



A Review on Titanium Oxide Nanotubes Production Methods (Template and Anodic Oxidation) as a Photo Anode for Dye-Sensitized Solar Cells

Safoura Karimzadeh¹, Shahin Khameneh Asl^{2*}

1&2- Faculty of Mechanical Engineering, Department of Materials Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

* P.O.B. 51666- 14766 Tabriz, Iran, Khameneh@tabrizu.ac.ir

Received: 27 October 2020 Revised: 13 September 2021 Accepted: 18 September 2021

Abstract

Dye sensitized solar cells due to their relative stability, lower manufacturing cost and higher efficiency, have maintained their competition among renewable energies. There are many ways to improve the photo anode properties as the heart of a dye-sensitized solar cell and synthesis methods are important. Effects of anodic oxidation and templating as the two important synthesis methods are investigated. Studies showed surface area of nanotubes, electron mobility path, electron-hole recombination, etc. are optimized by synthesis methods and this affects the efficiency of solar cells. In anodization with a shift from HF-based acids to milder acids the efficiency of the solar cells increased from 0.04% to 5.9% also by using $TiCl_4$ and increasing the surface roughness of the nanotubes it increased to 6.36%. The conversion efficiency of cell by using porous aluminum oxide as a hard template and zinc oxide with the aim of adhering TNT to the FTO layer with a hierarchical structure is reported 3.5% and 5.7%, respectively.

Keywords: Solar cell efficiency, Photo anode, Anodization, Template method synthesis

1. Introduction

The depletion of fossil fuel reserves is increasing the urgent human need for the energy. In addition, the phenomenon of global warming with CO_2 pollution and melting of polar ices, greenhouse effects and acidic rains is increasing the importance of renewable energies [1] - [2]. Accordingly, humans are looking for to use clean energy sources to replace fossil fuels, and sunlight with an annual energy of 3×10^4 J is able to provide ten times the energy required by the entire earth. [3]. Meanwhile, Dye-sensitized solar cells due to low production costs, simple manufacturing process and high energy conversion efficiency as the third generation of solar cells have attracted much attention among photovoltaic systems [4] - [7]. Fig. 1 shows an overview of a Dye-sensitized solar cell [8]. In this paper, the synthesis of titanium oxide as the photo anode and its effects on the efficiency of dye-sensitized solar cells have been investigated.

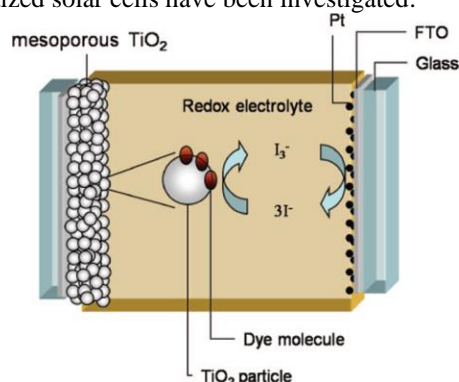


Figure 1. Schematic illustration of dye sensitized solar cell [8]

Achieving maximum efficiency depends on each of the mentioned components in dye-sensitized solar cells and their optimization. The surface area of the photo anode with the aim of dye absorption and its morphology is the most important among the mentioned components [9]. In this regard, for the first time, Gretzel et al. created a great change in dye-sensitized cells by changing the thin layer of titanium oxide to porous oxide as the photo anode [10]. In addition, many semiconductors such as ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , etc. have been studied with the aim of investigating and increasing the efficiency of solar cells. among the all, due to chemical stability, as well as good charge mobility, non-toxic properties titanium oxide has shown the best performance as the photo anode [11].

Table 1 shows the morphological effect of titanium oxide on the efficiency of dye sensitized solar cell [12]. The great advantages of titanium oxide nanotubes over nanoparticles include easy charge transfer along the nanotubes, improvement of electrical conductivity, reduction of electron recombination due to fast transfer [13] - [14].

2. Production of titanium oxide nanotubes by anodic oxidation

Anodic oxidation takes place in acidic, neutral, aqueous and non-aqueous solutions. The first generation of solutions used for titanium anodic oxidation included HF acid. Due to the fact that



Table 1. Efficiency of DSSCs with respect to the photo anode morphology [12]

Efficiency (%)	Morphology of photo anode in DSSCs
6.25	Nano fiber- hierarchical structure
7	Nano fiber produced by electrospinning
5.30	Nanowire- Solvothermal
6	Nanowire- hierarchical structure
10.34	Hollow sphere/ nanocrystal
5.13	Hollow sphere/ Nanotube
6.89	Nanotube- length 220 μm
4.8	Nanotube/ solgel

The second generation of solutions used for the purpose of longer nanotubes includes weaker acids such as KF and NaF in the buffer solution to increase the Ph of the solution used [15] contained 0.2 M of citric acid + 1 M of sulfuric acid + 0.1 M KF, with anodic voltage of 25v and a time of 20 hours. In this study, the diameter and length of nanotubes were obtained 115 nm and 4.4 μm , respectively. In other study [16], one molar solution of Na_2SO_4 and 0.5 wt% NaF was used under the voltage of 20v and a time of 6 hours and the thickness and diameter of the nanotubes were reported to be 2.4 μm and 100 nm, respectively.

The third generation of electrolyte solutions in anodic oxidation on Ti substrate includes organic solutions such as glycerol, ethylene glycol with some fluoride such as NH_4F or NaF and KF.

3. Synthesis of titanium oxide nanotubes by template method

One of the problems of anodic oxidation in the preparation of nanotubes is the fragility of the oxide layer and the impossibility of its formation directly on the glass substrate or FTO. Various methods have been proposed by researchers to eliminate these problems, and template method is one of them. In the template method, there is a pre-removable structure, such as a substrate or tissue in which the material is deposited on that structure. After the deposition the original structure is removed by dissolution in an acid or heating.

Al_2O_3 , which is used as a template for the synthesis of TiO_2 , has been introduced as a candidate for dye-sensitized solar cell electrodes due to its better mechanical properties, flexibility and transparency [17]. For this purpose, anodic oxidation of aluminum with Al_2O_3 pattern with porosities of 10 to 500 nanometers has been prepared. A 5% solution of phosphoric acid was used to remove the dense barrier of Al_2O_3 layer, which acts as an insulator at the end of the template. TiO_2 nanotubes are formed by

immersing the template in TiF_4 solution and in the inner wall of the template. Thus, the photo anode consisting of Al_2O_3 and TiO_2 nanotubes with double-ended porosity. The conversion efficiency of the solar cell consisting of the corresponding photo anode is reported to be 2.7%.

