

مروری بر تاثیر آرایش دی اکسید تیتانیوم با فلزات بر سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا

جواد محمدیان^۱، حمید هراتی‌زاده^۲، امیر مسعود اعرابی^{۳*}، کمال‌الدین قرنجیگ^۴، مژگان حسین‌نژاد^۵

۱- دانشجو دکترا، گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان، ایران، صندوق پستی: ۳۶۱۹۹۵۱۶۱.

۲- دانشیار، گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان، ایران، صندوق پستی: ۳۶۱۹۹۵۱۶۱.

۳- دانشیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

۴- استاد، الف) گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

۵- استادیار، الف) گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

چکیده

با توجه به ذخایر محدود انرژی فسیلی و افزایش سطح مصرف انرژی در جهان، دیگر نمی‌توان به منابع موجود انرژی متکی بود و بنابراین کشورهای پیشرفته دنیا به دنبال یافتن منابع جایگزین برای تولید انرژی الکتریکی هستند. بدین منظور استفاده از انرژی خورشیدی با توجه به مزایایی که دارد، مورد توجه قرار گرفته است. سلول‌های خورشیدی با روش‌های متنوع در نسل‌های مختلف تولید می‌شوند. از مسائل مهم در سلول‌های خورشیدی بازدهی، قیمت تمام شده و پایداری آن می‌باشد. سلول‌های خورشیدی نسل سوم (سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا) با هزینه تولید پایین و روش تولید آسان‌تر در حال جایگزینی نسل‌های اول و دوم می‌باشد. مشکل این سلول‌ها بازدهی و پایداری کمتر آنها نسبت به نسل‌های گذشته سلول‌های خورشیدی می‌باشد. یکی از بخش‌های مهم این سلول‌ها فوتوآنود بوده که وظیفه اصلی آن جذب نور و جمع‌آوری الکترون تولید شده می‌باشد. یکی از مهم‌ترین مواد مورد استفاده به‌عنوان فوتوآنود TiO_2 می‌باشد. به منظور افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی باید خواص فوتوآنود TiO_2 بهینه شود. یکی از روش‌های بهینه‌سازی رفتار TiO_2 استفاده از آرایش در ساختار آن می‌باشد. مواد مختلفی به‌عنوان آرایش به ساختار TiO_2 افزوده می‌شود که در این مقاله مروری رفتار TiO_2 آرایش شده با فلزات بررسی شده است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲۳

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۰۱/۳۰

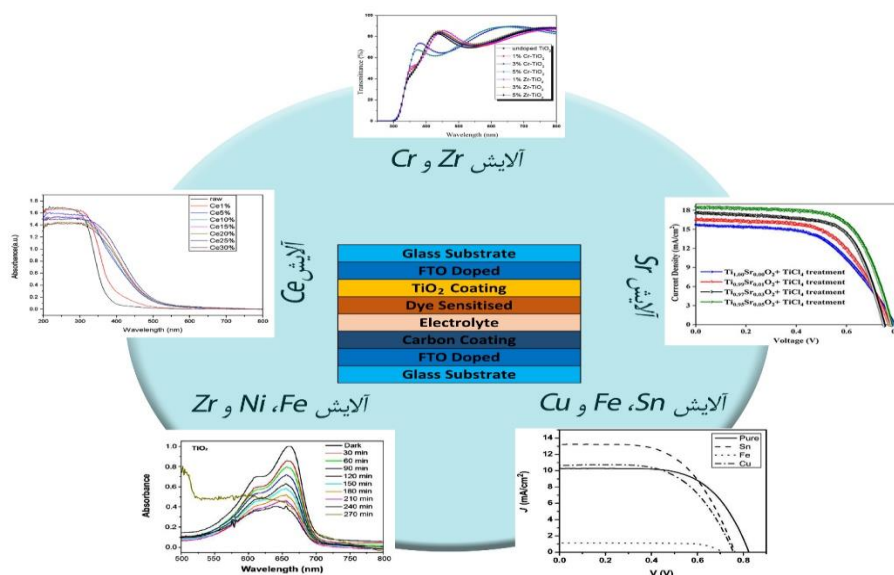
شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1400.11.4.5.9

واژه‌های کلیدی:

سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا
دی اکسید تیتانیوم
آرایش TiO_2 با فلزات
عملکرد سلول خورشیدی.



*Corresponding author: aarabi@icrc.ac.ir



A Review of the Effect of Metal Doped Titanium Dioxide on the Dye-Sensitized Solar Cells

Javad Mohammadian¹, Hamid Haratizadeh¹, Amir Masoud Arabi², Kamaledin qaranjig³, Mozhgan Hoseinnejhad³
1- Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Shahrood University of Technology, P. O. Box: 361995161, Shahrood, Semnan, Iran.
2- Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.
3- a) Department of Organic Colorants; Institute for Color Science and Technology, b) Center of Excellence for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P. O. Box. 16765-654.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 19-12-2021

Accepted: 14-03-2023

Available online: 14-04-2022

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

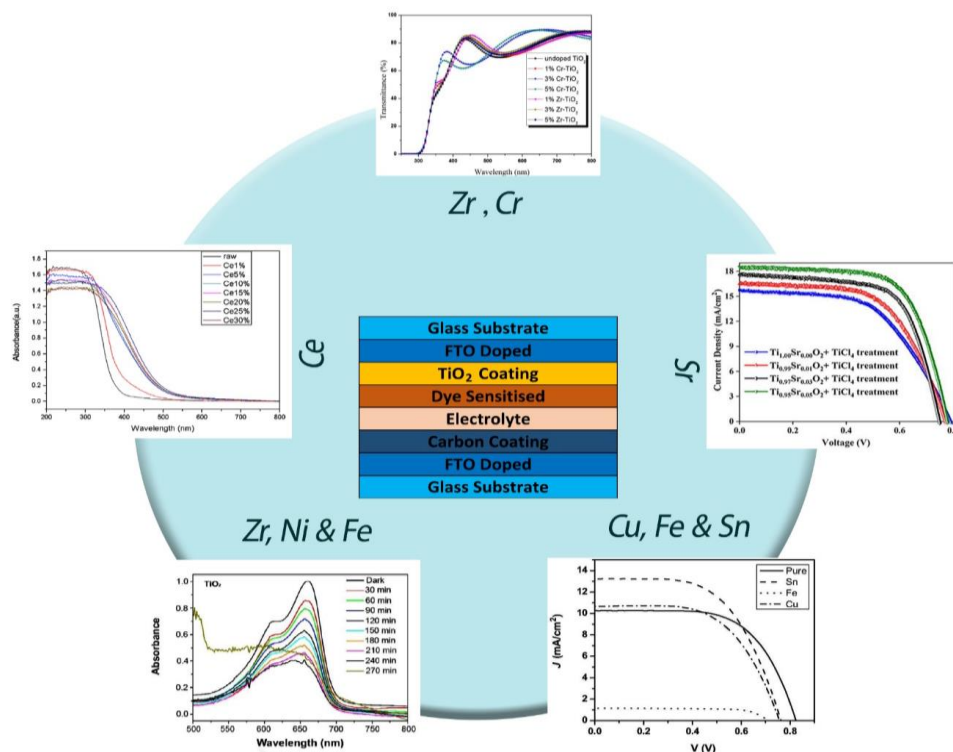
DOR:

Keywords:

Dye-sensitized solar Cells (DSSC)
Titanium dioxide
Metal doped TiO₂
DSSC's performance.

ABSTRACT

Due to limited fossil energy reserves and increasing energy consumption in the world, it is no longer possible to rely on existing energy sources. Therefore, the world's developed countries are looking for alternative sources to generate electricity. For this purpose, solar energy has been considered due to its advantages. Solar cells are produced in different ways in different generations. One of the essential parameters of solar cells is efficiency, cost, and stability. Third Generation Solar Cells (Dye-Sensitized Solar Cells) are replacing the first and second generations with lower production costs and more accessible production methods. The problem with these cells is that they are less efficient and more stable than previous generations of solar cells. An important part of these cells is the photodiode, whose main task is to absorb light and collect the electrons produced. One of the most critical materials used as a photodiode is TiO₂. The photodiode properties of TiO₂ must be optimized to increase the efficiency of solar cells. One way to optimize the behavior of TiO₂ is to use doping in its structure. Various materials are added to the structure of TiO₂ as a dopant. In this review article, the behavior of TiO₂ doped with metals is investigated.



*Corresponding author: aarabi@icrc.ac.ir



۱- مقدمه

تقاضای انرژی در سراسر جهان با افزایش جمعیت جهان، توسعه صنعت و پیشرفت فناوری افزایش پیدا کرده است. تامین این نیازها برای ایجاد ثبات اقتصادی، سیاسی و زیست محیطی مهم است [۱]. اگر چه کاهش تدریجی تولید نفت به نظر می رسد چالشی عظیم برای تامین این نیازها ایجاد کند [۲]. علاوه بر این احتراق سوخت فسیلی باعث گرم شدن زمین می شود که به محیط زیست صدمه وارد می کند [۳]. از این رو علاقه عمده روی توسعه منابع انرژی های غیر کربنی متمرکز شده است که توانایی برطرف کردن نیازهای انرژی دنیا را دارد [۴]. برای تامین افزایش نیاز انرژی برق، منابع انرژی تجدیدپذیر نقش اساسی در تامین انرژی را ایفا می کند [۵]. انرژی های تجدیدپذیر می توانند از تبدیل مستقیم نور خورشید به انرژی (مانند فتوولتائیک، حرارت خورشیدی و فوتوشیمیایی) یا از دیگر منابع مانند باد، زمین گرمایی و غیره تولید شود [۶]. این انرژی های تجدیدپذیر به طور چشمگیری جهان را به سمت آینده ای امن تر برای سامانه های انرژی قابل اعتماد و پایدار حرکت می دهند [۷].

