



# مقایسه ساختار کریستالی، خواص ترابرد الکترونی و بازده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای نانولوله‌ای دی‌اکسید تیتانیم با دو هندسه ته باز و ته بسته

فاطمه محمدپور\*، اسما منصوری نجف آبادی

گروه فیزیک، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

**چکیده:** نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم به روش الکتروشیمیایی آندایز بر فویل تیتانیم ساخته می‌شوند. در کار حاضر، غشای نانولوله‌ای دی‌اکسید تیتانیم با دو هندسه ته باز و ته بسته از زیرلایه تیتانیم جدا شده و مقایسه‌ای بین سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده از آن‌ها انجام می‌شود. برای داشتن نانولوله‌های با ته باز از روش شوک پتانسیل استفاده کردیم. پارامترهای بهینه شوک پتانسیل برای داشتن یک غشای نانولوله‌ای مستحکم با ته کاملاً باز، ولتاژ شوک  $V = 160$  و زمان اعمال  $s = 180$  محاسبه شدند. ما نشان می‌دهیم که استفاده از چنین غشای نانولوله‌ای می‌تواند منجر به افزایش قابل توجهی در بازده سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای شود ( $\eta = 8.73\%$ ). آنالیزهای طیف‌سنجی شدت فوتوجریان تنظیم‌شده (IMPS) و همچنین، طیف‌سنجی شدت فوتولتاژ تنظیم‌شده (IMVS) حرکت الکترونی سریع‌تر و زمان باز ترکیب طولانی‌تری را در فوتوآندهای ساخته‌شده از نانولوله‌هایی با ته باز در مقایسه با نانولوله‌ها با ته بسته نشان می‌دهد. طیف پراش پرتو ایکس (XRD) خواص بلوری مشابهی را در هر دو ساختار نشان می‌دهد.

**واژگان کلیدی:** غشای نانولوله‌ای دی‌اکسید تیتانیم، آندایز، سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، شوک پتانسیل.

f.mohammadpour60@gmail.com

(پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده) حرکت می‌کنند. الکترون‌های برانگیخته شده به نوار رسانش نیم‌رسانا تزریق شده و از طریق نیم‌رسانا به سمت زیر لایه شفاف FTO (شیشه لایه-نشانی شده با اکسید قلع دوپ‌شده با فلورید) می‌رسند. الکتروده شمارنده شیشه FTO آغشته به پلاتین است. بین فوتوآند و الکتروده شمارنده الکترولیت مایع اکسایش-کاهش (به‌طور مرسوم  $I/I^3$ ) تزریق می‌شود که نه تنها رنگ اکسید شده را احیا می‌کند بلکه به عنوان یک رسانا، فوتوآند و الکتروده شمارنده را از نظر الکتریکی به هم وصل می‌کند [۶].

## ۱- مقدمه

سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSCs) به دلیل هزینه پایین و مراحل ساخت آسان مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۱-۳]. فوتوآند در این سلول‌ها ترکیبی از نیم‌رسانای با گاف بزرگ است که با لایه‌ای از موکول‌های رنگ آلی پوشانده شده- است [۴-۵]. الکترون‌ها در مولکول‌های رنگ با جذب نور خورشید در ناحیه مرئی برانگیخته شده و از سطح HOMO (بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده) به سطح LOMO

یکی از نانوساختارهایی که اغلب اوقات بعنوان نیمه‌رسانا در ساخت فوتوآند در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به کار می‌رود نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم ( $\text{TiO}_2$ ) هستند که به روش الکتروشیمیایی آندایز بر فویل تیتانیم رشد می‌کنند [۷-۸]. نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  هندسه‌ای بسیار منظم [۹-۱۰]، مشخصه های نوری و الکتریکی مطلوب [۱۱-۱۳] و مسیری یک پسی برای حرکت الکترون‌ها دارند [۱۴-۱۶].

حضور فویل تیتانیم زیر نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  باعث محدود شدن تابش نور خورشید از سمت فوتوآند در این سلول‌های خورشیدی می‌شود که کاهش بازده تبدیل انرژی را به دنبال خواهد داشت. کاهش بازده تبدیل در این شرایط (تابش از سمت الکتروود شمارنده)، ناشی از جذب نور خورشید توسط الکتروولیت و یا بازتاب نور توسط الکتروود شمارنده آغشته با پلاتین است. بنابراین، گروه‌های تحقیقاتی زیادی تلاش کردند تا بمنظور فراهم کردن تابش از سمت فوتوآند، زیرلایه تیتانیم را حذف کنند [۱۷-۲۰]. یکی از محلول‌های مرسوم برای جدا کردن غشای نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  از زیرلایه تیتانیم محلول سمی HF است [۱۹]. لی و همکارانش تلاش کردند تا از روش سونش خشک و تر در  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  برای باز کردن ته نانولوله‌ها و کارایی بیشتر سلول خورشیدی ساخته‌شده از آن استفاده کنند [۲۱]. گروه شین از محلول اکسالیک اسید برای باز کردن ته نانولوله‌ها استفاده کردند [۲۲]. بنابراین فرایند ساخت غشای نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  فرایندی زمان‌بر و معمولاً نیازمند سونش شیمیایی در محلول‌های سمی است.