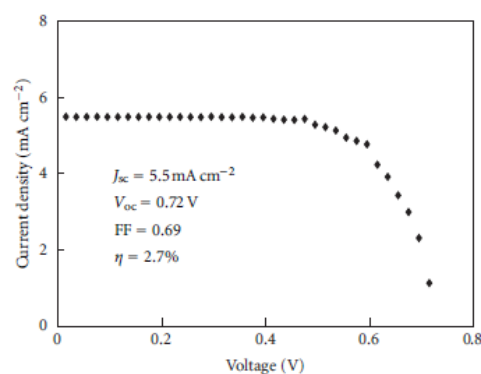
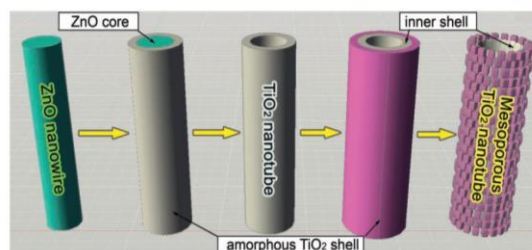
**Fig. 2.** I-V diagram and solar conversion efficiency for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ photo anode [17]

Fig. 2 shows the current-voltage curve obtained in a solar cell. Preparation of TiO_2 nanotubes by LPD method has been highly accepted by researchers due to its ability to control titanium compounds in boric acid. However, due to the dissolution of the ZnO seed substrate, the resulting shell structure has less adhesion to the substrate. As a result, TiO_2 nanotubes have a smaller surface area and less dye adsorption process, which directly affects the performance of the solar cell. Therefore, Zhug et al. [18] proposed a new method of synthesis of TiO_2 nanotubes with the aim of correcting the problems. The length of nanotubes in this method is up to 40 μm and due to the hierarchical structure has shown better efficiency. Fig. 3 shows the generalities of the method of making titanium oxide nanotubes from the pattern of ZnO nanowires in a hierarchical manner. The inner shell composed of TiO_2 acts as an easy path for electrons to move and the outer shell acts as an agent to improve dye absorption, doubling the flow efficiency. Thus, the hierarchical structure of TiO_2 nanotubes with a length of 20 μm compared to conventional nanotubes have shown efficiencies of 5.7% and 4.4%, respectively.

**Fig. 3.** Hierarchical structure of TiO_2 nanotube in the inner shell and nano crystals in the outer shell [19]

4. Conclusions

The purpose of this article is to review and collect the results of studies of various researchers in connection with anodic oxidation and template method as the two synthesis ways of TiO₂ nanotubes as the photo anodes of dye-sensitized cells. The summary of the results of various studies is as follows.

1- In the anodic oxidation method, by changing the type of electrolyte solution from HF-based acids to milder acids such as NaF and then solutions containing ethylene glycol and glycerol, the length of nanotubes increased from 1 μm up to 2.4 μm and then 15 μm. In addition, due to the increase in the surface area of the nanotubes, the conversion efficiency in these cells increased from 0.04 to 5.9% with increasing the length of the nanotube.

2- Porous aluminum oxide has been used as a hard and resistant model for the formation of TiO₂ nanotubes. The flow conversion efficiency for pipes with a length of 6.1 μm is reported to be 3.5%.

3- Correction of the defects of the previous methods has been done using the ZnO template with the aim of increasing the adhesion of TNT to the substrate with hierarchical structures. The length of the nanotubes in this method reaches up to 40 μm. The conversion efficiency of DSSC with conventional nanotubes is 4.4% and with a hierarchical structure is reported to be 5.7%.

5. References

- [1] M. Adachi, J. Jiu, and S. Isoda, Synthesis of morphology-controlled titania nanocrystals and application for dye-sensitized solar cells, *Current Nanoscience*, Vol. 3, No. 4, pp. 285–295, 2007.
- [2] M. Yeoh and K. Chan, Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review, *International Journal of Energy Research*, Vol. 41, No. 15, pp. 2446–2467, 2017.
- [3] A. Andualem and S. Demiss, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Edelweiss Applied Science Technology*, Vol. 2, pp. 145–150, 2018.
- [4] J. Jiu, S. Isoda, F. Wang, and M. Adachi, Dye-sensitized solar cells based on a single-crystalline TiO₂ nanorod film, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 5, pp. 2087–2092, 2006.
- [5] S. Shalini, S. Prasanna, T. K. Mallick, and S. Senthilarasu, Review on natural dye sensitized solar cells: operation, materials and methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 51, pp. 1306–1325, 2015.
- [6] T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, and I. Imai, High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode, *Nano Letters*, Vol. 5, No. 12, pp. 2543–2547, 2005.
- [7] S. H. Ko, Review of the multi-scale nano-structure approach to the development of high efficiency solar cells, *Smart Science*, Vol. 2, No. 2, pp. 54–62, 2014.
- [8] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, *Chemical Reviews*, Vol. 110, No. 11, pp. 6595–6663, 2010.
- [9] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, and M. J. Pellin, ZnO nanotube-based dye-sensitized solar cells, *Nano Letters*, Vol. 7, No. 8, pp. 2183–2187, 2007.
- [10] Z. Tong, T. Peng, W. Sun, W. Liu, S. Guo, and X.-Z. Zhao, introducing an intermediate band into dye-sensitized solar cells by W⁶⁺ doping into TiO₂ nanocrystalline photoanodes, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 30, pp. 16892–16895, 2014.
- [11] Y. Duan et al., Sn-doped TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 16, pp. 8888–8893, 2012.
- [12] N. A. Karim, U. Mehmood, H. F. Zahid, and T. Asif, Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Solar Energy*, Vol. 185, pp. 165–188, 2019.
- [13] P. Nasehi, B. Mahmoudi, S. F. Abbaspour, and M. S. Moghaddam, Cadmium adsorption using novel MnFe₂O₄-TiO₂-UIO-66 magnetic nanoparticles and condition optimization using a response surface methodology, *Royal Society of Chemistry Advances*, Vol. 9, No. 35, pp. 20087–20099, 2019.
- [14] M. Saei Moghaddam and J. Towfighi, Vanadium oxide supported on Al-modified titania nanotubes for oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, Vol. 51, No. 2, pp. 113–121, 2017.
- [15] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, Vol. 20, No. 1, pp. 230–236, 2005.
- [16] J. M. Macak, K. Sirotna, and P. Schmuki, Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 18, pp. 3679–3684, 2005.
- [17] K. H. Yang and C. C. Chen, Alumina Template Assistance in Titania Nanotubes Dye-Sensitized Solar Cell (TiO₂ NT-DSSC) Device Fabrication, *ISRN Nanotechnology*, Vol. 2012, 2012.
- [18] F. Zhuge, J. Qiu, X. Li, X. Gao, X. Gan, and W. Yu, Toward Hierarchical TiO₂ Nanotube Arrays for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Materials*, Vol. 23, No. 11, pp. 1330–1334, 2011.
- [19] F. Zhuge, J. Qiu, X. Li, X. Gao, X. Gan, and W. Yu, Toward Hierarchical TiO₂ Nanotube Arrays for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Materials*, Vol. 23, No. 11, pp. 1330–1334, 2011.



مروری بر روش‌های تولید نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (اکسیداسیون آندی و الگوبرداری) به عنوان آند نوری سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ

صفورا کریم زاده^۱، شاهین خامنه اصل^{۱*}

۱- دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

* صندوق پستی ۱۴۷۶۶-۵۱۶۶۶، Khameneh@tabrizu.ac.ir

چکیده

سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ به علت پایداری نسبی، هزینه ساخت کمتر و بازده بالاتر رقابت خود را در میان انرژی‌های تجدیدپذیر حفظ کرده است. روش‌های زیادی جهت بهبود خواص آند نوری به عنوان قلب یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگ وجود دارد و روش‌های سنتز آن از اهمیت زیادی برخوردار است. هدف از این مقاله مروری گردآوری نتایج مقالات پیشین با هدف بررسی اثرات اکسیداسیون آندی و الگوبرداری به عنوان دو روش سنتز پر اهمیت، بر بازده سلول‌های خورشیدی رنگ دانه‌ای است. بررسی‌های صورت گرفته از نتایج کار محققین مختلف نشان داد مساحت سطحی نانولوله‌ها، مسیر حرکت الکترون، باز ترکیب الکترون-حفره و ... توسط روش‌های سنتز بهینه شده‌اند و این بر بازده سلول‌های خورشیدی موثر است. در روش اکسیداسیون آندی با گرایش از اسیدهای بر پایه HF به اسیدهای ملایم تر بازده سلول‌های خورشیدی از ۰/۰۴ به ۵/۹ درصد و با به کارگیری عملیات $TiCl_4$ و افزایش زبری سطح نانولوله این مقدار به ۶/۳۶٪ نیز افزایش یافته است. بازده تبدیل سلول با به کار گیری اکسید آلومینیوم متخلخل به عنوان الگوی سخت و اکسید روی با هدف چسبندگی بیشتر TNT به لایه FTO با ساختار سلسله مراتبی به ترتیب ۳/۵ و ۵/۷ درصد گزارش شده است.