۲- سلول های خورشیدی حساس به مواد رنگزا

سلول های خورشیدی حساس به مواد رنگزا دارای یک ساختار ساندویچی است که از دو الکترود رسانا و الکترولیت بین فضای آنها ساخته شده است (شکل ۱). یک لایه اکسیدی متشکل از نانوذرات بر روی زیرلایه اکسیدی رسانا لایه نشانی شده است و وقتی در محلول دارای رنگدانه غوطه ور می شود همانند اسفنج مولکول های رنگ را در بر می گیرد. وقتی نور خورشید وارد سلول خورشیدی می شود مولکول های رنگ به حالت برانگیخته در می آیند و الکترون به نوار رسانش نیمه رسانا می رود. متعاقباً مولکول رنگ در واکنش کاهشی با الکترولیت به حالت پایه خود برمی گردد (شکل ۲) [۸].

به طور کلی این سلول ها از چهار بخش اصلی تشکیل شده است: رنگدانه، فتوالکترود، الکترولیت و الکترود جمع کننده. هر چهار بخش بالا به هم وابسته بوده و ارتباط زیادی باهم دارند به طوری که بهینه کردن هر یک از این عوامل باعث بهبود در بازده سلول می شود.

فوتوآند جزء اصلی سلول خورشیدی حساس به مواد رنگزا می باشد که نه تنها سطح زیادی برای بارگزاری رنگدانه فراهم می کند، بلکه به عنوان یک شبکه نیمه رسانای نوع n برای نفوذ الکترون ها هم عمل می کند. ماهیت یک فوتوآند (گاف نوار، فاز بلوری، بلورینگی، ریخت شناسی و غیره) در بسیاری از فرآیندهای اساسی سلول های خورشیدی حساس به مواد رنگزا مانند دریافت نور، تزریق الکترون، انتقال الکترون و بازترکیب آن مهم است و از این رو عملکرد سلول را تا حد زیادی تعیین می کند. مهندسی فوتوآند به ابزاری ساده و موثر برای بهبود کارایی سلول خورشیدی حساس به مواد

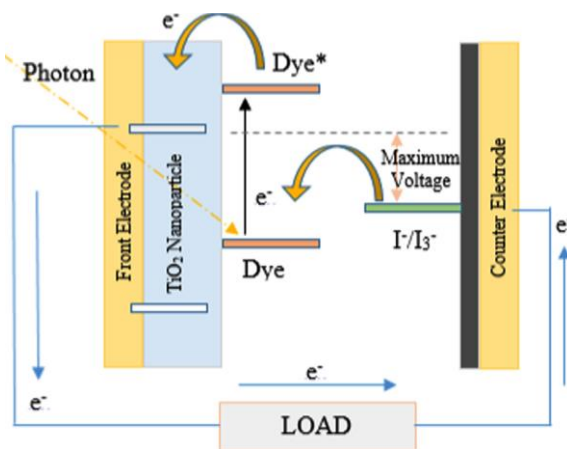
رنگزا تبدیل شده است. فوتوآندهای مزومتخلخل مرسوم متشکل از شبکه نانوذرات TiO_2 از مزایای سطح ویژه بالا، تخلخل قابل تنظیم و پایداری شیمیایی برخوردار است اما باعث جذب ناکامل همه طیف طول موج نور ورودی و بازترکیب الکترون بخاطر مسیر الکترون ناشی از نانوذرات TiO_2 می باشد. برای مقابله با این چالش ها تعداد زیادی فوتوآند نانو ساختار ابداع شده است که میزان مختلفی از بهبود در جمع آوری بار و عملکرد سلول خورشیدی از خود نشان می دهند [۹].

۲-۱- TiO_2

TiO_2 یک ماده موثر برای تبدیل فتوالکتروشیمیایی انرژی خورشید، کاتالیزور نوری، باتری یون لیتیومی و غیره می باشد [۱۱، ۱۲]. از آن به صورت گسترده به عنوان حسگرهای گازی، پوشش های ضد بازتاب، کاتالیزور نوری، فیلترهای اپتیکی و دی الکتریک در ابزارهای الکترونیکی استفاده می شود [۱۴، ۱۵]. گاف نوری پهن، سطوح لبه نوری مناسب برای تزریق و استخراج بار، طول عمر زیاد الکترون های برانگیخته، مقاومت خوب به خوردگی، غیرسمی بودن و قیمت پایین باعث شده تا TiO_2 به ماده ای محبوب برای کاربردهای سلول خورشیدی تبدیل شود.



شکل ۱: ساختار لایه ای یک سلول خورشیدی حساس به مواد رنگزا [۱۰].
Figure 1: Overlapping Structure of a DSSC.

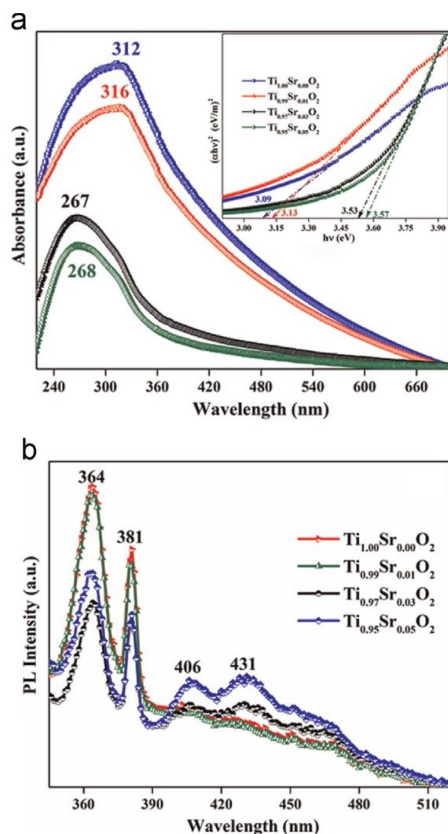


شکل ۲: طرحواره نوری یک سلول خورشیدی حساس به مواد رنگزا [۱۱].
Figure 2: DSSC schematic band diagram [11].

شد. خواص نوری نمونه‌های آلایش شده با Sr و بدون آلایش از طریق طیف سنجی UV-Vis و فوتولومینسانس مورد ارزیابی قرار گرفت و با توجه به طیف UV-Vis گاف نواری نمونه آلایش شده با Sr در مقایسه با نمونه‌های بدون آلایش به سمت انرژی‌های بالاتر انتقال داشته است (شکل ۳). جالب توجه است که آلایش Sr در شبکه TiO_2 یک سطح انرژی ناخالص ایجاد می‌کند که پاسخ اپتیکی را برای محدوده وسیع جذب نور تغییر می‌دهد که بخاطر اثر خود آلایش می‌باشد.

فوتوآند DSSC که معمولاً از نانوبلور $Ti_{1-x}Sr_xO_2$ تشکیل شده است نسبت به نور مرئی شفاف است. در نتیجه بخش قابل توجهی از نور تابیده شده به DSSC بدون برهم‌کنش از آن عبور می‌کند. برای غلبه بر این مشکل، یک لایه اضافی بر روی فوتوآند با ساختاری متفاوت که مرکز و لایه پراکندگی است، استفاده شده است (شکل ۴). در این زمینه مطالعات تئوری و تجربی ارزنده‌ای بر روی ساختارهای مختلف ZnO ، ZrO_2 و TiO_2 صورت گرفته است.

یک لایه اضافی بر روی فوتوآند نانو بلور TiO_2 باعث پراکندگی بیشتر نور بویژه در بخش قرمز طیف خورشید می‌شود که باعث جذب بیشتر نور و افزایش بازدهی DSSC می‌گردد. در این کار بازده سلول در ابتدا ۲/۷۴ درصد بود که با آلایش Sr و لایه TiO_2 حاصل از $TiCl_4$ به ۹/۶ درصد رسید.



شکل ۳: طیف UV-Vis و فوتولومینسانس $Ti_{1-x}Sr_xO_2$ [۲۱].

Figure 3: UV-Vis absorption and Photoluminescence spectra of $Ti_{1-x}Sr_xO_2$ [21].

TiO_2 به طور طبیعی در سه فاز بلوری شکل می‌گیرد: آناز (تتراگونال)، روتایل (تتراگونال) و بروکیت (اورتورومبیک). معمولاً از فاز آناز به دلیل ماهیت انتقال بهتر بار برای سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا استفاده می‌شود [۲۱-۲۳]. گاف نواری نیمه‌رسانای TiO_2 آناز تک بلور نوع n حدود ۳/۲ الکترون ولت با مقاومت الکتریکی $10^{15} \Omega \text{ cm}$ می‌باشد [۱۶]. باید خواص الکترونیکی فوتوآندهای TiO_2 برای استفاده موثر از انرژی خورشیدی (ناحیه مرئی) مانند جذب موثر نور و جمع‌آوری بار بهینه شود. این امر می‌تواند از طریق ترکیب ناخالصی در شبکه TiO_2 یا به‌وسیله آلایش کردن محقق شود. با وجود تحقیقات بیشمار در مورد کاربردهای مغناطیسی، الکتریکی و سلول خورشیدی نانومواد TiO_2 ، گزارشات بسیاری صرفاً در مورد آلایش کردن سلول‌های خورشیدی با هدف عملکرد بهتر آن وجود دارد. [۱۷، ۱۸].

مهندسی گاف نواری TiO_2 با آلایش کردن اجازه می‌دهد ویژگی جذب نوری بهبود پیدا کند که باعث بهبود پاسخ کاتالیزور نوری و سلول خورشیدی می‌شود. لایه‌های نازک فروالکترونیک ضخامت کمتر از ۳۰۰ نانومتر دارند که جذب بیشتری دارند و به‌وسیله آنها قطعات فوتولتائیک جمع و جورتری می‌توان تولید کرد [۱۹].

