در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir
نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۵، شماره ۳، (۱۳۹۴) ۱۱-۳

مروری بر روش‌های تهیه لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیم برای استفاده در سل‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا

مژگان حسین‌نژاد[۱]، سیامک مرادیان[۲،۳*]، کمال‌الدین قرنجیگ[۳،۴]

۱- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۱۰ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۶/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۲۹ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۹۳/۷/۲

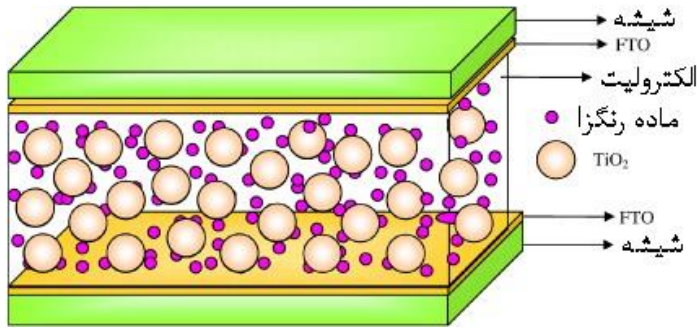
چکیده

در دو دهه گذشته نسل سوم سل‌های خورشیدی یعنی سل‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا یا سل‌های گراتزل نسبت به سل‌های سیلیکونی به دلیل قیمت پایین تولید و بازده نسبتاً بالای تبدیل نور به جریان الکتریسیته بسیار مورد توجه قرارگرفته‌اند. یکی از بخش‌های مهم سل‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا لایه دی‌اکسید تیتانیم پوشش داده شده بر روی FTO می‌باشد که نقش دریافت‌کننده الکترون تهیج یافته ماده رنگزا و انتقال آن به سطح FTO است. بنابراین تهیه و اعمال این لایه نقش بسیار مهمی در عملکرد سل‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا دارد. روش‌های تهیه و اعمال این لایه، به دو طبقه کلی روش فیزیکی و روش شیمیایی تقسیم می‌شود. روش‌های فیزیکی شامل پالس لیزری و اسپاترینگ بوده و روش شیمیایی شامل بخار شیمیایی، سل-ژل، پوشانش غرقه‌ای، پوشانش چرخشی، لایه نشانی افشانش گرمایی و الکتروپوشانش است. روش‌های شیمیایی به دلیل سهولت انجام، عدم نیاز به تجهیزات و شرایط آزمایشگاهی پیچیده نسبت به روش‌های فیزیکی بیشتر مورد توجه هستند. در میان روش‌های شیمیایی فرآیند سل-ژل به دلیل امکان کنترل ویژگی‌ها و ضخامت لایه تهیه شده با سهولت و دقت بالا برتری بیشتری دارد و بیش از سایر روش‌ها در حال رشد و مطالعه است. هدف این مقاله، معرفی روش‌های مختلف در تهیه لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیم برای استفاده در سل‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

سل خورشیدی حساس به ماده رنگزا، خواص فوتوولتاییک، دی‌اکسید تیتانیم، سل-ژل، پالس لیزری.

چکیده تصویری



*نویسنده مسئول: moradian@aut.ac.ir

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 5, No. 3, (2015) 3-11

نشریه علمی ترویجی
مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

A review of methods for the preparation thin layers of titanium oxide for using in dye-sensitized solar cells

Mozhagn Hosseinnezhad[1], Siamak Moradian[2,3*], Kamaladin Gharanjig[1,3]

1- Department of Organic Colorants, Institute of Color Science and Technology, P.O. Box: 16656118481, Tehran, Iran.

2- Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

3- Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute of Color Science and Technology, P.O. Box: 16656118481, Tehran, Iran.

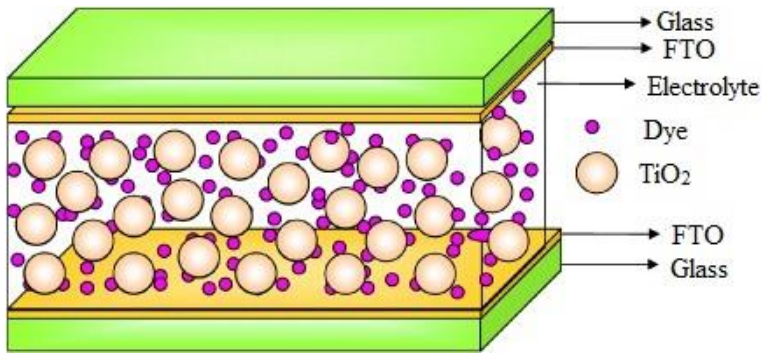
Abstracr

In last two decades, the third generation solar cells in other words, dye-sensitized solar cells or Geratzel cells to silicon cells due to lower production costs and relatively high efficiency of conversion of light to electricity is highly regarded. One of the most important sections of dye-sensitized solar cells is titanium dioxide layer coated on FTO, which the role this layer is the recipient of excited electron dye and transfer to FTO substrate. So the preparation and application of this layer have an important role in the performance of dye-sensitized solar cells. Develop and apply methods this layer is divided into two general classes as physical and chemical methods. The physical methods include laser pulses and spattering and the chemical methods include chemical vapor, sol-gel, dip-coating, spin coating, spray pyrolysis coating and electro-coating. The chemical methods are noteworthy for facility of doing, no need for wrapped laboratory equipment and conditions laboratory compared to the physical methods. Among chemical methods, sol-gel method is important over other chemical methods due to possibility of control of thickness and properties of prepared layer with facility and high accuracy. The aim of the present paper is presentation methods the preparation of titanium dioxide thin films for dye-sensitized solar cells.

Keywords

Dye-sensitized solar cell, Photovoltaic properties, Titanium dioxide, Sol-gel, Laser pulse.

Graphical Abstract



*Corresponding author: moradian@aut.ac.ir

۱- مقدمه

برای تبدیل مستقیم نور خورشید به الکتریسته از سل‌های فوتوولتاییک[1] استفاده می‌شود که کاربرد گسترده آن‌ها در صنعت هوا فضا و استفاده‌های جزئی از آن‌ها در ماشین حساب و ساعت برای همگان شناخته شده است. در دو دهه گذشته سل‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا[2] (DSSCs) به دلیل بازده تبدیل بالا و قیمت پایین نسبت به سل‌های خورشیدی سیلیکونی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. اولین سل خورشیدی حساس به مواد رنگزا توسط گراتزل[3] و همکارانش در سال ۱۹۹۱ تهیه گردید [۲].

