



دانشگاه اراک - دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک

گرایش حالت جامد

ساخت سلول های خورشیدی رنگدانه ای مبتنی بر نانوذرات  
 $TiO_2$ ، بررسی روش های تهیه فتوآند به منظور افزایش  
بازدهی

نگارش: محبوبه نعیمی ثانی ثابت

اساتید راهنما:

دکتر مهران قلی پور شهرکی

دکتر مازیار مرندی

زمستان ۱۳۹۱

پورده کار را شکم که به من بعد از سال های دوری از تحصیل فرستی دوباره عنایت کرد تا توافق کاری را که علاقه داشتم بپیان بر سازم.

ابتدامی خواهم از پر نیان، تناگل با غذنیم مشکل کنم. داین دو سال و اندی خیلی از روزه را بدون حضور من گذراند. با وجود عطش فراوان آن غوش من، به مردت از کار زیاد و محظی من نگذشت کرد. نگذینی کار من را بهترین نحو تحلیل کرد و همواره برای من آرزوی موفقیت کرد. بینج و ج شکلیلی و صبوریش در این مدت را از یاد نخواهم بود.

از زحمات بی درین پر و مادر، همسرم نیز چنان مشکل را دارم. حضور گرم ایشان دلکار من و پر نیان نعمتی بزرگ بوده و گذران این روزهای سخت را برای پر نیان قابل تحلیل کرد. داشتن چنین پژوهانه ای موجب مباهات من بوده و آرزوی سلامتی و طول عمر برای ایشان دارم.

از دلوزی و همراهی پر و مادرم بسیار پاسکدارم. دعای خیر ایشان از راه دور بهمیشه گره کشای کارهای من بوده و بست. امیدوارم که بتوانم موجب شادمانی و افتخار آنها باشم. از خداوند منان سلامتی و طول عمر برای ایشان خواهانم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر قی پور به خاطر قول زحمت را همیانی این پروژه و چنین فراموش کردن محظی بدون تمش درکار مشکل نیز پاسکدارم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر مرندی به خاطر را همیانی های ارزمنده و بی درین ایشان نیز چنان مشکل را دارم. ایشان با فراموش آوردن امکانات آزمایشگاهی، فناوری مناسب برای کار گردی را فراموش کرده اند. حضور پر نگاه ایشان دآزمایشگاه حفظات سخت و بن بست کار تجربی را کم رنگ کرد. امیدوارم که تو انتہا ششم نقش مشتبه در پیشرفت آزمایشگاه و اهداف ایشان داشته باشم و کمی از محظی و دغدغه های ایشان را کم کرده باشم.

از استاد محترم جناب آقای دکتر نیونی و آقای دکتر ذوالانوار که زحمت داوری این پروژه را متحمل شده، مشکل می نایم.

دلیل نبی دانم چکوئه از همسرم، کمی که همواره حامی من بوده است مشکل کنم. بعد از گذشت سال های دوری من از تحصیل، بهمیشه این دغدغه را داشت که من به دلف و آنچه که علاقه دارم برسم. مرداد این راه از هر نظر چه فکری و چه علمی به شایسته ترین و جمیع بیشتر از تو انش بگم کرد. ایشان با آنکه ای، از آرامش و آسایش یک زندگی مشکل گذشت و صبوران این شرایط را تحلیل کردو مرا همراهی کرد. آرزوی روزهای خوش و پر بار، همراه با سلامتی برای ایشان دارم.

صمیمانه از دوستان گرامی دآزمایشگاه ناآساختارها و طغات ناآساختاری خانه افراد احمدلو، نیو فرمودی، زکیه آن جنبی و سیرا گشکی و آقای پیغمدی و گمک های بی منت آقای فرهانی در روزهای این پروژه پاسکدارم.