در این پژوهش، برای جداسازی غشای نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  از زیرلایه تیتانیم، دو روش متفاوت از میان روش‌های موجود انتخاب شد: روش دوبار-آندایز [۱۹] و روش شوک پتانسیل [۲۰]. در روش اول از سونش شیمیایی در محلول HF برای جداسازی استفاده‌شده که منجر به تولید غشای نانولوله‌ای با ته بسته می‌شود. روش دوم، شوک پتانسیل، یک روش سریع و دوست‌دار محیط زیست بوده و هیچ ضایعه سمی و شیمیایی ندارد. افزون بر این، غشای نانولوله‌ای تولیدشده در این روش هندسه نانولوله‌ای با ته باز دارد. بهینه‌سازی شرایط در روش شوک پتانسیل برای داشتن یک غشای نانولوله‌ای مستحکم با ته کاملاً باز، بطور کامل در این کار بررسی شده است. غشاهای نانولوله‌ای تولیدشده

در دو هندسه ته باز و ته بسته به کمک یک لایه نانوذره‌ای  $\text{TiO}_2$  بر روی شیشه FTO منتقل شده و در ساخت فوتوآند در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای به کار برده شدند. آنالیزهای جریان-ولتاژ جهت اندازه‌گیری بازده تبدیل انرژی سلول و همچنین بازده تبدیل کوانتومی، جهت مقایسه بین سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده انجام شد. پراش پرتو ایکس به منظور بررسی اثر این دو هندسه در بلورینگی ساختارها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیزهای طیف‌سنجی شدت فوتوجریان تنظیم‌شده (IMPS) و طیف‌سنجی شدت فوتولتاژ تنظیم‌شده (IMVS) برای بررسی تفاوت دو ساختار در زمان انتقال الکترون‌ها و همچنین بازترکیب الکترون‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- تجری

ورقه تیتانیم (ضخامت ۰/۱۲۵ mm)، درصد خلوص ۹۹/۷٪، Advent) با استفاده از امواج فراصوت در استون، آب مقطر و اتانول، هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه شسته‌شده و در نهایت با گاز نیتروژن خشک شد. فرایند آندایز در ولتاژ ۶۰ ولت به مدت یک ساعت درون الکتروولیت بر پایه اتیلن‌گلیکول که شامل ۳ درصد حجمی آب و ۰/۱۵ مولار  $\text{NH}_4\text{F}$  بود، انجام شد. نانولوله‌های تولیدشده در این روش، به ورقه تیتانیم چسبیده و ته آن‌ها بسته است. به منظور داشتن یک غشای نانولوله‌ای با ته باز، از روش شوک پتانسیل استفاده شد. در این روش، پتانسیل اعمال شده به نمونه را در آخر فرایند آندایز به طور ناگهانی افزایش می‌دهیم. ولتاژ شوک بین ۱۰۰ تا ۱۸۰ ولت و زمان اعمال آن بین ۱۰ تا ۱۸۰ ثانیه بر نمونه اعمال شد. از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM, Hitach, S4800)، بمنظور تحلیل ریخت شناسی نانولوله‌های ساخته شده استفاده شد. غشای نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  ساخته‌شده به روش بالا با ته باز و ضخامت  $12\mu\text{m}$ ، به کمک لایه نانوذره‌ای دی‌اکسید تیتانیم (Ti-Nanoxide HT, Solaronix) که با روش دکتر بلید بر روی شیشه FTO کشیده شده بود، به این شیشه چسبانده شد. فوتوآند ساخته‌شده پس از اینکه به مدت ۲۰ دقیقه در هوای آزاد خشک شد، در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس پخت مجدد شد. همچنین، غشای نانولوله‌ای با ته بسته ساخته‌شده و پس از

پلاتین است، ساندویچ شدند. در نهایت، الکترولیت (Io-li-tec, ES-0004) در فضای میانی الکترودها تزریق شد.

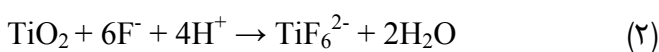
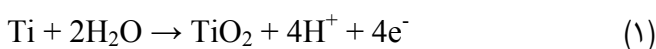
طیف‌سنجی شدت فوتوجریان تنظیم‌شده (IMPS) و همچنین طیف‌سنجی شدت فوتولناژ تنظیم‌شده (IMVS)، در محلول آبی ۰٫۱ مولار  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  توسط نور مدوله‌شده (۱۰ درصد عمق مدولاسیون) با استفاده از یک LED سبز قوی ( $\lambda = 530 \text{ nm}$ ) انجام شد. فرکانس مدولاسیون توسط یک تحلیل‌گر پاسخ فرکانس (FRA, Zahner) کنترل شد. شدت نور فرودی روی سلول توسط یک فوتودیود سیلیکون کالیبره‌شده اندازه‌گیری شد. از یک سلول الکتروشیمیایی سه الکتروده با پلاتین بعنوان الکتروده شمارنده و  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  بعنوان الکتروده مرجع استفاده شده بود.

داده‌های جریان-ولتاژ سلول خورشیدی ساخته‌شده تحت تابش شبیه‌سازی‌شده  $\text{AM } 1.5$  ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) که توسط شبیه‌ساز خورشیدی که لامپ زنون 300 W با یک فیلتر نوری (Solarlight) بود، با اعمال یک بایاس خارجی به سلول و اندازه‌گیری فوتوجریان تولیدشده با کنتور منبع دیجیتالی (Keithley model 2420) محاسبه شدند. اندازه‌گیری بازده تبدیل فوتون ورودی به جریان (IPCE) با یک لامپ زنون ۱۵۰ وات (LOT-Oriel) انجام شد. شدت نور با یک پاورمتر نوری اندازه‌گیری شد.