۲-۲- سنتز هیدروترمال نانوذرات TiO_2 آلایش شده با Sr

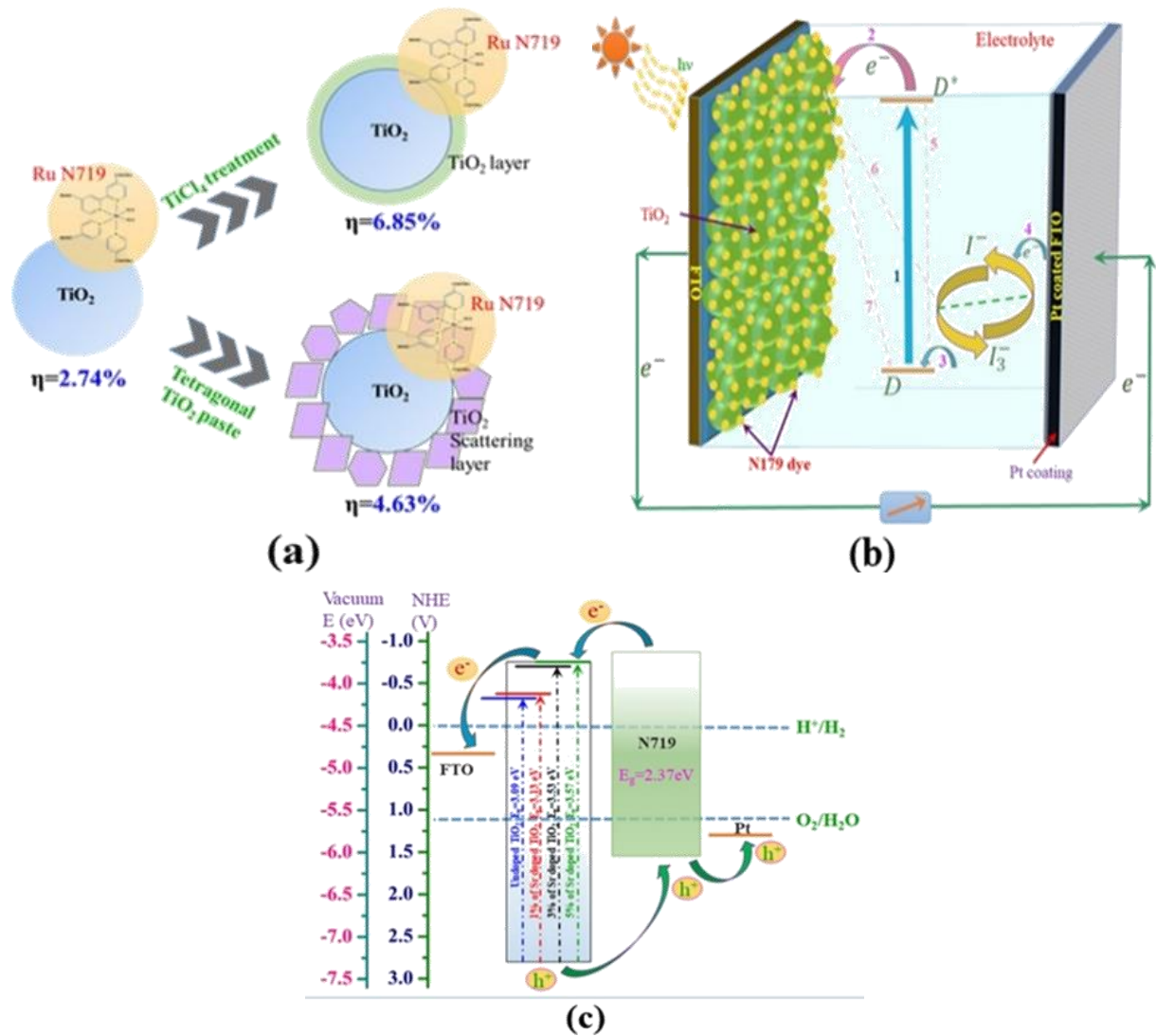
در سال ۲۰۱۷، مهنان^۱ و همکارانش به بررسی تاثیر آلایش Sr در نانوذرات TiO_2 سنتز شده به روش هیدروترمال در سلول‌های DSSC پرداختند. مطالعه طیف XRD نشان داد که آلایش کردن Sr در شبکه TiO_2 از افزایش اندازه ذرات به آرامی جلوگیری کرده و باعث اعوجاج شبکه شد. مطالعه نوری طیف UV-Vis انتقال به سمت انرژی‌های کمتر را برای نمونه آلایش شده با Sr و در نتیجه کاهش گاف نواری با استفاده از آلایش Sr را نشان می‌دهد. از آنجائیکه پایین لبه نوار رسانش از باندهای $3d$ Ti^{+4} تشکیل شده است، انتظار می‌رود که جایگزینی Ti^{+4} با کاتیون Sr بر ساختار نوار رسانش تاثیر بگذارد. نقص‌های شبکه تهی جای اکسیژن بخاطر جایگزینی Sr^{+2} با Ti^{+4} می‌تواند حفره‌های ایجاد شده توسط نور را به دام بیندازد و در نتیجه J_{sc} افزایش پیدا کند [۲۰].

ناگالینگام^۲ در موسسه ملی علم مواد ژاپن، خواص الکتریکی نانوذرات $Ti_{1-x}Sr_xO_2$ را برای توضیح جداسازی بار در عملکرد DSSC بررسی کرده است. همچنین عملکرد DSSC با تاثیر آلایش کردن Sr، عملکرد $TiCl_4$ و لایه پراکنده کننده TiO_2 در فوتوآند TiO_2 بررسی شده است [۲۱].

در این کار با استفاده از روش دکتر بلید لایه $Ti_{1-x}Sr_xO_2$ بر روی شیشه پوشش داده شده با FTO لایه نشانی شد. همچنین لایه نازک TiO_2 با استفاده از فرآیند تبدیل $TiCl_4$ به TiO_2 بر روی آن لایه نشانی

¹ Mehnane

² Nagalingam



شکل ۴: شکل طرحواره (a) فوتوآند TiO₂ با لایه پراکنده کننده آینه‌ای شکل شش وجهی TiO₂، (b) طبیعت انتقال الکترون در نانوذرات TiO₂ DSSC، (c) لبه‌های نواری سلول‌های پایه TiO₂ [۲۱].

Figure 4: Schematic diagram of (a) TiO₂ nanoparticles DSSC photoanode with mirror-like hexagonal TiO₂ scattering layers, (b) the electron transport nature in TiO₂ nanoparticles based DSSCs and (c) band edges at the interface of TiO₂ based cells [21].

۲-۳- تاثیر وارد کردن آرایش Cr و Zr در TiO₂ در عملکرد DSSC

در تحقیق مشابه دیگری در سال ۲۰۱۹ سیری^۵ به مطالعه خواص اپتو-الکتریکی DSSCs با وارد کردن آرایش Cr و Zr در TiO₂ پرداخت. لایه TiO₂ خالص و با آرایش Cr و Zr توسط روش سل-ژل و اسپین کوتینگ بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده با ITO شکل گرفت. قبل از لایه‌نشانی، زیرلایه ITO در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان ۱۵ دقیقه به ترتیب در استن و اتانل تمیز شد و سپس با آب دیونیزه شستشو شد. محلول شیمیایی TiO₂ بدون آرایش توسط محلول Ti(OC₃H₇) در متانل (CH₃OH)، ایزوپروپانل ۲-پروپانل ((CH₃)₂CHOH) بعنوان حلال و اسید استیک (CH₃COOH) بعنوان کاتالیزور تهیه شد.

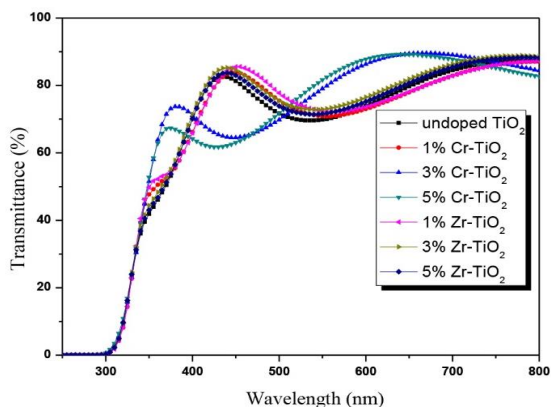
افزایش بازدهی به چندین عامل مربوط می‌شود. نمونه TiO₂ آرایش شده با Sr تفکیک سریع بار را نشان می‌دهد که با اندازه‌گیری‌های IPCE^۱، EIS^۲ و ضریب دی الکتریک تایید می‌شود (شکل ۵) [۲۱]. در این کار بازده سلول در ابتدا ۲/۷۴ درصد بود که با آرایش Sr و لایه TiO₂ حاصل از TiCl₄ به ۹/۶ درصد رسید. افزایش بازدهی به چندین عامل مربوط می‌شود. نمونه TiO₂ آرایش شده با Sr تفکیک سریع بار را نشان می‌دهد که با اندازه‌گیری‌های IPCE^۳، EIS^۴ و ضریب دی الکتریک تایید می‌شود (شکل ۵) [۲۱].

¹ Incident photon-to-current efficiency
² Electrochemical impedance spectroscopy
³ Incident photon-to-current efficiency
⁴ Electrochemical impedance spectroscopy

⁵ Siri

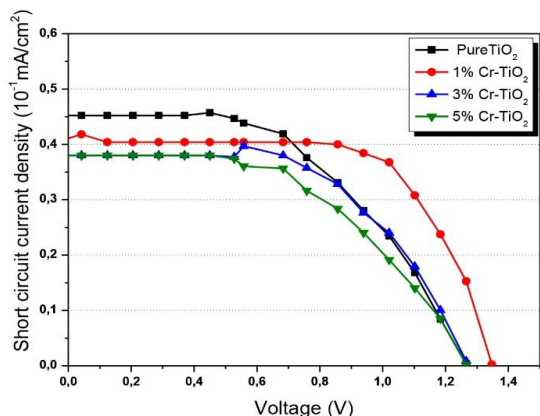
(۰، ۱، ۳ و ۵ درصد) بدست آمد.