در این پژوهش به معرفی، مطالعه اصول کارکرد و همچنین ساخت سلولهای خورشیدی نانوساختاری رنگدانه‌ای که متعلق به نسل سوم سلولهای خورشیدی است پرداخته می‌شود. درابتدا با معرفی انواع مختلف سلولهای خورشیدی و نحوه کارکرد آنها، روش‌های متداول تبدیل نور خورشید به الکتریسیته توضیح داده می‌شود. سپس سلول خورشیدی رنگدانه‌ای که شامل فتوالکترود نانوساختاری از نیمه رسانای  $TiO_2$ ، رنگدانه N719، الکترولیت شامل زوج اکسایش-کاهش  $1/2$  و همچنین الکترود پلاتین است معرفی شده و نحوه کارکرد و مراحل کلی ساخت آن بررسی می‌گردد. در ادامه، مروری بر تحقیقات انجام گرفته در این حوزه انجام می‌گردد. در بخش کارهای عملی علاوه بر انجام تمامی مراحل ساخت و تهیه سلولهای خورشیدی رنگدانه‌ای و گسترش تکنیکهای ساخت، مطالعه و تهیه فتوالکترود نانوساختاری سلول با استفاده از نانوذرات نیمه رسانای  $TiO_2$  انجام می‌گیرد. در ابتدا نحوه تهیه خمیر با استفاده از نانوذرات  $TiO_2-P25$ ، که شامل ذراتی با اندازه‌های  $20-25\text{nm}$  هستند در محیط‌های آبی و همچنین در محیط اتانولی و بر مبنای استفاده از ترپینئول انجام می‌گیرد. سپس با کنترل شرایط تهیه خمیر و بهبود آن، خمیر  $TiO_2$  به روش لایه نشانی دکتر-بلید بر سطح زیرلایه شیشه‌ای FTO/شیشه لایه نشانی می‌شود. با تهیه الکترود کاتد با لایه نشانی پلاتین بر سطح زیرلایه FTO/شیشه به روش انداختن قطره و حرارت دهنده و انجام سایر مراحل ساخت، سلولهای خورشیدی رنگدانه‌ای مورد مطالعه قرار می‌گیرند. عوامل مهمی مانند محیط تهیه خمیر  $TiO_2$  و تاثیر آن بر کیفیت فتوالکترود، تاثیر اولتراسونیک بر خواص خمیر  $TiO_2$  و در نتیجه بر خصوصیات فتوالکترود و همچنین ضخامت لایه فتوالکترود و نوع تاثیر نهایی این عوامل بر بازدهی سلولهای خورشیدی رنگدانه‌ای بررسی می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که فوتواتند های تهیه شده با استفاده از خمیر  $TiO_2$  تهیه شده در محیط اتانولی و بر مبنای ترپینئول پراکندگی کمتر نور و جذب رنگ مناسبی دارند. این پراکندگی نور با استفاده از اولتراسونیک پربوی در مرحله ساخت خمیر کاهش و سلولها با جذب رنگ مناسب عملکرد بهتری را نشان می‌دادند. ضخامت‌های بیشتر فوتواتند نیز باعث افزایش رنگ و افزایش مقاومت لایه  $TiO_2$  می‌گردید. رقابت این دو عامل باعث ایجاد ضخامت بھینه برای لایه فوتواتند در حدود  $15\text{ }\mu\text{m}$  و بازدهی قابل ملاحظه‌ای در حدود  $6\%$  برای سلولها می‌گشت. در مرحله بعد از کارهای انجام شده نانوبولرهای  $TiO_2$  به روش سل-ژل هایدروترمال و در یک محیط اسیدی سنتز شدند. این نانوذرات پس از انجام یک فرآیند سول-ژل و سپس حرارت دهنده در اتوکلاو در دمای  $230^{\circ}\text{C}$  در فرآیند تهیه خمیر در حدود  $60\text{ m}^3/\text{g}$  بود که نسبت به سطح موثر نانوذرات  $TiO_2-P25$  برابر  $46\text{ m}^3/\text{g}$  بیشتر بود. خمیر تهیه شده از این نانوذرات  $20-25\text{ nm}$  در ساخت فتوالکترود سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بکار گرفته شد. تاثیر عوامل مهمی چون انجام فرآیند اولتراسونیک و تاثیر آن بر خصوصیات خمیر  $TiO_2$ ، ضخامت لایه فوتواتند و همچنین انجام فرایند "بهتر سازی" با استفاده از  $TiCl_4$  بر بازدهی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که انجام فرآیند اولتراسونیک در مرحله تهیه خمیر تاثیر عمده‌ای بر ایجاد چسبندگی مناسب بین لایه فوتواتند و زیرلایه دارد. همچنین ضخامت بھینه‌ای در اثر رقابت بین افزایش جذب رنگ و افزایش مقاومت در ضخامت‌های بالا ایجاد می‌شود. انجام فرآیند بهتر سازی با استفاده از  $TiCl_4$  نیز با جلوگیری از بازترکیب ناخواسته الکترونهای فوتواتند با الکترولیت عامل پرشدگی و بازدهی سلول را بهبود می‌بخشد. بهترین بازدهی سلولهای ساخته شده در این مرحله  $62\%$  بدست آمد.

## فهرست مطالب

| صفحه | عنوان   |
|------|---|
|      | فصل اول: مقدمه ای بر خواص فیزیکی و شیمیایی دی اکسید تیتانیوم و کاربردهای آن ..... ۸ |
| ۹    | ۱-۱ مقدمه ..... ۱   |
| ۹    | ۲-۱ خواص فیزیکی دی اکسید تیتانیوم ..... ۱   |
| ۹    | ۲-۱-۱ معرفی انواع ساختارهای بلوری دی اکسید تیتانیوم ..... ۱                         |
| ۱۱   | ۲-۱-۲ خواص اپتیکی ..... ۱   |
| ۱۲   | ۲-۱-۲-۱ اصول جذب ..... ۱  |
| ۱۳   | ۲-۱-۲-۲ خواص الکترون و حفره ..... ۱   |
| ۱۴   | ۲-۱-۳ خواص الکترونیکی ..... ۱   |
| ۱۴   | ۳-۱ خواص شیمیایی ..... ۱  |
| ۱۵   | ۴-۱ خواص ویژه فیزیکی و شیمیایی دی اکسید تیتانیوم ..... ۱                            |
| ۱۵   | ۴-۱-۱ خاصیت فوتولیستی و کاربردهای آن ..... ۱  |
| ۱۶   | ۴-۱-۱-۱ مکانیسم واکنش فوتولیستی در دی اکسید تیتانیوم ..... ۱                        |
| ۱۹   | ۴-۱-۲ خاصیت فوق آبدوستی و کاربردهای آن ..... ۱                                      |
| ۲۲   | ۴-۱-۳ کاربردهای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ..... ۱                                  |
| ۲۲   | ۵-۱ پوشش های خود تمیز شونده ..... ۱   |
| ۲۳   | ۵-۱-۲ پوشش های تصفیه هوا ..... ۱  |

