سطح صاف و یکنواخت ساخته شده از خمیر  $TiO_2$  به همراه کمی کلوخه شدن دیده می‌شود و تصویر (ب) ترک‌های موجود روی سطح به علت خروج گازهای تولید شده از مواد اضافی سنتز.

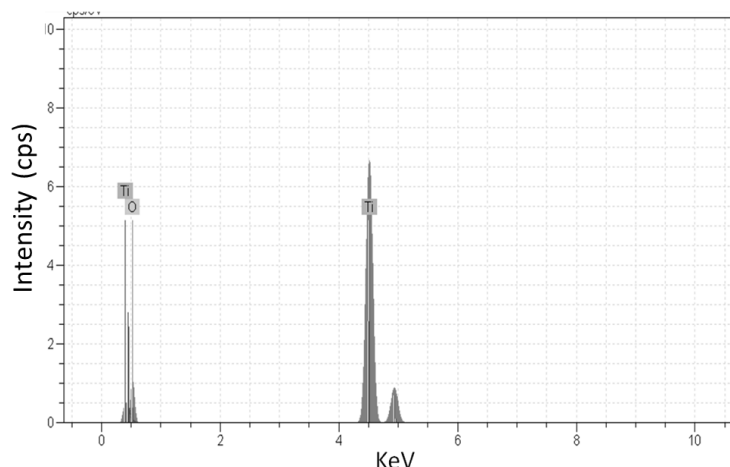
<sup>۱</sup> Digimizer



شکل ۱۹-۴: تصویر مقطع عرضی SEM برای نمونه  $\text{TiO}_2$  با وضوح  $10\mu\text{m}$ .

### ۷-۳-۴ طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X

برای تجزیه و تحلیل عناصر، طیف EDAX برای نمونه دی اکسید تیتانیوم مورد ارزیابی قرار گرفت. مطالعات نشان از حضور عنصر اکسیژن (O) و تیتانیوم (Ti) به عنوان عناصر اصلی می‌دهد که در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده است. درصد عناصر مختلف موجود در نمونه در جدول ۷-۴ نشان داده شده است همانطور که دیده می‌شود عنصر اکسیژن به نسبت اتمی ۱,۷ برابر بیشتر از تیتانیوم در نمونه موجود است که با ترکیب عنصر  $\text{TiO}_2$  در تطابق است، اما برای نسبت وزنی تقریباً این نسبت عکس بوده به نحوی که تیتانیوم با نسبت وزنی ۱,۷۷ برابر بیشتر از اکسیژن گزارش شده است.



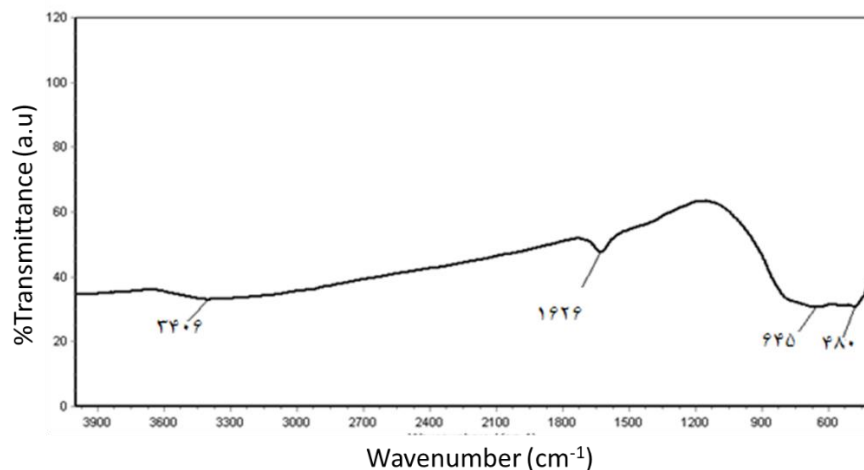
شکل ۲۰-۴: طیف بدست آمده از آنالیز EDAX برای نمونه  $TiO_2$ .

جدول ۷-۴: درصد عناصر اکسیژن و تیتانیوم موجود در نمونه دی اکسید تیتانیوم.

Elt	W%	A%
O	36.20	62.93
Ti	63.80	37.07

### ۸-۳-۴ طیف نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز

طیف FT-IR نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در شکل ۲۱-۴ نشان داده شده است. قله‌های جذبی شدیدی در محدوده  $480\text{ cm}^{-1}$  تا  $800\text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده است که مربوط به ارتعاشات پیوندی بین Ti-O در فازهای مختلف آناتاز و روتایل در نمونه  $TiO_2$  است. قله جذب در ناحیه  $1626\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمیدگی گروه‌های OH است. قله‌های جذب بالا در محدوده  $3100\text{ cm}^{-1}$  -  $3600\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاشات کششی گروه OH مرتبط با اتم‌های تیتانیوم (Ti-OH) نسبت داد. این ارتعاشات نشان می‌دهد که واکنش‌های فوتوکاتالیستی روی سطوح نمونه انجام می‌شود [۷۸، ۷۹].



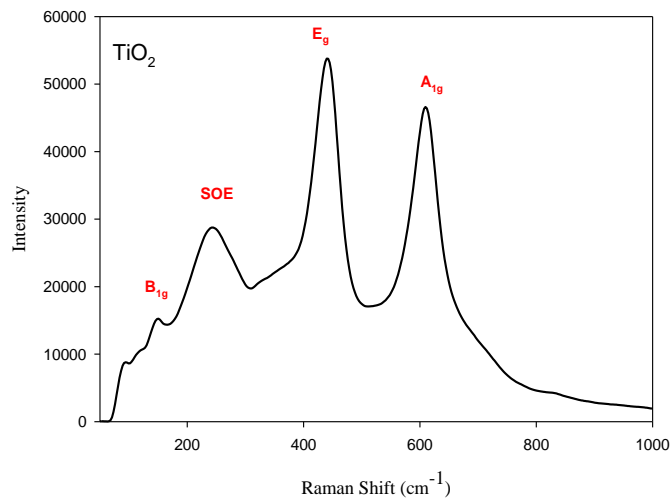
شکل ۲۱-۴: طیف FT-IR برای نمونه دی اکسید تیتانیوم.

### ۹-۳-۴ مطالعه طیف نگاری رامان برای نمونه $\text{TiO}_2$

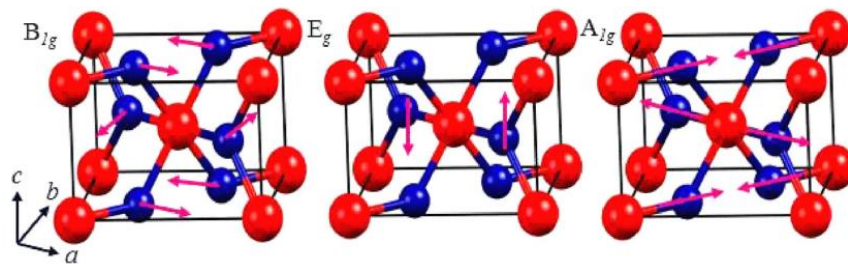
برای تجزیه و تحلیل ترکیبات شیمیایی لایه نازک  $\text{TiO}_2$  از طیف سنجی غیر مخرب رامان استفاده شد. در شکل ۲۲-۴ طیف پراکندگی رامان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم قرار داده شده است. بسامد قله‌ها به خوبی به فاز روتایل گزارش شده در مقالات مطابقت دارد [۸۰]. فاز روتایل دی اکسید تیتانیوم دارای چهار حالت ارتعاشی مشخصه در قله‌های  $145 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ )،  $438 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) و  $610 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) و  $240 \text{ cm}^{-1}$  مربوط اثر مرتبه دوم<sup>۱</sup> (SOE) می‌باشند [۸۱، ۸۲].

در شکل ۲۳-۴ حالت‌های نوسانی مربوط به ارتعاشات فاز روتایل  $\text{TiO}_2$  نمایش داده شده است.

<sup>۱</sup> second-order effect



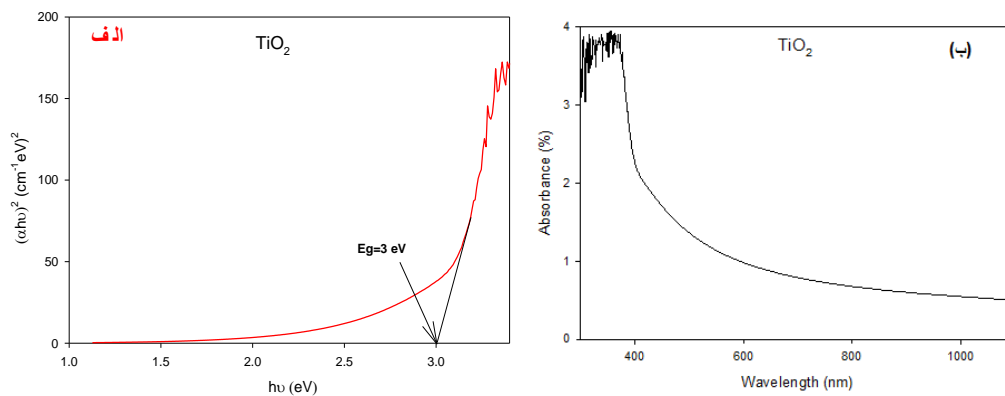
شکل ۲۲-۴: تصویر طیف رامان نمونه  $\text{TiO}_2$ .



شکل ۲۳-۴: شماتیکی از نوسانات شبکه برای فاز روتایل دی اکسید تیتانیوم توپ های قرمز و آبی به ترتیب مربوط به اکسیژن (O) و تیتانیوم (Ti) [۸۳].

### ۱۰-۳-۴ ویژگی‌های نوری نمونه $\text{TiO}_2$

در شکل ۲۴-۴ الف)، طیف جذبی حاصل از دستگاه طیف سنج نوری UV برای  $\text{TiO}_2$  در بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان داده شده است. جذب در ناحیه طول موج های بالاتر از ۴۰۰ nm کاهش پیدا کرده است. این نشان دهنده لبه‌ی جذب پایین نانو ذرات دی اکسید تیتانوم در طیف موج مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) به منظور افزایش لبه جذب می‌توان از کامپوزیت‌ها و افزودن ناخالصی به نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  استفاده کرد. برای بدست آوردن گاف نواری مستقیم با استفاده از رابطه (۳-۷) نمودار  $(\text{ah}\nu)^2$  بر حسب  $\text{h}\nu$  رسم شد. شکل ۲۴-۴ ب)، گاف نواری نمونه دی اکسید تیتانیوم را ۳eV نشان می‌دهد.