کلیدواژه‌گان: بازده سلول خورشیدی، آند نوری، اکسیداسیون آندی، سنتز به روش الگوبرداری

A review on Titanium Oxide Nanotubes Production Methods (Template and Anodic Oxidation) as a Photo Anode for Dye-Sensitized Solar Cells Safoura Karimzadeh¹, Shahin Khameneh Asl^{1*}

1- Faculty of Mechanical Engineering, Department of Materials Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

* P.O.B. 51666- 14766 Tabriz, Iran, Khameneh@tabrizu.ac.ir

Received: 27 October 2020 Accepted: 18 September 2021

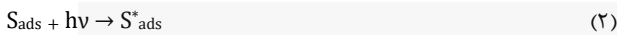
Abstract

Dye sensitized solar cells due to their relative stability, lower manufacturing cost and higher efficiency, have maintained their competition among renewable energies. There are many ways to improve the photo anode properties as the heart of a dye-sensitized solar cell and synthesis methods are important. Effects of anodic oxidation and templating as the two important synthesis methods are investigated. Studies showed surface area of nanotubes, electron mobility path, electron-hole recombination, etc. are optimized by synthesis methods and this affects the efficiency of solar cells. In anodization with a shift from HF-based acids to milder acids the efficiency of the solar cells increased from 0.04% to 5.9% also by using $TiCl_4$ and increasing the surface roughness of the nanotubes it increased to 6.36%. The conversion efficiency of cell by using porous aluminum oxide as a hard template and zinc oxide with the aim of adhering TNT to the FTO layer with a hierarchical structure is reported 3.5% and 5.7%, respectively.

Keywords: Solar cell efficiency, Photo anode, Anodization, Template method synthesis

۱- مقدمه

در سلول‌های حساس شده با رنگ واکنش‌های زیادی حین جذب فوتون به لایه رنگ صورت می‌پذیرد. چند نمونه از این واکنش‌ها در ذیل آورده شده است [۱۱]. معادله (۲) و (۳) نشان‌دهنده تزریق الکترون به نوار رسانش نیمه‌رسانا (آند نوری) است. رنگ اکسید شده با اهدای الکترون از الکترولیت احیا می‌شود (معادله (۴)). اجزای اکسایش-کاهش در نزدیکی الکتروود مقابل بازسازی شده و به این ترتیب مدار تکمیل می‌شود (معادله (۵)). در این میان برخی از این واکنش‌ها ناخواسته و مضر هستند همانند بازترکیب الکترون‌ها با رنگ (معادله (۶)) و یا الکترولیت اکسید شده که بازده سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ را تحت تأثیر قرار می‌دهد (معادله (۷)).



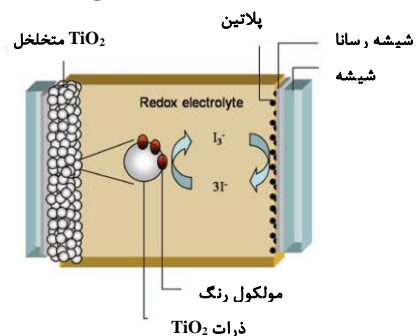
۳- نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به عنوان آند نوری

حصول بیشترین بازده و جریان نوری به تک‌تک اجزای نام برده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ و بهینه‌سازی آنها بستگی دارد. مساحت سطحی آند نوری با هدف جذب رنگ و مورفولوژی آن در میان اجزای نام برده از بیشترین اهمیت برخوردار است [۱۲]. در همین راستا برای اولین بار گرتزل^۱ و همکاران موفق شدند با تغییر لایه نازک اکسید تیتانیوم به عنوان آند نوری به اکسید متخلخل تحول زیادی در سلول‌های حساس شده با رنگ به وجود آورند [۱۳]. به علاوه بسیاری از نیمه‌هادی‌ها همانند ZnO, SnO₂, Nb₂O₅ و ... با هدف بررسی و افزایش بازده سلول‌های خورشیدی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که در این میان به علت پایداری شیمیایی، همچنین، قابلیت خوب تحرک بار، خاصیت غیرسمی و .. اکسید تیتانیوم بهترین کارایی را به عنوان یک آند نوری از خود به نمایش گذاشته است [۱۴]. علاوه بر این دی‌اکسید تیتانیوم در کاربردهای متنوع دیگری اعم از کاتالیست‌ها با هدف حذف آلاینده‌هایی نظیر فنول [۱۵]، کادمیوم [۱۶]، پروپان [۱۷]، متیل نارنجی [۱۸] و کاربردهای زیستی نیز از گذشته مورد توجه بوده است و پژوهش‌های اخیر نیز بیانگر اهمیت این مورد است.

اکسید تیتانیوم به سه شکل کریستالی آناتاز^۲، روتیل^۳ و بروکیت^۴ در طبیعت یافت می‌شود. به علت خاصیت ذاتی نیمه‌رسانای آناتاز به صورت غیرمستقیم^۵ در مقایسه با روتیل و بروکیت که نیمه‌رسانای مستقیم محسوب می‌شوند، بازگشت الکترون‌های تهییج شده از نوار رسانش به ظرفیت غیرممکن است. بنابراین، زمان عمر الکترون‌های تهییج شده در آناتاز نسبت به دو حالت کریستالی دیگر بیشتر است و به همین دلیل نیز محققان توجه بیشتری نسبت به آن داشته‌اند [۲].

ویژگی‌های کلی یک آند نوری به منظور حصول بیشترین بازده جریان نوری به خواصی همانند: مساحت سطحی زیاد به منظور بهبود جذب رنگ، مقاومت در برابر تخریب نور خورشید، خاصیت ذاتی آند نوری به صورتی که

کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی نیاز مبرم انسان به انرژی را روز به روز افزایش می‌دهد. به علاوه پدیده گرمایش جهانی با آلودگی توسط گاز CO₂ و ذوب شدن یخ‌های قطبی، اثر گلخانه‌ای و باران‌های اسیدی اهمیت انرژی‌های تجدیدپذیر را روز به روز پررنگ‌تر می‌کند [۱-۲]. بر همین اساس بشر به دنبال استفاده از یک منابع انرژی پاک برای جایگزین کردن سوخت‌های فسیلی بوده و نور خورشید با انرژی سالانه ۳×۱۰^۴ ژول توانایی تأمین ده برابر انرژی مورد نیاز کل زمین را دارد [۳]. در این میان سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ به علت هزینه پایین تولید، فرآیند ساخت ساده و بازده تبدیل انرژی زیاد به عنوان نسل سوم سلول‌های خورشیدی توجهات زیادی را در میان سیستم‌های فتوولتاییکی به خود جلب کرده است [۴-۷]. شکل ۱ نمای کلی یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگ را نشان می‌دهد [۸]. در این مقاله سعی شده است روش‌های سنتز اکسید تیتانیوم به عنوان آند نوری و اثرات آن بر بازده سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ مورد بررسی قرار گیرد.