|    |   |
|----|---|
| ۲۴ | ..... ۳-۵-۱ سلول های خورشیدی رنگدانه ای         |
| ۲۶ | ..... فصل دوم: معرفی سلول خورشیدی رنگدانه ای    |
| ۲۷ | ..... ۱-۲ مقدمه                                 |
| ۲۷ | ..... ۲-۲ ضرورت استفاده از انرژی های پاک و نو   |
| ۲۸ | ..... ۳-۲ تاریخچه سلول های فوتوفلتاییک          |
| ۳۲ | ..... ۴-۲ سلول های خورشیدی نسل سوم (رنگدانه ای) |
| ۳۳ | ..... ۵-۲ ساختار سلول خورشیدی رنگدانه ای        |
| ۳۴ | ..... ۱-۵-۲ زیر لایه                            |
| ۳۵ | ..... ۲-۵-۲ فوتوالکترود یا فوتواند $TiO_2$      |
| ۳۶ | ..... ۳-۵-۲ رنگدانه حساس به نور                 |
| ۳۸ | ..... ۴-۵-۲ الکترولیت (ماده رسانای حفره)        |
| ۳۹ | ..... ۵-۵-۲ الکترود کاتد(پلاتین)                |
| ۴۰ | ..... ۶-۵-۲ بستن سلول رنگدانه ای                |
| ۴۱ | ..... ۶-۲ عملکرد سلول خورشیدی                   |
| ۴۵ | ..... ۷-۲ سینتیک انتقال بار                     |
| ۴۶ | ..... ۷-۲-۱ فرایند تزریق الکترون                |
| ۴۶ | ..... ۷-۲-۲ باز ترکیب بار                       |
| ۴۷ | ..... ۷-۲-۳ باز تولید رنگ اکسید شده             |

|   |    |
|---|----|
| ۴-۷-۲ باز ترکیب الکترون تزریق شده با الکتروولیت .....   | ۴۷ |
| ۵-۷-۲ انتقال الکترون در لایه $TiO_2$ .....  | ۴۸ |
| ۸-۲ تعیین مشخصه های فوتولوئی سلول خورشیدی با اندازه گیری منحنی جریان - ولتاژ .....                        | ۴۹ |
| ۹-۲ آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای تعیین مشخصات میکروسکوپیک سلول .....                           | ۵۰ |
| ۱۰-۲ بهبود در عملکرد سلول خورشیدی .....   | ۵۶ |
| ۱۱-۲ جمع بندی .....   | ۵۷ |
| فصل سوم: مروری بر منابع تحقیق .....   | ۵۹ |
| فصل چهارم: کارهای آزمایشگاهی: .....   | ۷۶ |
| ساخت سلول های خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از خمیر $TiO_2(P25)$ تهیه شده در محیط های آبی و اتانولی ..... |    |
| مقدمه .....   | ۷۷ |
| ۱-۴ مواد شیمیایی و دستگاه های آنالیز مورد استفاده در ساخت و مشخصه یابی سلول های خورشیدی رنگدانه ای .....  | ۷۷ |

|  |    |
|--|----|
| ۲-۴ تهیه خمیر تیتانیوم دی اکساید از پودر تجاری نانوبلورهای $TiO_2(P25)$ به روش آبی   | ۷۸ |
| ۳-۴ ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از خمیر آبی  |    |
| ۸۰ ..... $TiO_2(P25)$  | ۸۰ |
| ۱-۳-۴ آماده سازی الکترود آند   | ۸۰ |
| ۲-۳-۴ جذب رنگدانه  | ۸۲ |
| ۳-۳-۴ الکترولیت  | ۸۲ |
| ۴-۳-۴ الکترود شمارنده (کاتد)   | ۸۲ |
| ۵-۳-۴ بستن سلول خورشیدی رنگدانه ای   | ۸۳ |
| ۶-۳-۴ مراحل و ظرفات های تشکیل لایه   | ۸۴ |
| ۷-۳-۴ اندازه گیری بازدهی و عوامل موثر  | ۸۵ |
| ۴-۴ بررسی عوامل مؤثر بر عملکرد سلول  | ۸۶ |
| ۱-۴-۴ تاثیر غلظت اسید در هنگام تهیه خمیر $TiO_2(P25)$ بر عملکرد سلول خورشیدی تهیه شده  | ۸۷ |
| ۲-۴-۴ تاثیر غلظت پلی اتیلن گلیکول در هنگام تهیه خمیر و تاثیر آن بر عملکرد سلول خورشیدی تهیه شده                                | ۸۹ |
| ۳-۴-۴ تاثیر ضخامت لایه نانوساختاری $TiO_2$ در فتوالکترود بر عملکرد سلول های تهیه شده   | ۹۰ |
| ۴-۴-۴ تاثیر زمان هم خوردن محلول نهایی شامل نانوذرات $TiO_2$ و پلی اتیلن گلایکول در هنگام تهیه خمیر بر بازدهی سلول های تهیه شده | ۹۶ |

|  |     |
|--|-----|
| ۴-۵ تاثیر گذشت زمان بر عملکرد سلول   | ۱۰۷ |
| ۴-۶ تهیه خمیر تیتانیوم دی اکساید با استفاده از پودر تجاری نانوکریستال های $TiO_2(P25)$ | ۱۰۹ |
| ۴-۷ ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از خمیر $TiO2(P25)$ در محیط اتانولی        | ۱۱۱ |
| ۴-۸ تاثیر ضخامت لایه نانوساختاری $TiO_2$ در فتووالکترود بر عملکرد سلول های تهیه شده    | ۱۱۲ |
| ۴-۹ بررسی اثر اولتراسونیک معمولی بر کیفیت خمیر $TiO2$                                  | ۱۱۳ |
| ۴-۱۰ بررسی اثر اولتراسونیک پربویی بر کیفیت خمیر $TiO2$                                 | ۱۱۶ |
| فصل پنجم: کارهای آزمایشگاهی:   | ۱۲۰ |
| ۵-۱ رشد هایدروترمال نانوبلورهای $TiO2$ و استفاده از آن در سلول های خورشیدی رنگدانه ای  | ۱۲۱ |
| ۵-۲ مقدمه  | ۱۲۱ |
| ۵-۳ تهیه نانوبلورهای تیتانیوم دی اکساید به روش سل-زل و هایدروترمال                     | ۱۲۲ |
| ۵-۴ روش تهیه و سنتز نانوذرات $TiO_2$ با سایز $20\text{ nm}$ در محیط کاملا اسیدی        | ۱۲۵ |
| ۵-۵ عوامل موثر بر کیفیت نانوذرات   | ۱۲۷ |