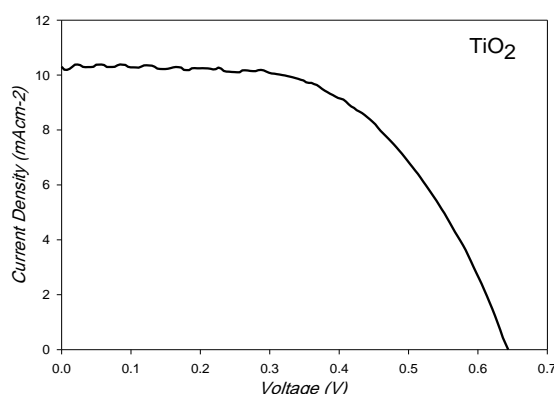


شکل ۲۴-۴: الف) نمایش طیف جذبی  $\text{TiO}_2$  و ب) محاسبه گاف نواری با استفاده از نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  برحسب  $h\nu$ .

### ۱۱-۳-۴ مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده از $\text{TiO}_2$

سلول خورشیدی حساس شده به رنگ ساخته شده در بخش ۴-۳-۴، به منظور انجام آنالیز توسطه دستگاه شبیه ساز خورشیدی در همان زمان ساخت مورد ارزیابی قرار گرفت. بازده سلول خورشیدی ساخته شد از فرمول‌های (۳-۹) و (۳-۱۰) آورده شده در فصل سوم استفاده شده است:

شکل ۲۵-۴، نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول ساخته شده را نشان داده است. در جدول ۸-۴ محاسبات مربوط به بازده سلول (%)، بیشترین توان ( $P_{\max}$ )، فاکتور پرشدگی (ff)، جریان اتصال کوتاه ( $j_{sc}$ ) و ولتاژ مدارباز ( $V_{oc}$ ) آورده شده است.



شکل ۲۵-۴: نمودار چگالی جریان برحسب ولتاژ برای سلول رنگدانه‌ای  $\text{TiO}_2$ .

جدول ۴-۸: داده‌های بدست آمده از دستگاه شبیه ساز خورشیدی برای سلول نمونه  $\text{TiO}_2$ .

$P_{\max}(\mu\text{W})$	$V_{oc}$	$J_{sc}(\text{mAcm}^{-2})$	FF	PCE %
۹۳۳	۰/۶۴	۱۰/۱۸	۰/۵۶	۳/۷۳

#### ۴-۴ ساخت سلول خورشیدی حساس شده به رنگ بر پایه اکسید گرافن و

##### کامپوزیت اکسید گرافن/ $\text{TiO}_2$

##### ۴-۴-۱ سنتز گرافن اکساید به روش هامرز بهبود یافته

به منظور تولید نانو صفحات گرافن از روش هامرز بهبود یافته بهره گرفته شد [۴۴]. برای این منظور مخلوط یکنواختی از ۴/۵ mL اسید فسفریک ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) و ۴۰/۵ mL اسید سولفوریک ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) استفاده شد. مقدار ۱ gr پودر گرافیت را به محلول مخلوط اضافه کرده و برای یکنواختی آن کمی هم خورد. سپس ۶/۵ gr از پتاسیوم پرمنگنات ( $\text{KMnO}_4$ ) در چند بخش با کنترل دما زیر  $20^\circ\text{C}$  طی یک ساعت به مخلوط فوق اضافه شد. دمای مخلوط در اثر گرمای تولید شده به  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  رسید و ۱۲ ساعت تحت هم خوردن قرار گرفت. سپس برای ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق محلول در حمام یخ قرار گرفت. ۳ mL از هیدروژن پراکسید ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) رقیق با نسبت وزنی

(۴:۱) از آب دوبار یونیزه و هیدروژن پراکسید تهیه شده و به محلول اضافه شد. پس از کمی هم خوردن رنگ محلول مایل به سبز شده و به رنگ قهوه‌ای تغییر رنگ می‌یابد. محلول مخلوط با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت  $\frac{rev}{min}$  ۷۰۰۰ برای ۳۰ دقیقه شسته شد، این عمل به همراه آب، آب و اسید هیدروکلریک و اتانول انجام گرفت. مواد باقی مانده از شستشو به مدت یک شبانه‌روز در دمای ۵۰ درجه تحت خلاء قرار گرفت. در نهایت پودر اکسید گرافن حاصل می‌شود.

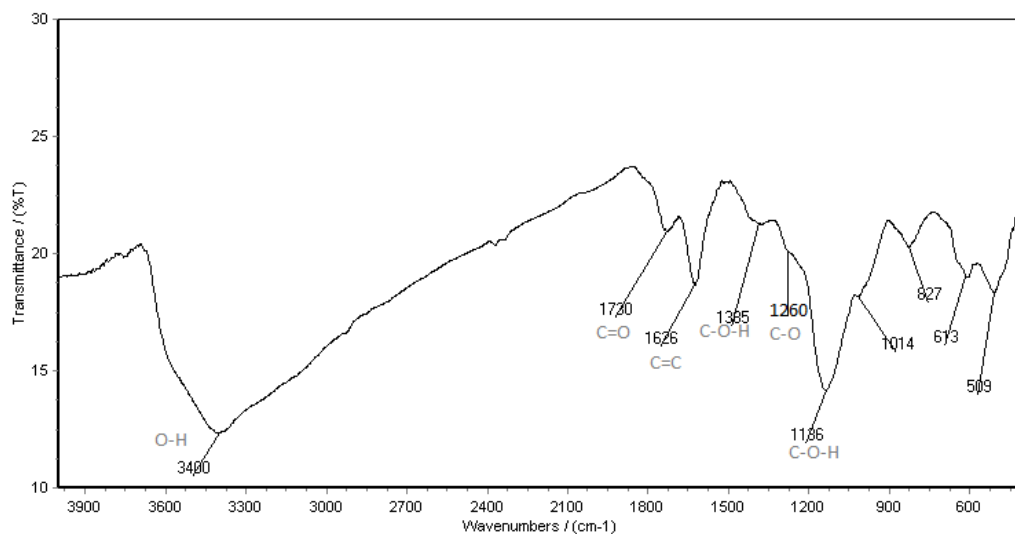
### ۴-۴-۲ سنتز کامپوزیت گرافن اکساید / دی اکسید تیتانیوم

به منظور تولید کامپوزیت GO/TiO<sub>2</sub> از خمیر آماده شده در بخش ۲-۳-۴ استفاده شد. برای این کار سوسپانسیونی از اتانول و گرافن تهیه شد ( ۰/۰۲ gr گرافن در ۲۵ mL اتانول برای ۳ ساعت هم خورد و با استفاده از حمام فراصوت یکنواخت شد). مقادیر مشخصه ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ درصد وزنی گرافن را به خمیر (با گرانروی پایین) در حال چرخش اضافه شدند و برای ۲۴ ساعت تحت هم خوردن قرار گرفتند. نمونه‌ها به ترتیب افزایش درصد وزنی GT0.001، GT0.01، GT0.1 و GT1 نامگذاری شدند. از تمامی خمیرهای بدست آمده با روش بالا لایه‌هایی جهت انجام آنالیزها و همچنین ساخت فوتوآند تهیه شد.

### ۴-۴-۳ آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه گرافن اکساید

در شکل ۴-۲۶ طیف آنالیز FT-IR نشان داده شده است، که در آن حالت کششی گروه‌های O-H در محدوده  $3700-2300\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. سایر مدهای مشاهده شده عبارتند از: باند کششی C=C در  $1730\text{ cm}^{-1}$ ، کمینه جذب C=C در  $1626\text{ cm}^{-1}$  ناشی از اوربیتال‌های SP<sup>2</sup> اکسید نشده، کمینه جذب در ناحیه  $1385\text{ cm}^{-1}$  و همچنین کمینه جذب در ناحیه  $1136\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-OH، باند جذب در ناحیه  $1260$  مربوط به پیوند کششی میان کربن و اکسیژن می‌باشند [۴۴، ۸۴، ۸۵].

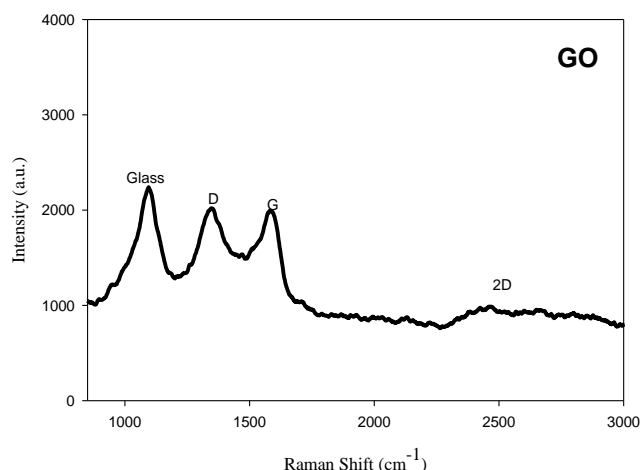




شکل ۲۶-۴: طیف FT-IR برای نمونه گرافن اکساید.

#### ۴-۴-۴ طیف نگاری رامان برای نمونه اکسید گرافن و GO/TiO<sub>2</sub>

طیف نگاری رامان برای توصیف خواص الکترونیک ساختاری، ساختار بلوری و اختلالات و نقایص در نمونه اکسید گرافن (GO) و همچنین نمونه‌های مختلف کامپوزیتی اکسید گرافن/دی اکسید تیتانیوم (GT) مورد استفاده قرار گرفت. در طیف رامان در شکل ۲۷-۴ نمونه اکسید گرافن، می‌توان دو قله اصلی G و D را به ترتیب در  $1351\text{ cm}^{-1}$  و  $1589\text{ cm}^{-1}$  مشاهده کرد. قله D را می‌توان به نقایص صفحات  $sp^3$  که از کشش پیوندهای کربن-کربن نشأت می‌گیرد دانست و قله بلند دیگر (G) را که می‌توان به ارتعاشات درون صفحات از  $sp^2$  برای اتم‌های کربن و یک حالت فونون دوگانه تولید شده (تقارن  $E_{2g}$ ) در منطقه اول بریلوئن مربوط کرد. در محدوده ناحیه  $2700\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به تجمع صفحات گرافن می‌باشد که در شکل ۲۷-۴ با  $2D$  نامگذاری شده است. شایان ذکر است که قله موجود در ناحیه  $1095\text{ cm}^{-1}$  مربوط به زیر لایه شیشه ای مورد استفاده هنگام انجام آنالیز رامان می‌باشد (نمونه بر روی زیر لایه لام تمیز شیشه ای تحت آنالیز قرار گرفته است) که در تطابق با مقالات انجام شده است [۸۶-۸۸].