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است این سل‌ها شامل ۵ قسمت یه صورت زیر می‌باشند:

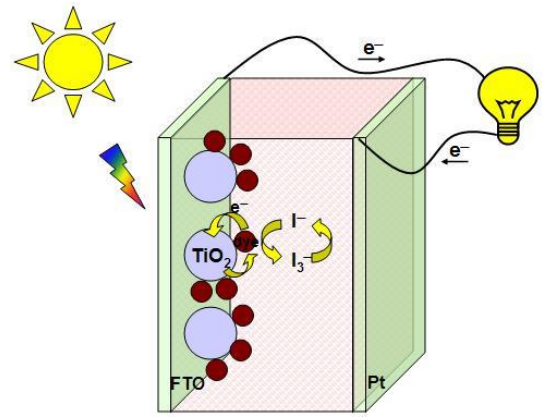
۱- ماده رنگزا، که معمولاً از جنس کمپلکس‌های آلی-معدنی روتنیم است.

۲- لایه اکسید متخلخل که سطح آن باید زیاد باشد و معمولاً یک لایه نانو بلور TiO_2 با ضخامت ۱۰ µm استفاده می‌شود.

۳- الکترود برای جمع‌آوری الکترون‌ها که معمولاً یک لایه اکسید رسانای شفاف مانند SnO_2:F است.

۴- محلول الکترولیت که باید متشکل از یک زوج یون قابل احیاء باشد، برای این منظور محلولی شامل زوج یون‌های (I_3^- / I^-) مناسب است.

۵- یک الکترود احیاءکننده که می‌توانند طلا، پلاتین یا گرافیت باشد [۳].



شکل ۱- سل خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا [۴].

تبدیل انرژی در یک DSSC بر پایه انتقال (تزریق) یک الکترون از حالت برانگیخته نوری ماده رنگزا حساس کننده به باند هدایت (پایه) نیمه‌هادی بلوری شده (TiO_2 تاکنون بیشترین نیمه هادی اکسیدی است که مورد استفاده قرار گرفته است) می‌باشد. این سل‌ها همچنین از یک الکترولیت مایع استفاده می‌کنند (معمولاً یک زوج یدید/تری یدید فعال-ردوکس حل شده داخل حلال آلی است) که برای تامین الکترون منتقل شده ماده رنگزا به لایه دی‌اکسید تیتانیم مورد استفاده قرار می‌گیرد (به عبارت دیگر دوباره حالت پایه ماده رنگزا را ایجاد می‌کند) [۵]. امروزه این فناوری در جهان در حال استفاده است هر چند در کشور ما پدیده‌ای نسبتاً جدید بوده که هنوز به صورت گسترده در دسترس عموم نمی‌باشد. شکل ۲ یک نمونه مرکز خرید در کشور استرالیا را نشان می‌دهد. در سقف این مرکز از صفحات سل خورشیدی استفاده شده و تمام انرژی الکتریکی مورد نیاز از این طریق تأمین می‌گردد [۴]. یکی از کاربردهای صنعتی بسیار جدید این فناوری تولید موبایل و کامپیوترهای قابل حمل توسط شرکت شارپ است این شرکت سلول خورشیدی کوچکی در پشت موبایل نصب کرده است که با قرار گرفتن در معرض نور خورشید حتی در شرایط ابری و مه‌آلود قادر است انرژی الکتریکی مورد نیاز موبایل را فراهم نماید [۴] و دیگری تولید موتورسیکلت و خودروهای کوچک نوری و ساخت مراکز شارژ سل‌های خورشیدی به‌کار رفته در این وسایل در سطح شهر است (شکل ۲) [۶]. به نظر می‌رسد این فناوری با توجه به پیشرفت سریعی که دارد قابلیت جایگزینی بسیاری از منابع تولید انرژی الکتریکی را داشته باشد. از آنجاکه بخش زیادی از کشور ما در مناطق کویری قرار گرفته و انرژی خورشیدی به مقدار زیاد وجود دارد لازم است صنعت به این انرژی پاک توجه بیشتری کند.

شکل ۲- نمونه‌ای از سل خورشیدی به‌کار رفته در صنعت [۵].

[1] Photovoltaic cells
[2] Dye-sensitized solar cells
[3] Gratzel

هدف در این مقاله معرفی روش‌های تهیه و اعمال لایه نازک دی‌اکسید تیتانیم بر روی سطح FTO است. همانطور که گفته شد نقش این لایه دریافت الکترون تهییج یافته ماده رنگزا بوده و در عملکرد سلول خورشیدی تاثیر به‌سزایی دارد. تولید این لایه توسط دو رویکرد کلی شیمیایی و فیزیکی دنبال می‌شود که هر یک دارای چند روش است. روش‌های شیمیایی عبارتند از: روش بخار شیمیایی، روش سل-ژل، روش پوشانش غرقه‌ای، روش پوشانش چرخشی، روش لایه‌نشانی گرمایی و روش الکتروپوشانش و روش‌های فیزیکی شامل روش پالس لیزری، روش اسپاترینگ است. روش‌های شیمیایی به دلیل عدم نیاز به تجهیزات آزمایشگاهی پیچیده و سادگی کاربرد، بیشتر از روش‌های فیزیکی توسعه یافته و مورد توجه هستند. در ادامه به تشریح و معرفی هر یک از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

۲- روش‌های تهیه لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیم برای استفاده در سلول خورشیدی

برای سنتز نانوذرات و لایه نشانی لایه‌های دی‌اکسید تیتانیم از دو روش متداول فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود که در ادامه به معرفی و بررسی عوامل موثر بر هر یک از آنها پرداخته می‌شود.