|   |  |
|---|--|
| ۳-۵ تهیه خمیر بر مبنای نانوذرات $TiO_2$ سنتز شده به روش هایdro ترمال ..... ۱۳۱  |  |
| ۱۳۳ ..... ۱-۳-۵ تاثیر اولتراسونیک در تهیه خمیر $TiO_2$  |  |
| ۱۳۴ ..... ۲-۳-۵ تاثیر pH محلول در فرایند سنتز و رشد نانوذرات بر کیفیت خمیر  |  |
| ۱۳۵ ..... ۴-۵ ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از خمیر اتانولی بر مبنای نانوذرات تیتانیوم دی اکساید سنتز شده به روش هیدروترمال ..... ۱۳۵ |  |
| ۱۳۵ ..... ۱-۴-۵ تهیه فوتوالکترود از لایه نانوساختاری $TiO_2$ سنتز شده به روش سل - ژل در محیط اسیدی ..... ۱۳۵                                    |  |
| ۱۳۶ ..... ۲-۴-۵ بستن سلول ..... ۱۳۶   |  |
| ۱۳۷ ..... ۵-۵ عوامل مؤثر بر عملکرد سلول خورشیدی ..... ۱۳۷   |  |
| ۱۳۷ ..... ۱-۵-۵ تاثیر ضخامت لایه فوتوآند بر عملکرد سلول ..... ۱۳۷   |  |
| ۱۳۹ ..... ۲-۵-۵ انجام فرایند بهتر سازی اولیه با استفاده از تترا کلرید تیتانیوم و تاثیر آن بر عملکرد سلول ..... ۱۳۹                              |  |
| ۱۴۱ ..... ۵-۶ آنالیز امپدانس الکترو شیمیایی (EIS) برای مشخصات میکروسکوپیک سلول  |  |
| ۱۴۴ ..... نتیجه گیری و پیشنهادات ..... ۱۴۴  |  |
| ۱۴۶ ..... مراجع ..... ۱۴۶   |  |

## فهرست شکل ها

### صفحه

|    |  |
|----|--|
| ۱۰ | ..... شکل ۱-۱: ساختار فاز بلوری آناتاز.  |
| ۱۰ | ..... شکل ۲-۱: ساختار بلوری فاز روتایل   |
| ۱۱ | ..... شکل ۳-۱: ساختار بلوری فاز بروکیت   |
| ۱۳ | ..... شکل ۴-۱: نوارهای انرژی برای ماده با شکاف انرژی مستقیم  |
| ۱۳ | ..... شکل ۵-۱: نوارهای انرژی برای ماده شکاف انرژی غیر مستقیم   |
| ۱۶ | ..... شکل ۶-۱: فرایند فوتوکاتالیستی $TiO_2$  |
| ۱۸ | ..... شکل ۷-۱ : طرحواره کاربردهای $TiO_2$ به دلیل داشتن خاصیت فوتوکاتالیستی.   |
|    | ..... شکل ۱-۸: فوق - آب دوست: زیر ۵ درجه = $\emptyset$ ( قطرات مسطح تر)، آب-دوست: زیر ۳۰ درجه = $\emptyset$ ،  |
| ۲۰ | ..... آب- گریز: بالای ۹۰ درجه = $\emptyset$ ، فوق آب- گریز: بالای ۱۵۰ درجه = $\emptyset$ .   |
|    | ..... شکل ۹-۱: (الف) سطحی که از نانوذرات $TiO_2$ پوشیده شده است و (ب) سطحی که از نانوذرات $TiO_2$ پوشیده نشده است.   |
| ۲۱ | ..... شکل ۱۰-۱ : شیشه خود تمیز شونده در سمت راست و شیشه ای که پوششی از $TiO_2$ ندارد را در سمت چپ نشان می دهد.   |
| ۲۲ | ..... شکل ۱۱-۱: شماتیکی از ساختار یک سلول خورشیدی رنگدانه ای.  |
| ۲۴ | ..... شکل ۱۲-۱: درصد منابع مختلف در تولید انرژی جهانی در سال ۲۰۱۱  |
| ۲۷ | ..... شکل ۲-۲ : (الف) شبکه بلوری سیلیکون که (+) اتم های سیلیکون و (-) الکترون های اطراف اتم سیلیکون، (ب) ناخالصی بور در شبکه بلوری سیلیکون با رنگ زرد و حضور حفره ها با بلرنگ آبی و (ج) ناخالصی فسفر در شبکه بلوری سیلیکون |

با رنگ زرد و الکترون های اضافی با رنگ قرمز..... ۲۹

شکل ۲-۳: ایجاد پیوندگاه  $n-p$  در محل اتصال دو نیم رسانای نوع  $n$  و  $p$  ..... ۳۰

شکل ۲-۴: شماتیکی از ساختار یک سلول خورشیدی سیلیکونی ..... ۳۰

شکل ۲-۵: شماتیکی از ساختار یک سلول خورشیدی لایه نازک ..... ۳۱

شکل ۲-۶: ساختار و اجزای سلول خورشیدی رنگدانه ای ..... ۳۴

شکل ۲-۷: جذب یک مولکول رنگدانه  $N719$  به سطح نانوذره  $TiO_2$  از طریق گروه های کربوکسیلی ..... ۳۷

شکل ۲-۸: طرحواره ای از پیکربندی سلول خورشیدی رنگدانه ای ..... ۴۰

شکل ۲-۹: طرحواره ای از عملکرد سطوح انرژی سلول خورشیدی رنگدانه ای نانوساختاری. رنگدانه با جذب نور فرودی به حالت برانگیخته می رود و الکترون برانگیخته به تراز هدایت نیم رسانای اکسیدی  $TiO_2$  منتقل می شود. مولکولهای رنگدانه با یک فرایند اکسایش- کاهش دوباره بازتولید می شوند که الکترون مورد نیاز برای این واکنش از الکترون های رسیده به الکترود شمارنده از طریق مدار خارجی تأمین می گردد. ولتاژ مدار باز سلول در شکل با شماره ۵ نشان داده شده است ..... 5