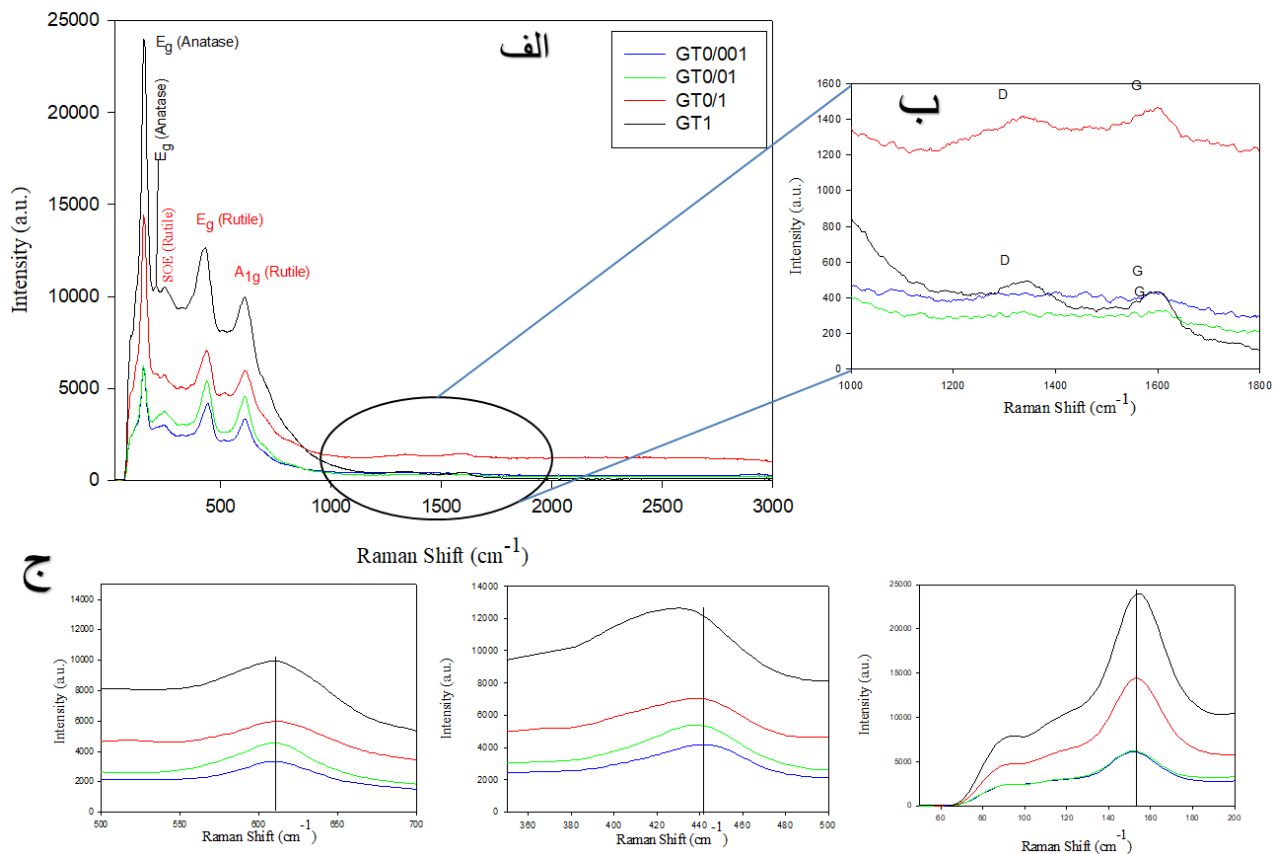


شکل ۲۷-۴: آنالیز رامان از نمونه گرافن اکساید.

طیف رامان نمونه‌های مختلف از کامپوزیت های گرافن اکساید و دی اکسید تیتانیوم در شکل ۲۸-۴ نمایش داده شده است. در مقایسه با شکل ۲۲-۴، قله‌های فاز آناتاز در رامان به وجود آمده‌اند که با افزایش درصد گرافن شدت این قله‌ها افزایش پیدا کرده است. قله  $145\text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد ( $E_g$ ) در فاز آناتاز است. در نمونه  $\text{TiO}_2$  خالص این قله مربوط به حالت ارتعاشی ( $B_{1g}$ ) در فاز روتایل بود، با افزایش درصد گرافن اکساید فاز دوم ماده سنتز شده که در بخش ۵-۳-۴ به آن اشاره شد شدت بیشتری یافته و قله‌های  $\text{TiO}_2$  در فاز آناتاز بلندتر می‌شوند. قله وجود آمده در  $205\text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد ( $E_g$ ) گواه همین مدعاست [۸۹].

قله‌های  $430\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) و  $610\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) و  $240\text{ cm}^{-1}$  ( $SOE$ )، همانند بخش ۹-۳-۴ مربوط به فاز روتایل  $\text{TiO}_2$  می‌باشند. در قله‌های بالا  $1340\text{ cm}^{-1}$  ( $D$ ) و  $1590\text{ cm}^{-1}$  ( $G$ ) همانند توضیحات شکل ۲۷-۴ مدهای مربوط به اکسید گرافن می‌باشند که در شکل بزرگ شده ۲۸-۴ (ب) نشان داده شده است. در درصد‌های وزنی بالاتر قله‌ها از شدت بسیار پایین‌تری برخوردارند. علاوه بر این شکل ۴-۲۸ (ج)، قله  $430\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حالت  $E_g$  برای کامپوزیتها از غلظت زیاد به کم دچار شیفت آبی به سمت  $440\text{ cm}^{-1}$  شده است. موقعیت قله‌ها و گسترش طیفها در رامان عمدتاً تحت تاثیر اندازه نانو مواد، نقایص و درجه حرارت محیط می‌باشد. لیزر سبب گرم شدن محیط می‌شود اما برای تمام نمونه‌ها

از یک لیزر یکسان و در یک شرایط دمایی آنالیز گرفته شده است. با توجه به مقالات منتشر شده تغییرات شیفت آبی در  $E_g$  را می‌توان به اثر محرک‌های فونونی<sup>۱</sup> نسبت داد زیرا با کاهش ذرات  $TiO_2$  کرنش در سطح  $GO/TiO_2$  توسعه می‌یابد [۹۰].



شکل ۲۸-۴: الف) طیف های رامان برای نمونه های مختلف گرافن /  $TiO_2$  ، در ب) قله های حضور گرافن در کامپوزیت.

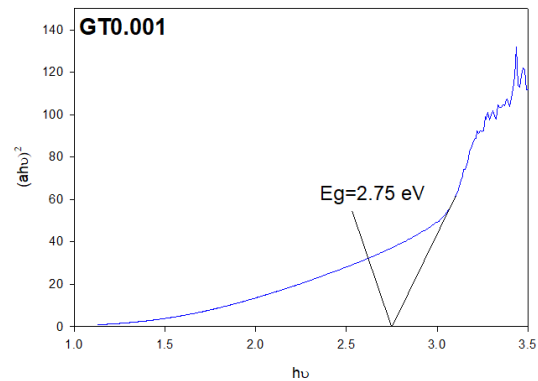
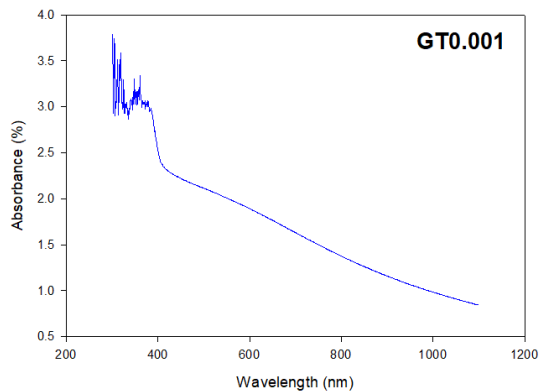
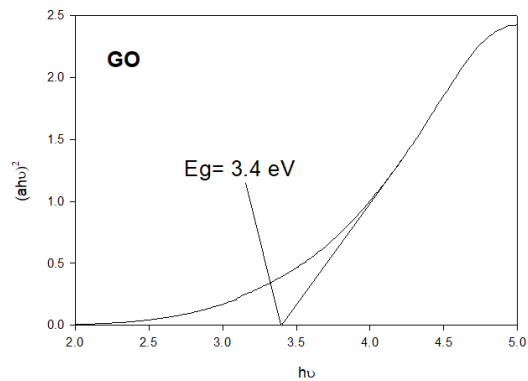
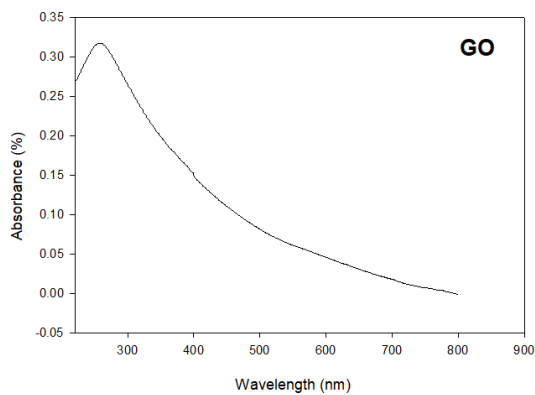
ج) تصویر بزرگنمایی از قله های دی اکسید تیتانیوم.

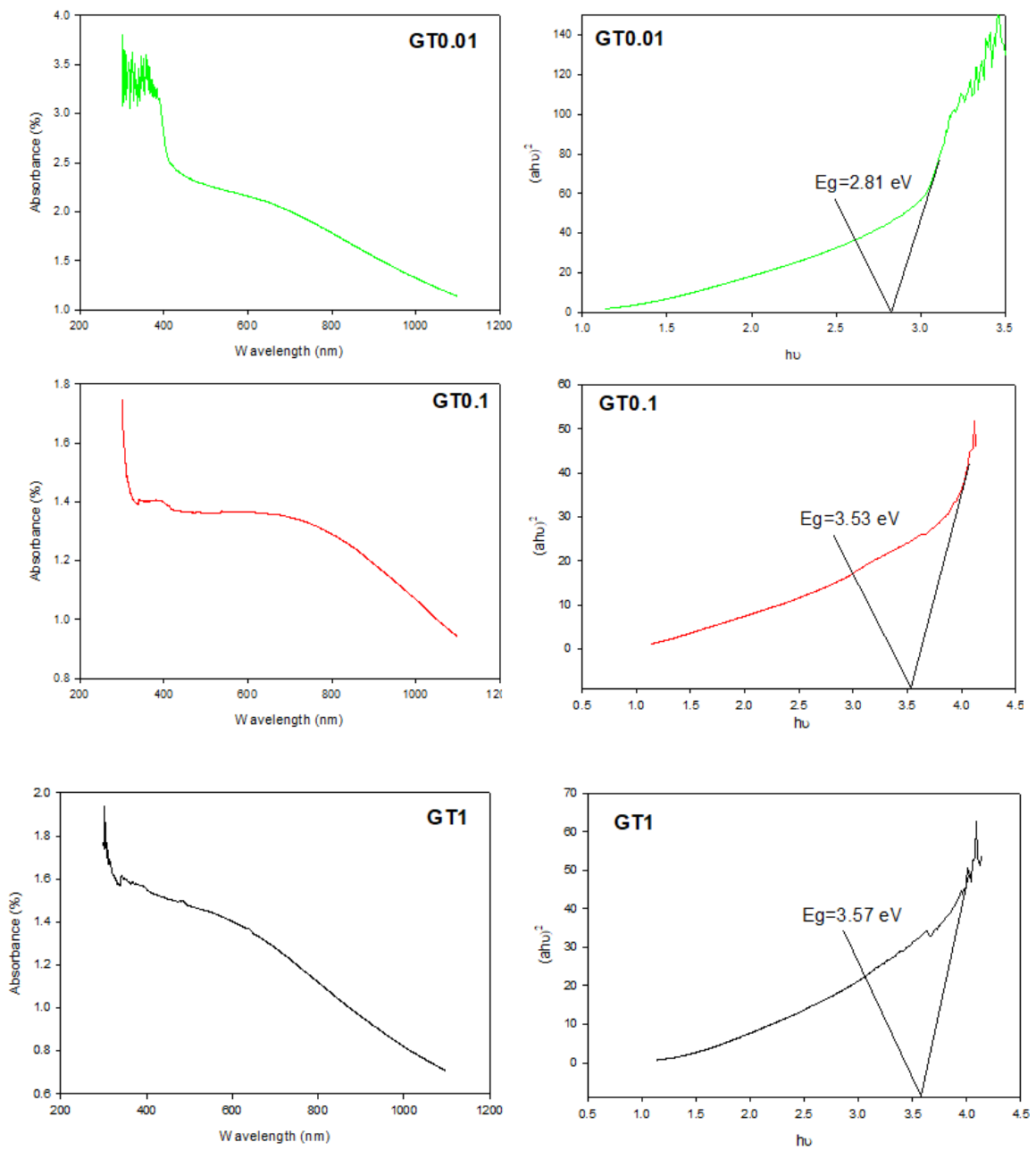
#### ۴-۴-۵ بررسی ویژگی های نوری برای نمونه های $GO$ و $GO/TiO_2$