۲-۱- روش‌های فیزیکی تهیه نانوذرات و لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیم

۲-۱-۱- روش پالس لیزری

لیزر به دلیل پهنای بسامد کوچک، همدوسی و چگالی توان بالای آن ابزار مفیدی در کاربردهای صنعتی و آزمایشگاهی است. می‌توان مواد مختلف را توسط پرتو لیزر تبخیر نموده سپس روی یک بستر مناسب لایه نشانی نمود که این فرآیند پالس لیزری نامیده می‌شود. این روش ساده بوده و تعداد عوامل کمی نیاز به کنترل دارند. به دلیل نرخ گرمایی بسیار بالای سطح هدف ناشی از تابش پالسی لیزر، لایه استوکیومتریک تشکیل می‌شود که مهم‌ترین ویژگی این روش است. مزایای این روش عبارتند از: انتقال استوکیومتری ماده مورد نظر (مثلاً TiO_2) به سطح، توانایی کاربرد گاز بی‌اثر یا واکنش‌پذیر در محیط، قابلیت استفاده از محدوده وسیعی از دما و فشار و تنوع بالا در انتخاب بستر. فرآیند روش پالس لیزری به این صورت است که ابتدا ماده‌ای اولیه با خلوص بالا تهیه شده و توسط تابش یک پالس لیزری پلاسمای ماده اولیه تشکیل می‌گردد. پلاسمای تولید شده به سمت بستر مورد نظر با دمای مناسب هدایت شده و لایه مورد نظر روی آن تشکیل می‌گردد. نقص این روش آن است که به دلیل امکان ایجاد حفره، ناهمگونی، خلل و فرج و پوست پوست شدن به دلیل توان بالای لیزر امکان ساخت نمونه با مقیاس بزرگ امکان‌پذیر نیست. تشکیل لایه به عوامل مهمی وابسته است که عبارتند از: چگالی انرژی، درجه یونیزاسیون، نوع ماده اولیه، دما و خواص فیزیکی-شیمیایی بستر [۷]. تفاوت عمده این روش با روش‌های شیمیایی امکان تشکیل تیتان چند ظرفیتی بر روی بستر است که این ناخالصی در روش شیمیایی به دلیل حضور مولکول اکسیژن در خود ماده پیش‌برنده و یا اعمال در محیط غنی از اکسیژن روی نمی‌دهد. لایه نازک دی‌اکسید تیتانم تهیه شده به روش پالس لیزری برای کاربرد در ادوات فوتونیکی و به‌خصوص سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا است. برای این منظور شرایط مختلف اعمال این روش مثلاً محدوده وسیعی از فشار (از خلاء تا ۶۰۰ تور)، دمای واکنش (از دمای اتاق تا ۱۲۷۳ درجه کلوین) و ماده اولیه (Ti و TiO_2) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد لایه دی‌اکسید تیتانیم تهیه شده برای استفاده در الکترود آند سلول‌های خورشیدی با شرایط ۱۰۰ تور فشار، ۸۰۰ درجه کلوین دمای محیط و TiO_2 به عنوان ماده اولیه بهترین بازده تبدیل (۸٪) را خواهد داشت [۸].

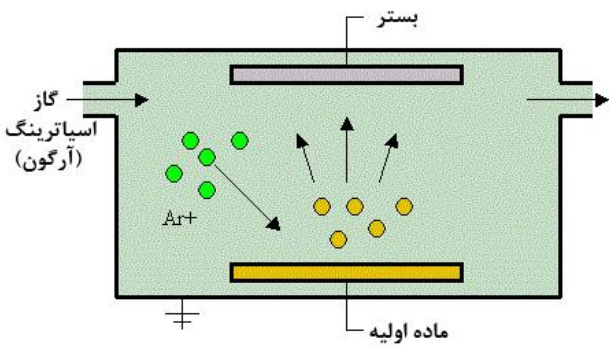
۲-۱-۲- روش اسپاترینگ[1]

مراحل اعمال روش اسپاترینگ عبارتند از:

۱- تشکیل یون‌های هدف: اتم‌های گاز به سمت یک هدف پرتاب می‌شوند و یون‌های هدف کنده می‌شوند. برای مثال یون‌های Ar^+ به سمت ماده اولیه پرتاب شده تا اتم‌های آن کنده شوند.

۲- انتقال به بستر: اتم‌های هدف بعد از کنده‌شدن باید از میان گاز اسپاترینگ (Ar) و گاز پلاسما عبور کنند. الکترون‌ها با اتم‌های خنثی برخورد می‌کند و یون‌های Ar^+ تشکیل می‌دهند. عواملی که سبب کاهش بازدهی می‌شوند عبارتند از: پخش اتم‌ها به صورت تصادفی، از دست رفتن انرژی اتم‌های هدف، واکنش‌های شیمیایی

۳- لایه‌نشانی روی بستر: در این مرحله با استفاده از گاز اسپاترینگ (Ar) لایه مورد نظر روی بستر داغ تشکیل می‌گردد. فشار گاز Ar برای تشکیل یک لایه مناسب بسیار مهم است [۹].



شکل ۳- شمای کلی دستگاه اسپاترینگ [۴].

مزایای این روش شامل خلوص بالای لایه دی‌اکسید تیتانیم تهیه شده، یکنواختی لایه به‌دست آمده و امکان ترکیب چند نانو ماده مختلف است. معایب این روش وابستگی خواص فیلم‌های دی‌اکسید تیتانیم تهیه شده به زاویه بستر و فشار اعمال شده در حین مراحل تولید است. بهترین

[1] Sputtering

شرایط برای تولید یک فیلم یکنواخت با کاربرد مناسب در سلول‌های خورشیدی زاویه ۵۰ درجه بستر و فشار ۲ پاسکال است. راندمان تبدیل سلول خورشیدی تهیه شده با این چنین الکترودی ۸٪ است [۹]. البته باید توجه داشت نقطه قوت این روش امکان استفاده از دو یا چند نانو ذره است به عنوان مثال با استفاده نانو ذرات اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیم می‌توان یک الکترود مناسب برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی تهیه کرد. با کاربرد چنین الکترودی (بدون هیچ تغییر دیگری) بیشینه سطح عملکرد حدود ۷۲٪ و بازده تبدیل ۹/۵٪ خواهد بود یعنی بازده ۱/۵٪ افزایش یافته است [۱۰].