روش مشابهی برای آلایش Zr با استفاده از محلول ۷۰ درصد وزنی پروکسید زیرکونیم در پروپانل به کار برده شد [۲۲]. به منظور ایجاد تخلخل در لایه TiO₂ به هر محلول به صورت جداگانه پلیمر پلی اتیل گلیکول (PEG20000) اضافه شد. همه نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه و در مدت ۱۰ ثانیه لایه نشانی شدند. این مرحله ۳ بار تکرار و بعد از هر بار لایه به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در نهایت هر نمونه در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شد. مطالعه طیف عبوری شفافیت بالایی برای همه نمونه‌ها نشان داد (شکل ۶). با اندازه گیری گاف نواری ملاحظه شد با افزایش میزان Cr گاف نواری کاهش می‌یابد و با تغییر مقدار Zr تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. آنالیز TEM یک لایه چند بلوری را نشان می‌دهد. با آنالیز نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی بهترین نتیجه برای نمونه با ۱ درصد Cr با ولتاژ مدار باز ۱۳۵۰ میلی‌ولت و ضریب پرشوندگی ۷۰ درصد بدست آمد (شکل ۷ و ۸).



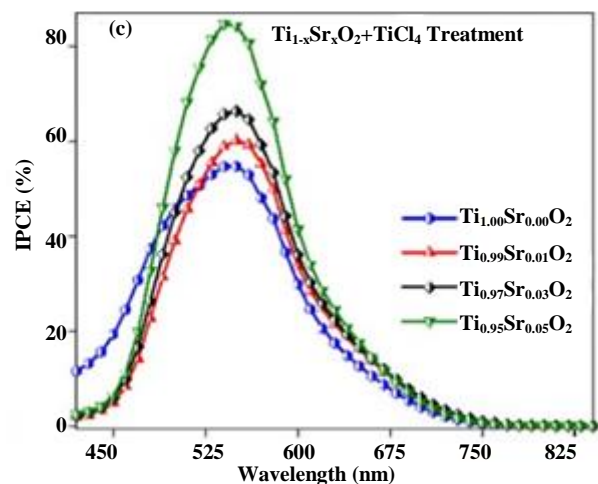
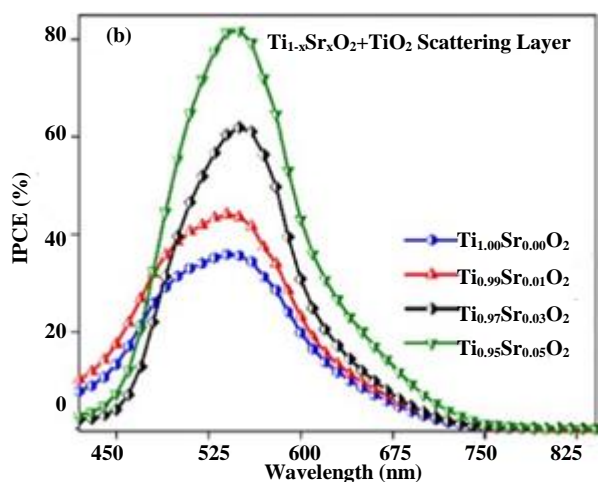
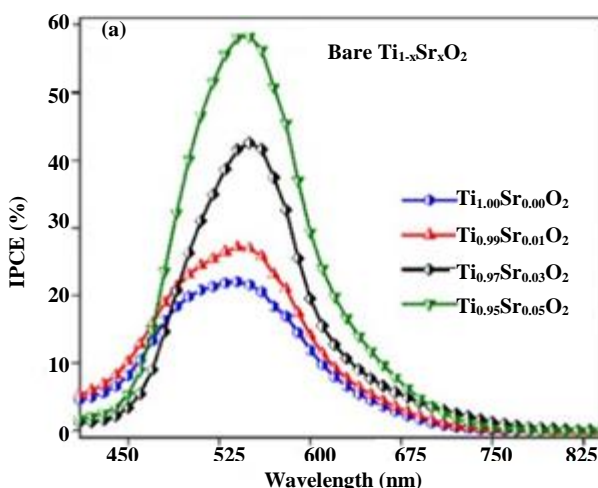
شکل ۶: طیف عبوری لایه‌های TiO₂ بدون آلایش و آلایش شده با Cr و Zr با نسبت‌های اتمی مختلف [۲۲].

Figure 6: Transmittance of undoped, Cr and Zr-doped TiO₂ films with different atomic ratios vs. wavelength [22].



شکل ۷: نمودار ولتاژ-چگالی جریان برای نمونه های TiO₂ خالص و آلایش شده با Cr [۲۲].

Figure 7: AM1.5 J-V curves of cells prepared with pure and Cr-doped TiO₂ [22].



شکل ۵: نمودار IPCE نمونه‌های مختلف Ti_{1-x}Sr_xO₂ [۲۱].

Figure 5: Incident photon-to-current efficiency (IPCE) spectra of a) bare, b) TiO₂ scattering layer coated, and c) TiCl₄ treated Ti_{1-x}Sr_xO₂ photoanodes [21].

این محلول به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد. آلایش Cr با افزودن نیترات بدون آب گرم سه ظرفیتی (CrN₃O₉, 9H₂O) در محلول خالص TiO₂ در نسبت‌های اتمی مختلف

در بین این روش‌ها آلیش یون یکی از مهم‌ترین مسیرها برای رسیدن به این هدف می‌باشد که قرار است جداسازی جفت الکترون حفره و جذب نور را تقویت کند [۲۵].

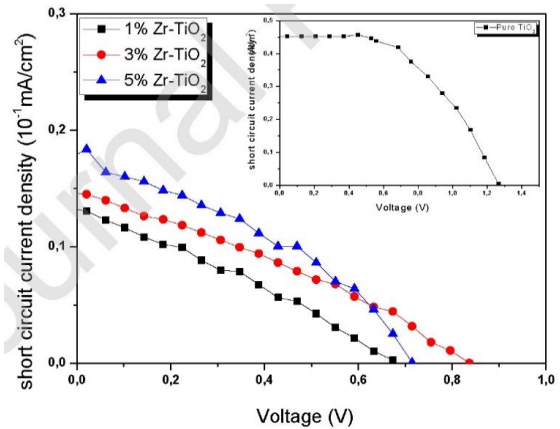
یکی از آلیش‌هایی که به خوبی مطالعه شده است یون‌های سریم (Ce^{+3}, Ce^{+4}) که نیمه‌رسانای ویژه دیگر از نوع P، با گاف نواری پهن و سطوح انرژی چند الکترونی و حالت‌های ظرفیتی متنوع می‌باشد [۲۶]. آلیش دهنده Ce به طور گسترده در تهیه کاتالیزورهای نوری استفاده می‌شود. بنابراین می‌توان انتظار داشت که TiO_2 آلیش شده با Ce ممکن است مزایایی در زمینه فوتوآند سلول‌های خورشیدی داشته باشد [۲۷].

کنترل ریخت TiO_2 یکی دیگر از جهت‌گیری‌های مهم تحقیقاتی است. به‌عنوان یک روش به خوبی مطالعه شده، واکنش هیدروترمال تحت شرایط غلظت بالای قلیایی یک روش ساده و راحت برای تهیه TiO_2 با ریخت‌های مختلف شناخته می‌شود و شرایط خوبی را برای ورود محلول آلیش به نانومواد فراهم می‌کند. تحقیقات زیادی انجام شده است که نشان می‌دهد عوامل واکنش‌های هیدروترمال، مانند زمان واکنش و غلظت می‌توانند بر مورفولوژی نانومواد مبتنی بر TiO_2 تاثیر بگذارند [۲۷].

در این تحقیق نانوپودر TiO_2 آلیش شده با Ce توسط روش هیدروترمال در شرایط قلیایی سنتز شد و محلول نیترات سریم برای تامین عنصر سریم به محلول اضافه شد. برای بررسی خواص ساختاری و نوری نانوپودر TiO_2 آلیش شده با Ce از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)، طیف‌سنجی جذب نوری مرئی- ماورابنفش (UV-Vis) استفاده شد [۲۷].

شکل ۹ تصویر TEM نمونه‌های مختلف TiO_2 را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، واکنش هیدروترمال می‌تواند میکروساختار TiO_2 را از حالت سه‌بعدی به دوبعدی (نانو ورقه) و یک بعدی (نانولوله) تغییر دهد. در این مطالعه تحت شرایط قلیایی بلور TiO_2 به صفحات بلوری و سپس نانو لوله $H_2Ti_nO_{n+1}$ تبدیل می‌شود. از آنجایی که اندازه بلور Ce از TiO_2 بزرگ‌تر است منجر به دشواری آلیش به روش جامد می‌شود. بنابراین می‌توان فرض کرد که یون‌های Ce به راحتی به نانولوله TiO_2 انتقال یابد. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش نسبت آلیش، ساختار نانولوله کاهش می‌یابد، در حالی که شکل ساختار جدیدی از خوشه‌ها شکل می‌گیرد که به سختی می‌توان آن را در TEM نمونه‌های آلیش نشده پیدا کرد [۲۷].

شکل ۱۰ آزمایش UV-Vis نمونه‌های TiO_2 با درصد آلیش‌های متفاوت را نشان می‌دهد. آلیش می‌تواند تاثیر قابل توجهی در جذب نور و گاف نواری داشته باشد. با افزایش میزان آلیش، یک انتقال قرمز در لبه جذب طیف جذب مشاهده شد. با ورود آلیش طول موج جذب به ناحیه مرئی می‌رسد. با استفاده از تابع Kubelka-Munk گاف نواری TiO_2 را می‌توان با موقعیت لبه جذب با فرمول $E_g = 1240/\lambda$ محاسبه کرد که در آن λ با تانژانت مماس لبه جذب بدست می‌آید.