شکل ۲-۱۰: نیروی رانشی برای تزریق الکترون از رنگدانه به نیم رسانا در نمودار انرژی سلول خورشیدی رنگدانه ای ..... 43

شکل ۲-۱۱: مولکول رنگدانه با جذب نور فرودی به حالت برانگیخته می رود و الکترون برانگیخته به تراز هدایت نیم رسانای اکسیدی  $TiO_2$  منتقل می شود. مولکولهای رنگدانه با یک فرایند اکسایش- کاهش دوباره بازتولید می شوند که الکترون مورد نیاز برای این واکنش از الکترون های رسیده به الکترود شمارنده از طریق مدار خارجی تأمین می گردد. از طرف دیگر، فرایند بازترکیب الکترون منتقل شده به نیم رسانا از طریق بازگشت به مولکول رنگ دانه و نیز بازگشت به الکتروولیت اتفاق می افتد ..... 44

شکل ۲-۱۲: انتقال الکترون در لایه  $TiO_2$  بر اساس مدل نفوذ (پراکنده‌گی) و مدل به دام افتادن ..... 49

شکل ۲-۱۳-۱: منحنی ۷-۱ یک سلول خورشیدی رنگدانه ای نوعی ..... 50

شکل ۲-۱۴: مدار الکتریکی معادل برای خازن غیر ایده آل ..... 52

۵۳ ..... شکل ۱۵-۲: منحنی نیکوئیست مربوط به امپدانس الکتروشیمیایی سلول خورشیدی رنگدانه ای نوعی

۵۴ ..... شکل ۱۶-۲: منحنی نیکوئیست مدار معادل نشان

۵۵ ..... شکل ۱۷-۲: مدل کردن اجزاء سلول خورشیدی رنگدانه ای برای استفاده از نرم افزار Zview

۵۶ ..... شکل ۱۸-۲: تراپرد الکترون در (الف) لایه ای از متشكل از نانوذرات  $TiO_2$  و (ب) لایه ای متشكل از ساختارهای

۵۷ ..... یک بعدی مانند نانو سیم ها و نانو تیوب ها  $TiO_2$

شکل ۳-۱: طرحواره ای از مسیر نفوذ الکترون در ساختارهای ذره ای و پک بعدی

شکل-۳: نانوساختارهای مختلف  $TiO_2$  پرای استفاده در سلول خورشیدی رنگدانه ای. (الف) نانوذره ، ب) نانوفیبر،

ج) ساختاریک بعدی نانومیله های عمودی و (د) ساختار یک بعدی نانوتیوب ها

شکل ۳-۳: طیف XRD نانوذرات TiO<sub>2</sub> در دماهای بازپخت (کلسیناسیون) مختلف به مدت ۲ ساعت..... ۶۳

شکل ۳-۴: منحنی تغییر اندازه نانوذرات با افزایش دمای بازپخت.

شکل ۳-۵: طیف XRD این نانوذرات  $TiO_2$ .

شکل ۳-۶: تصویر HRTEM اندازه نانوذرات سنتز شده پس از عمردار شدن آنها در دمای پایین

شکل ۳-۷: الگوی طیف XRD نمونه  $TiO_2$  که برای ۴ ساعت بازپخت شده اند.

شکل ۳-۸: تصویر TEM نمونه  $TiO_2$  که برای ۴ ساعت بازپخت شده اند.

شکل ۳-۹: تصاویر TEM پودرهای  $TiO_2$  تهیه شده به روش هایدروترمال (الف) به کمک امواج صوتی ب) معمولی..... ۶۷

شکل ۳: طیف XRD نانوذرات  $\text{TiO}_2$  که با نسبت های مولی  $\text{HNO}_3/\text{TTIP}$  متفاوت و  $\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP} = ۱۵۰$  و  $۱۰-۳$  است.

<sup>۶۸</sup> ..... خشک شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد.

شکل ۳-۱۱: طیف XRD نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در دماهای مختلف بازیخت:  $\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}$ ،  $\text{HNO}_3/\text{TTIP} = 0.2$  ... ۱۵۰°

شکل ۳-۱۲: تصویر TEM از نانوذرات تهیه شده در دماهای بازیخت مختلف.

شکل ۱۳-۳: منحنی مشخصه جریان- ولتاژ سلول های خورشیدی ساخته شده در شرایط مختلف

شکل ۳-۱۴: رابطه بین بازدهی سلول خورشیدی ساخته شده از یک لایه با نانوذرات nm ۲۰ و یک لایه از

۷۲ ..... نانوذرات nm ۴۰۰ و ضخامت لایه های فتوآند

شکل ۳-۱۵: الگوی XRD از نانوذرات  $TiO_2$  ۷۳

شکل ۳-۱۶: رابطه بین بازدهی سلول و درصد وزنی اتیل سلوژن ۷۵

شکل ۳-۱۷: رابطه بین بازدهی سلول و درصد وزنی نانوذرات  $TiO_2$  ۷۵

شکل ۴-۱: طیف FT-IR مربوط به نانوذرات  $TiO_2(P25)$  ۸۰

شکل ۴-۲: (الف) زیرلايه های بریده شده در ابعاد  $1 \times 1/5$  و قرار دادن ماسک کنار لبه های زیر لايه ها برای

لايه کشیدن (ب) لايه نشانی به روش دکتر بلید ۸۱

شکل ۴-۳: (الف) لايه نشانی خمیر روی زير لايه  $TiO_2$ , (ب) لايه  $TiO_2$  بعد از پخت نهايی, (ج) لايه