شکل ۱ تصویر طرح واره عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگ [۸].

۲- ساختار و اصول کلی عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ

ساختار یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگ عموماً شامل ۴ قسمت است:

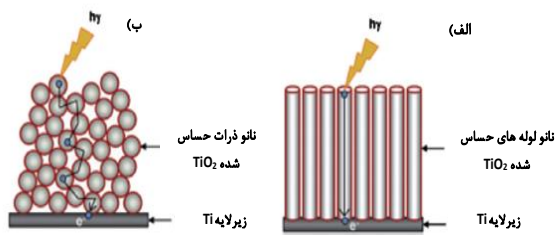
- آند نوری متشکل از یک لایه اکسیدی (عموماً اکسید تیتانیوم)
- رنگ حساس‌کننده که روی لایه اکسیدی پوشانیده شده تا بتواند نور خورشید را جذب و الکترون - حفره تولید کند.
- محلول الکترولیت شامل جفت اکسایش-کاهش (عمدتاً I⁻/I³⁻) به منظور باز تولید رنگ و اتصال الکترون‌ها به الکتروود مقابل
- الکتروود مقابل از جنس پلاتین پوشش داده شده روی زیرلایه شیشه‌ای رسانا

در میان بخش‌های نام برده در اجزای سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، نیمه‌هادی (آند نوری) از بیشترین اهمیت نسبت به باقی قسمت‌ها برخوردار است [۹]. عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ بر اساس بازده تبدیل انرژی خورشید به انرژی الکتریکی (η) سنجیده می‌شود [۱۰].

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه J_{sc} چگالی جریان کوتاه، V_{oc} ولتاژ مدار باز، FF فاکتور پرشوندگی، P_{in} توان اولیه نور ورودی است.

1. Gratzel
2. Anatase
3. Rutile
4. Brookite
5. Indirect

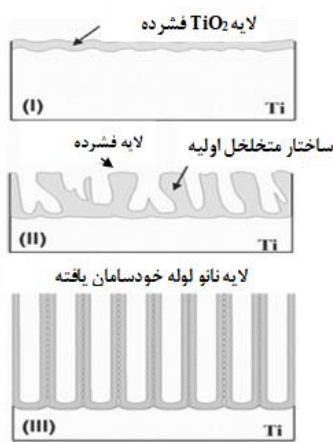


شکل ۲ مسیر انتقال الکترون در (الف) نانولوله ها (ب) نانوذرات اکسید تیتانیوم [۲۰].

۴-۱ تولید نانولوله های اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون آندی

ثابت شده است روش اکسیداسیون آندی یکی از روش های موثر و در عین حال آسان و کم هزینه برای تهیه نانولوله های تیتانیا است. کنترل متغیرهای اکسیداسیون آندی همانند پتانسیل اعمال شده، مدت زمان فرآیند، محلول الکترولیت و غلظت یون های فلورین، مقدار آب یون زدایی شده اضافه شده به الکترولیت، دما و pH الکترولیت بر هندسه نانولوله ها، اندازه، شکل، درجه نظم و فازهای کریستالی موثر است. شکل ۳ مراحل تشکیل نانولوله های اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون آندی را نشان می دهد.

جدول ۲ بازده حاصل از سلول های خورشیدی با آند نوری TNT^{۱۱} سنتز شده از روش اکسیداسیون آندی را نشان می دهد. اکسیداسیون آندی در محلول های بر پایه اسیدی، خنثی، آبی و غیر آبی صورت می پذیرد. نسل اول محلول های بکار گرفته شده برای اکسیداسیون آندی تیتانیوم شامل اسید HF بوده است. به علت اینکه این محلول ها خاصیت اسیدی بیشتری دارند طول نانولوله ها در آنها نسبتاً کوتاه است. بر همین اساس هان^{۱۲} و همکاران [۲۲] با بکارگیری محلول الکترولیت شامل یک مولار NaH₂PO₄ و ۰/۳ درصد وزنی HF نانولوله های با ابعاد ۱۰۰nm و ۱μm سنتز کردند. بازده تبدیل جریان در حدود ۰/۰۴٪ و با راندمان و عملکرد ضعیفی همراه بوده است.



شکل ۳ مراحل تشکیل نانولوله های اکسید تیتانیوم در اکسیداسیون آندی. مرحله (۱) تشکیل لایه فشرده TiO₂. مرحله (۲) فعالیت سطح و تشکیل تصادفی تخلخل ها. مرحله (۳) به وجود آمدن نانولوله های خود سامان یافته [۳۸].

قابلیت پذیرفتن الکترون بالایی داشته باشد و نهایتاً فصل مشترک بهینه بین زیرلایه رسانا و همچنین، لایه رنگی بستگی دارد [۱۹].

باز ترکیب الکترون تهییج شده توسط محلول الکترولیت یکی از بخش های پر اهمیت در کاهش بازده سلول های خورشیدی است و مورفولوژی اکسید تیتانیوم بر آن موثر است. نانوذرات اکسیدی به علت مساحت سطحی زیاد میزان رنگ زیادی را جذب می کنند. اما به علت فصل مشترک های بسیار زیاد بین ذرات، رسانایی الکتریکی کمی دارند. به علاوه نفوذ الکترولیت به داخل تخلخل ها سبب تسریع باز ترکیب الکترون می شود. همین موانع سبب تشویق محققان به سنتز مورفولوژی های جدیدی از نانو ساختارهای اکسید تیتانیوم همانند نانوالیاف^۱، نانوسیم^۲، کرات توخالی^۳ و نانولوله ها^۴ با رسانایی الکتریکی بیشتر و قابلیت جذب بهتر رنگ شده است [۲۰]. جدول ۱ مقایسه بین تأثیر مورفولوژی اکسید تیتانیوم بر بازده تبدیل فوتون به جریان الکتریکی را نشان می دهد. از مزیت های بزرگ نانولوله های اکسید تیتانیوم نسبت به نانوذرات می توان به انتقال آسان بار در طول نانولوله ها، بهبود رسانایی الکتریکی، کاهش باز ترکیب الکترون در اثر انتقال سریع [۱۶-۱۷]، اشاره کرد. شکل ۲ مقایسه بین مسیر انتقال الکترون در نانوذرات و نانولوله اکسید تیتانیوم را نشان می دهد.

جدول ۱ عملکرد سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ بر اساس مورفولوژی آند نوری اکسید تیتانیوم (بازترسیم شده از [۲۰]).