۲-۲- روش‌های شیمیایی سنتز نانوذرات و تهیه لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیم

۲-۲-۱- روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی

در روش لایه نشانی بخار شیمیایی، یک گاز پیش‌برنده (مثلاً SiH_4 و $TiCl_4$) ماده لایه‌نشانی شونده را درون یک محفظه واکنش‌گر لایه نشانی می‌کند. ماده پیش‌برنده به صورت بخار از روی بستر عبور داده می‌شود تا تمام بستر که در دمای بالا (۱۰۰۰ °C-۸۰۰) قرار دارد پوشش داده شود. پس از تماس مولکول‌ها با سطح داغ، بخش‌های ناپایدار و گازی تجزیه شده و قسمت‌هایی که همان ترکیب مورد نظر است بر بستر می‌نشیند. مزیت لایه‌های تهیه شده به روش لایه نشانی بخار شیمیایی نسبت به دیگر روش‌ها آن است که اغلب پوششی سخت و مقاوم در برابر سایش به‌دست می‌آید. برخی از نواقص و مشکلات این روش عبارتند از:

۱ـ برای لایه نشانی دمای بالایی نیاز است بنابراین موادی که در این روش استفاده می‌شوند باید این دما را تحمل کند که انتخاب پذیری مواد را کم می‌کند.

۲ـ با توجه به نوع ماده پیش‌برنده ممکن است محفظه واکنش‌گر سمی و اشتعال‌پذیر شود.

اکنون به تهیه لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیم به روش لایه نشانی بخار شیمیایی و با استفاده از پیش‌برنده آلی-فلزی می‌پردازیم که به روش MOCVD[1] معروف است [۱۱].

برای تهیه الکترود آند سلول‌های خورشیدی، شیشه به عنوان بستر مورد نظر و تیتانیم ایزوپروپوکساید (TTIP) که در دمای اتاق مایع است (دمای ذوب ۲۰°C) به عنوان ماده پیش‌برنده واکنش استفاده می‌شود. این ماده ابتدا در یک کپسول شیشه‌ای که دمای آن توسط دستگاه صفحه داغ کنترل می‌شود بخار شده و سپس توسط گاز اکسیژن به درون محفظه واکنش‌گر برگردانده می‌شود. اکسیژن خالص به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود.

در این فرآیند TTIP طبق واکنش‌های ۱ و ۲ TiO_2 تبدیل می‌شود.

$$Ti(O\text{-}C_3H_7)_4 \rightarrow TiO_2+2C_3H_6+2HOC_3H_7 \qquad \text{دما} \leq ۴۰۰ \qquad (۱)$$

$$Ti(O\text{-}C_3H_7)_4 \rightarrow TiO_2+2C_3H_6+2H_2O \qquad \text{دما} \geq ۴۰۰ \qquad (۲)$$

[1] Metal Organic Chemical Vapor Deposition

سلول خورشیدی تهیه شده با این الکترود دارای بازده ۷٪ است [۱۲]. بهترین نتایج برای تهیه الکترود آند در سلول خورشیدی توسط نام و همکارانش منتشر شده است. آنها از ماده پیش‌برنده $Ti(O^iPr)_4$ و بستر شیشه در دمای ۸۰۰ °C استفاده نمودند و سلول خورشیدی حاوی این الکترود دارای بازده ۸/۲۲٪ است [۱۳].

۲-۲-۲- روش سل-ژل

روش‌های شیمیایی مانند روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی را روش‌های شیمیایی خشک گویند در مقابل روش‌هایی که در آنها از ترکیبات آبدار یا ترکیباتی که در طی فرآیند آن از هیدروکسیل‌ها و قلیاها استفاده شود را روش‌های شیمیایی مرطوب نامیده‌اند.

بنابراین روش سل-ژل یک روش شیمیایی مرطوب است. مزیت این روش نسبت به روش‌های دیگرعبارتند از: مراحل سنتز ساده‌تر، توزیع ذرات همگن‌تر و واکنش‌پذیری اجزاء شیمیایی بالاتر، کاهش مراحل ساخت، اندازه ذرات قابل کنترل (در مقیاس نانو) و چگالی بالاتر.

تهیه لایه نازک با استفاده از فرآیند سل-ژل کمی متفاوت از فرآیند تهیه نانو پودرها بوده و شامل ۴ مرحله است:

(۱) ذرات کلوئیدی مورد نظر در یک مایع پراکنده می‌شوند تا سل تشکیل شود.

(۲) توسط افشانش محلول سل، پوشش‌ها روی بستر لایه نشانی می‌شود.

(۳) با حرکت ذرات روی زمینه و ایجاد اتصالات با یکدیگر و تشکیل پلیمر، یک ترکیب پایدار ژل مانند تولید می‌شود.

(۴) با گرمادهی نهایی ترکیبات آلی و غیرآلی باقیمانده در ژل یک شبکه بلوری و یا بی‌شکل (با توجه به دمای اعمال شده) تشکیل می‌دهند.

در ادامه به بررسی ۲ گزارش راجع به تهیه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم به روش سل-ژل و با کمک روش‌های تکمیلی گرمایی (هیدروترمال) و رسوبی اشاره می‌کنیم. چن[2] و همکارانش با استفاده از روش گرمایی [۱۴] نانو ذرات TiO_2 را توسط رسوب‌دهی هیدروترمال سل-ژل تیتانیم ایزوپروکساید، که به دنبال عملیات هیدروترمال یا کلسینه‌کردن انجام می‌گیرد، تهیه کردند. مقداری از تیتانیم ایزوپروپوکساید در اتانل بدون آب حل شده سپس با یک محلول آبی-الکلی با نسبت مولار آب/آلکوکساید = ۱۷۰/۳ مخلوط می‌شود. محلول ایزوپروپوکساید در دمای اتاق به تدریج همراه با هم‌زدن شدید به محلول آبی اضافه می‌شود. رسوب سفید رنگی از اکسیدهای آبی به عنوان نمونه تشکیل می‌شود و محلول برای ۳ ساعت هم‌زده می‌شود. با استفاده از سانتریفیوژ رسوب به‌دست آمده از محلول الکلی مادر جدا شده و دوباره در الکل حل می‌گردد تا تمامی تجمعات برطرف شوند. این فرآیند شستشو ۵ بار تکرار می‌شود. رسوب نهایی در مجاورت اکسیژن و در دمای ۴۵۰ °C کلسینه می‌شود. بازده تبدیل در سلول خورشیدی تهیه شده با استفاده از این الکترود ۴/۵٪ است.در گزارش دیگری تانگ[3] و همکارانش [۱۵] برای