بعد از جذب رنگ ۸۱

شکل ۴-۴: غوطه ور شدن فوتوالکترود ساخته شده در محلول اتانولی رنگ برای ۲۴ ساعت ۸۲

شکل ۴-۵: الکترود کاتد که از پوشش لايه نازک پلاتین روی زير لايه FTO تشکيل شده است ۸۳

شکل ۴-۶: تصویری از دستگاه اندازه گيري جريان- ولتاژ سلول خورشيدی ۸۵

شکل ۴-۷: (الف) لايه تهيه شده از خمیر  $TiO_2$  با غلظت بيشتر اسيد نيتريک قبل از خشك شدن و (ب) فوتواند

تهيه شده از خمیر  $TiO_2$  با غلظت بيشتر اسيد نيتريک بعد از پخت نهايی ۸۷

شکل ۴-۸: منحنی های I-V سلول خورشيدی ساخته شده از فوتوالکترود (الف) تک لايه اى  $TiO_2$  (ب) با دولايه اى  $TiO_2$  ۸۸

شکل ۴-۹: منحنی I-V مربوط به سلول خورشيدی استاندارد ۸۹

شکل ۴-۱۰: لايه تهيه شده از خمیر  $TiO_2$  با غلظت بيشتر پلي اتيلن گلايكول ۹۰

شکل ۱۱-۴: تصویر SEM از ساختار سطح دولایه ای با ضخامت  $13\text{ }\mu\text{m}$  از  $\text{TiO}_2(\text{P}25)$  به عنوان فتوالکترود

..... ۹۱ سلول خورشیدی

شکل ۱۲-۴: تصویر SEM از ساختار سطح تک لایه ای با ضخامت  $9\text{ }\mu\text{m}$  از  $\text{TiO}_2(\text{P}25)$  به عنوان فتوالکترود

..... ۹۱ سلول خورشیدی

شکل ۱۳-۴: شماتیکی از لایه فتوآند سلول خورشیدی متشکل از (الف) ذرات نانومتری و همچنین کلوخه

..... ۹۲ های ذرات و (ب) ذرات یکنواخت تک اندازه

..... ۹۲ شکل ۱۴-۴: نمودار توزیع سایز ذرات  $\text{TiO}_2(\text{P}25)$

..... ۹۳ شکل ۱۵-۴ منحنی جذب و اجذب گاز نیتروژن از نانوذرات  $\text{TiO}_2$

..... ۹۴ شکل ۱۶-۴: منحنی BET برای تعیین حجم حفره ها

..... ۹۴ شکل ۱۷-۴: منحنی جذب رنگ الکترود  $\text{TiO}_2$  با ضخامت  $9\text{ }\mu\text{m}$ ،  $13\text{ }\mu\text{m}$  و  $20\text{ }\mu\text{m}$

..... ۹۵ شکل ۱۸-۴: منحنی I-V سلول های خورشیدی رنگدانه ای. ضخامت فیلم  $\text{TiO}_2$ ،  $9\text{ }\mu\text{m}$ ،  $13\text{ }\mu\text{m}$ ،  $18\text{ }\mu\text{m}$  و  $20\text{ }\mu\text{m}$

..... ۹۶ شکل ۱۹-۴: منحنی I-V سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9\text{ }\mu\text{m}$ ،  $12\text{ }\mu\text{m}$  و  $18\text{ }\mu\text{m}$  از خمیر آبی

..... ۹۷ شکل ۲۰-۴: منحنی I-V سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9\text{ }\mu\text{m}$ ،  $12\text{ }\mu\text{m}$  و  $18\text{ }\mu\text{m}$  از خمیر آبی ( $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ ) که در مرحله امتزاج نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و پلیمر به مدت ۱ ساعت هم خورده است

..... ۹۸ شکل ۲۱-۴: منحنی I-V سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9\text{ }\mu\text{m}$ ،  $12\text{ }\mu\text{m}$  و  $18\text{ }\mu\text{m}$  از خمیر آبی ( $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ ) که در مرحله امتزاج نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و پلیمر به مدت ۲ روز هم خورده است

..... ۹۹ شکل ۲۲-۴: منحنی I-V سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9\text{ }\mu\text{m}$ ،  $12\text{ }\mu\text{m}$  و  $18\text{ }\mu\text{m}$  با خمیری که

۷ روز بعد از اضافه کردن PEG به نانوذرات  $TiO_2(P25)$  فرایند آبردابی و خمیری شدن انجام می شود..... ۱۰۰

شکل ۴-۲۳: منحنی I-7 سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9 \mu m$ ,  $12 \mu m$  و  $18 \mu m$  از خمیر آبی

۱۰۲ ..... که در مرحله امتزاج نانوذرات  $TiO_2$  و پلیمر به مدت ۱۴ روز هم خورده است.....  $TiO_2(P25)$

شکل ۴-۲۴ : تغییرات چگالی جریان سلول های ساخته شده با ضخامت های مختلف لایه  $TiO_2$  که از خمیر

۱۰۳ .....  $TiO_2$  که در مرحله تهیه خمیر، نانوذرات و پلیمر برای مدت زمان های متفاوتی هم خورده تهیه شده اند.....

شکل ۴-۲۵: تغییرات ولتاژ مدار باز سلول های خورشیدی رنگدانه ای برحسب ضخامت فتوآند تهیه شده از خمیر

۱۰۳ .....  $TiO_2$  که در مرحله امتزاج نانوذرات و پلیمر برای مدت زمان های متفاوتی هم خورده اند.....

شکل ۴-۲۶: تغییرات بازدهی سلول های خورشیدی رنگدانه ای تهیه شده با ضخامت های مختلف فتوآند از خمیر  $TiO_2$

۱۰۴ ..... که در مرحله امتزاج نانوذرات و پلیمر برای مدت زمان های متفاوتی هم خورده اند.....