رنگ دانه ای و روش سنتز	بازده تبدیل سلول خورشیدی (%)
نانوالیاف با ساختار سلسله مراتبی	۶/۲۵
نانوالیاف به روش الکتروریسی	۷
نانوسیم به روش سلولوترمال ^۵	۵/۳۰
نانوسیم با ساختار سلسله مراتبی	۶
کره توخالی / نانوکریستال	۱۰/۳۴
کره توخالی / نانولوله	۵/۱۳
نانولوله با طول ۲۲۰ میکرومتر	۶/۸۹
نانولوله به روش سل-ژل	۴/۸

۴-۲ روش های سنتز نانولوله های اکسید تیتانیوم

روش های زیادی برای سنتز نیمه هادی ها همانند هیدروترمال^۶، اکسیداسیون آندی^۷، سل-ژل^۸، روش الگوبرداری^۹ و .. وجود دارد که بسته به عواملی همانند اندازه، پیچیدگی شکل، قابلیت انعطاف پذیری محصول، حجم تولید، نیروی انسانی و ... انتخاب می شوند. کنترل شکل نانو لوله ها، چگالی آرایه های عمودی، امکان سنجی استفاده از آنها در مساحت های بزرگ روی زیرلایه های همانند شیشه، TCO^{۱۰} و ... عوامل مهمی در تولید آند نوری است. به همین دلیل روش های سنتز مختلف و جدید نانولوله ها همچنان برای تولید ساختارهای بهبود یافته ادامه دارد. در این مقاله سعی بر این شده است که نانولوله های اکسید تیتانیوم تهیه شده با روش اکسیداسیون آندی و الگوبرداری مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن ارائه شود.

7. Anodization
8. Sol-gel
9. Template method
10. Transparent conductive oxide
11. Titanium nanotube
12. Hanhn

1. Nano fiber
2. Nano wire
3. Hollow sphere
4. Nano tube
5. Solvothermal
6. Hydrothermal

تیتانیومی صورت گرفته است و به منظور باز کردن نانولوله‌های با انتهای بسته از اچ شیمیایی انتخابی با بخار HF استفاده شده است.

جدول ۲ مشخصات نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سنتز شده با اکسیداسیون آندی و بازده تبدیل جریان حاصله.

منبع	قطر (nm)	طول (μm)	بازده (%)	مشخصات اکسیداسیون
[۱۷]	---	---	۷/۹۱	نانولوله‌های دوسر باز آلاییده شده با نیتروژن
[۱۹]	۱۰۰	۱	۰/۰۴	الکترولیت شامل اسید HF
[۲۰]	۱۱۵	۴/۴	---	الکترولیت شامل KF
[۲۲]	۱۰۰	۱۵	۵/۹	الکترولیت حاوی اتیلن گلیکول
[۲۶]	۱۱۵	۶/۴	۲	ولتاژ اکسیداسیون ۵۰ ولت
[۲۶]	۲۶	۱/۳	۰/۳	ولتاژ اکسیداسیون ۱۰ ولت
[۲۷]	۹۰	۱۴	۴/۳۴	بدون پیش‌عملیات TiCl ₄
[۲۷]	۹۰	۱۴	۶/۳۶	با پیش‌عملیات TiCl ₄

۴-۲- سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش الگوبرداری

از مشکلات روش اکسیداسیون آندی در تهیه نانولوله‌ها می‌توان به شکننده بودن لایه اکسیدی و عدم امکان تشکیل آن به صورت مستقیم بر بستر شیشه یا FTO اشاره کرد. روش‌های مختلفی برای از بین بردن این مشکلات توسط محققان ارائه شده است و الگوبرداری یکی از آنها است. در روش الگوبرداری یک ساختار اولیه قابل حذف همانند بستر یا بافت از قبل وجود دارد که ماده مورد نظر روی آن رسوب‌گذاری می‌شود. پس از رسوب ماده، ساختار اولیه توسط انحلال در یک اسید یا گرمایش از بین می‌رود. جدول ۳ ویژگی‌های سنتز TNT با الگوبرداری، طول و قطر نانولوله و بازده حاصل را نشان می‌دهد.

جدول ۳ ویژگی‌های نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سنتز شده با روش الگوبرداری و بازده حاصل از سلول خورشیدی.

منبع	بازده (%)	طول (μm)	قطر (nm)	مشخصات روش سنتز
[۲۷]	۳/۵	۶/۱	۲۹۵	الگوی AAO
[۲۸]	۲/۷	۲۰-۰/۱	۵۰-۱۰	الگوی AAO و آند هیبریدی متشکل از TNT و Al ₂ O ₃
[۲۹]	۲/۱۵	---	۱۰۰	الگوی نانومیله ZnO
[۳۲-۳۱]	---	۱/۵	۱۲۰-۱۰۰	الگوی نانومیله ZnO
[۳۳]	۰/۶۵۶	۰/۶۵	۱۰۰	الگوی ZnO و آند نوری هیبریدی از TNT و P3HT:PCBM
[۳۵]	۵/۷	۲۰	۲۰۰	ساختار سلسله مراتبی TNT

اکسید آلومینیوم آندی متخلخل (AAO)^۴ به عنوان الگوی سخت برای تشکیل نانو ساختارهای یک بعدی با مورفولوژی کنترل شده با ارائه یک مسیر برای تشکیل ساختار جدید در دو دهه اخیر بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. از مزیت‌های استفاده از AAO می‌توان به خواص مکانیکی بهتر آن در مقایسه

نسل دوم محلول‌های بکار گرفته شده با هدف نانولوله‌های طولی‌تر شامل اسید ضعیف‌تری همانند KF و NaF داخل محلول بافر به منظور افزایش pH است. محلول مورد استفاده در مطالعات [۲۳] شامل ۰/۲ مولار سیتریک اسید + یک مولار اسید سولفوریک + ۰/۱ مولار KF، با ولتاژ آندی ۲۵۷ و زمان ۲۰ ساعت بوده است. در این پژوهش، قطر و طول نانولوله‌ها به ترتیب با مقادیر ۱۱۵nm و ۴/۴μm بدست آمده است. در مطالعه دیگری که [۲۴] انجام گرفته است از محلول یک مولار Na₂SO₄ + ۰/۵ درصد وزنی NaF، تحت ولتاژ ۲۰۷ و زمان ۶ ساعت استفاده شده و ضخامت و قطر نانولوله‌ها به ترتیب ۲/۴μm و ۱۰۰nm گزارش شده است.

نسل سوم محلول‌های الکترولیت در اکسیداسیون آندی بر زیرلایه Ti شامل محلول‌های آلی همانند گلیسرول، اتیلن گلیکول همراه مقداری فلورید همانند NH₄F یا NaF و KF هستند.

ژاو و همکاران [۲۵] به منظور تهیه آرایه‌های نانولوله‌های اکسید تیتانیوم از اکسیداسیون آندی در سه مرحله بهره گرفتند. محلول الکترولیت بکار گرفته شده شامل ترکیبی از آمونیوم فلوراید انحلال یافته (۰/۲۵٪ درصد وزنی) در اتیلن گلیکول و آب یون‌زدایی شده (۲٪ حجمی) بوده است. مرحله اول اکسیداسیون آندی در ولتاژ ۶۰۷ به مدت یک ساعت انجام پذیرفته و لایه اکسیدی توسط اولتراسونیک حذف شده است. مرحله دوم و سوم با زمان ۳ ساعت مشابه مرحله اول تکرار شده است. غشاء حاصله با غوطه‌وری در محلول H₂O₂ به مدت زمان ۱ ساعت جدا شده و به عنوان آند نوری مورد استفاده قرار گرفته است. بازده تبدیل حاصله، طول و قطر نانولوله‌ها به ترتیب ۱۵/۹μm، ۱۰۰nm و گزارش شده است.