شکل ۸: نمودار ولتاژ- چگالی جریان برای سلول‌های مختلف آماده‌شده با TiO_2 خالص و آلیش شده با Zr [۲۲].

Figure 8: AM1.5 J-V curves of cells prepared with pure and Zr-doped TiO_2 . Inset curve corresponds to a DSSC with undoped TiO_2 film.

در جدول ۱ خواص الکتریکی نمونه‌های مختلف جمع‌آوری شده است. همانطور که در جدول ۱ مشخص است بازدهی تمامی نمونه‌ها کمتر از ۱ درصد می‌باشد که بخاطر ضخامت لایه TiO_2 و الکتروکاتالیزور می‌باشد. کاهش بازدهی با آلیش Zr به تشکیل لایه بی‌شکل اطراف لایه بلوری نسبت داده شد که منجر به تراکم بالای پیوندهای آویزان اطراف دانه‌های نانوبلور TiO_2 آلیش شده با Zr نسبت به آلیش Cr شد [۲۲].

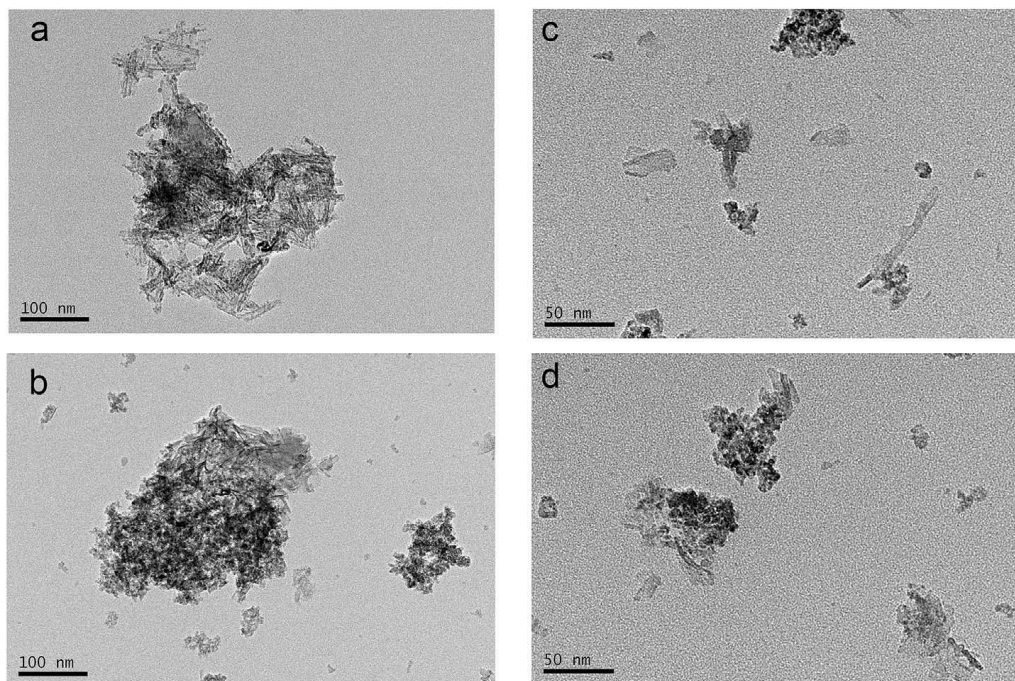
۲-۴- آلیش نانوپودرهای TiO_2 با Ce

TiO_2 یک نیمه‌رسانای مهم با گاف نواری پهن به دلیل پایداری شیمیایی خوب، قیمت پایین، بی‌ضرر بودن برای محیط‌زیست و غیره به طور گسترده برای استفاده در مقابله با آلودگی محیط‌زیست و سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته است [۲۳].
با این حال سلول‌های خورشیدی مبتنی بر TiO_2 دارای چندین کمبود مانند محدوده باریک جذب نور می‌باشد. از این‌رو، برخی از محققان برای مقابله با این کمبودها روش‌های بسیاری را برای اصلاح TiO_2 بررسی کرده‌اند [۲۴].

جدول ۱: مشخصه‌های الکتریکی DSSCs [۲۲].

Table 1: DSSC's electrical parameters [22].

نمونه	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (v)	J_m (mA/cm^2)	V_m (v)	FF (%)	η (%)
0	۰/۰۴۵	۱/۲۶	۰/۰۲۹	۰/۶۸	۳۵	<۱
Cr-1	۰/۰۴۱	۱/۳۵	۰/۰۳۸	۱/۰۲	۷۰	<۱
Cr-3	۰/۰۳۸	۱/۲۶	۰/۰۲۸	۰/۸۶	۵۰	<۱
Cr-5	۰/۰۳۸	۱/۲۵	۰/۰۲۴	۰/۶۸	۳۴	<۱
Zr-1	۰/۰۱۳	۰/۶۸	۰/۰۰۳	۰/۳۵	۱۲	<۱
Zr-3	۰/۰۱۴	۰/۸۲	۰/۰۰۴	۰/۵۵	۱۹	<۱
Zr-5	۰/۰۱۷	۰/۷۱	۰/۰۰۵	۰/۴۷	۲۰	<۱



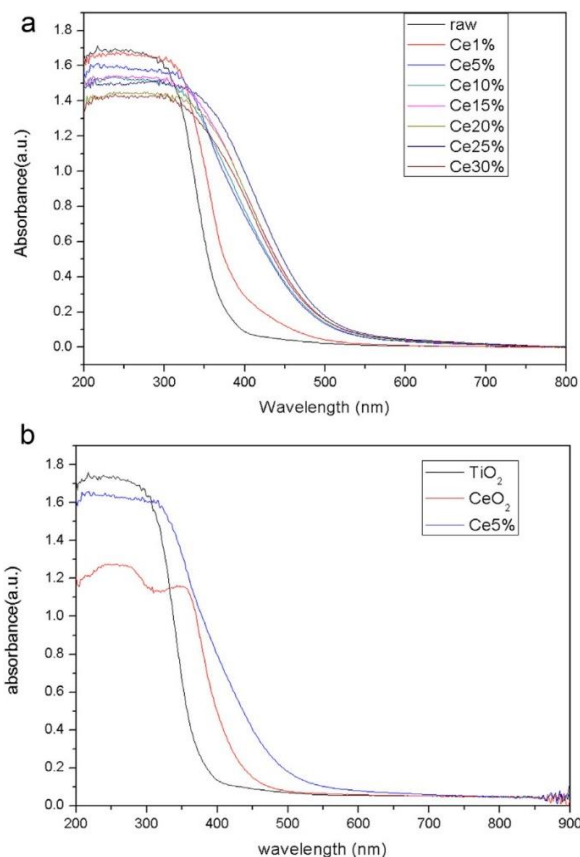
شکل ۹: (a) تصویر TEM نمونه Ce-TNP ۵٪، (b) تصویر TEM نمونه Ce-TNP ۱۰٪، (c) تصویر TEM نمونه Ce-TNP ۱۵٪ و (d) تصویر TEM نمونه Ce-TNP ۲۰٪ [۲۷].
Figure 9: (a) TEM images of the samples with 5% Ce- TNP, (b) TEM images of the samples with 10% Ce- TNP, (C) TEM images of the samples with 15% Ce- TNP, and (d) TEM images of the samples with 20% Ce- TNP [27].

نتایج ثابت می کند که آلیش می تواند پهنای نوار ممنوعه TiO_2 را کاهش دهد. با افزایش درصد آلیش از صفر تا ۲۵ درصد طول موج قطع از ۳۷۳ نانومتر به ۴۹۹ نانومتر می رسد. بنابراین گاف نواری از ۳/۳۲ الکترون ولت تا ۲/۴۸ الکترون ولت به وضوح کاهش می یابد. نتایج طول موج قطع و گاف نواری نمونه ها در جدول ۲ آورده شده است. از آنجائیکه سطوح انرژی مواد خاکی کمیاب پیچیده است، می توان حدس زد که یون های سریم آلیش شده در نانوپودرهای TiO_2 باعث ایجاد اعوجاج شبکه شده و سطوح ناخالصی را در نوار ممنوعه TiO_2 معرفی می کند. همچنین نقطه نظر دیگری وجود دارد که انتقال بار الکترون در نوار ظرفیت و نوار رسانش بین مواد اولیه و مواد آلیش وجود دارد.

جدول ۲: طول موج قطع و انرژی گاف نواری نمونه های مختلف TiO_2 آلیش شده با نسبت های مختلف Ce [۲۷].

Table 2: The cut-off wavelength and band gap of TiO_2 doped with different ratio of Ce [27].

نمونه	۰	۱٪	۵٪	۱۰٪
طول موج قطع	۳۷۳/۴۲	۳۹۲/۱۹	۴۶۱/۸۱	۴۸۰/۲۳
گاف نواری (ev)	۳/۳۲	۳/۱۶	۲/۶۹	۲/۵۸
نمونه	۱۵٪	۲۰٪	۲۵٪	۳۰٪
طول موج قطع	۴۸۵/۵۰	۴۸۹/۸۹	۴۹۹/۳۷	۴۸۷/۵۴
گاف نواری (ev)	۲/۵۵	۲/۵۳	۲/۴۸	۲/۵۴



شکل ۱۰: آنالیز UV-Vis نانومواد TiO_2 آلیش شده با مختلف Ce [۲۷].
Figure 10: UV-Vis of Ce doped TiO_2 nanomaterials [27].

شده می‌باشند [۳۲]. هدف این مطالعه بررسی اثر بر عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا با TiO_2 آلایش شده با ۱۰ درصد Zr ، Fe و Ni به روش سل-ژل می‌باشد.