شکل ۴-۲۷: منحنی های I-7 بهترین سلول ساخته شده در زمان های مختلف بعد از بستن آن ..... ۱۰۷

شکل ۴-۲۸: (الف) وزن کردن پودر  $TiO_2(P25)$  ، (ب) افزودن اسید استیک به نانوذرات و (ج) افزودن آب به ماده قبل.. ۱۱۰

شکل ۴-۲۹: منحنی های I-7 سلول های خورشیدی ساخته شده از لایه های تهیه شده از خمیر  $TiO_2(P25)$  در محیط

۱۱۲ ..... اتانولی در ضخامت های  $8 \mu m$ ,  $14 \mu m$  و  $20 \mu m$

شکل ۴-۳۰: (الف) لایه نازک  $TiO_2(P25)$  تهیه شده از خمیر در محیط اتانولی که در مرحله ساخت از

اولتراسونیک معمولی استفاده شده قبل از پخت نهایی ، (ب) لایه نازک تهیه شده قبل از پخت نهایی ، (ج) لایه

نازک بعد از مرحله جذب رنگدانه و (د) سلول خورشیدی ساخته شده با استفاده از خمیر  $TiO_2(P25)$  که در

۱۱۴ ..... محیط اتانولی

شکل ۴-۳۱: تصویر SEM از ساختار سطح لایه  $TiO_2(P25)$  به عنوان الکتروود سلول خورشیدی با خمیری که در محیط

اتانولی.....

۱۱۵ .....

شکل ۴-۳۲: تصویر SEM از ساختار سطح لایه  $TiO_2(P25)$  به عنوان الکترود سلول خورشیدی.....

شکل ۴-۳۳: منحنی I-A سلول خورشیدی ساخته شده از خمیر  $TiO_2(P25)$  در محیط اتانولی که با استفاده از

اولتراسونیک معمولی.....

شکل ۴-۳۴: (الف) لایه  $TiO_2$  بعد از پخت نهایی، (ب) لایه  $TiO_2$  بعد از جذب رنگ و (ج) سلول خورشیدی ساخته شده

شکل ۴-۳۵: تصویر SEM از ساختار سطح لایه  $TiO_2(P25)$  به عنوان الکترود سلول خورشیدی.....

شکل ۴-۳۶: منحنی I-A سلول خورشیدی ساخته شده از خمیر در محیط اتانولی که با استفاده از اولتراسونیک پروبی...

شکل ۵-۱: تصویری از دستگاه اتوکلاو مورد استفاده برای سنتز ذرات در روش هایدروترمال.....

شکل ۵-۲: ساختار شیمیایی تترا ایزو پروپیل ارتو تیتانات.....

شکل ۵-۳: ساختار شیمیایی اسید استیک.....

شکل ۵-۴: طرحواره ای از کنار هم قرار گرفتن ماده اولیه(TTIP) و کاتالیست (اسید استیک). دایره های کوچک اسید

استیک و دایره بزرگ TTIP می باشند.....

شکل ۵-۵: طرحواره ای از تشکیل کاتیون های  $Ti^{+4}$  توسط کاتالیست اسید استیک.....

شکل ۵-۶: (الف) تشکیل رسوب سفید رنگ در فرایند هیدرولیز و (ب) فرایند لختی زدایی در دمای  $C^{\circ} 80$ .....

شکل ۵-۷: (الف) مرحله منتقل کردن مواد از داخل اتوکلاو به داخل بشر و (ب) محلول  $TiO_2$  با ۴۰٪ وزنی در

اتانول بعد از سانتریفیوژ.....

شکل ۵-۸: نانوذرات  $TiO_2$  را بعد از فرایند لخته زدایی و کریستالی شدن آنها در اتوکلاو.....

شکل ۵-۹: طیف FT-IR مربوط به نانوذرات  $TiO_2$  سنتز شده به روش هایدروترمال.....

شکل ۱۰-۵: تصویر لایه از خمیر  $TiO_2$  بعد از پخت نهایی که در فرایند سنتز نانوذرات اسید نیتریک استفاده نشده است.

۱۳۰ ..... شکل ۱۱-۵: تصویر SEM از ساختار سطح لایه  $TiO_2$  تهیه شده از نانوذرات سنتز شده با  $pH=1$ .

۱۳۱ ..... شکل ۱۲-۵: تصویر SEM ناحیه بزرگی از سطح فتوآند با بزرگنمایی کمتر.

۱۳۱ ..... شکل ۱۳-۵: منحنی جذب و اجذب گاز نیتروژن از نانوذرات  $TiO_2$  سنتز شده در محیط اسیدی.

شکل ۱۴-۵: (الف) افزودن ترپینئول به نانوذرات  $TiO_2$  با ۴۰٪ وزنی در اتانول و (ب) خمیر نهایی شامل ۱۸٪ وزنی

۱۳۳ .....  $TiO_2$ , ۹٪ وزنی اتیل سلولز، ۷۳٪ وزنی ترپینئول.

شکل ۱۵-۵: (الف) لایه ای که تهیه شده از خمیری که در مراحل تهیه از اولتراسونیک استفاده نشده است و (ب)

۱۳۴ ..... لایه پس از جذب رنگدانه.

شکل ۱۶-۵: تصویر SEM (الف) از سطح لایه ای نازک از نانوذرات سنتز شده با  $pH=3$  و (ب) با بزرگنمایی کم از

۱۳۵ ..... ناحیه بزرگی از سطح.

شکل ۱۷-۵: (الف) لایه کشیده شده به روش دکتر بلید قبل از خشک شدن اولیه، (ب) لایه  $TiO_2$  پس از خشک شدن

نهایی، (ج) لایه پس از جذب رنگدانه و (د) سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده.