[2] Chen
[3] Tang

تولید نانو ذرات ابتدا محلول NH_4OH یا HNO_3 را با آب رقیق کرده تا غلظت NH_4OH به ۲/۵ ٪ برسد. سپس $Ti(OC_4H_9)_4$ با HNO_3 یا NH_4OH رقیق‌شده و به تدریج همراه با هم‌زدن اضافه می‌شود تا یک محلول شفاف به‌دست آید. محصول آبکافت یک رسوب بوده که محصول را شسته و در دمای ۵۰-۴۰ °C خشک و سپس کلسینه می‌گردد. بازده تبدیل در سلول خورشیدی تهیه شده با استفاده از این الکترود ۴/۸٪ است. در گزارش دیگری اثر حلال و دما بر الکترود تولید شده مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد بیشترین بازده تبدیل برای سلول خورشیدی زمانی به‌دست می‌آید که فرآیند سل-ژل در دمای ۴۵۰ °C و محلول آبی-الکلی با نسبت مولار ۱:۳ باشد در چنین شرایطی بازده تبدیل سلول خورشیدی حدود ۱/۳٪ بهبود می‌یابد [۱۶].

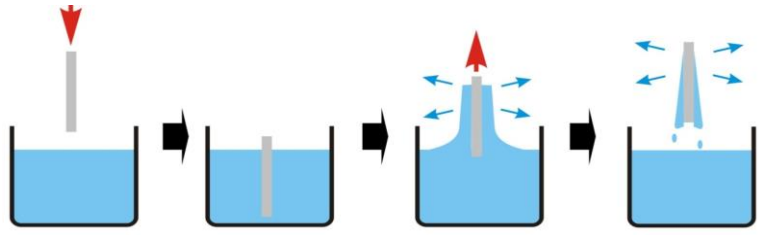
۲-۲-۳- روش پوشانش غرقه‌ای[1]

در این روش ابتدا یک محلول سل-ژل با غلظت و گرانروی مشخص تهیه می‌گردد سپس یک بستر مناسب با سرعتی معین درون محلول فرو برده شده و پس از معلق شدن در محلول بیرون آورده می‌شود. ضخامت پوشش به طور عمده با سرعت بیرون آمدن بستر از محتویات جامد و گرانروی محلول تعیین می‌شود. نکته جالب توجه این روش در این است که با انتخاب گرانروی مناسب ضخامت پوشش می‌تواند از ۲۰ nm تا ۵۰ µm تغییر کند. پس از پوشش‌دهی، لایه ژل تهیه شده بر روی بستر گرمادهی می‌شود تا فقط ماده مورد نظر به جا بماند و بقیه اجزای ناخواسته به صورت بخار خارج شوند. مزیت این روش آن است که هر لایه را پس از گرمادهی می‌توان مجدداً پوشش‌دهی کرد. ضخامت لایه و همچنین خواص دیگر مانند شفافیت و تخلخل وابسته به تعداد دفعات غوطه‌وری است. در اینجا به تهیه لایه‌های نازک نانو ساختار دی‌اکسید تیتانیم به این روش می‌پردازیم [۱۷]. برای تهیه محلول اولیه از ماده پیش‌برنده تیتانیم ایزوپروپکساید، ایزوپروپیل و کلریداسید استفاده شده است. محلول پیش‌برنده در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت همزده شده سپس ۴ ساعت در حالت پایدار و غیرفعال قرار داده می‌شود تا گرانروی به مقدار دلخواه برسد. برای اطمینان از پوشش یکنواخت و یک‌دست، بستر توسط ضدعفونی‌کننده‌ها (استن و آب مقطر) تمیز می‌شود. زیر لایه به طور عمود به درون حمام محلول تهیه شده فرو برده می‌شود و با سرعت ۱ mm/s بیرون کشیده می‌شود که سرعت لازم برای چگالش و آبکافت پوشش بر روی بستر است. در طول فرآیند فرو بردن لایه در هر دو طرف بستر تشکیل می‌شود. لایه‌ها در هوا به مدت ۳۰ دقیقه خشک می‌شوند تا پیوندهای شیمیایی بین لایه و بستر تشکیل شود. سپس آنها را در دماهای ۱۰۰ تا ۴۰۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه گرمادهی می‌کنند تا بلوری‌شدن و لایه نشانی روی بستر کامل شود (شکل ۴) [۱۷]. همانطور که اشاره شد ضخامت لایه تهیه شده بر روی بستر به سرعت خروج آن از محلول وابسته است و ضخامت تاثیر چشمگیری در عملکرد سلول خورشیدی دارد. برای مثال دو سلول خورشیدی با ضخامت الکترود آند ۱۰ و ۱۵میکرومتر به ترتیب دارای بازده ۲/۴۰٪ و ۱/۸۶٪ هستند. بنابراین ضروری است با توجه به جنس بستر و شرایط محیطی بهترین زمان را انتخاب نمود که برای سطح شیشه در دمای ۲۵ °C سرعت بهینه ۱ mm/s است [۱۸].

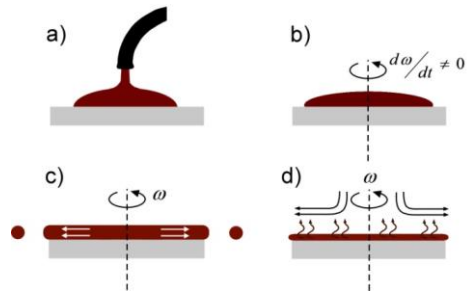
۲-۲-۴- روش پوشانش چرخشی[2]

در این روش نیز ابتدا محلول به روش سل-ژل تهیه می‌شود. سپس بر روی بستری که حول محور عمود بر آن می‌چرخد به مقدار معین برای تهیه یک ضخامت خاص قرار داده می‌شود و توسط چرخش حول محور، به مرور محلول برروی سطح بستر پخش شده و تشکیل یک لایه نازک را روی بستر می‌دهد. هم‌زمان بستر در دمای مناسب گرمادهی می‌شود تا لایه بلوری تشکیل شود و حلال تبخیر شود (شکل ۵). ضخامت این گونه لایه‌ها بین ۱۰nm تا ۱۰µm تغییر می‌کند. کیفیت پوشش‌دهی به مشخصه‌های رئولوژی مایع پوشش‌دهنده وابسته است.