در شکل ۲۹-۴ طیف جذبی برای نمونه گرافن اکساید ( $GO$ ) و دیگر نمونه های کامپوزیت اکسید گرافن / دی اکسید تیتانیوم نشان داده شده است. نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  در سمت راست شکل ۴-۲۹ برای تمام نمونه ها رسم شد. با استفاده از برازش خطی گاف نواری مستقیم برای تمام نمونه ها

<sup>۱</sup> تحریک کننده های ارتعاشات شبکه های بلوری

محاسبه شده است. اکسید گرافن خالص گاف  $3/4 \text{ eV}$  الکترون ولت را به خود اختصاص داده است. از داده‌های بخش ۱۰-۳-۴ میزان گاف نواری نمونه خالص  $\text{TiO}_2$  میزان  $3 \text{ eV}$  است. همانطور که در نمودار تحلیلی ۳۰-۴ دیده می‌شود گاف نواری نمونه‌ها با افزایش میزان گرافن افزایش یافته است. این امر را می‌توان به دلیل افزایش پهنای جذب با افزودن گرافن به نمونه‌ها توصیف کرد. همانطور که در بخش ۱۰-۳-۴ به آن اشاره شد یکی از مشکلات دی اکسید تیتانیوم جذب کم در ناحیه مرئی (طیف بالای ۴۰۰ نانومتر) است از طرفی مواد سیاه قدرت جذب طیف مرئی بسیار بالایی را دارا می‌باشند در نتیجه هدف ما افزایش لبه جذب به منظور بهره‌گیری از طیف بیشتری از نور خورشید است. در اینجا نیز می‌توان چنین برداشت کرد که افزایش گاف نواری در نمونه‌ها با افزایش میزان گرافن اکساید به همین دلیل بوده است. همچنین افزایش میزان جذب در طول موج‌های بالای ۴۰۰ نانومتر در سمت چپ شکل‌های ۲۹-۴ که با افزایش میزان گرافن افزایش می‌یابد ادعای ما را تایید می‌کند.

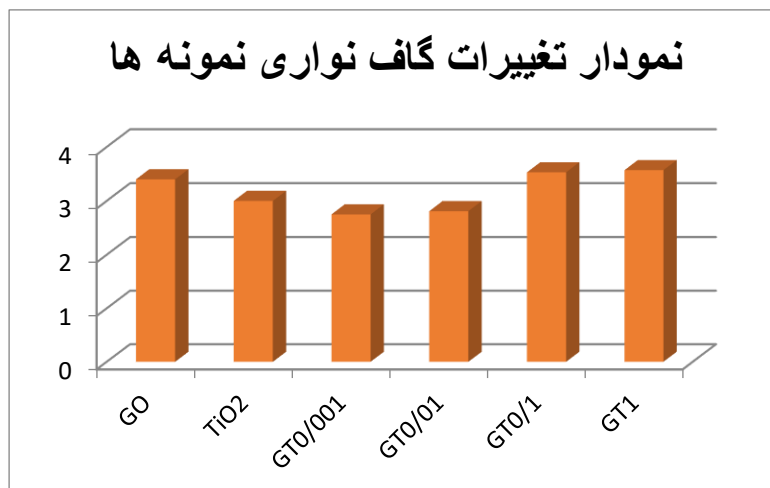




شکل ۲۹-۴: تصاویر سمت راست مربوط به محاسبه گاف نواری از بالا به پایین به ترتیب مربوط به: GO, GT0.001,

GT0.01, GT0.1, GT1. تصاویر سمت چپ مربوط به نوار جذب در بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ nm به ترتیب مربوط به: GO,

GT0.001, GT0.01, GT0.1, GT1.



شکل ۳۰-۴: بررسی تغییرات گاف نواری نمونه های مختلف GO, TiO<sub>2</sub>, GO/TiO<sub>2</sub>.

#### ۴-۴-۶ مشخصه یابی سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده از کامپوزیت‌های

#### های اکسید گرافن / دی اکسید تیتانیوم در درصد وزنی‌های مختلف

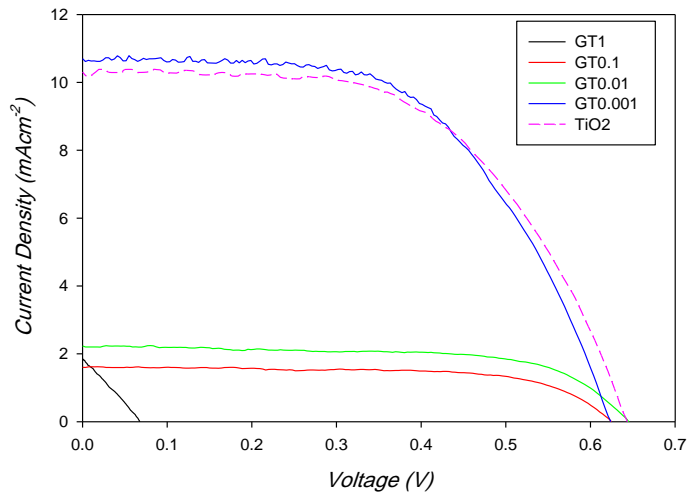
مراحل ساخت سلول خورشیدی با استفاده از کامپوزیت‌های گرافنی همانند بخش ۳-۴ می‌باشد. برای این منظور لایه‌ای از خمیر کامپوزیتی بدست آمده را روی شیشه رسانای FTO کشانده و پس از حرارت دهی سلول را همانند بخش ۴-۳-۴ ساخته و الکترولیت را تزریق می‌کنیم. پس از ساخت سلول بلافاصله آن را مورد ارزیابی دستگاه شبیه ساز خورشیدی قرار دادیم. با استفاده از رابطه ۳-۹ بازده تبدیل نور به الکتریسیته را محاسبه کرده و با استفاده از فرمول ۳-۱۰ عامل پرشدگی محاسبه گردید. داده‌های بدست آمده در جدول ۴-۹ مرتب شده‌اند. ردیف انتهایی جدول همان داده‌های بخش ۳-۱۱-۳-۴ می‌باشد که به منظور مقایسه در اینجا آورده شده است. حضور گرافن در درصدهای وزنی ۰/۰۰۱ سبب افزایش Jsc شده و پارامترهای Pmax و فاکتور پرشدگی را نیز به میزان کمی افزایش داده است، این خود سبب افزایش بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای در این درصد وزنی نسبت به نمونه TiO<sub>2</sub> شده است.

جدول ۴-۹: داده‌های نورتابی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای TiO<sub>2</sub>/GO

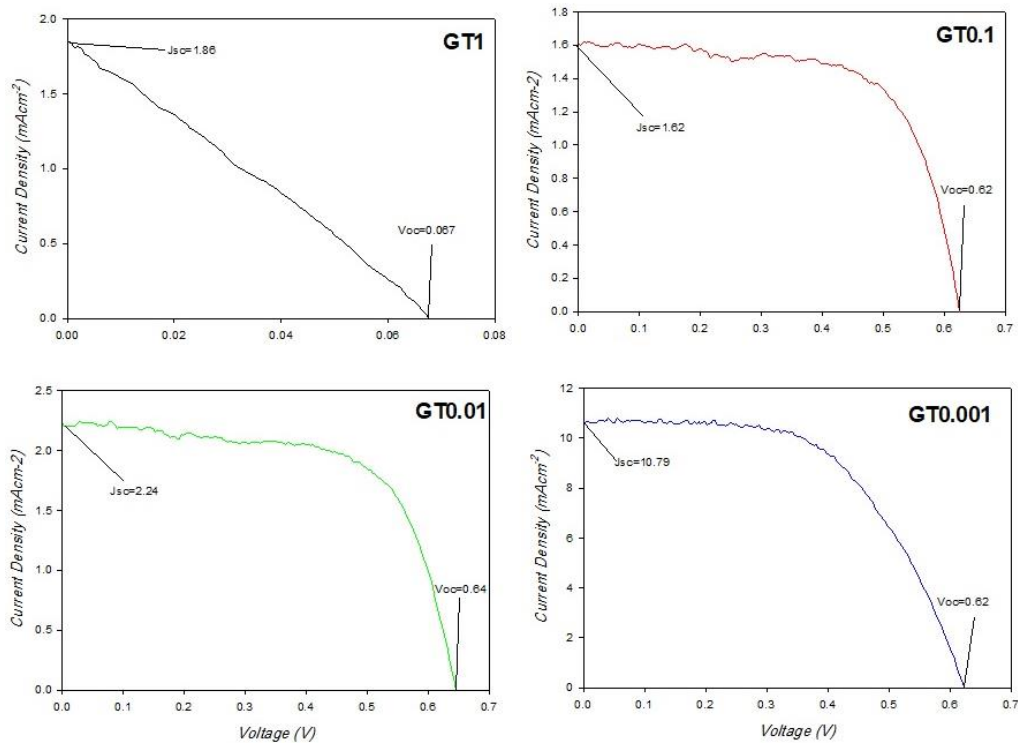
نمونه ها	Pmax( $\mu$ V)	Voc	Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	FF	PCE (%)
GT1	۸	۰/۰۶۷	۱/۸۶	۰/۲۷	۰/۰۳
GT0.1	۱۶۸	۰/۶۲	۱/۶۲	۰/۶۶	۰/۶۷
GT0.01	۲۳۲	۰/۶۴	۲/۲۴	۰/۶۴	۰/۹۳
GT0.001	۹۴۹	۰/۶۲	۱۰/۷۹	۰/۵۶	۳/۸
TiO <sub>2</sub>	۹۳۳	۰/۶۴	۱۰/۱۸	۰/۵۵	۳/۷

اما در خصوص Voc روند متفاوت است، به نحوی که ولتاژ مدار باز با اضافه شدن گرافن به سیستم با کاهش روبروست. توضیح احتمالی این رفتار این است که با افزایش غلظت گرافن نوار رسانش کامپوزیت کاهش یافته و موجب کاهش سیستماتیک Voc دستگاه نهایی می‌گردد. یکی دیگر از دلایل را می‌توان احتمال ارتباط زیاد بین گرافن و الکترولیت دانست که موجب انتقال الکترون بیش از حد از گرافن به الکترولیت شده و نرخ بازترکیب را نیز افزایش می‌دهد در نتیجه Voc و Jsc به طور همزمان کاهش می‌یابند که حاصل آن کم شدن بازده سلول در درصد‌های بالاتر از گرافن در ساختار است [۴۵].