مواد اولیه مورد استفاده $TiCl_4$ ، $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ، $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ و حلال مورد استفاده اتیل الکل، اسید استیک، ایزوپروپیل الکل و آب مقطر بود. پس از سنتز به روش سل-ژل سلول خورشیدی با استفاده از روش دکتر بلید ساخته شد. اندازه ذرات با روش DLS گرفته شد. اندازه میانگین ذرات برای نمونه TiO_2 خالص ۲۸/۵ نانومتر، $Ni-TiO_2$ ۸۱۲/۶ نانومتر، $Fe-TiO_2$ ۱۸۶/۲ نانومتر و $Zr-TiO_2$ ۴۵/۱ نانومتر اندازه گیری شد. نتایج آنالیز جریان-ولتاژ در جدول ۳ آورده شده است. نتایج آزمون UV-Vis در شکل ۱۱ نشان می‌دهد که با توجه به خط مماس بر نمودار و تانژانت زاویه آن، TiO_2 به صورت نیمه‌رسانای غیرمستقیم می‌باشد. نمونه $Zr-TiO_2$ در مقایسه با بقیه نمونه‌ها کمترین گاف نواری را دارد. این وضعیت را می‌توان به این صورت بیان کرد که آلایش فلز واسطه Zr علاوه بر سطح TiO_2 در شبکه آن نیز صورت گرفته است. روی هم‌رفته بررسی نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که آلایش فلز واسطه Zr می‌تواند یک ماده تقویت کننده عملکرد سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا باشد [۳۳].

۲-۶- فوتوآند TiO_2 آلایش شده با Fe ، Sn و Cu

دینامیک انتقال الکترون در لایه‌های اکسیدی الکترودهای سلول‌های خورشیدی و کاتالیزورهای نوری تا حد زیادی بر عملکرد آنها تاثیر می‌گذارد. درک مناسب از توزیع حالت‌های انرژی سطحی و حجمی در این لایه‌های اکسیدی می‌تواند بینشی در مورد فرآیندهای انتقال الکترون نشان دهد. در این فرآیندها یون‌های فلزی مانند آهن، قلع و مس آلایش شده در اکسید تیتانیم خواص نوری بیشتری را از خود نشان می‌دهند. در این تحقیق خواص ساختاری، نوری و پایداری نانوبلورهای پودر TiO_2 آلایش شده با Fe ، Cu و Sn با استفاده از طیف‌سنجی رامان، EDX، XPS، TAS مقایسه و ارزیابی شد. توزیع حالت‌های انرژی آزاد سطحی سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بر پایه فوتوآند TiO_2 آلایش شده با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد.

جدول ۳: پارامترهای الکتریکی سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا [۳۳].

Table 3: DSSC's electrical parameters [33].

نمونه	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (v)	J_m (mA/cm^2)	V_m (v)	FF (%)	η (%)
0	۰/۲۴	۰/۳۱	۰/۲	۰/۱	۰/۲۷	۰/۰۱۹
Zr	۰/۱۳	۰/۴۵	۰/۰۸	۰/۲۵	۰/۳۴	۰/۰۲۰
Fe	۰/۲۲	۰/۲۹	۰/۱۳	۰/۱۵	۰/۲۷	۰/۰۱۷
Ni	۰/۱۷	۰/۳۱	۰/۱۱	۰/۱۴	۰/۲۹	۰/۰۱۵

بر اساس مطالعه تانگ^۱ سطح انرژی اوربیتال 4f سریم پایین‌تر از سطح انرژی نوار رسانش TiO_2 می‌باشد، بنابراین الکترون‌های $Ce-TiO_2$ و Ce_2O_3 می‌توانند به وسیله نور مرئی انتقال یابند و وارد اوربیتال 4f سریم شوند که بدیهی است یک انتقال قرمز لبه جذب می‌باشند [۲۷].

در این مطالعه نانوپودر TiO_2 با آلایش Ce به روش هیدروترومال با مواد اولیه TiO_2 و نیترات سریم تولید شد. آلایش سریم در محلول هیدروترومال تکمیل شد. نتایج نشان می‌دهد که ذرات اکسید سریم در دانه‌های TiO_2 ظاهر شده و باعث تغییر شکل ورقه‌های TiO_2 به نانوپودر TiO_2 در روش هیدروترومال شد [۲۷].

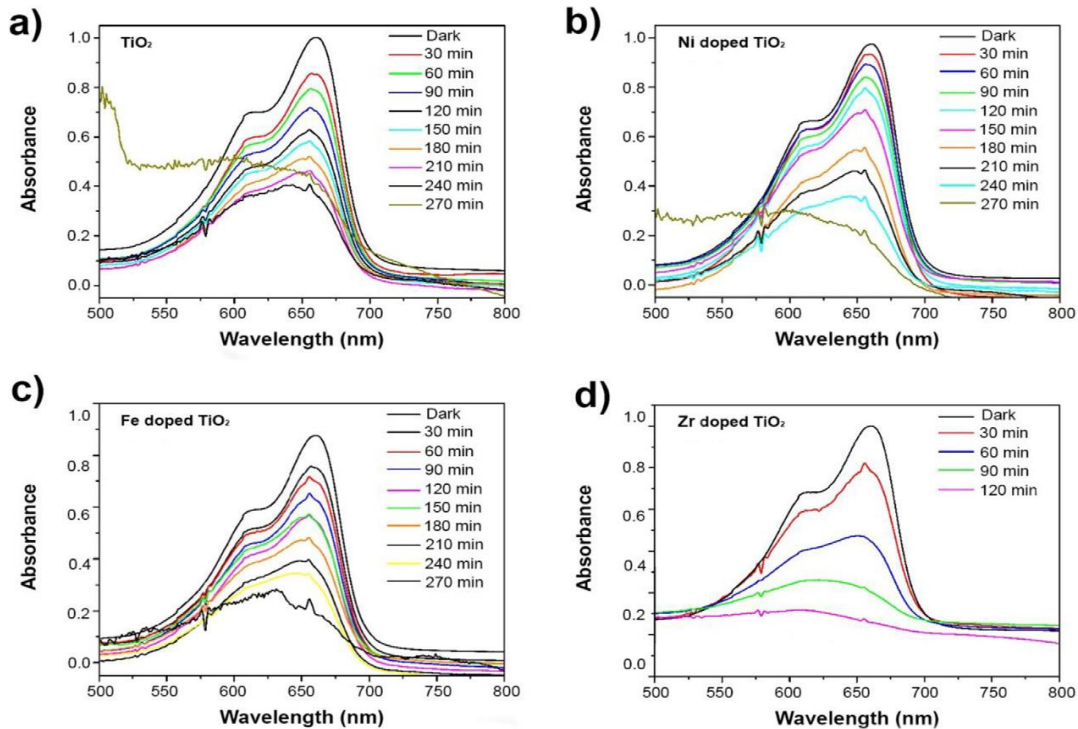
۲-۵- آلایش TiO_2 با فلزات واسطه Fe ، Ni و Zr

در مطالعه دیگری سنتز، مشخصه‌یابی و کاربرد نمونه‌های TiO_2 آلایش شده با فلزات واسطه Fe ، Ni و Zr به منظور بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا بررسی شد. نانوذرات TiO_2 به طور گسترده به‌عنوان آند در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا استفاده می‌شوند. در یک سلول خورشیدی حساس به مواد رنگزا معمولی شامل TiO_2 با گاف نواری پهن، رنگدانه مسئول جذب نور بوده و الکترون تولید شده با استفاده از برانگیختگی نوری به TiO_2 انتقال می‌یابد.

اگرچه گاف نواری بزرگ TiO_2 (۳/۲ الکترون ولت) بیشتر طیف خورشید را جذب نمی‌کند [۲۸]. به منظور گسترش جذب نوری TiO_2 به ناحیه مرئی و افزایش بازده سلول خورشیدی، مواد ناخالص مختلفی به اکسید افزوده می‌شود [۲۹]. آلایش یک فلز/غیرفلز TiO_2 می‌تواند لبه نواری یا حالت سطحی آن را تغییر دهد. به طور کلی برای این منظور از فلزات واسطه استفاده می‌شود. اگرچه آلایش TiO_2 با فلزات واسطه می‌تواند باعث ناپایداری حرارتی فاز آاناتاز آن شود. آلایش TiO_2 با ترکیبی از فلزات واسطه ممکن است منجر به ایجاد سطوح انرژی جدید بین نوار رسانش و نوار ظرفیت شود. آلایش با این فلزات تغییری در ساختار بلوری ایجاد نمی‌کند. علاوه بر این، از روش‌های مختلف برای ورود آلایش به TiO_2 استفاده می‌شود. پایداری نانوذرات TiO_2 به شدت به شیمی سطح و شرایط سنتز بستگی دارد. در این مطالعه روش سل-ژل به دلیل سادگی و تکرارپذیری آن ترجیح داده شد [۳۰، ۳۱].

به طور کلی فاز آاناتاز TiO_2 تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است و در دماهای بالاتر به فاز روتایل تبدیل می‌شود که یک نوع کمتر نورفعال است. این انتقال در دماهای ۶۷۳-۷۲۸ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. انرژی گاف نواری و تغییر فاز آاناتاز به روتایل را با ورود الایش فلزات واسطه می‌توان تنظیم کرد. ماهیت پیوند ناخالصی، حالت‌های اکسیدشدن و شعاع یونی از عوامل کلیدی پایداری و همچنین بهبود خواص کاتالیزوری نوری TiO_2 آلایش فلزی

¹Tong



شکل ۱۱: طیف جذب نمونه‌های مختلف [۳۳].