برای محاسبه میزان بارگیری رنگ، نانولوله‌های حساس‌شده به رنگ در ۵ میلی لیتر از محلول ۱۰ میلی مولار  $\text{NaOH}$  به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شدند. سپس، میزان جذب محلول‌ها تحت تابش UV-Vis با استفاده از اسپکتروفوتومتر ( $\text{Lambda}$ ) (XLS+, Perkin Elmer) بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

آرایه‌های نانولوله‌ای دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی فویل تیتانیوم و به روش الکتروشیمیایی اندازه‌گیری شد داده می‌شوند. رشد نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  بر پایه دو واکنش شیمیایی زیر استوار است [۲۳-۲۴]:



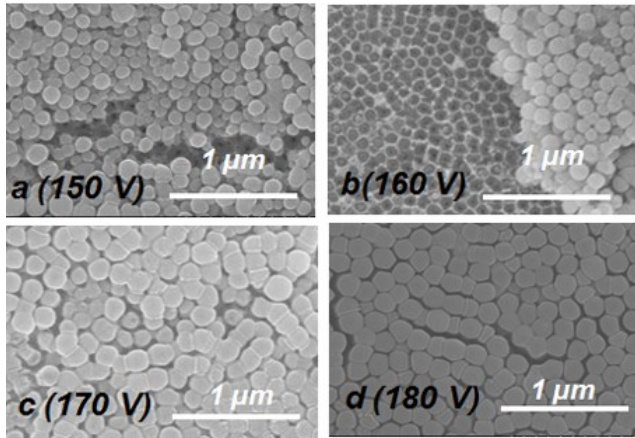
انتقال بر روی شیشه FTO آغشته با لایه نانوذره‌ای  $\text{TiO}_2$  در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس پخت مجدد شد.

برای داشتن یک غشای سالم نانولوله‌ای با ته بسته از روش دوبار اندازه‌گیری استفاده شد [۱۹]. در اندازه‌گیری اول، یک لایه نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  با ضخامت تقریبی  $12 \mu\text{m}$  بر روی فویل تیتانیوم رشد داده شد. اندازه‌گیری به مدت یک ساعت در الکترولیت بر پایه اتیلن‌گلیکول شامل ۳ درصد حجمی آب و ۰٫۱۵ مولار  $\text{NH}_4\text{F}$  در ولتاژ ۶۰ ولت انجام شد. لایه نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  ساخته‌شده بی شکل بوده و پس از پخت مجدد به مدت یک ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس ساختار کریستالی پیدا کرد [۱۹]. سپس، لایه نانولوله‌ای کریستالی‌شده  $\text{TiO}_2$  در همان شرایط آزمایش اندازه‌گیری اول، برای بار دوم اندازه‌گیری شد. در نتیجه، یک لایه نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  بی شکل در زیر لایه اول شروع به رشد می‌کند و یک ساختار دولایه‌ای تشکیل می‌شود. در نهایت، با وارد کردن نمونه دوبار اندازه‌گیری شده در محلول ۰٫۰۷ مولار HF در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و اندکی تکان دادن، لایه نانولوله‌ای ساخته‌شده در مرحله اول از زیر لایه خود جدا می‌شود. در واقع، فصل مشترک دو لایه نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  با ساختارهای کریستالی و بی شکل، تحت انحلال شیمیایی در محلول HF قرار گرفته و منجر به آزادسازی غشای نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  از زیر لایه بی شکل می‌شود [۱۹].

لایه نانولوله‌ای ساخته‌شده در اندازه‌گیری دوم همچنان بی شکل بوده و در نتیجه تحت انحلال شیمیایی در محلول HF، لایه نانولوله‌ای کریستالی‌شده از آن جدا می‌شود.

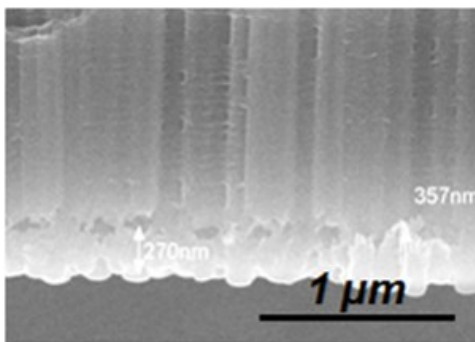
آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با X'pert Philips MPD با یک آشکارساز Panalytical X'celerator با استفاده از گرافیت تک رنگ و تشعشعات  $\text{Cu K}\alpha$  (طول موج  $1.54056 \text{ \AA}$ ) انجام شد.

فوتوآندهای تهیه شده در محلول رنگ  $300 \mu\text{M}$  (D719, Everlight, Taiwan) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس غوطه‌ور شدند. سپس، برای جدا کردن مولکول‌های رنگی که جذب شیمیایی ساختار نشده‌اند، فوتوآند با استونیتریل شسته شده و با جریانی از گاز نیتروژن خشک شد. فوتوآندهای ساخته‌شده به کمک یک کاغذ فاصله دهنده ( $25 \mu\text{m}$ , Surlyn, Dupont) با الکتروده شمارنده که شیشه FTO آغشته‌شده با



شکل ۱: اثر اعمال شوک پتانسیل به مدت ۱۰ ثانیه در ولتاژهای (a) ۱۵۰ V، (b) ۱۶۰ V، (c) ۱۷۰ V و (d) ۱۸۰ V بر ریخت شناسی ته نانولوله‌ها.

شکل ۲: تصویر FE-SEM از سطح مقطع آرایه نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  پس از اعمال شوک پتانسیل ۱۶۰ ولت به مدت ۱۰ ثانیه را با بزرگنمایی بالا نشان می‌دهد.