[1] Dip Coating
[2] Spin Coating



شکل ۴- فرآیند پوشانش غرقه‌ای [۴].



شکل ۵- فرآیند پوشانش چرخشی [۴].

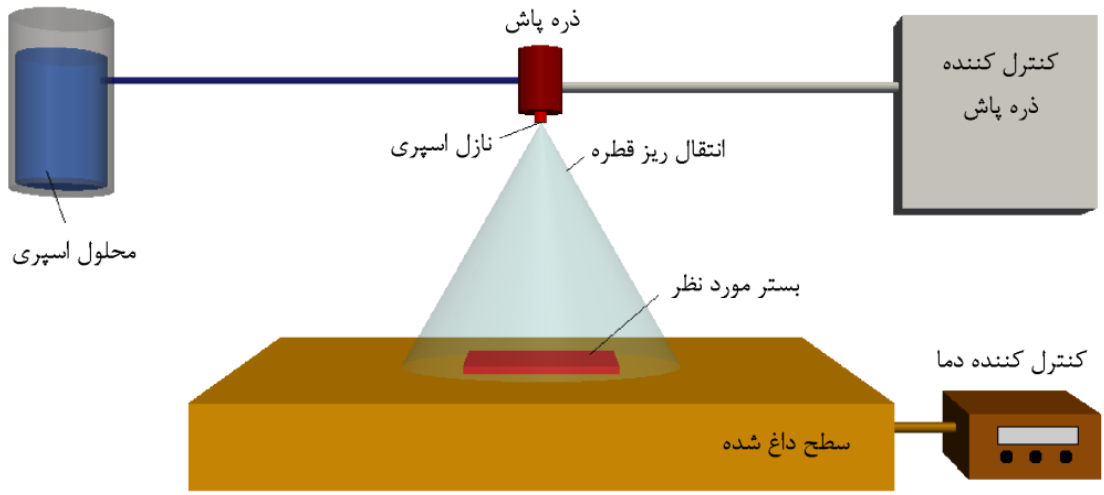
اکنون تهیه لایه‌های نازک نانو ساختار دی‌اکسید تیتانیم را به این روش شرح می‌دهیم. برای تهیه محلول مورد نظر در گزارشات معمولاً تیتانیم ایزوپروپکساید به عنوان پیش‌برنده استفاده می‌شود. در این روش از پیش‌برنده تیتانیم تری‌بوتوکساید ($Ti(OBu)_4$) به عنوان پیش‌برنده استفاده شده است. سرعت چرخش دستگاه ۳۰۰۰ rpm در مدت ۴۰ s و سپس در دمای ۱۵۰ °C روی صفحه داغ به مدت ۱۰ دقیقه می‌ماند تا برای لایه نشانی بعدی که برای ضخیم‌تر کردن لایه است، آماده شود [۱۹]. مزایای این روش عبارتند از: حذف و یا ادغام چرخش متغیرها، امکان دست‌یابی به ضخامت‌های متنوع با تغییر سرعت اسپین و یا تغییر گرانروی محلول، توانایی تولید یک فیلم یکنواخت، قیمت پایین و فرآیند اعمال سریع. این روش تنها یک نقص مهم دارد و آن این است که امکان پوشش‌دهی برای بسترهای بزرگ با سرعت بالا وجود ندارد زیرا پوشش ایجاد شده یکنواخت نخواهد بود بنابراین برای قطعات بزرگ باید سرعت پوشش‌دهی پایین و کنترل شده باشد [۲۰]. یکی از کاربرد مهم این روش تولید الکترود آند برای استفاده در سلول خورشیدی است. برای مثال وانگ و همکارانش با استفاده از این روش سلول خورشیدی با بازده تبدیل ۳/۲۵٪ تهیه کردند [۲۱] و در گزارش دیگر با استفاده از این روش سلول خورشیدی با بازده ۷/۸٪ ارائه گردید [۲۲].

۲-۲-۵- روش لایه نشانی افشانشی گرمایی[1]

در این روش ابتدا محلول اولیه شامل یک ماده پیش‌برنده و یک حلال و مواد افزودنی که جنس و ضخامت لایه را تعیین می‌کند با نسبت‌های مشخص آماده شده، سپس برای کار با دستگاه افشانشی استفاده می‌شود. دستگاه افشانشی شامل یک مخزن می‌باشد که محلول در آن ریخته شده و این مخزن توسط لوله‌ای از جنس سیلیکون به نازل وصل گردیده است. نازل دارای قطری در حدود ۰/۱ mm برای ریزکردن ذرات و افشاندن آنها از یک ارتفاع معین قابل تنظیم برروی یک صفحه داغ است که بسترها را برای لایه نشانی روی صفحه داغ قرار می‌دهیم. از یک گاز برای حمل محلول به درون نازل و پاشیدن آن به صورت افشانه‌ای بر روی بسترها استفاده می‌شود که فشار گاز و قطر نازل اندازه ذرات و کیفیت لایه را تحت تأثیر قرار می‌دهند. از آنجایی که که بستر روی صفحه داغ با دمای مناسب برای واکنش شیمیایی محلول قرار داده می‌شود، پس از آنکه محلول با فشار گاز از نازل بر روی بستر پاشیده شد بلافاصله مواد اضافی و ناخالصی‌ها به صورت بخار خارج شده و فقط ماده مورد نظر (در اینجا TiO_2) برروی بستر باقی می‌ماند و لایه را تشکیل می‌دهد. پس از اتمام لایه نشانی بستر تا دمای محیط سرد می‌گردد. مشابه روش اسپاترینگ، برای تشکیل یک لایه یکنواخت و همگن بر روی بستر، نازل یک حرکت روبشی و صفحه داغ یک حرکت دورانی را با سرعتی قابل تنظیم انجام می‌دهند. نصب یک هود به خروج گازهای ناشی از واکنش روی سطح بستر کمک می‌کند و مانع از مزاحمت آنها هنگام پاشیدن محلول برروی بستر می‌شود (شکل ۶) [۲۳].