شکل ۱۸-۵: منحنی های جذب محلول های رنگ واجذب شده از سطح فتوالکترود های تهیه شده با ضخامت های

۱۳۸ .....  $1.2 \mu m$ ,  $4 \mu m$ ,  $7 \mu m$  و  $12 \mu m$ .

شکل ۱۹-۵: منحنی های  $7\text{-}I$ -سلول های خورشیدی تهیه شده با ضخامت های فتوالکترود  $4 \mu m$ ,  $7 \mu m$ ,  $12 \mu m$  و  $1.2 \mu m$ .

شکل ۲۰-۵: منحنی  $7\text{-}I$ -سلول های خورشیدی ساخته شده با انجام عملکرد  $TiCl_4$  و بدون انجام عملکرد

شکل ۲۱-۵: طیف امپدانس الکتروشیمیایی سلول خورشیدی رنگدانه ای بهترین نمونه ساخته شده از نانوذرات

## فهرست جداول

- جدول ۱-۳: خمیرهای  $TiO_2$  مختلفی با درصدهای متفاوت از نانوپودر  $TiO_2$  و اتیل سلولز و ترپینئول ..... ۷۴
- جدول ۴-۱: مشخصات فتوولتاییک سلول های خورشیدی ساخته شده با غلظت بیشتر اسید نیتریک ..... ۸۷
- جدول ۴-۲: داده های برآمده از منحنی و آنالیز BET ..... ۹۳
- جدول ۴-۳: مشخصه های فتوولتاییک سلول های خورشیدی تهیه شده با ضخامت های  $9\text{ }\mu m$ ,  $12\text{ }\mu m$ ,  $13\text{ }\mu m$  و  $20\text{ }\mu m$  ..... ۹۶
- جدول ۴-۴ : مشخصه های فتوولتاییک سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9\text{ }\mu m$ ,  $12\text{ }\mu m$ ,  $13\text{ }\mu m$  و  $18\text{ }\mu m$  از ..... ۹۸
- خمیر آبی ( $TiO_2$ (P25) که در مرحله امتزاج نانوذرات  $TiO_2$  و پلیمر به مدت ۱ ساعت هم خورده است ..... ۹۸
- جدول ۵-۴ : مشخصه های فتوولتاییک سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9\text{ }\mu m$ ,  $12\text{ }\mu m$  و  $18\text{ }\mu m$  از ..... ۹۹
- خمیر آبی ( $TiO_2$ (P25) که در مرحله امتزاج نانوذرات  $TiO_2$  و پلیمر به مدت ۲ روز هم خورده است ..... ۹۹
- جدول ۶-۴ : مشخصات فتوولتاییک سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9\text{ }\mu m$ ,  $12\text{ }\mu m$  و  $18\text{ }\mu m$  از ..... ۱۰۰
- خمیر آبی ( $TiO_2$ (P25) که در مرحله امتزاج نانوذرات  $TiO_2$  و پلیمر به مدت ۳ روز هم خورده است ..... ۱۰۰
- جدول ۷-۴: مشخصه های فتوولتاییک سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9\text{ }\mu m$ ,  $12\text{ }\mu m$  و  $18\text{ }\mu m$  با ..... ۱۰۱
- خمیری که ۷ روز بعد از اضافه کردن PEG به نانوذرات ( $TiO_2$ (P25) فرایند آبردایی و خمیری شدن انجام می شود ..... ۱۰۱
- جدول ۸-۴ : مشخصه های فتوولتاییک سلول خورشیدی ساخته شده در ضخامت های  $9\text{ }\mu m$ ,  $12\text{ }\mu m$  و  $18\text{ }\mu m$  از ..... ۱۰۲
- الخمیر آبی ( $TiO_2$ (P25) که در مرحله امتزاج نانوذرات  $TiO_2$  و پلیمر به مدت ۱۴ روز هم خورده است ..... ۱۰۲

|  |     |
|--|-----|
| جدول ۹-۴: تغییرات بازدهی سلول ها در زمان های مختلف هم خوردن محلول اولیه با ضخامت های مختلف.....  | ۱۰۵ |
| جدول ۱۰-۴: مشخصات فتوولتاییک بهترین سلول ساخته شده در زمان های مختلف بعد از بستن آن.....   | ۱۰۸ |
| جدول ۱۱-۴: مشخصات فتوولتاییک سلول های خورشیدی ساخته شده از لایه های تهیه شده از خمیر $TiO_2(P25)$  |     |
| در محیط اتانولی در ضخامت های $8\text{ }\mu\text{m}$ , $15\text{ }\mu\text{m}$ و $20\text{ }\mu\text{m}$ .....<br>.....                                       | ۱۱۳ |
| جدول ۱۲-۴: مشخصه های فتوولتاییک سلول خورشیدی ساخته شده با شرایط بالا.....  | ۱۱۷ |
| جدول ۱۳-۴: مشخصه های فتوولتاییک سلول خورشیدی ساخته شده با شرایط بالا.....  | ۱۱۹ |
| جدول ۱-۵: نتیج برآمده از آنالیز BET سطح مؤثر نانوذرات $TiO_2$ سنتر شده به روش هایدروترمال ، حجم کل حفره ها و قطر متوسط حفره ها.....                          | ۱۳۲ |
| جدول ۵-۳: مشخصات فتوولتاییک سلول های خورشیدی تهیه شده با ضخامت های فتووالکترو $7\text{ }\mu\text{m}$ , $4\text{ }\mu\text{m}$ و $2\text{ }\mu\text{m}$ ..... | ۱۴۰ |
| جدول ۵-۴: مشخصات فتوولتاییک سلول های خورشیدی ساخته شده با انجام فرایند بهترسازی $TiCl_4$ و بدون انجام آن.....  | ۱۴۲ |

# فصل اول

مقدمه ای بر خواص فیزیکی و  
شیمیایی دی اکسید تیتانیوم و  
کاربردهای آن