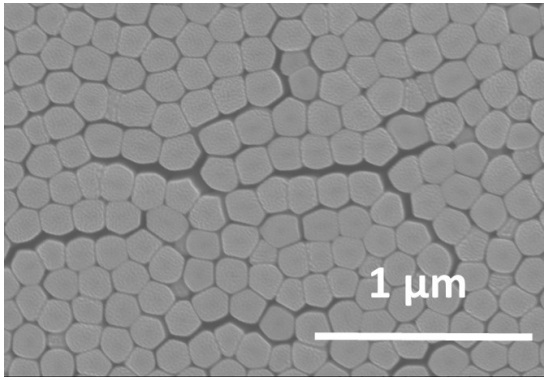


شکل ۲: تصویر سطح مقطع FE-SEM از آرایه نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  پس از اعمال شوک پتانسیل ۱۶۰ ولت به نمونه به مدت ۱۰ ثانیه.

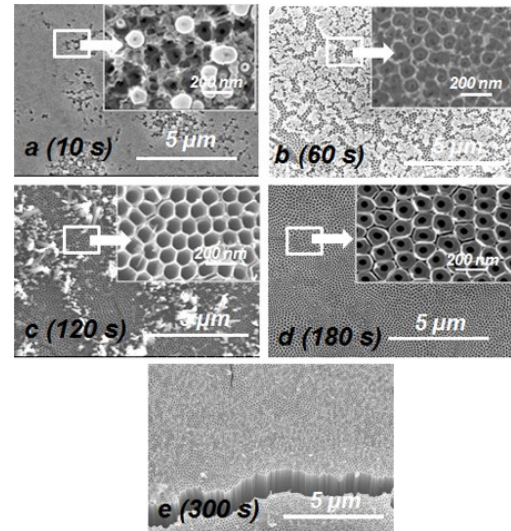
در این شکل، جداسدن تقریبی غشای نانولوله‌ای از قسمت ته نانولوله‌ها به وضوح دیده می‌شود. بنظر می‌رسد افزایش زمان اعمال شوک پتانسیل می‌تواند منجر به جدایی کامل غشای نانولوله‌ای شود. از این رو ولتاژ ۱۶۰ ولت را به عنوان ولتاژ شوک انتخاب کرده و در مرحله پس زمان اعمال این ولتاژ را از ۱۰ ثانیه تا ۳۰۰ ثانیه تغییر دادیم. شکل ۳ (a-e) اثر اعمال شوک پتانسیل ۱۶۰ ولت بر ریخت شناسی ته نانولوله‌ها در بازه‌های زمانی متفاوت را نشان می‌دهد.

معادله نخست، اکسایش به کمک میدان در مرز مشترک فلز/اکسید و دومین معادله انحلال به کمک میدان در مرز مشترک اکسید/الکترولیت در ته نانولوله‌ها را توصیف می‌کند. در طول رشد نانولوله‌ها این دو معادله اکسید و انحلال در تعادل هستند. در کار حاضر بمنظور ساخت غشای نانولوله‌ای با ته باز از روش شوک پتانسیل استفاده می‌شود. در این روش پتانسیل اعمالی به نمونه در مرحله آخر آندایز بصورت ناگهانی افزایش می‌یابد. اعمال شوک پتانسیل به نمونه باعث عدم تعادل در بین دو فرآیند اکسایش و انحلال پذیری می‌شود. حرکت سریع یون‌ها (بدلیل اعمال ولتاژ بالا) باعث به وجود آمدن شکست در لایه اکسیدی و در نتیجه، کنده شدن غشای نانولوله‌ای از روی ورقه تیتانیم می‌شود. برای داشتن یک غشای نانولوله‌ای مستحکم و پایدار که ته همه نانولوله‌ها هم باز شده باشد، نیاز است که پارامترهای شوک پتانسیل شامل اندازه ولتاژ شوک و زمان اعمال آن بهینه شود. در این کار، اندازه ولتاژ شوک را از ۱۰۰ تا ۱۸۰ ولت تغییر دادیم و مشاهده کردیم که اعمال شوک پتانسیل زیر ۱۵۰ ولت اثر قابل ملاحظه‌ای بر نمونه ندارد. با اعمال ولتاژهای شوک بالای ۱۵۰ ولت، بعضی از قسمت‌های غشای نانولوله‌ای از بستر فلزی جدا شدند. تصاویر FE-SEM در شکل ۱ (a-d) اثر اعمال شوک پتانسیل به مدت ۱۰ ثانیه در ولتاژهای بالای ۱۵۰ ولت بر ریخت شناسی ته نانولوله‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصاویر دیده می‌شود با افزایش ولتاژ از ۱۵۰ تا ۱۶۰ ولت، ته نانولوله‌ها شروع به باز شدن می‌کند اما با افزایش بیشتر ولتاژ شوک، نانولوله‌هایی در زیر نانولوله‌های اولیه شروع به رشد می‌کنند.





شکل ۴: تصویر FE-SEM از ته نانولوله‌های ساخته شده به روش دوبار-آندایز.



شکل ۳: اثر اعمال شوک پتانسیل ۱۶۰ ولت بر ته نانولوله‌ها در بازه‌های زمانی متفاوت (a) ۱۰ s، (b) ۶۰ s، (c) ۱۲۰ s، (d) ۱۸۰ s و (e) ۳۰۰ s بر ریخت شناسی ته نانولوله‌ها.