در درصد پایین گرافن PCE و FF افزایش یافته اند که این خود گواه این مدعاست که افزودن گرافن در درصد‌های کم می‌تواند موجب بهبود عملکرد سلول خورشیدی حساس شده به رنگ شود. در زیر نمودار چگالی جریان - ولتاژ نمونه‌های مختلف آورده شده است. در این نمودار هرچه سطح زیر نمودار بیشتر باشد بازده سلول بیشتر است.



شکل ۳۱-۴: مقایسه نمودار چگالی جریان- ولتاژ برای نمونه‌های GT1، GT0.1، GT0.01، GT0.001 و نمونه خالص  $\text{TiO}_2$  (سطح زیر نمودار بازده سلول است).



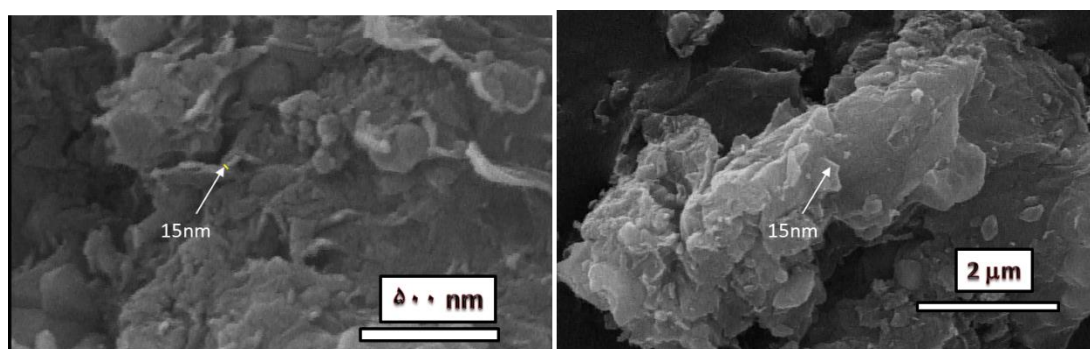
شکل ۳۲-۴: نمودار چگالی جریان - ولتاژ مربوط به نمونه‌های GT1، GT0.1، GT0.01 و GT0.001.



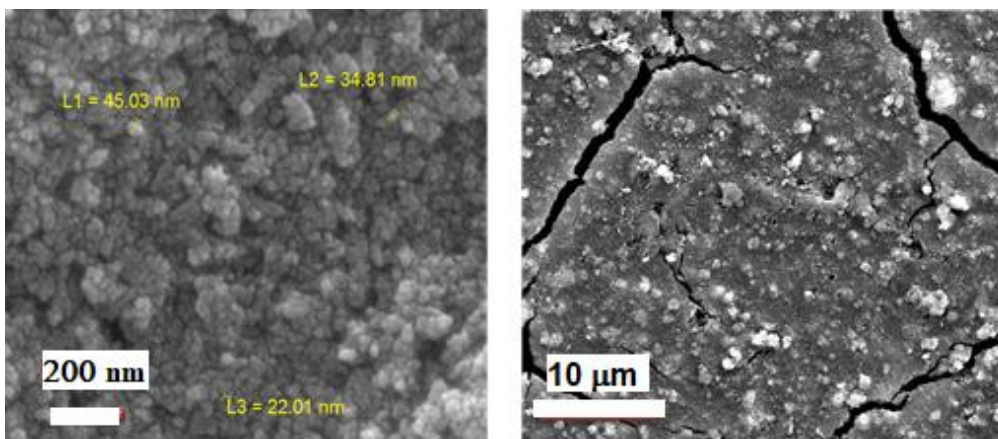
## ۷-۴-۴ مشخصه یابی و ریخت شناسی سطحی برای نمونه GO و نمونه های

TiO<sub>2</sub>/GO

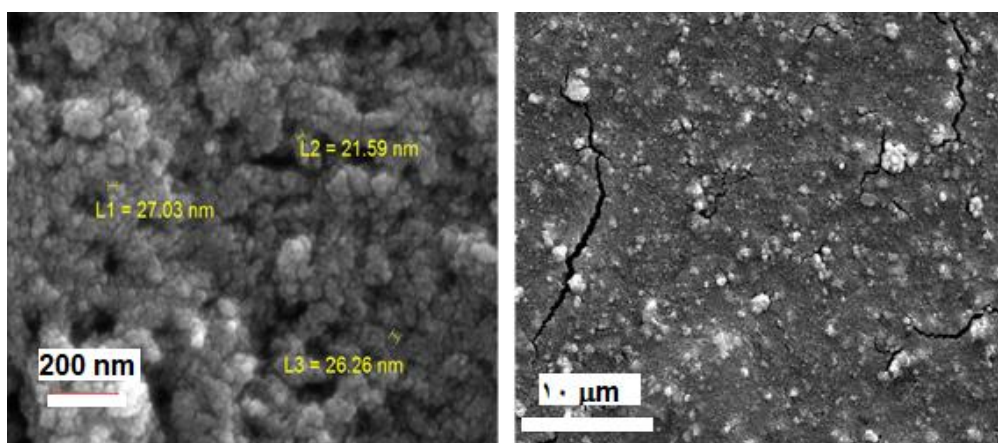
در شکل ۳۳-۴ می توان تصاویر آنالیز سطح نمونه گرافن را مشاهده کرد. صفحات گرافن اکساید با کمی خوردگی شکل گرفته اند، همچنین کمی کلوخه شدن در شکل به چشم می خورد. متوسط ضخامت نانو صفحات اکسید گرافن ۱۲ nm اندازه گیری شده است. در تصویر ۲ μm به خوبی تشکیل نانو صفحات گرافن مشخص است. سطح نانو ذرات کامپوزیتهای GO/TiO<sub>2</sub> با درصد وزنی ۰/۰۰۱ و ۱ به ترتیب در شکل های ۳۴-۴ و ۳۵-۴ قابل مشاهده است. متوسط اندازه ذرات برای نمونه GT0.001، ۳۳/۹ nm و برای نمونه GT1، ۲۲/۹ nm با استفاده از نرم افزار دیجی مایزر محاسبه شد. با افزایش میزان اکسید گرافن اندازه ذرات ریزتر شده اند، علت آن را میتوان ناشی از اثر اندازه ذرات گرافن بر عدم به هم چسبیدگی نانو ذرات تیتانیوم دانست. تصویر سطح هردو نمونه از یکنواختی خوبی برخوردار بوده دارای پراکندگی اندازه ذرات متقارنی است. در تصویر با وضوح ۱۰ μm از سطوح نانو ذرات ترک هایی در سطح دیده می شوند که به احتمال زیاد هنگام خشک شدن لایه ها در دمای ۱۲۰ °C و خروج بخارات و مواد اضافی سنتز از لایه شکل گرفته اند. همانطور که در شکل ۳۵-۴ قابل مشاهده است ترک خوردگی ها در مقیاس ۱۰ μm با افزایش گرافن اکساید کاهش یافته و سطح یکنواخت تری را برای ما به وجود آورده است.



شکل ۳۳-۴: تصاویر ثبت شده SEM برای نمونه گرافن اکساید در مقیاس های ۵۰۰ nm و ۲ μm.

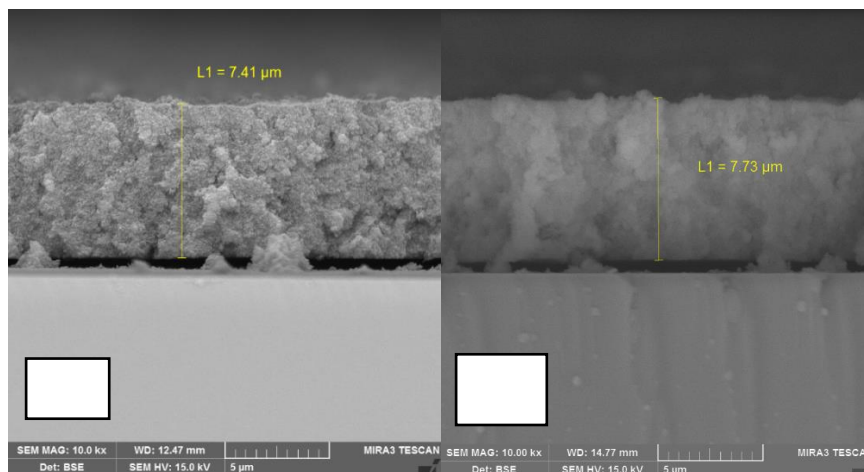


شکل ۳۴-۴: تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه GT 0.001 در مقیاس‌های ۲۰۰ nm و ۱۰ μm.



شکل ۳۵-۴: تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه GT1 در مقیاس‌های ۲۰۰ nm و ۱۰ μm.

در زیر تصاویر ضخامت لایه‌های تشکیل شده از کامپوزیت‌های  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  قابل مشاهده است. تصویر الف برای نمونه GT0.001 و تصویر ب برای نمونه GT1 می‌باشد. ضخامت هر دو لایه تقریباً یکسان بوده که این نشان از موفقیت در تولید لایه یکسان با روش دکتر بلید برای نمونه‌ها دارد.

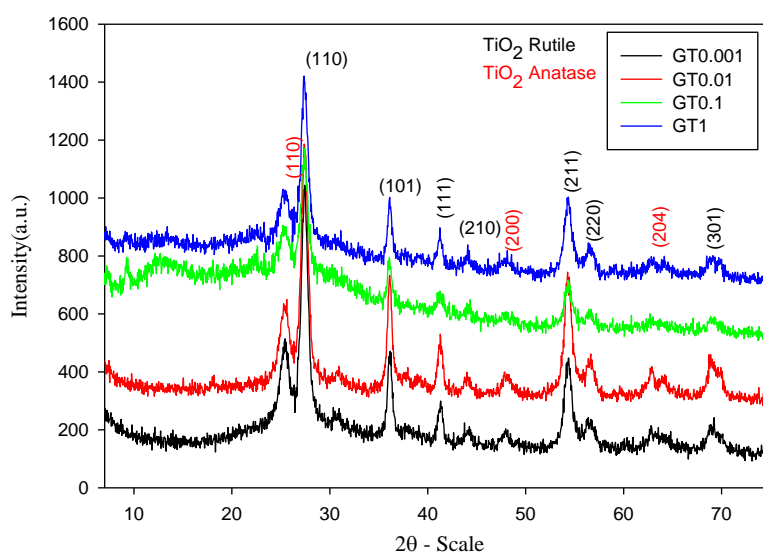


الف  
ب

شکل ۳۶-۴: تصویر ضخامت لایه های کامپوزیتی  $TiO_2/GO$  با استفاده از دستگاه SEM. الف) برای نمونه GT0.001 و تصویر سمت راست ب) تصویر عرضی از سطح نمونه GT1 آورده شده است.