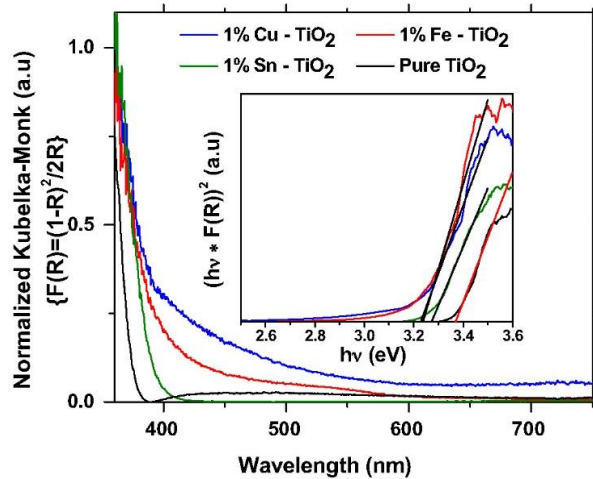
Figure 11: UV-Vis absorption spectra [33].

کنترل شده با آلاینش مواد خاص نوع n و نوع P را می‌توان برای تنظیم ساختار الکترونیکی و بلوری به سمت گاف‌های نواری کوچک‌تر برای جذب نور بیشتر و افزایش انتقال بار به کار برد. آلاینش TiO_2 با یون‌های فلزی خاص می‌تواند باعث ایجاد مرزخانه، تهی‌جاها، اکسیژن، نقص‌های سطحی و حجمی برای به دام انداختن موثر بار و کاهش نرخ بازترکیب، انتقال انرژی سطح فرمی و در نتیجه افزایش V_{oc} ، افزایش جذب رنگدانه، کاهش اندازه ذرات و کاهش گاف نواری برای جذب نور در ناحیه مرئی و نزدیک ماورابنفش گردد. برای درک درست نقش اکسید نیمه‌رسانای اصلاح شده در فرآیندهای فوتوکاتالیستی/فوتولتائیکی باید سازوکار دینامیک بار (به عنوان مثال جدایی بارها، تزریق، جدایی، به دام انداختن بار، بازترکیب و انتقال بار) تعیین شود. دینامیک بار در TiO_2 توسط بسیاری از محققان مورد بررسی قرار گرفته است. در مطالعه حاضر سه فلز Fe، Cu و Sn برای آلاینش در TiO_2 انتخاب شده است [۳۸-۳۵]. نمونه‌ها به روش سل-ژل-هیدروترمال سنتز شدند. سپس با استفاده از خمیر تولید شده از نمونه‌های سنتز شده بر روی زیرلایه FTO سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا ساخته شد. سپس سلول‌های خورشیدی ساخته شده مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمون EDX به خوبی میزان آلاینش را برای Fe^{2+} ، Cu^{2+} و Sn^{4+} به ترتیب ۰/۳، ۱/۴ و ۱/۴ درصد مولی نسبت به Ti^{4+} نشان داد [۳۹].

طیف جذب UV-Vis نمونه‌های مختلف اندازه‌گیری شد و بازتاب (R) متناظر آنها بدست آمد. نمودار تابع Kubelka-Munk در

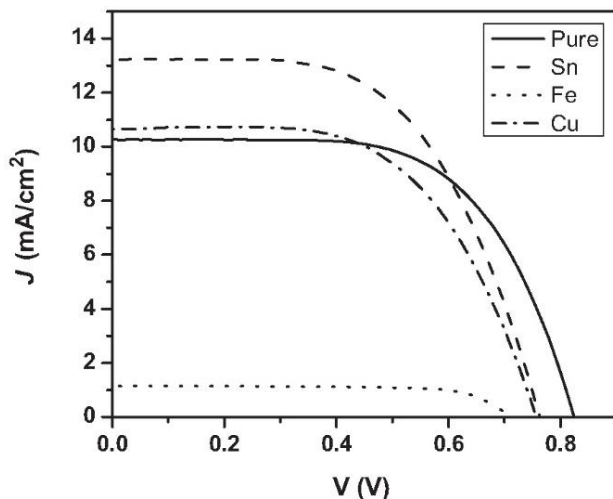
فرآیندهای فوتولتائیک و کاتالیزور نوری کارآمد توسط نرخ انتقال بار در اکسیدهایی که به‌عنوان فوتوآند استفاده می‌شوند، کنترل می‌شوند. این اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا به‌عنوان تکیه‌گاهی برای مهار مستقیم یا غیرمستقیم انرژی نور خورشید عمل می‌کنند. بهبودهای قابل توجهی با تنظیم غلظت عیوب/سطح و انرژی گاف نواری با مقادیر کنترل شده ناخالصی‌های مختلف به دست آمده است. از یک طرف، نیمه‌رسانای اکسیدی نورتابیده شده در فرآیندهای فوتولتائیک و فوتوکاتالیستی می‌تواند به غلظت بالایی از بار سطحی برسند و تبادل بار بین اکسید و مولکول دهنده/گیرنده الکترون در نزدیکی خود را افزایش دهند. بنابراین فرآیندهای شیمیایی مورد نظر را تسهیل می‌کنند. از طرف دیگر، اکسیدهای نیمه‌رسانا با عیوب حجمی مناسب به عنوان تله بار برای بارهای آزاد عمل می‌کنند و از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری می‌کنند که انتقال بار بین اکسید فلزی را افزایش می‌دهد [۳۴].

فاز آاناتاز TiO_2 به دلیل انتقال بار سریع‌تر و گاف نواری عریض (۳/۲۱ الکترون‌ولت) برای هردو کاربرد مورد علاقه می‌باشد. اگرچه گاف نواری عریض به این معنا است که تنها طول موج‌های کمتر از ۳۹۰ نانومتر که ۵ درصد طیف خورشید می‌باشد، می‌توانند جذب شوند. علاوه بر این، به منظور بهینه‌کردن واکنش‌های شیمیایی مطلوب، غلظت‌های متفاوتی از آلاینش برای ویژگی‌های سطحی و حجمی مورد نیاز است. محققان به اصلاح و تنظیم تله‌های سطحی و حجمی و گسترش جذب نور در ناحیه مرئی ادامه می‌دهند. آلاینش



شکل ۱۲: نمودار Kebulka-Monk نرمالایز شده نمونه‌های TiO₂ آلاینش شده با ۱٪ مولی Cu، Fe و Sn (نمودار داخلی مربوط به نمودار محاسباتی انرژی نمونه‌های متناظر می‌باشد) [۳۹].

Figure 12: Normalized Kubelka-Monk plots of 1 mol.% Sn, Fe and Cu doped TiO₂ compared. The insert is the computed energy curves for the respective doped samples.



شکل ۱۳: نمودار چگالی جریان-ولتاژ نمونه‌های مختلف [۳۹].

Figure 13: Photoelectric performance of DSSC with doped and undoped photoanodes [39].

جدول ۴: مشخصه‌های الکتریکی-نوری سلول‌های خورشیدی ساخته شده از نمونه‌های مختلف [۳۹].

Table 4: Photoelectric parameters of DSSC with metal doped TiO₂ photoanode [39].

نمونه	I _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (v)	J _{sc} (mA/cm ²)	Area (cm ²)	FF (%)	η (%)
0	۲/۶۷	۰/۸۳	۱۰/۲۷	۰/۲۶	۶۲/۵	۵/۸۸
Sn	۳/۷۰	۰/۷۶	۱۲/۷۶	۰/۲۹	۵۷/۷	۶/۲۴
Fe	۰/۳۲	۰/۷۱	۱/۱۴	۰/۲۸	۷۳/۱	۰/۶۷
Cu	۳/۳۱	۰/۷۶	۱۰/۶۸	۰/۳۱	۵۸/۵	۵/۲۴

مقابل طول موج رسم شد (رابطه ۱) [۴۰].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

F(R) نسبت α/s که α جذب و s ضریب پراکندگی است. این رابطه برای ارزیابی جذب نمونه‌ها به دلیل ماهیت مات بودن آنها استفاده شد.

رابطه Tauc (رابطه ۲) [۴۱] برای تخمین انرژی گاف نواری نمونه‌ها استفاده شد و نتایج آن در شکل ۱۲ به صورت نمودار رسم شد.

$$h\nu\alpha = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

در رابطه Tauc، h ثابت پلانک، ν فرکانس و A ثابت تناسب است. انرژی گاف نواری از محل برخورد خط مماس بر نقطه عطف نمودار با محور X بدست می‌آید. شکل ۱۲ جذب نمونه‌های مختلف سنتز شده را نشان می‌دهد. لبه جذب به طول موج بیشتر انتقال پیدا می‌کند به طوریکه داریم $TiO_2 > Fe > Sn > Cu$. این می‌تواند از طریق افزایش میزان عیوب ناشی از آلاینش‌های فلزی غیراستوکیومتری بیان شود. الکترون‌های آزاد در مکان‌های خالی اکسیژن به دام می‌افتند تا تعادل بار را تسهیل کنند و باعث افزایش چگالی حالت الکترونی (DOS) و جذب نور می‌گردد. انرژی گاف نواری برای نمونه‌های TiO₂ آلاینش شده با ۱ درصد مولی مس، آهن و قلع به ترتیب ۳/۲۳، ۳/۲۴ و ۳/۲۷ الکترون ولت در مقایسه با ۳/۳۵ الکترون ولت برای TiO₂ خالص بدست آمد.

مشاهده شد که با آلاینش کردن TiO₂ انرژی گاف نواری نسبت به نمونه خالص کاهش پیدا کرد که به جذب بیشتر نور و افزایش انتقال الکترون کمک خوبی می‌کند.

نمودار جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده با نمونه‌های مختلف در شکل ۱۳ آورده شده است. مقادیر مشخصه‌های سلول‌های خورشیدی در جدول ۴ آورده شده است. ترتیب بازدهی نمونه‌ها به صورت $TiO_2 > Fe > Cu > Sn > TiO_2$ می‌باشد. بازدهی نمونه Sn-TiO₂ به دلیل غلظت بیشتر نقص‌ها که می‌تواند به باز ترکیب کمتر منجر شود، بیشتر بود [۳۹].