غشاهای نانولوله‌ای با ته باز و ته بسته در ساخت فوتوآند در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای به کار رفتند. برای انتقال این نانولوله‌ها، شیشه FTO با یک لایه ۲ میکرومتری از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  پوشش داده شده و غشای نانولوله‌ای بر روی این لایه منتقل شد. لایه نانوذره‌ای  $\text{TiO}_2$ ، افزون بر ایجاد چسبندگی و پایداری مکانیکی نانولوله‌ها بر شیشه FTO، تماس الکتریکی خوبی بین غشای نانولوله‌ای و شیشه FTO برقرار می‌کند. به منظور بررسی اثر ریخت شناسی نانولوله‌ها بر کارایی فوتولتایی، سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای با ساندویچ کردن این فوتوآندهای حساس شده با رنگ با شیشه FTO آغشته با پلاتین بعنوان الکترود شمارنده و در نهایت، تزریق الکترولیت در بین الکترودها ساخته شد.

طرحواره از سلول‌های خورشیدی ساخته شده با غشای نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  در دو پیکربندی ته باز و ته بسته در شکل a5 دیده می‌شود. شکل b5 نمودار جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده تحت تابش نور شبیه‌سازی شده خورشید AM 1.5 را نشان می‌دهد. مشخصه‌های فوتولتایی تحت شرایط ذکر شده در جدول شماره ۱ جمع‌آوری شده است.

مشخصه‌های فوتولتایی حاصل از آنالیز جریان-ولتاژ در جدول ۱ نشان می‌دهد که ریخت شناسی ته نانولوله‌ها یک فاکتور کلیدی در افزایش بازده سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده از نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  است. به طوری که افزایش قابل توجهی در بازده سلول از ۶٫۷۰٪ تا ۸٫۷۳٪ با باز شدن ته نانولوله‌ها دیده می‌شود (داده‌ها در جدول ۱). بازده کوانتومی با اندازه‌گیری طیف IPCE، شکل c5، افزایش در تبدیل فوتون‌های ورودی به جریان در سلول‌های خورشیدی ساخته شده از غشاهای نانولوله‌ای با ته باز را تایید می‌کند. به طوری که در طول موج حدود

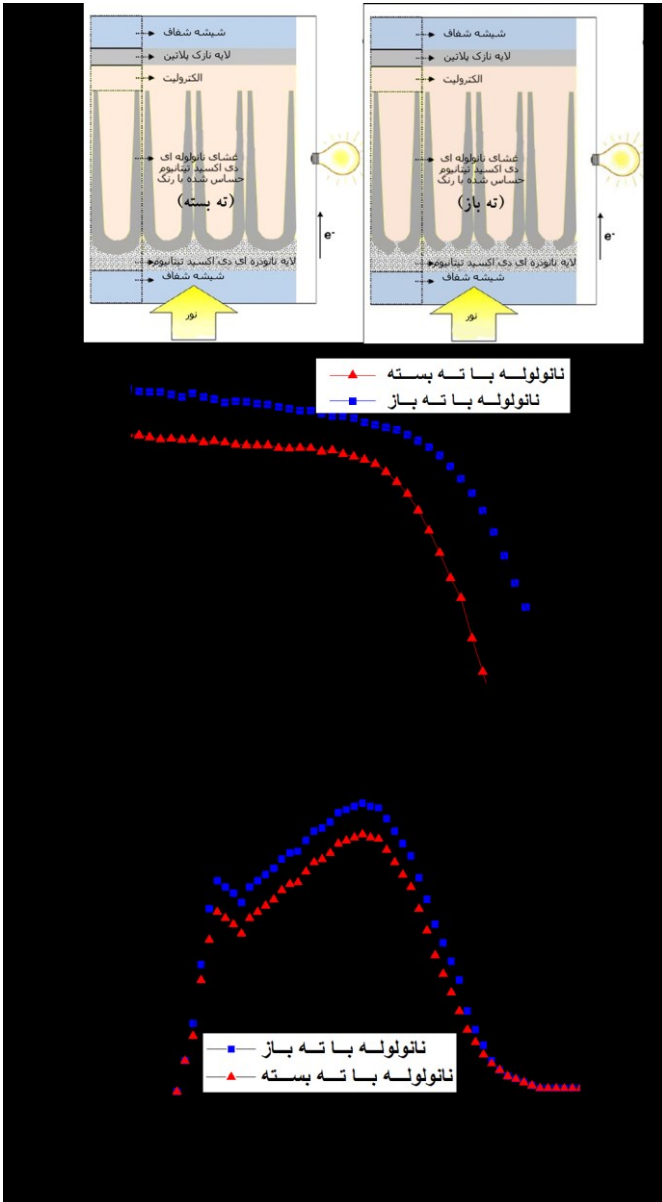
همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، با افزایش زمان اعمال شوک پتانسیل تا ۱۸۰ ثانیه، یک غشای نانولوله‌ای پایدار با ته کاملاً باز بدست می‌آید و اعمال شوک پتانسیل در زمان‌های بیشتر منجر به ایجاد شکستگی در غشای نانولوله‌ای می‌شود (شکل e3). بنابراین برای داشتن یک غشای نانولوله‌ای مستحکم با ته کاملاً باز، پس از یک ساعت فرایند آندایز، پارامترهای مناسب شوک پتانسیل، اعمال ولتاژ ۱۶۰ ولت و زمان اعمال ۱۸۰ ثانیه هستند. ضخامت غشای نانولوله‌ای ساخته شده در این شرایط ۱۲  $\mu\text{m}$  خواهد بود.