#### ۸-۴-۴ مطالعه ساختاری نمونه های کامپوزیت $TiO_2/GO$

بررسی قله های بدست آمده از آنالیز XRD (شکل ۳۷-۴) برای نمونه های کامپوزیتی مختلف اکسید گرافن/ دی اکسید تیتانیوم نشان داد، هر دو فاز روتایل و آناتاز قله های تیتانیوم دیده می شود. در زوایای  $10^\circ$  تا  $20^\circ$  با اضافه کردن گرافن نمودار یک پیک پهن ظاهر شده و رشد می کند که مربوط به الگوی اکسید گرافن است. داده های آنالیز XRD برای نمونه های مختلف با توجه به کارت استاندارد JCPDS card No.01-089-055 وجود فاز روتایل چهارگوشی از عنصر دی اکسید تیتانیوم به همراه فاز ثانویه چهارگوشی آناتاز با کارت استاندارد JCPDS card No.01-083-2243 نشان داده است. صفحات مربوط به هر دو فاز در شکل ۳۷-۴، نشان داده شده اند.



شکل ۳۷-۴: نمودار XRD بدست آمده برای نمونه های مختلف کامپوزیت  $TiO_2/GO$ .

محاسبه کرنش و اندازه بلورک نانو ذرات با توجه با الگوی پراش اشعه X و با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۳) انجام گرفت. در جدول ۴-۱۰ تا ۴-۱۳، داده های استخراج شده از XRD آورده شده است. اندازه بلورک های  $TiO_2$  (D) (برحسب nm)، کرنش ( $\epsilon$ ) این نانو ذرات و همچنین چگالی در رفتگی ( $\delta$ ) برحسب  $nm^{-2}$  بدست آمده و در جدول ۴-۱۴ آورده شده است.

جدول ۴-۱۰: داده های استخراج شده از نمودار XRD برای نمونه GT0.001.

صفحات	$\beta$	$2\theta$	$\sin\theta$	$\beta\cos\theta$
(۱۱۰)	0.014163	27.455	0.237304	0.013758
(۱۰۱)	0.009067	36.094	0.309797	0.008621
(۱۱۱)	0.014854	41.259	0.352324	0.013901
(۲۱۱)	0.010863	54.352	0.456725	0.009664

جدول ۴-۱۱: داده‌های استخراج شده از نمودار XRD برای نمونه GT0.01.

صفحات	$\beta$	$2\theta$	$\sin\theta$	$\beta\cos\theta$
(110)	0.013937	27.455	0.237304	0.013539
(101)	0.008323	36.094	0.309797	0.007913
(111)	0.010793	41.259	0.352324	0.010101
(211)	0.014619	54.352	0.456725	0.013005

جدول ۴-۱۲: داده‌های استخراج شده از نمودار XRD برای نمونه GT0.1.

صفحات	$\beta$	$2\theta$	$\sin\theta$	$\beta\cos\theta$
(۱۱۰)	0.01487	27.455	0.237304	0.014445
(۱۰۱)	0.008249	36.094	0.309797	0.007843
(۱۱۱)	0.081094	41.259	0.352324	0.075894
(۲۱۱)	0.016004	54.352	0.456725	0.014238

جدول ۴-۱۳: داده‌های استخراج شده از نمودار XRD برای نمونه GT1.

صفحات	$\beta$	$2\theta$	$\sin\theta$	$\beta\cos\theta$
(۱۱۰)	0.013986	27.455	0.237304	0.013587
(۱۰۱)	0.008323	36.094	0.309797	0.007913
(۱۱۱)	0.009634	41.259	0.352324	0.009016
(۲۱۱)	0.015125	54.352	0.456725	0.013455

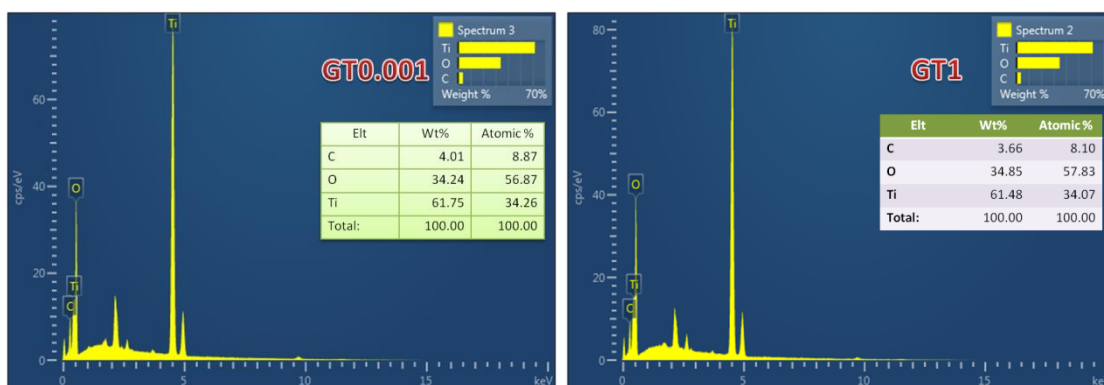
جدول ۴-۱۴: محاسبه میزان اندازه کریستالیت، کرنش و چگالی در رفتگی ذرات

Sample	Crystallite size D (nm)	Strain $\epsilon$	Dislocation density $\delta$ (nm <sup>-2</sup> )
GT0.001	9.2436	0.0065	0.0117
GT0.01	13.8654	0.0010	0.0052
GT0.1	9.9038	0.1950	0.0102
GT1	15.4060	0.0150	0.0042

با اضافه کردن اکسید گرافن اندازه به طور نسبی کمی اندازه بلورک افزایش پیدا کرده است. میزان کرنش نیز به عنوان یک عامل مهم در حال افزایش است. این خود حاکی از آن است که با افزایش گرافن و افزایش کرنش نیروی وارده بر ذرات بیشتر شده است. برای نمونه GT0.1 کرنش بیشترین مقدار ممکنه را دارا بوده و اختلاف زیادی با دیگر نمونه‌ها دارد همین امر از رشد منظم اندازه بلورک‌ها در این نمونه جلوگیری کرده و باعث گشته که در این درصد وزنی، اندازه بلورک نانو ذرات کاهش یافته است. در خصوص چگالی در رفتگی کاهش میزان آن را با اضافه شدن درصد وزنی می‌توان مشاهده کرد. در خصوص نمونه GT0.1 باز هم روند تفاوت داشته که می‌توان علت آن را میزان افزایش زیاد کرنش مواد پیش بینی کرد.

#### ۴-۴-۹ طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X برای نمونه های مختلف TiO<sub>2</sub>/GO

در شکل ۳۸-۴ تصویر آنالیز EDAX نمونه‌های GT1 (در راست) و GT0.001 (در چپ) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است عنصر اصلی تیتانیوم و اکسیژن بوده و کربن در گروه اکسید گرافن نیز به آن اضافه گشته است.



شکل ۳۸-۴: نمودار آنالیز EDAX برای نمونه های مختلف کامپوزیت گرافن اکساید/ تیتانیوم دی اکسید

#### ۴-۵ جمع بندی

این فصل به بررسی سنتز مواد دو بعدی از جمله اکسید گرافن و دی سولفید مولیبدن پرداخته شد، و خواص مختلف آنها جهت بهبود در سلول‌های خورشیدی حساس شده رنگ مورد ارزیابی قرار

گرفت. استفاده از سلول‌های خورشیدی پایه تیتانیوم هدف اول این پژوهش بود برای این منظور، در این بخش مشخصه یابی عنصر دی اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش آبی- گرمایی مورد سنجش قرار گرفت. به منظور تولید لایه فوتوآند، از پودر دی اکسید تیتانیوم بدست آمده خمیر تهیه شد. از خمیر  $TiO_2$  تهیه شده لایه‌ی یکنواختی بدست آمد که در ساخت فوتوآند سلول خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده گشت. در مرحله بعد کامپوزیتی از اکسید گرافن به همراه دی اکسید تیتانیوم تهیه شد و از کامپوزیت حاصل در چهار درصد وزنی متفاوت سلول خورشیدی ساخته شد. نتایج بررسی سلولهای ساخته شده نشان داد، با اضافه کردن اکسید گرافن بازده سلول افزایش یافته و بهبود خواص در آن حاصل شده است.





# فصل پنجم

## پیچگیری و پیشنهادات

## ۱-۵ نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور بهبود خواص سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ تغییر در بخش فوتوآند این سلول‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور سلول خورشیدی رنگدانه‌ای پایه دی اکسید تیتانیوم ساخته و آماده گشت. برای این کار ابتدا دی اکسید تیتانیوم با روش آبی- گرمایی تولید شد و به منظور بررسی خواص، مورد آنالیزهای XRD، SEM، EDAX، FT-IR، RAMAN و طیف سنج UV-vis قرار گرفت. پس از بررسی‌های لازم از پودر دی اکسید تیتانیوم سنتز شده به منظور تولید لایه یکنواخت فوتوآند خمیری ساخته شد. خمیر بدست آمده با روش دکتر بلید بر روی شیشه FTO کشیده شده و پس از فرآیند پخت، لایه‌ی بدست آمده برای جذب رنگ درون رنگدانه N719 قرار گرفت. برای کاتد سلول از شیشه FTO با لایه پلاتین استفاده شد. سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده بازده  $3/73\%$  را ثبت کرد. در گام بعد با هدف بهبود بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای و افزایش لبه جذب فوتوآند تیتانیوم، نانو مواد دو بعدی به منظور اضافه شدن به سلول پایه سنتز شدند. در این بخش مولیبدن دی سولفید در سه pH مختلف در فرآیند هیدروترمال سنتز و مورد مشخصه‌یابی ساختاری و سطحی قرار گرفت. تولید موفق لایه یکنواخت در  $pH=9$  طی فرآیند یک مرحله‌ای سنتز را می‌توان یکی از دست آوردهای موفق این پژوهش برشمرد. از پودرهای دی سولفید مولیبدن بدست آمده جهت خواص نوری لایه یکنواختی تهیه شد، لایه‌ها تحت تابش نور لامپ LED آبی با طول موج  $450\text{ nm}$  و در دمای محیط قرار گرفتند. با استفاده از داده‌های بدست آمده از نورتایی نمودار جریان-زمان حاصله برای همه نمونه‌ها رسم شده و از آن برای بدست آوردن زمان بازیابی، زمان پاسخ و درصد حساسیت نمونه‌های مختلف دی سولفید مولیبدن بهره گرفته شد. نتایج حاصل نشان داد با افزایش میزان pH محلول پیش ماده میزان حساسیت به نور به میزان ۵ برابر افزایش می‌یابد که این نشان از پتانسیل بالای این ماده برای استفاده در ابزارهای اپتوالکترونیکی است. بخش پایانی به سنتز و مشخصه‌یابی نانو صفحات اکسید گرافن به روش هامرز بهبود یافته اختصاص داده شده است. این مواد دو بعدی با خواص ساختاری خوب خود از جمله خواص رسانایی الکتریکی بسیار خوبشان همواره مورد توجه بوده‌اند. پس از سنتز نانو