در پژوهشی که توسط بوزکورت^۲ و همکارانش [۲۶] صورت پذیرفت از محلول الکترولیت شامل اتیلن گلیکول، آب مقطر و آمونیوم فلوراید استفاده شده و اثرات ولتاژ در بازه ۱۰۷-۵۰ بر مورفولوژی نانولوله‌ها مورد بررسی قرار گرفته و نهایتاً بازده تبدیل جریان محاسبه شده است. با افزایش ولتاژ، طول و قطر نانولوله‌ها از ۲۶nm به ۱۱۵nm و از ۱/۳μm به ۶/۴μm افزایش یافته است. از آنجائیکه ابعاد نانولوله‌ها بر میزان رنگ جذب شده تأثیر بسزایی دارد با افزایش قطر و طول این قابلیت بیشتر شده و بازده جریان از ۰/۳٪ به ۲٪ افزایش یافته است.

به منظور بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی رنگ دانه‌ای تمهیدات متفاوتی نظیر پیش‌عملیات توسط تتراکلراید تیتانیوم^۳ انجام پذیرفته است. به منظور انجام این عملیات نانولوله‌های TiO₂ پس از تولید در ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی ۰/۲M TiCl₄ غوطه‌ور شده‌اند [۲۷]. هدف از انجام این عملیات ایجاد لایه نازک به ضخامت حدود ۱nm به منظور افزایش زبری سطح و بهبود جذب رنگ و طول عمر الکترون است [۲۸]. در [۲۷] با بکارگیری شرایط محلول الکترولیت مشابه مطالعات قبلی و با پیش‌عملیات سطحی توسط TiCl₄ موفق به تولید نانولوله‌های با طول ۲۹-۱۴ میکرومتر شدند. بازده تبدیل برای آند نوری حاوی نانولوله‌های با طول ۱۴μm بدون پیش‌عملیات ۴/۳۴٪ و با پیش‌عملیات ۶/۳۶٪ گزارش شده است.

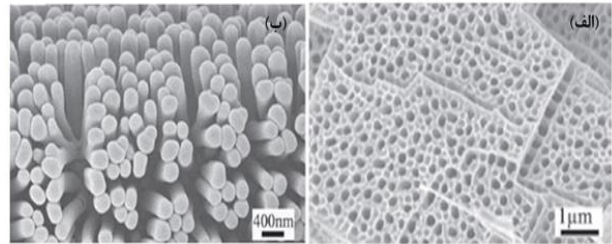
پیغمبردوست و همکاران [۱۷] با تهیه نانولوله‌های دو سر باز آنتاز و با آلایش توسط ناخالصی نیتروژن با غوطه‌وری در محلول یک مولار NH₃.H₂O بازده سلول را به ۷/۹۱٪ افزایش دادند. در این پژوهش، اکسیداسیون آندی در سه مرحله با هدف افزایش نظم نانولوله‌ها و جدایش آسان آن از بستر فویل

2. Bozkurt
3. TiCl₄
4. Anodic aluminum oxide

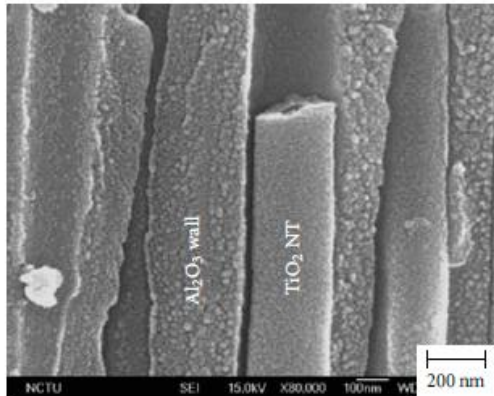
1. Zhao

با TiO_2 و مقاومت آن در برابر شکنندگی و همچنین، کنترل آسان تر ابعاد نانولوله ها نسبت به TiO_2 اشاره کرد. برای تشکیل این اکسید، سطح صیقلی و آینه ای آلومینیوم خالص در شرایط بسیار ملایم اکسیداسیون آندی قرار می گیرد، به طوری که هرگونه شرایط خشن همانند دمای بالا، ولتاژ و جریان زیاد و سطح ناصاف منجر به شکست های فاجعه بار در سطح زیرلایه خواهد بود. مطابق گزارش صورت گرفته [۲۹] لایه شکننده ای با استفاده از زیرلایه اچ شیمیایی شده در محلول فسفریک اسید تا ۱۰٪ و دمای اتاق و افزایش ولتاژ تا ۱۹۵۷ مشاهده نشده است. شکل ۴ ساختار نانولوله های اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش ALD و الگوی سه بعدی متخلخل AAO را نشان می دهد.

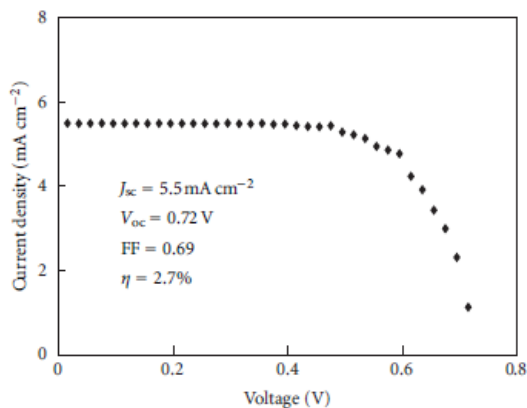
کاندید برای الکتروکودینگ سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ معرفی شده است [۳۱]. برای این منظور از اکسیداسیون آندی آلومینیوم، الگوی Al_2O_3 با تخلخل های با اندازه ۱۰ الی ۵۰۰ نانومتری تهیه شده است. به منظور حذف لایه مانع و چگال Al_2O_3 که به صورت عایق در انتهای الگو عمل می کند از محلول ۵٪ اسید فسفریک استفاده شده است. نانولوله های TiO_2 از غوطه وری الگو در محلول TiF_4 و در دیواره داخلی الگو مطابق شکل ۶ تشکیل شده اند. بدین ترتیب آند نوری متشکل از نانولوله های Al_2O_3 و TiO_2 با تخلخل های دو سر باز تهیه شده اند. بازده تبدیل سلول خورشیدی متشکل از آند نوری مربوطه ۲/۷٪ گزارش شده است. شکل ۷ منحنی جریان- ولتاژ حاصله در سلول خورشیدی را نشان می دهد.



شکل ۴ الف) الگوی سه بعدی AAO متخلخل ب) نانولوله های اکسید تیتانیوم تهیه شده از الگوی AAO [۲۹].



شکل ۶ نانولوله های TiO_2 تشکیل شده داخل دیواره ای از الگوی Al_2O_3 [۳۱].

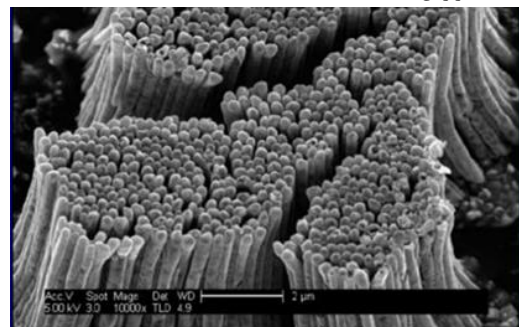


شکل ۷ ویژگی های جریان- ولتاژ و بازده تبدیل انرژی برای آند نوری متشکل از نانولوله های TiO_2 و Al_2O_3 [۳۱].