یک لایه اکسیدی زیر نانولوله‌ها در مرز مشترک بین نانولوله و فلز تیتانیوم وجود دارد که لایه سدی نامیده می‌شود. بنظر می‌رسد که باز شدن ته نانولوله‌ها با اعمال یک پتانسیل بالا در مرحله آخر فرایند آندایز منجر به حرکت سریع و انبوه یون‌ها درون این لایه سدی و در نتیجه شکست موضعی لایه سدی در اثر افزایش ناگهانی ولتاژ می‌شود [۲۵]. همچنین، اعمال این ولتاژ بالا افزایش شدید حجم لایه اکسیدی را به دنبال داشته که منجر به تنش فشاری در مرز مشترک اکسید و فلز شده و در نهایت به جدا شدن غشای نانولوله‌ای از بستر فلزی خود می‌انجامد [۲۶].

همچنین غشای نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  با ته بسته به روش دوبار-آندایز (در بخش روش آزمایش توضیح داده شد) ساخته شد. تصویر FE-SEM در شکل ۴، به وضوح بسته بودن ته نانولوله‌های ساخته شده در این روش را نشان می‌دهد.

۵۳۰ nm، یک افزایش ۱۰ درصدی در بازده کوانتومی قابل توجه است.

همانطور که در طرحواره a5 دیده می‌شود، هندسه منحنی شکل ته نانولوله‌ها عاملی برای پراکندگی نور خورشید است. بنابراین، حذف این ناحیه با بازکردن ته نانولوله می‌تواند منجر به کاهش پراکندگی نور و جذب نور بیشتری شود. افزون‌براین، باز شدن ته نانولوله‌ها منجر به بارگیری رنگ بیشتری شده، جدول ۱، که در نتیجه آن جذب نور بیشتر و جریان بالاتری در سلول خورشیدی ساخته شده از این نانوساختار قابل پیش‌بینی است. نتایج نشان داده شده در جدول ۱، جریان مدار کوتاه بالاتر و ولتاژ مدار باز بزرگتری را در سلول‌های خورشیدی با ته باز نشان می‌دهد. این نتایج می‌تواند به دو فاکتور کلیدی نسبت داده شود: (۱) انتقال بار سریع‌تر و (۲) جمع‌آوری بار بیشتر در پیکربندی نانولوله‌هایی با ته باز.



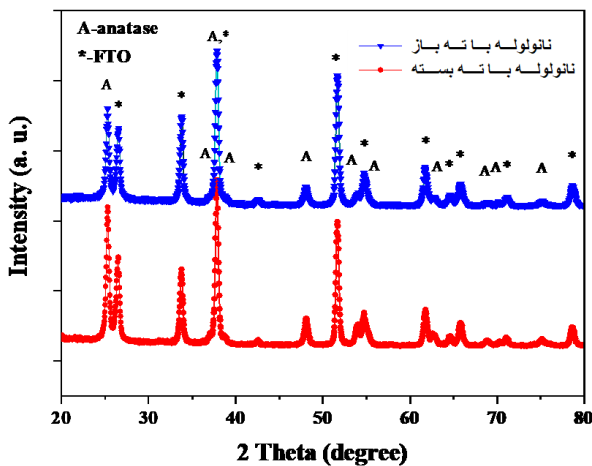
شکل ۵: (a) طرح‌واره از سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده، (b) نمودار جریان-ولتاژ اندازه‌گیری شده تحت نور شبیه‌سازی شده خورشید AM 1.5 و (c) طیف IPCE اندازه‌گیری شده برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با غشای نانولوله‌ای  $TiO_2$  با ضخامت ۱۲ میکرومتر در دو پیکربندی ته باز و ته بسته.

جدول ۱: مشخصات فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با غشای نانولوله-ای  $TiO_2$  با ضخامت ۱۲ میکرومتر در دو پیکربندی ته باز و ته بسته.

هندسه نانولوله	Dye loading ( $mM\ cm^{-2}$ )	$J_{sc}$ ( $mA\ cm^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	ff (%)	$\eta$ (%)
ته بسته	۱۰۷	۱۵.۲۰	۰.۷۲	۶۱	۶.۷۰
ته باز	۱۲۶	۱۷.۹۷	۰.۸۷	۵۶	۸.۷۳

به‌منظور تأیید فرضیه بالا، اندازه‌گیری طیف‌های شدت فوتوجریان تنظیم‌شده (IMPS) برای بررسی خصوصیات انتقال الکترونی و

از نانولوله‌هایی با ته باز و یا ته بسته باشد، آنالیز پراکندگی پرتو ایکس (XRD) بر روی فوتوآندهای پخت مجدد شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  در دو پیکربندی متفاوت انجام شد. نمودار در شکل ۷، حضور ۱۰۰ درصدی فاز آناتاس در هر دو پیکربندی را نشان می‌دهد. بنابراین خواص بلورینگی نمی‌تواند دلیلی برای اختلاف در کارایی سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با دو ریخت شناسی نانولوله‌ای با ته باز و ته بسته باشد.