۳- نتیجه گیری

دریافت و انتقال الکترون بخش اعظم این فعالیت‌ها در این زمینه صورت گرفته است. یکی از مواد مهم مورد استفاده در فوتوآند TiO_2 می‌باشد که از نانوساختارهای مختلف برای آلایش TiO_2 به منظور بهبود عملکرد فوتوآند استفاده شده است. با ورود آلایش به ساختار فوتوآند ساختار الکترونی آن تغییر می‌کند و باعث تغییر چگالی حالات الکترونی می‌شود. همچنین با ایجاد عیوب ساختاری و تهی جاهای اکسیژن به جذب بیشتر الکترون کمک شایانی می‌کند. یکی از عملکردهای ورود آلایش به ساختار فوتوآند جذب نور در ناحیه مرئی می‌باشد که باعث بارگزاری بیشتر رنگدانه و در نتیجه دریافت بیشتر نور، افزایش تزریق و انتقال الکترون و بازترکیب آن می‌شود.

تقدیر و تشکر

بر خود لازم می‌دانیم از کمک‌های مادی و معنوی دانشگاه صنعتی شاهرود و پژوهشگاه رنگ تشکر و قدردانی نماییم.

بهینه‌سازی هر یک از اجزای سلول‌های خورشیدی تاثیر بسزایی در بازده نهایی دارد. به منظور بهبود قابل توجه در کل سامانه، حداقل یکی از اجزا اصلی باید تغییر اساسی داشته باشد. فوتوآند یکی از اجزا سلول خورشیدی است که عملکرد دستگاه را تعیین می‌کند. خصوصیات ویژه TiO_2 باعث شده تا از آن به طور گسترده در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا استفاده شود. با توجه به اینکه سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا به طور گسترده تجاری نشده اند ضروری است تا اقدامات لازم در ساخت سلول‌های DSSC طوری انجام شود تا در کنار هزینه پایین ساخت به بازدهی بالای سلول رسید. به منظور کاهش هزینه تولید از روش‌های ارزان قیمت در سنتز نانوساختارهای TiO_2 مانند هیدروترمال، سل-ژل، الکتروشیمیایی و غیره استفاده شده است. کارهای تحقیقاتی زیادی به منظور بهبود عملکرد بخش‌های مختلف سلول خورشیدی حساس به مواد رنگزا انجام شده است که با توجه به اهمیت فوتوآند در

۴- مراجع

1. N. S. Lewis, D. G. Nocera, "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization", PNAS, 103, **2006**.
2. T. W. Hamann, R. A. Jensen, A. B. F. Martinson, H. Van Ryswyk, and J. T. Hupp, "Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells", Energy Environ. Sci., 1, 1, **2008**.
3. N. Al Dahoudi, Q. Zhang, G. Cao, "Low-Temperature Processing of Titanium Oxide Nanoparticles Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells", J. Renew. Energy, 2013, **2013**.
4. G. W. Crabtree, N. S. Lewis, "Solar energy conversion", Phys. Today, 60, **2007**.
5. J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", Renew. Sust. Energ. Rev. 16, 5848-5860, **2012**.
6. M. S. Su'ait, M. Y. A. Rahman, A. Ahmad, "Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs)", Sol. Energy, 115, 452-470, **2015**.
7. EIA (U.S Energy Information Administration), "Short-Term Energy Outlook (STEO)", May **2020**.
8. K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, "Efficient dye-sensitized solar cells for direct conversion of sunlight to electricity", Curr. Sci. 66, 706-714, **2009**.
9. W. Zhang, "Nanomaterials in dye-Sensitized solar cells", Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes, **2019**.
10. Sh. Arora Abrol, Ch. Bhargava, P. Kumar Sharma, "Material and its selection attributes for improved DSSC", Mater. Today, 42, 1477-1484, **2021**.
11. V. Sugathan, Elsa John, K. Sudhakar, "Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review", Renewable Sustainable Energy Rev. 52, 54-64, **2015**.
12. A. Wold, "Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO_2)", Chem. Mater. 5, 3, **1993**.
13. P. Vitanov, A. Harizanova, T. Ivanova, "Structural and dielectric properties of TiO_2 thin films deposited by the sol-gel method on Si substrates", J. Phys. Conf Ser, 356, **2012**.
14. M. Shakeel Ahmad, A. K. Pandey, N. Abd Rahim, "Advancements in the development of TiO_2 photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review", Renewable Sustainable Energy Rev. 77, **2017**.
15. H. G. Jung, S. W. Oh, J. Ce, N. Jayaprakash, Y. K. Sun, "Mesoporous TiO_2 nano networks: Anode for high power lithium battery applications", Electrochem. Commun. 11, 756-759, **2009**.
16. H. K. Ardakani, "Electrical and optical properties of in situ 'hydrogen-reduced' titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation", Thin Solid Films, 248, 234-239, **1994**.
17. T. Peng, K. Fan, D. Zhao, J. Chen, "Enhanced Energy Conversion Efficiency of Mg^{2+} -Modified Mesoporous TiO_2 Nanoparticles Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells", J. Phys. Chem. C. 114, **2010**.
18. J. J. Teh, S. L. Ting, K. C. Leong, J. Li, P. Chen, "Gallium-doped tin oxide nano-cuboids for improved dye sensitized solar cell", ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 11377-11382, **2013**.
19. S. H. Lee, "Enhanced power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells with multifunctional photoanodes based on a three-dimensional TiO_2 nanohelix array", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 132, 47-55, **2015**.
20. H. F. Mehnane, "Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanoparticles doped with trace amounts of strontium, and their application as working electrodes for dye sensitized solar cells: tunable electrical properties & enhanced photo-conversion performance", RSC Adv. 7, 2358-2364, **2017**.
21. N. Rajamanickam, K. Ramachandran, "Improved photovoltaic performance in nano TiO_2 based dye sensitized solar cells: Effect of $TiCl_4$ treatment and Sr doping", J. Colloid Interface Sci. 580, 407-418, **2020**.

22. N. Bsiri, M. A. Zrir, and M. Bouaicha, "Effect of Cr and Zr doping of TiO₂ on the opto-electrical properties of dye sensitized solar cells", *Optik*, 207, **2020**.
23. R. Li, Y.F. Jia, N.J. Bu, J. Wu, Q. Zhen, "High photocatalytic activity of TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposite prepared by impregnation method for degradation of indigo carmine", *J. Alloys Compd.* 643, 88-93, **2015**.
24. J.Y. Lei, Y. Chen, F. Shen, L.Z. Wang, Y.D. Liu, J.L. Zhang, *J. Alloys Compd.* 631, 328-334, **2015**.
25. S. Klosek, D. Raftery, "Visible Light Driven V-doped TiO₂ Photocatalyst and its Photooxidation of Ethanol" *J. Phys. Chem. B* 105, 2815-2819, **2001**.
26. W. D. Cai, F. Chen, X. X. Shen, L. J. Chen, J. L. Zhang, "Enhanced catalytic degradation of AO₇ in the CeO₂-H₂O₂ system with Fe³⁺ doping", *Appl. Catal. B-Environ* 101, 160-168, **2010**.
27. Y. Cheng, M. Zhang, G. Yao, L. Yang, J. Tao, Z. Gong, G. He, Zh. Sun, "Band gap manipulation of cerium doping TiO₂ nanopowders by hydrothermal method", *J. Alloys Compd.* 662, 179-184, **2016**.
28. M. Devi, M.R. Panigrahi, "Synthesis and characterization of Mg doped TiO₂ thin film for solar cell application", *Int. J. Eng. Appl. Sci.* 7, **2015**.
29. M. Humayun, F. Raziq, A. Khan, W. Luo, "Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review", *Green Chem. Lett. Rev.* 11, 86-102, **2018**.
30. N. Rawal, A.G. Vaishaly, H. Sharma, B.B. Mathew, "Dye Sensitized Solar Cells: The Emerging Technology", *Energy Power Eng.* 2, 46-52, **2015**.
31. A. Zaleska, "Doped-TiO₂: a review", *Recent Patents Eng* 2, 157-164, **2008**.
32. V. Kumaravel, S. Rhatigan, S. Mathew, J. Bartlett, M. Nolan, S.J. Hinder, P.K. Sharma, A. Singh, J.A. Byrne, J. Harrison, S.C. Pillai, "Indium-doped TiO₂ photocatalysts with high-temperature anatase stability", *J. Phys. Chem. C*, 123, 21083-21096, **2019**.
33. F. Aydin Unal, S. Ok, M. Unal, S. Topal, K. Cellat, F. Şen, "Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells", *J. Mol. Liq.* 299, 112-177, **2020**.
34. B. O' Regan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*. 353, 737-740, **1991**.
35. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results", *Chem. Rev.* 95, 735-758, **1995**.
36. J. Mac, L. Andrade, A. Mendes, "Review on nanostructured photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells", *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 27, 334-349, **2013**.
37. X. Chen, S.S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications", *Chem. Rev.* 107, 2891-2959, **2007**.
38. Y.-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, "Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: synthesis and applications", *ChemPhysChem* 11, 2698-2713, **2010**.
39. R. Tanyi Ako, P. Ekanayake, D. James Young, J. Hobley, V. Chellappan, A. Ling Tan, S. Gorelik, G. Sandhya Subramanian, Ch. Ming Lim, "Evaluation of surface energy state distribution and bulk defect concentration in DSSC photoanodes based on Sn, Fe, and Cu doped TiO₂", *Appl. Surf. Sci.* 351, 950-961, **2015**.
40. A. B. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical watersplitting", *Solar Energ. Mater. Solar Cells.* 91, 1326-1337, **2007**.
41. J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si", *Mater. Res. Bull.* 3, 37-46, **1968**.

How to cite this article:

J. Mohammadian, H. Haratizadeh, A. Masoud Arabi, K. qaranjig, M.Hoseinnejhada, A Review of the Effect of Metal Doped Titanium Dioxide on the Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Stud. Color world*, 11, 4(2022), 63-74.

DOR: 20.1001.1.22517278.1400.11.4.5.9