صفحات اکسید گرافن به منظور افزایش بهره وری در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای کامپوزیتی از این مواد و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در ۴ درصد وزنی مختلف ساخته شد. کامپوزیت های بدست آمده به همراه نانو صفحات گرافن اکساید تولید شده مورد آنالیزهای SEM، UV-vis، RAMAN، FT-IR، XRD و EDAX قرار گرفتند. سلول خورشیدی ساخته شده از کامپوزیت های بدست آمده تحت آنالیز شبیه ساز خورشیدی تحت نور AM ۱/۵ قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد، حضور گرافن در درصد وزنی ۰/۰۰۱ سبب افزایش چگالی جریان اتصال کوتاه و در نتیجه آن افزایش توان بیشینه شده و در نهایت بازده سلول را افزایش می‌دهد. در عین حال ولتاژ مدار باز روند متفاوتی دارد، به نحوی که ولتاژ مدار باز با اضافه شدن اکسید گرافن به سیستم با کاهش روبروست. توضیح احتمالی این رفتار این است که با افزایش غلظت گرافن نوار رسانش کامپوزیت کاهش یافته و موجب کاهش سیستماتیک Voc دستگاه نهایی می‌گردد. یکی دیگر از دلایل را می‌توان احتمال ارتباط زیاد بین گرافن و الکترولیت دانست که موجب انتقال الکترون بیش از حد از گرافن به الکترولیت شده و نرخ بازترکیب را نیز افزایش می‌دهد در نتیجه Voc و Jsc به طور همزمان کاهش می‌یابند که حاصل آن کم شدن بازده سلول در درصدهای بالاتر از اکسید گرافن در ساختار است.

نتایج حاصل نشان داد با استفاده از کامپوزیت اکسید گرافن/ دی اکسید تیتانیوم می‌توان در درصدهای کم وزنی بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای را بهبود بخشید.

## ۲-۵ پیشنهادات

به منظور بهبود هرچه بیشتر بازده بهتر است در درصد وزنیهای دقیق تر کار کرده و همچنین بهتر است از اکسید گرافن کاهش یافته<sup>۱</sup> استفاده شود. تولید و بررسی کامپوزیت ۳ تایی از دی اکسید تیتانیوم / گرافن/ دی سولفید مولیبدن به منظور بهره وری در سلول خورشیدی حساس شده به رنگ می‌تواند یک رویکرد جدید و کاربردی در ساخت این سلول‌ها باشد.

---

<sup>1</sup> reduced graphene oxide

- [1] M. Mosher, "Organic Chemistry. Sixth edition (Morrison, Robert Thornton; Boyd, Robert Neilson)," *Journal of Chemical Education*, vol. 69, p. A305, 1992/11/01 1992.
- [2] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets," *Nat Nanotechnol*, vol. 3, pp. 101-5, Feb 2008.
- [3] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, "Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 35, pp. 52-71, 2010/02/11 2010.
- [4] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, *et al.*, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Adv Mater*, vol. 22, pp. 3906-24, Sep 15 2010.
- [5] <http://edu.nano.ir/index.php>.
- [6] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 109-162, 2009.
- [7] L. J. Cote, J. Kim, V. C. Tung, J. Luo, F. Kim, and J. Huang, "Graphene oxide as surfactant sheets," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, pp. 95-110, 2010.
- [8] X. Yang, X. Zhang, Z. Liu, Y. Ma, Y. Huang, and Y. Chen, "High-Efficiency Loading and Controlled Release of Doxorubicin Hydrochloride on Graphene Oxide," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 17554-17558, 2008/11/13 2008.
- [9] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, "Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review," *Electroanalysis*, vol. 22, pp. 1027-1036, 2010.
- [10] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, and A. Kis, "2D transition metal dichalcogenides," *Nature Reviews Materials*, vol. 2, p. 17033, 2017.
- [11] J. G. Kim, W. S. Yun, S. Jo, J. Lee, and C. H. Cho, "Effect of interlayer interactions on exciton luminescence in atomic-layered MoS<sub>2</sub> crystals," *Sci Rep*, vol. 6, p. 29813, Jul 15 2016.
- [12] X. Li and H. Zhu, "Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications," *Journal of Materiomics*, vol. 1, pp. 33-44, 2015.
- [13] H. Adhikari, C. Ranaweera, R. Gupta, and S. R. Mishra, "Facile Hydrothermal Synthesis of Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) as Advanced Electrodes for Super Capacitors Applications," *MRS Advances*, vol. 1, pp. 3089-3097, 2016.

- [14] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically Thin MoS: A New Direct-Gap Semiconductor," *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 136805, 09/24/ 2010.
- [15] X. Zhang, X. Huang, M. Xue, X. Ye, W. Lei, H. Tang, *et al.*, "Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres," *Materials Letters*, vol. 148, pp. 67-70, 6/1/ 2015.
- [16] Y. J. Li, N. Li, X. Yan, Y. Chi, Q. Yuan, and X. T. Li, "One-Step Hydrothermal Synthesis of MoS<sub>2</sub> Nano-Flowers with High Surface Area and Crystalline," *Key Engineering Materials*, vol. 531-532, pp. 508-511, 2012.
- [17] A. Abinaya and B. G. Jeyaprakash, "Structural, surface and mechanical characterization of spray-deposited molybdenum disulfide thin films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, pp. 582-587, 3// 2015.
- [18] W.-H. Hu, G.-Q. Han, F.-N. Dai, Y.-R. Liu, X. Shang, B. Dong, *et al.*, "Effect of pH on the growth of MoS<sub>2</sub> (002) plane and electrocatalytic activity for HER," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 294-299, 2016.
- [19] O. Salehzadeh, N. H. Tran, X. Liu, I. Shih, and Z. Mi, "Exciton Kinetics, Quantum Efficiency, and Efficiency Droop of Monolayer MoS<sub>2</sub> Light-Emitting Devices," *Nano Letters*, vol. 14, pp. 4125-4130, 2014.
- [20] M. Sabarinathan, S. Harish, J. Archana, M. Navaneethan, H. Ikeda, and Y. Hayakawa, "Controlled exfoliation of monodispersed MoS<sub>2</sub> layered nanostructures by a ligand-assisted hydrothermal approach for the realization of ultrafast degradation of an organic pollutant," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 109495-109505, 2016.
- [21] M.-L. Tsai, S.-H. Su, J.-K. Chang, D.-S. Tsai, C.-H. Chen, C.-I. Wu, *et al.*, "Monolayer MoS<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 8317-8322, 2014/08/26 2014.
- [22] M. Li, D. Wang, J. Li, Z. Pan, H. Ma, Y. Jiang, *et al.*, "Facile hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> nano-sheets with controllable structures and enhanced catalytic performance for anthracene hydrogenation," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 71534-71542, 2016.
- [23] سالاری.مریم، رضایی. مسیح، موسوی خویی، سید محمد، مرعی.پیروز، مصحفی. زهرا "روش های سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم," فصلنامه سرامیک ایران. vol. شماره ۱۰, ۱۳۸۶.
- [24] بهپور.محسن، خلیلیان.هاجر، "مروری بر کاربردهای ویژه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم," ماهنامه فناوری نانو , vol.سال دوازدهم، شماره ۱۱, ۱۳۹۲.
- [25] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>," *J Phys Condens Matter*, vol. 24, p. 195503, May 16 2012.
- [26] مهدیه هوایی، مجید کاظمی، داوود کاظمی، "پایان نامه های فناوری نانو مرتبط با دی اکسید تیتانیوم," ماهنامه فناوری نانو. vol. سال نهم، شماره ۴, تیر ۱۳۸۹.
- [27] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 735-758, 1995/05/01 1995.
- [28] H. Imahori, T. Umeyama, and S. Ito, "Large  $\pi$ -Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, pp. 1809-1818, 2009/11/17 2009.
- [29] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, pp. 145-153, 2003.
- [30] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, vol. 353, p. 737, 10/24/online 1991.

- [31] J. Halme, "Dye-sensitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Technical Review and Preliminary Tests," *Master's Thesis at Helsinki University of Technology*, 2002.
- [32] N. A. Anderson and T. Lian, "Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface," *Annu Rev Phys Chem*, vol. 56, pp. 491-519, 2005.
- [33] L. Andrade, H. A. Ribeiro, and A. Mendes, "Dye-Sensitized Solar Cells: An Overview," 2011.
- [34] I. C. Maurya, Neetu, A. K. Gupta, P. Srivastava, and L. Bahadur, "Natural Dye Extracted From *Saraca asoca* Flowers as Sensitizer for TiO<sub>2</sub>-Based Dye-Sensitized Solar Cell," *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 138, p. 051006, 2016.
- [35] Y. Naeimi and S. Samavi, "Fabrication of a Dye-sensitized Solar Cell and utilization of peripheral mirrors," in *2012 Second Iranian Conference on Renewable Energy and Distributed Generation*, 2012, pp. 137-140.
- [36] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *et al.*, "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4613-4619, 2008.
- [37] N. Fu, C. Huang, Y. Liu, X. Li, W. Lu, L. Zhou, F. Peng, Y. Liu, H. Huang., "Organic-free Anatase TiO<sub>2</sub> Paste for Efficient Plastic Dye-Sensitized Solar Cells and Low Temperature Processed Perovskite Solar Cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 19431-19438, 2015/09/02 2015.
- [38] M. Okuya, K. Nakade, and S. Kaneko, "Porous TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 70, pp. 425-435, 1/1/ 2002.
- [39] C. H. Lee, K. H. Kim, K. U. Jang, S. J. Park, and H. W. Choi, "Synthesis of TiO<sub>2</sub>Nanotube by Hydrothermal Method and Application for Dye-Sensitized Solar Cell," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 539, pp. 125/[465]-132/[472], 2011.
- [40] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 69-96, 1995/01/01 1995.
- [41] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, "A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 73, pp. 51-58, 2002/05/01/ 2002.
- [42] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Efficient Dye-sensitized solar cells for direct conversion of sunlight to electricity* vol. 4, 2009.
- [43] S. Huang, G. Schlichthörl, A. Nozik, M. Grätzel, and A. Frank, "Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 2576-2582, 1997.
- [44] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour., "Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 4806-4814, 2010/08/24 2010.
- [45] K. T. Dembele, G. S. Selopal, R. Milan, C. Trudeau, D. Benetti, A. Soudi, M. Natile, G. Sberveglieri, S. Cloutier, I. Concina, F. Rosei, A. Vomiero., "Graphene below the percolation threshold in TiO<sub>2</sub> for dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 2580-2588, 2015.