مزایای این روش عبارتند از: امکان تهیه سطوح بزرگ با ضخامت‌های متنوع، توانایی تولید یک فیلم یکنواخت و قیمت پایین. نقص اساسی این روش آن است که برای پوشش‌دهی با ضخامت مناسب نیاز به کنترل دمایی وجود دارد در غیر این‌صورت فیلم‌های تولید شده دارای نایکنواختی و خلل و فرج نامطلوب خواهد بود [۲۴]. یکی از کاربرد مهم این روش تولید الکترود آند برای استفاده در سلول خورشیدی است. برای مثال در یک پژوهش با استفاده از این روش سلول خورشیدی با بازده تبدیل ۴/۸٪ تهیه شد [۲۵] و در گزارش دیگر سلول خورشیدی با بازده ۷/۸٪ ارائه گردید [۲۶].

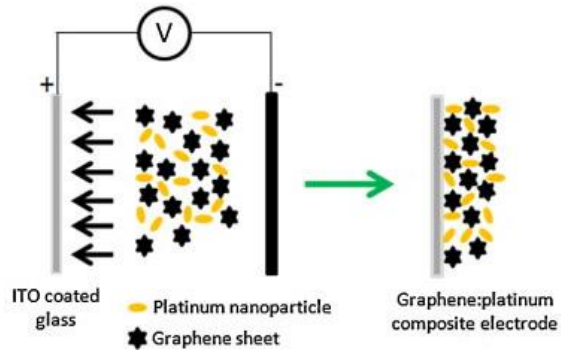
[1] Spray Pyrolysis Coating



شکل ۶- فرآیند لایه نشانی افشانش گرمایی [۲۳].

۲-۲-۶- روش لایه نشانی الکتروپوشانش

روش لایه نشانی الکتروپوشانش یک روش مرسوم برای لایه نشانی سطوح فلزی در صنعت خودرو است. اما یکی از کاربردهای نسبتاً جدید این روش لایه نشانی سطوح هادی مانند شیشه FTO برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی است. در این روش ذراتی یک سوسپانسیون آبکی که به صورت الکتریکی باردار شده‌اند بر روی یک سطح هادی لایه‌نشانی می‌شوند (شکل ۷). برای لایه‌نشانی دی‌اکسید تیتانیم از نمک‌های آن مانند $TiCl_4$، $TiCl_3$، $(NH_4)_2[TiO(C_2O_4)_2]$ و $Ti(SO_4)_2$ استفاده می‌شود. گاهی اوقات مواد فعال سطح برای کنترل رشد و یکنواختی فیلم به محلول مادر اضافه می‌شود. مزایای این روش عبارتند از: تهیه یک پوشش بسیار یکنواخت بدون ترک و خلل و فرج، تولید پوشش با خلوص بالا، کاربرد برای محدوده وسیعی از مواد (فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و غیره)، سهولت کنترل ترکیب پوشش و قیمت پایین [۲۷]. یکی از کاربرد مهم این روش تولید الکترود آند برای استفاده در سلول خورشیدی است. برای مثال در یک مقاله با استفاده از این روش سلول خورشیدی با بازده تبدیل ۶/۳٪ تهیه شد [۲۸] و در گزارش دیگر سلول خورشیدی با بازده ۸/۲٪ ارائه گردید [۲۹].



شکل ۷- فرآیند لایه نشانی الکترو پوشانش [۲۹].

۳- نتیجه‌گیری

در دو دهه گذشته استفاده از انرژی خورشیدی برای تولید انرژی الکتریکی به عنوان یک منبع زیست سازگار بسیار مورد توجه قرار گرفته است. برای تبدل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی از سل‌های خورشیدی استفاده می‌گردد. یکی از اجزای اصلی سل‌های خورشیدی الکترود کار می‌باشد که نقش آن دریافت الکترون تهییج یافته ماده رنگزا وانتقال آن به سطح FTO است. دو طبقه کلی روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای تهیه الکترود آند در سلول‌های خورشیدی وجود دارد. روش‌های فیزیکی بارتند از: پالس لیزری و اسپاترینگ بوده و روش شیمیایی شامل بخار شیمیایی، سل-ژل، پوشانش غرقه‌ای، پوشانش چرخشی، لایه نشانی افشانش گرمایی و الکتروپوشانش است. در روش پالس لیزری امکان انتخاب وسیع بستر و انتقال استوکیومتری ماده ورد نظر وجود دارد اما نقص این روش ایجاد خلل و فرج و نقص در پوشش شده است که این نواقص در روش اسپاترینگ وجود ندارد اما برای به‌دست آوردن یک پوشش مطلوب باید زاویه بستر ۵۰ درجه و فشار ۲ پاسکال باشد. برای تهیه یک پوشش سخت و مقاوم در برابر سایش لازم است از روش بخار شیمیایی استفاده شود. یکی از روش‌های مهم که دارای مراحل ساخت کمتر و ساده‌تر و توزیع اندازه ذرات همگن است روش سل-ژل بوده که جزء طبقه روش‌های شیمیایی تر قرار می‌گیرد. در صورتی‌که ضخامت موردنظر به‌دست نیاید می‌توان از روش پوشانش غرقه‌ای برای پوشش‌دهی مجدد استفاده نمود. برای دستیابی به پوشش‌هایی به ضخامت متنوع با پارامترهای متغیر کم می‌توان از روش پوشانش چرخش استفاده نمود. برای پوشش‌دهد سطوح بزرگ با ضخامت‌های متنوع ضروری است از روش افشانش گرمایی استفاده شود البته باید کنترل دمایی به دقت انجام شود تا پوشش یکنواختی به‌دست آید. روش الکتروپوشانش به دلیل ایجاد یک پوشش یکنواخت، با خلوص بالا، قیمت پایین و امکان کاربرد برای سطوح مختلف بسیار مورد توجه است. در کل روش‌های شیمیایی به دلیل سهولت انجام، نیاز به تجهیزات و شرایط آزمایشگاهی کمتر پیچیده نسبت به روش‌های فیزیکی بیشتر مورد توجه هستند. در میان روش‌های شیمیای فرآیند سل-ژل به دلیل امکان کنترل ویژگی‌ها و ضخامت لایه تهیه شده با سهولت و دقت بالا برتری بیشتری دارد و بیش از سایر روش‌ها در حال رشد و مطالعه است.