در میان روش های مختلف سنتز نانولوله های TiO_2 استفاده از الگوی نانومیله های ZnO کم تر به چشم می خورد به همین دلیل تحقیقات در این زمینه برای دستیابی به ساختارهای با بازده بیشتر همچنان ادامه دارد. نانولوله های اکسید تیتانیوم با استفاده از الگوی نانومیله های اکسید روی (ZnO) در چهار مرحله که به شرح ذیل است توسط ونگ^۴ و همکاران [۳۲] تولید شد.

۱- تولید لایه بذری اکسید روی آلیایده شده با TiO_2 توسط روش سل- ژل

در مطالعات کنگ^۱ و همکاران [۳۰] الگوی اکسید آلومینیوم با متوسط اندازه تخلخل های ۲۹۵nm و با شکل استوانه را از اکسیداسیون آندی دو مرحله ای به منظور تهیه تخلخل های بسیار منظم استفاده کردند. به منظور تهیه تخلخل های عریض، آلومینای تهیه شده به مدت ۳ دقیقه در محلول ۳ مولار سود سوزآور غوطه ور شد. نانولوله های اکسید تیتانیوم در دیواره داخلی حفرات الگو با نفوذ در خلأ^۲ توسط روش سل- ژل و با استفاده از محلول تیتانیوم ایزوپروپوکساید و اتانول (با نسبت ۳ به ۱) تشکیل شدند. ضخامت دیواره، طول و فاصله نانولوله ها از یک یکدیگر به ترتیب ۲۱nm، ۶/۱μm و ۳۰۰nm گزارش شده است. پس از حذف الگوی آلومینا نانولوله های اکسید تیتانیوم به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰°C آنیل شده تا به فاز کریستالی آناز تبدیل شوند. شکل ۵ نانولوله های TiO_2 را که به یک نوار کربنی چسبنده انتقال یافته اند، نشان می دهد. بازده تبدیل سلول خورشیدی که آند نوری آن با این روش تهیه شده است، ۳/۵٪ گزارش شده است.



شکل ۵ نانولوله های TiO_2 بر روی لایه ای از نوار کربنی تهیه شده با الگوی آلومینا [۳۰].

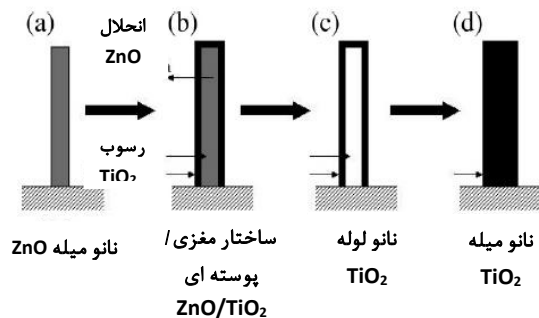
اکسید Al_2O_3 که به عنوان الگو برای سنتز TiO_2 به کار گرفته می شود، به علت خواص مکانیکی بهتر، خاصیت انعطاف پذیری و شفافیت به عنوان یک

4. Wang

1. Kang
2. Vacuum infiltrating
3. Nano rod

روی الگو رسوب گذاری شده است. ساختار حاصله به مدت ۱ ساعت در دمای 550°C کلسینه شده است. در مرحله آخر الگوی ZnO با روش شیمیایی تر اچ شده و ساختار نانولوله‌های TiO_2 تشکیل شده است. در این روش قطر، طول و ضخامت نانولوله‌ها به آرایه‌های نانومیله‌های ZnO و ضخامت آن به تعداد چرخه‌های غوطه‌وری یا سرعت گرمایش بستگی دارد. در این روش نانولوله‌های TiO_2 با طول، قطر داخلی و ضخامت با اندازه‌های به ترتیب 100nm ، 150nm و 120nm سنتز شده‌اند.

تیتیم^۴ و همکاران [۳۵] مشابه روش بکار گرفته شده در [۳۶] از الگوی نانومیله‌های اکسید روی در یک مرحله موفق به تولید سلول خورشیدی هیبریدی با آند نوری متشکل از نانولوله‌های TiO_2 و P3HT:PCBM و بازده 0.656% شدند. در این روش آرایه‌های نانولوله‌های TiO_2 با روش LPD^۴ تهیه شدند. بر خلاف روش‌های پیشین در این روش نوین از اچ شیمیایی برای انحلال اکسید روی استفاده نشده است. در این روش تک مرحله‌ای هم زمان با رسوب گذاری نانولوله‌های TiO_2 الگوی ZnO توسط یون‌های هیدروژن در طول فرآیند LPD انحلال می‌یابد. محلول به کار گرفته شده شامل آمونیم هگزا فلوروتیتانات، بوریک اسید و آب مقطر است. در مراحل اولیه سرعت انحلال الگو بیشتر از سرعت رسوب گذاری TiO_2 بوده و قسمت مغزی در ساختار مغز/پوسته‌ای که شامل ZnO است انحلال پیدا کرده و نانولوله‌های TiO_2 با انتهای بسته تشکیل می‌شود. فضای خالی به وجود آمده ناشی از انحلال ZnO با یون‌های H^+ توسط نفوذ اجزای حاوی تیتانیوم پر شده به شکل نانومیله حاصل می‌شود. شکل ۹ مراحل تشکیل نانولوله و نانومیله‌های TiO_2 را توسط روش LPD نشان می‌دهد.



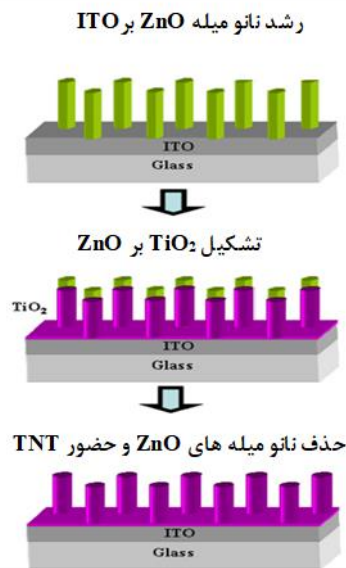
شکل ۹ مراحل تشکیل نانولوله‌های با انتهای بسته و نانومیله‌های TiO_2 در روش LPD [۳۶].

تهیه نانولوله‌های TiO_2 توسط روش LPD به علت قابلیت کنترل ترکیبات تیتانیومی در اسید بوریک توسط محققان بسیار مقبول شده است. اما به علت انحلال زیرلایه بذری ZnO، ساختار پوسته‌ای حاصل چسبندگی کمتری نسبت به زیرلایه دارد. به همین دلیل نانولوله‌های TiO_2 مساحت سطحی کمتری داشته و فرآیند جذب رنگ در آنها بازده کمتری داشته و این مستقیماً عملکرد سلول خورشیدی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، ژوگ^۵ و همکاران [۳۷] با هدف اصلاح ایرادات روش جدیدی از سنتز نانولوله‌های TiO_2 را پیشنهاد کردند. طول نانولوله‌ها در این روش تا $40\mu\text{m}$ بوده و به علت ساختار سلسله مراتبی^۶ بازده بهتری از خود به نمایش گذاشته است. شکل ۱۰ کلیات روش ساخت نانولوله‌های اکسید تیتانیوم از الگوی نانوسیم‌های ZnO به صورت سلسله مراتبی نشان می‌دهد. پوسته داخلی تشکیل شده از TiO_2 به عنوان مسیر آسان

۲- تهیه الگوی نانومیله‌های اکسید روی با روش هیدرو ترمال
۳- مونتاژ پوسته TiO_2 توسط روش غوطه‌وری

۴- حذف نانومیله‌های اکسید روی با روش اچ^۱ شیمیایی
ضخامت و قطر نانولوله‌های تولید شده به ترتیب 50 و 100 نانومتر بوده و این لایه به عنوان آند نوری سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ بکار گرفته شد. منحنی چگالی جریان بر حسب ولتاژ مورد بررسی قرار گرفته و بازده تبدیل جریان نوری 2.15% درصد گزارش شده است.