- [46] V. V. Burungale, V. V. Satale, A. J. More, K. K. K. Sharma, A. S. Kamble, J. H. Kim, *et al.*, "Studies on effect of temperature on synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanostructures by surfactant free single step hydrothermal route and its photoelectrochemical characterizations," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 470, pp. 108-116, 5/15/ 2016.
- [47] A. Yasin, F. Guo, and G. P. Demopoulos, "Aqueous, Screen-Printable Paste for Fabrication of Mesoporous Composite Anatase–Rutile TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films for (Photo)electrochemical Devices," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, pp. 2173-2181, 2016/04/04 2016.
- [48] J. Wang, S. Dong, T. Guo, J. Jin, and J. Sun, "pH-dictated synthesis of novel flower-like MoS<sub>2</sub> with augmented natural sunlight photocatalytic activity," *Materials Letters*, vol. 191, pp. 22-25, 3/15/ 2017.
- [49] W. Shi, S. Song, and H. Zhang, "Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures," *Chem Soc Rev*, vol. 42, pp. 5714-43, Jul 7 2013.
- [50] M. Kim, W.-S. Son, K. H. Ahn, D. S. Kim, H.-s. Lee, and Y.-W. Lee, "Hydrothermal synthesis of metal nanoparticles using glycerol as a reducing agent," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 90, pp. 53-59, 2014.
- [51] J. H. Adair and E. Suvaci, "Submicron Electroceramic Powders by Hydrothermal Synthesis A2 - Buschow, K.H. Jürgen," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssi re, Eds., ed Oxford: Elsevier, 2001, pp. 8933-8937.
- [52] S. Roa, S. Radhakrishnan, and P. Manidurai, "Synthesis of solar cells sensitized using natural photosynthetic pigments & study for the cell performance under different synthesis parameters," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 720, p. 012035, 2016.
- [53] B. Fultz, Howe, James M., *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials-Springer-Verlag Berlin Heidelberg*: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [54] I. Iordanova, V. Antonov, C. Sprecher, and B. Gueorguiev, *Plasma Sprayed Bioceramic Coatings on Ti-Based Substrates: Methods for Investigation of Their Crystallographic Structures and Mechanical Properties*, 2012.
- [55] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 6, p. 6, July 02 2012.
- [56] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 15, pp. 627-637, 1966.
- [57] P. J. H. Goodhew, John; Beanland, Richard, *Electron Microscopy and Analysis*. CRC Press, 2001.
- [58] رابرت تورنتون موريسون، رابرت نيلسون بويد. مترجمان عيسى ياورى، سيد احمد ميرشكرايى، على سيدى اصفهانى، شيمى آلى. علوم دانشگاهى، اصفهان، (1388).
- [59] <http://academic.uprm.edu/pcaceres/Courses/CHAMINA/HO5.pdf>.
- [60] D. E. N. Joseph Goldstein, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis-Springer*. Characterization & Evaluation of Materials, 2003.
- [61] <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>.
- [62] <http://www.sci.sdsu.edu/TFrey/Bio750/UV-VisSpectroscopy.html>.

- [63] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, and R. Desfeux, "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis technique," *Materials Science and Engineering B97* 2003.
- [64] P. Roy and S. K. Srivastava, "Chemical bath deposition of MoS<sub>2</sub> thin film using ammonium tetrathiomolybdate as a single source for molybdenum and sulphur," *Thin Solid Films*, vol. 496, pp. 293-298, 2006.
- [65] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*: Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [66] J. D. Ingle and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*: Prentice Hall, 1988.
- [67] "Infrared Spectroscopy," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, ed.
- [68] P. Vandenabeele, "Raman Instrumentation," in *Practical Raman Spectroscopy – An Introduction*, ed: John Wiley & Sons, 2013.
- [69] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*: Cengage Learning, 2011.
- [70] R. Wei, H. Yang, K. Du, W. Fu, Y. Tian, Q. Yu, *et al.*, "A facile method to prepare MoS<sub>2</sub> with nanoflower-like morphology," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 108, pp. 188-191, 2008.
- [71] R. Thangappan, S. Kalaiselvam, A. Elayaperumal, R. Jayavel, M. Arivanandhan, R. Karthikeyan., "Graphene decorated with MoS<sub>2</sub> nanosheets: a synergetic energy storage composite electrode for supercapacitor applications," *Dalton Transactions*, vol. 45, pp. 2637-2646, 2016.
- [72] S. V. P. Vattikuti and C. Byon, *Synthesis and Characterization of Molybdenum Disulfide Nanoflowers and Nanosheets: Nanotribology* vol. 2015, 2015.
- [73] X. Zhao, X. Ma, Q. Lu, Q. Li, C. Han, Z. Xing, *et al.*, "FeS<sub>2</sub>-doped MoS<sub>2</sub> nanoflower with the dominant 1T-MoS<sub>2</sub> phase as an excellent electrocatalyst for high-performance hydrogen evolution," *Electrochimica Acta*, vol. 249, pp. 72-78, 2017.
- [74] L. Liang and V. Meunier, "First-principles Raman spectra of MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and their heterostructures," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 5394-401, May 21 2014.
- [75] X. Fan, P. Xu, D. Zhou, Y. Sun, Y. C. Li, M. A. Nguyen, *et al.*, "Fast and Efficient Preparation of Exfoliated 2H MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Sonication-Assisted Lithium Intercalation and Infrared Laser-Induced 1T to 2H Phase Reversion," *Nano Lett*, vol. 15, pp. 5956-60, Sep 9 2015.
- [76] S. Wu, H. Huang, M. Shang, C. Du, Y. Wu, and W. Song, "High visible light sensitive MoS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets for photoelectrochemical biosensing," *Biosens Bioelectron*, vol. 92, pp. 646-653, Jun 15 2017.
- [77] S. Mukherjee, R. Maiti, A. Midya, S. Das, and S. K. Ray, "Tunable Direct Bandgap Optical Transitions in MoS<sub>2</sub> Nanocrystals for Photonic Devices," *ACS Photonics*, vol. 2, pp. 760-768, 2015.
- [78] P. Kongsong, S. Lek, S. Niyomwas, and V. Rachpech, *Photocatalytic Antibacterial Performance of Glass Fibers Thin Film Coated with N-Doped SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>* vol. 2014, 2014.
- [79] M. Chellappa, U. Anjaneyulu, G. Manivasagam, and U. Vijayalakshmi, "Preparation and evaluation of the cytotoxic nature of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by direct contact method," *Int J Nanomedicine*, vol. 10 Suppl 1, pp. 31-41, 2015.
- [80] A. Ignatiev, X. Chen, N. Wu, Z. Lu, and L. Smith, "Nanostructured thin solid oxide fuel cells with high power density," *Dalton Trans*, pp. 5501-6, Oct 28 2008.



- [81] C. Aprile, L. Maretti, M. Alvaro, J. C. Scaiano, and H. Garcia, "Long-lived (minutes) photoinduced charge separation in a structured periodic mesoporous titania containing 2,4,6-triphenylpyrylium as guest," *Dalton Transactions*, pp. 5465-5470, 2008.
- [82] Y. Kim, H. M. Hwang, L. Wang, I. Kim, Y. Yoon, and H. Lee, "Solar-light photocatalytic disinfection using crystalline/amorphous low energy bandgap reduced TiO<sub>2</sub>," *Sci Rep*, vol. 6, p. 25212, Apr 28 2016.
- [83] N. Khatun, Anita, P. Rajput, D. Bhattacharya, S. N. Jha, S. Biring, *et al.*, "Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO<sub>2</sub>: A structural, vibrational and optoelectronic study," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 14128-14134, 2017.
- [84] B. D. Osssonon and D. Bélanger, "Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 27224-27234, 2017.
- [85] M. d. P. Lavin-Lopez, A. Romero, J. Garrido, L. Sanchez-Silva, and J. L. Valverde, "Influence of Different Improved Hummers Method Modifications on the Characteristics of Graphite Oxide in Order to Make a More Easily Scalable Method," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, pp. 12836-12847, 2016.
- [86] S. Gurunathan, J. W. Han, E. S. Kim, J. H. Park, and J. H. Kim, "Reduction of graphene oxide by resveratrol: a novel and simple biological method for the synthesis of an effective anticancer nanotherapeutic molecule," *Int J Nanomedicine*, vol. 10, pp. 2951-69, 2015.
- [87] X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, *et al.*, "Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, p. 6905, 2013.
- [88] G. T. How, A. Pandikumar, H. N. Ming, and L. H. Ngee, "Highly exposed {001} facets of titanium dioxide modified with reduced graphene oxide for dopamine sensing," *Sci Rep*, vol. 4, p. 5044, 2014.
- [89] J. Shen, H. Wang, Y. Zhou, N. Ye, G. Li, and L. Wang, "Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nanocomposite microspheres with hierarchically porous structures for high-performance lithium-ion batteries," *RSC Advances*, vol. 2, p. 9173, 2012.
- [90] S. D. Perera, R. G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, "Hydrothermal Synthesis of Graphene-TiO<sub>2</sub> Nanotube Composites with Enhanced Photocatalytic Activity," *ACS Catalysis*, vol. 2, pp. 949-956, 2012.

## Abstract

In this thesis molybdenum disulfide, titanium oxide and graphene nanocomposites with titanium dioxide were synthesized and evaluated for investigating the effect of photoanode on the performance of dye sensitized solar cells. Structural, elemental composition, surface morphological and optical properties of synthesized samples were studied using XRD, FT-IR, Raman, SEM and UV-Vis. Pastes from synthesized nanoparticles was prepared and were used as photoanode in dye sensitized solar cells devices. In the first stage, TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized as a main material for the reference cell. The fabricated solar cell was characterized using solar simulator. X ray diffraction pattern showed the formation of rutile crystal phase and FT-IR and raman spectroscopy confirmed this result. The fabricated solar cell showed an efficiency of about 3.7%. In order to improving the performance of photoanod, flower like nanosheets of molybdenum disulfide were synthesized using hydrothermal method in three different pHs. XRD analysis confirmed the formation of hexagonal crystal structure for this material. Surface morphological studies showed that nanospheres has more regularity and uniformity in pH=9.5 and caused to form a thin film of MoS<sub>2</sub> during a one step synthesis process. In the photosensitivity analysis, the sample prepared at pH=9.5 showed a sensivity five times bigger than the sample prepared at pH=2.5. In the last part of this thesis, graphene oxide was synthesized using improved hummers method. FT-IR and Raman spectroscopy analysis confirmed the successful synthesis of graphene nanosheets. Synthesized graphene oxide was added to TiO<sub>2</sub> paste in five different weight percentages of 1, 0.1, 0.01, 0.001 wt%. XRD patterns showed the formation of rutile TiO<sub>2</sub> and along with graphene peaks. Raman, FT-IR and EDAX results verified the presence of graphene in composite samples. The cell fabricated using 0.001 wt% TiO<sub>2</sub>/GO showed the highest efficiency of about 3.8%.

Keywords: titanium dioxide, dye-sensitized solar cell, graphene oxide, flower like nanosheets, molybdenum disulfide, nanocomposite.



Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nanophysics

Synthesis and Characterization of Graphene Oxide  
Nanocomposites for solar cell application

By: Ghasem Habibi Jetani

Supervisor:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

September 2018