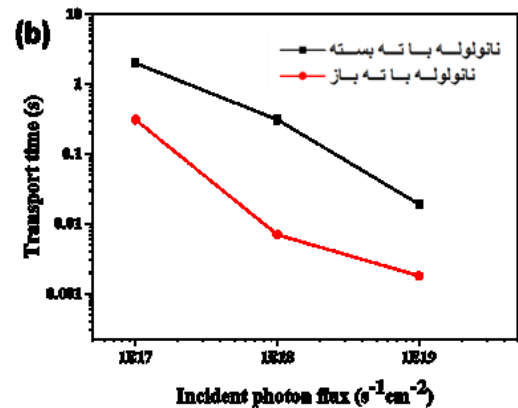
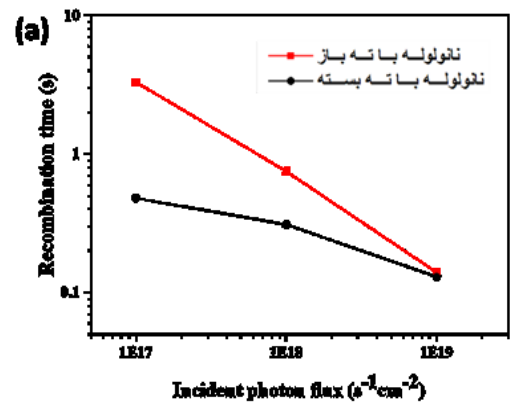
شکل ۷: الگوی XRD از فوتوآندهای پخت مجدد شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  با دو ریخت شناسی نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  با ته باز و ته بسته.

دیده می‌شود که هندسه باز/بسته ته نانولوله‌ها به طور قابل توجهی بر توانایی محلول حساس‌کننده برای نفوذ به کل ساختار  $\text{TiO}_2$  تأثیر می‌گذارد. به عبارت دیگر، ریخت‌شناسی ته باز (تخلخل باز) امکان بارگذاری رنگ را بهبود می‌بخشد و این عامل همراه با انتقال الکترون موثر در پیکربندی لوله‌هایی با ته باز منجر به افزایش قابل توجه کارایی سلول می‌شود.

### ۳- نتیجه‌گیری

غشای نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  با ته باز به روش شوک پتانسیل از زیر-لایه تیتانیوم جدا شد. شرایط بهینه برای داشتن غشای نانولوله‌ای با ته کاملاً باز، اعمال ولتاژ شوک  $160\text{ V}$  در انتهای فرایند آندایز به مدت  $180\text{ s}$  می‌باشد. غشاهای تولیدشده با ته باز و ته بسته بر شیشه FTO منتقل شده و سلول خورشیدی رنگدانه‌ای متناظر با دو پیکربندی ساخته شد. مشخصه‌یابی فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده از نانولوله‌هایی با ته باز بازده تبدیل و

همچنین، شدت فوتوولتاژ تنظیم‌شده (IMVS) برای بررسی میزان بازترکیب الکترون در فوتوآندها انجام شد، شکل ۶ در شکل ۶a به وضوح دیده می‌شود که زمان بازترکیب الکترون‌ها در پیکربندی نانولوله‌هایی با ته باز بسیار کمتر از پیکربندی نانولوله‌ها با ته بسته است و فقط در شدت نور بسیار بالا زمان بازترکیب الکترون‌ها در دو پیکربندی یکسان می‌شود. بازترکیب الکترون‌ها در زمان بیشتر در نانولوله‌هایی با ته باز، منجر به جمع‌آوری بار بیشتر و در نتیجه ولتاژ مدار باز بزرگ‌تر در این پیکربندی می‌شود.



شکل ۶: (a) اندازه‌گیری‌های IMVS و (b) از سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با غشای نانولوله‌ای  $\text{TiO}_2$  با ضخامت  $12\text{ }\mu\text{m}$  در دو پیکربندی ته باز و ته بسته.

آنالیز IMPS از فوتوآندها با پیکربندی‌های ته باز و ته بسته انجام شده و نتایج مربوط به آن در شکل ۶b نمایش داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که الکترون‌ها درون نانولوله‌هایی با ته باز بسیار سریع‌تر از نانولوله‌هایی با ته بسته منتقل می‌شوند و همین امر می‌تواند مؤید جریان مدار کوتاه بالاتر در این پیکربندی باشد.

برای بررسی این موضوع که آیا تفاوت در بلورینگی می‌تواند دلیلی برای کارایی‌های متفاوت سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده

[7] X. Hou, K. Aitola, and P.D. Lund, "TiO<sub>2</sub> nanotubes for dye-sensitized solar cells—A review," *Energy Science & Engineering*, 9(7), 921-937, 2021.

[8] G. Cha, S. Ozkan, I. Hwang, A. Mazare, and P. Schmuki, P, "Li<sup>+</sup> doped anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhanced efficiency of Dye-sensitized solar cells," *Surface Science*, 718, 122012, 2022.

[9] J. M. Macak, L.V. Taveira, H. Tsuchiya, *et al.*, "Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization," *J Electroceram*, 16, 29–34, 2006.

[10] J.M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, "High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium," *Angew Chem Int Ed Engl*, 29;44(14):2100-2, 2005.

[11] V. Zwillig, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier, "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy," *Surface and Interface Analysis*, 27, 629, 1999.

[12] H. Tsuchiya, P. Schmuki, "Less known facts and findings about TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Nanoscale*, 12(15), 8119-8132, 2020.

[13] K. Ahmad, M. Bilal, M.A. Rasheed, Z. Ahmad, A. Shah, Khan, A. Waheed, and A.M. Qasim, "Influence of electrochemical reduction on the optical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes under ambient conditions," *Applied Physics A*, 127(8), 1-10, 2021.

[14] J.R. Jennings, A. Ghicov, L.M. Peter, P. Schmuki and A.B. Walker, "Dye sensitized solar cell Based on Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Transport, Trapping, and Transfer of Electrons,"

همچنین، بازده کوانتومی بالاتری نسبت به پیکربندی نانولوله‌ای با ته بسته را نشان می‌دهد. پیکربندی نانولوله‌ای با ته باز اثر قابل توجهی بر انتقال بار سریع‌تر و جمع‌آوری بار بیشتر دارد. همچنین ساختار متخلخل ته باز نانولوله‌ها منجر به بارگیری رنگ بیشتر و در نتیجه جذب نور بالاتر می‌شود. استفاده از روش شوک پتانسیل برای جداکردن غشای نانولوله‌ای نیازمند استفاده از مواد شیمیایی سمی نبوده و یک روش دوست‌دار محیط‌تلقی می‌شود.