۴- مراجع

1. M. Hosseinnezhad, S. Moradian, K. Gharanjig, "Synthesis and application of two organic dyes for dye-sensitized solar cells", Prog. Color Colorants Coat, 6, 109-117, **2013**.
2. B. O'Regan, M. Grätzel, "A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", Nature, 353, 737-740, **1991**.
3. M. Hosseinnezhad, S. Moradian, K. Gharanjig, F. AfsharTaromi, "Synthesis and characterization of eight organic dyes for dye-sensitized solar cells", Material. Technol., 29, 112-117, **2014**.
4. M. Hosseinnezhad, S. Moradian, "Dyes for using in dye-sensitized solar cells", J. Studies Color World, 2, 29-32, **2011**.
5. J. Halme, "Dye-sensitized nanostructures and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests", New York, Dyers Company Publication Trust, **2002**.
6. M. Chapa, http://inhabitat.com/tag/solarcell, May. **2008**.
7. S. Zhou, T. Zhang, Z. Xiong, X. Dai, C. Wo, Z. Shao, "Investigation of Cu–Fe-based coating produced on copper alloy substrate by laser induction hybrid rapid cladding", Optic Laser Technol., 59, 131-136, **2014**.
8. H. Lin, A. K. Rumaiz, M. Schulz, D. Wang1, R. Rock, C. P. Huang and S. Ismat Shah, "Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO_2 thin films", Adv. Mater., 56, 78-85, **2014**.
9. D. A. Duarte, M. Massi, A. S. Sobrinho, "Development of dye-sensitized solar cells with sputtered N-doped TiO_2 thin

films: from modeling the growth mechanism of the films to fabrication of the solar cells", Int JPhotoenergy, 38, 701-714, **2014**.
10. S. W. Rhee, H. W. Choi, "Influence of RF magnetron sputtering condition on the ZnOPassivating layer for dye-sensitized solar cells", Trans. Electr. Electron. Mater, 14, 86-93, **2013**.
11. D. M. Dobkin, M. K. zuraw, "Principles of chemical Vapor", Kluwer Academic Publishers, Netherland, **2003**.
12. .K. Lee, J. Hyun, H. Seo, Y. Kim, J. Boo, "Growth of TiO_2 on a Si substrate y metal organic chemical vapor deposition", J. NanosciencNanotecnol, 10, 3346-3349, **2010**.
13. S. H. Nam, J. S. Hyun, J. Boo, "Synthesis of TiO_2 thin films using single molecular precursors by MOCVD method for dye-sensitized solar cells application and study on film growth mechanism", Matter. Res. Bull, 47, 2717-2721, **2012**.
14. W. Chen, J. Ying, "Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titanianano crystals", Chem. Mater., 11, 3113-3120, **1999**.
15. Y. Tang, Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, "Sol-gel preparation of single crystal TiO_2 nanowire", Nano Letter., 2, 717-720, **2002**.
16. T. S. Senthil, M. Kang, "Transparent thin film dye sensitized solar cells prepared by sol-gel method", Bull. Korean Chem. Soc., 34, 1188-1194, **2013**.
17. Z. Vicks, F. Jones, P. Pappas, D. Wicks, "Organic coating", New Jersey, John Wiley & Sons, **2007**.
18. R. Baranyai, A. Detrich, E. Volentiru, Z. Horvolgyi, "Preparation and characterization of ZnO and TiO_2 sol-gel thin films deposited by dip-coating", Hun J. Indus Chem., 37, 131-137, **2009**.
19. M. Csele, "Laser modeling" London, Taylor and Francis publisher, 2010; b) A. A. Akl, S. Mahmoud, M. Shomer, "Electrical characteristics and nanocrystalline formation of sprayed titanium oxide thin films", Advanc. Conden. Matter. Phys., 27, 1-6, **2010**.
20. N. Sahu, B. Parijia, S. Panigrahi, "Fundamental understanding and modeling of spincoating process: A review", Indian. J. Phys., 83, 493-502, **2009**.
21. H. Wang, C. Su, H. Chen, Y. Liu, Y. Hsu, N. Hsu, W. Li, "Preparation of nanoporous TiO_2 electrodes for dye-sensitized solar cells", J. Nanomater, 54, 103-110, **2011**.
22. F. Al-Juaid, A. Merazga, F. Abdel-Wahab, M. Al-Amoudi, "ZnO spin-coating of TiO_2 photo-electrodes to enhance the efficiency of associated dye-sensitized solar cells", World J. Cond. Matter. Phys., 2, 192-196, **2012**.
23. V. Okaya, A. Spasic, D. Uskokovic, "Designing of nanostructured hollow TiO_2 spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis", J. Collo.inter. Sci, 278, 342-352, **2004**.
24. S. Kozhukharovand, S. Tchaoushev "Spray pyrolysis equipment for various applications", J. Chem. Technol. Metal., 48, 111-18, **2013**.
25. I. Vaiciulis, M. Girtan, A. Stanculescu, L. Leontie, F. Habelhames, S. Antohe, "On titanium oxide spray deposited thin films for solar cells applications", Proc. Romanian Aca, 13, 335-342, **2012**.
26. M. Eslamian, "Spray-on thin film PV solar cells: advances, potentials and challenges", Coatings, 4, 60-86, **2014**.
27. K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G. B. Marin, "Thin solid films: process and applications", Transworid Research Network publisher, Kerala, India 4, 60-86, **2008**.
28. M. Zia, M. Zhua, L. Chena, H. Weic, X. Yanga, B. Cao, "ZnOphotoanodes with different morphologies grown by electrochemical deposition and their dye-sensitized solar cell properties", Ceramic international, 40, 7965-7970, **2014**.
29. D. Zhang, H. Hu, L. Li, D. Shi, "Low-temperature preparation of amorphous-shell/nanocrystalline-core nanostructured TiO_2 electrodes for flexible dye-sensitized solar cells", J. Nanomater, 73, 7965-7970, **2008**.