## مراجع

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, 353, 737–740, 1991.

[2] N. S. Nooraid, F. Arith, A. N. Mustafa, M. A. Azam, S. Mahalingam, P. Chelvanathan and N. Amin, "Current advancement of flexible dye sensitized solar cell: A review," *Optik*, 254, p.168089, 2022.

[3] M. Kokkonen, P. Talebi, J. Zhou, S. Asgari, S.A. Soomro, F. Elsehrawy, J. Halme, S. Ahmad, A. Hagfeldt and S.G. Hashmi, "Advanced research trends in dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, 9(17), 10527-10545, 2021.

[4] M. Gratzel, "Solar energy conversion by Dye-sensitized Photovoltaic cells," *Inorganic Chemistry*, 44, 6841, 2005.

[5] M. Yahya, A. Bouziani, C. Ocak, Z. Seferoğlu, and M. Sillanpää, "Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions," *Dyes and Pigments*, 192, 109227, 2021.

[6] A. Agrawal, S.A. Siddiqui, A. Soni, and G.D. Sharma, "Advancements, frontiers and analysis of metal oxide semiconductor, dye, electrolyte and counter electrode of dye sensitized solar cell," *Solar Energy*, 233, 378-407, 2022.



- TiO<sub>2</sub>-nanotube arrays for highly efficient dye-sensitized solar cells,” *Journal of Materials Chemistry*, 20, 1073, 2010.
- [23] L. Sun, S. Zhang, X. W. Sun, X. He, “Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 637(1-2), 6-12, 2009.
- [24] F. Mohammadpour, M. Moradi, “Double-layer TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by two-step anodization: used in back and front-side illuminated dye-sensitized solar cells,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 255-264, 2015.
- [25] Y. Jo, I. Jung, I. Lee, J. Choi, Y. Tak, “Fabrication of through-hole TiO<sub>2</sub> nanotubes by potential shock,” *Electrochemistry Communications*, 12, 616, 2010.
- [26] D. Wang, L. Liu, “TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Tunable Morphology, Diameter, and Length: Synthesis and Photo-Electrical/Catalytic Performance,” *Chemistry of Materials*. 22, 6656-6664, 2010.
- Journal of the American Chemical Society*, 130 (40), 13364-13372, 2008.
- [15] J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, J. Electrochim. Acta. 43, 2773, 1998.
- [16] R. P. Lynch, A. Ghicov, P. Schmuki, J. Electrochem. Soc. 157, G67, 2010.
- [17] W. Zhu, Y. Liu, A. Yi, M. Zhu, W. Li, and N. Fu, “Facile fabrication of open-ended TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with large area for efficient dye-sensitized solar cells,” *Electrochimica Acta*, 299, 339-345, 2019.
- [18] N.S. Peighambaroust, S.K. Asl, R. Mohammadpour, “Improved efficiency in front-side illuminated dye sensitized solar cells based on free-standing one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanotube array electrodes,” *Solar Energy*, 184, 115-126, 2019.
- [19] F. Mohammadpour, M. Moradi, K. Lee, G. Cha, S. So, A. Kahnt, D. M. Guldi, M. Altomare, P. Schmuki, “Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanotube membranes using an optimized annealing profile,” *Chemical Communication*, 51, 1631, 2015.
- [20] F. Mohammadpour, M. Moradi, G. Cha, S. So, K. Lee, M. Altomare, P. Schmuki, “Comparison of Anodic TiO<sub>2</sub>- Nanotube Membranes used for Frontside- Illuminated Dye- Sensitized Solar Cells,” *ChemElectroChem*, 2, 204, 2015.
- [21] L-L. Li, Y-J. Chen, H-P, Wu, N. S. Wang, E. W-G. Diao, “Detachment and transfer of ordered TiO<sub>2</sub>nanotube arrays for front-illuminated dye-sensitized solar cells,” *Energy Environ. Sci.* 4, 3420, 2011.
- [22] C-J. Lin, W-Y. Yu, S-H. Chien, “transparent electrodes of ordered opened-end



# Comparison of crystalline structure, electron transport properties and efficiency in open and closed bottom titanium dioxide nanotube dye sensitized solar cells

F. Mohammadpour\*, A. Mansouri Najafabadi

Physics department, Farhangian University, Tehran, Iran

**Abstract:** Titanium dioxide nanotubes are electrochemically anodized on titanium foil. In the present work, a titanium dioxide nanotube membrane with an open and closed bottom is separated from the titanium substrate and a comparison is made between the dye sensitized solar cells made of them. We used the potential shock method to have open-bottomed nanotubes. The optimum shock parameters of the potential to have a strong nanotube membrane with a fully open bottom, a shock voltage of 160 V and an application time of 180 s were calculated. We show that the use of such a nanotube membrane can lead to a significant increase in the efficiency of dye sensitized solar cells ( $\eta=8.73\%$ ). Intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) as well as Intensity modulated photovoltage spectroscopy (IMVS) showed faster electron transport and longer recombination time in photoanodes made of open-bottom nanotubes compared to closed-bottom nanotubes. X-ray diffraction (XRD) spectra show similar crystal properties in both structures.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> Nanotube, Membrane, Anodization, Dye-Sensitized Solar Cell, Potential Shock