در [۳۰] با استفاده از الگوی نانومیله‌های ZnO تهیه شده با رسوبدهی الکتریکی موفق به تولید نانولوله‌های TiO_2 با شکل و مورفولوژی کنترل شده شدند. در این روش از اختلاط محلول تیتانیوم ایزوپروپوکساید، پروپانول و اسید کلریدریک برای سنتز ساختار TNT استفاده شده است. محلول مورد نظر روی الگوی تهیه شده بر زیرلایه ITO ریخته شده و توسط پوشش ده چرخشی چرخانده شده است و به منظور تشکیل فاز کریستالی در دمای 450°C آنیل شده است. نهایتاً ساختار ZnO پوشیده شده از TNT داخل محلول 0.75 مولار اسید کلریدریک غوطه‌ور شده تا از طریق اچ شیمیایی اکسید روی حل شود و ساختار اکسید تیتانیوم پدید آید. شکل ۸ مراحل تهیه نانولوله‌های TiO_2 با استفاده از الگوی ZnO را نشان می‌دهد. از مزایای این روش می‌توان به روش تهیه آسان، هزینه پایین، قابلیت کنترل شکل، عرض، ارتفاع و چگالی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم و مهمتر از همه امکان پذیری تشکیل مستقیم آنها بر زیرلایه ITO اشاره کرد. بازده تبدیل جریان نوری سلول خورشیدی هیبریدی با آند نوری متشکل از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم و MEH-PPV در حدود 0.2% بوده که در مقایسه با لایه مسطح اکسید تیتانیوم بازده بهتری از خود به نمایش گذاشته است.



شکل ۸ طرح واره تشکیل نانولوله‌های اکسید تیتانیوم با استفاده از الگوی ZnO [۳۹].

در پژوهش دیگری که صورت گرفته است [۳۱-۳۲] نانومیله‌های اکسید روی توسط روش سل-ژل تهیه شده و سپس سل TiO_2 با روش غوطه‌وری^۲

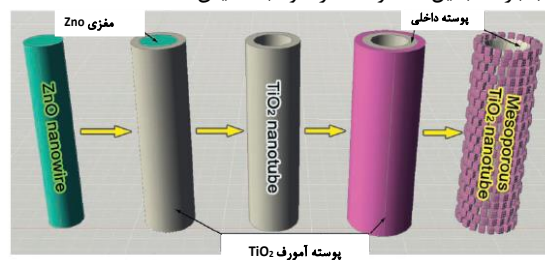
4. Liquid phase deposition
5. Zhuge
6. Hierarchical

1. Chemical etching
2. Dip coating
3. Thitima

150, 2018.

- [4] J. Jiu, S. Isoda, F. Wang, and M. Adachi, Dye-sensitized solar cells based on a single-crystalline TiO₂ nanorod film, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 5, pp. 2087–2092, 2006.
- [5] S. Shalini, S. Prasanna, T. K. Mallick, and S. Senthilarasu, Review on natural dye sensitized solar cells: Separation, materials and methods, *Renew and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 51, pp. 1306–1325, 2015.
- [6] T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, and I. Imai, High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode, *Nano Letters*, Vol. 5, No. 12, pp. 2543–2547, 2005.
- [7] S. H. Ko, Review of the multi-scale nano-structure approach to the development of high efficiency solar cells, *Smart Sciences*, Vol. 2, No. 2, pp. 54–62, 2014.
- [8] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, *Chemical Reviews*, Vol. 110, No. 11, pp. 6595–6663, 2010.
- [9] A. Hagfeldt *et al.*, Dye-sensitized photoelectrochemical cells, in *Practical Handbook of Photovoltaics*, Elsevier, 2012, pp. 479–542.
- [10] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, and Z. Zhou, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68, pp. 234–246, 2017.
- [11] J. Yum, P. Chen, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, Recent developments in solid-state dye-sensitized solar cells, *ChemSusChem Chemistry & Sustainable Energy Materials*, Vol. 1, No. 8-9, pp. 699–707, 2008.
- [12] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, and M. J. Pellin, ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells, *Nano Letters*, Vol. 7, No. 8, pp. 2183–2187, 2007.
- [13] Z. Tong, T. Peng, W. Sun, W. Liu, S. Guo, and X.-Z. Zhao, Introducing an intermediate band into dye-sensitized solar cells by W⁶⁺ doping into TiO₂ nanocrystalline photoanodes, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 30, pp. 16892–16895, 2014.
- [14] Y. Duan *et al.*, Sn-doped TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 16, pp. 8888–8893, 2012.
- [15] M. Alizadeh, P. Nasehi, M. S. Moghaddam, S. Agarwal, and V. K. Gupta, Electrochemical Sensing of Phenol in Different Water Sources by a Titanium Oxide Nanotubes/Single-Wall Carbon Nanotubes Nanocomposite-Ionic Liquid Amplified Sensor, *International Journal of Electrochemistry Science*, Vol. 16, No. 7, 2021.
- [16] P. Nasehi, B. Mahmoudi, S. F. Abbaspour, and M. S. Moghaddam, Cadmium adsorption using novel MnFe₂O₄-TiO₂-UIO-66 magnetic nanoparticles and condition optimization using a response surface methodology, *Royal Society of Chemistry Advances*, Vol. 9, No. 35, pp. 20087–20099, 2019.
- [17] M. Saei Moghaddam and J. Towfighi, Vanadium oxide supported on Al-modified titania nanotubes for oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, Vol. 51, No. 2, pp. 113–121, 2017.
- [18] P. Nasehi, S. F. Abbaspour, M. Rafiee, and M. S. Moghaddam, Synthesis of novel acid-promoted UIO-66-NH₂-MnFe₂O₄-TiO₂-TiNT nanocomposite for high synchronous adsorption of cadmium and methyl orange and conditions optimization by response surface methodology, *Separation Science and Technology*, Vol. 56, No. 5, pp. 884–902, 2021.
- [19] M. S. Ahmad, A. K. Pandey, and N. A. Rahim, Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 77, pp. 89–108, 2017.
- [20] N. A. Karim, U. Mehmood, H. F. Zahid, and T. Asif, Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Solar Energy*, Vol. 185, pp. 165–188, 2019.
- [21] N. S. Peighambaridoust, S. K. Asl, R. Mohammadpour, and S. K. Asl, Improved efficiency in front-side illuminated dye sensitized solar cells based on free-standing one-dimensional TiO₂ nanotube array electrodes, *Solar Energy*, Vol. 184, pp. 115–126, 2019.
- [22] R. Hahn *et al.*, Efficient solar energy conversion using TiO₂ nanotubes produced by rapid breakdown anodization—a comparison, *Physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, Vol. 1, No. 4, pp. 135–137, 2007.

حرکت الکترون و پوسته خارجی به عنوان عامل بهبود جذب رنگ عمل کرده و بازده جریان را به میزان ۲ برابر افزایش داده است. به طوری که ساختار سلسله مراتبی نانو لوله TiO₂ با طول ۲۰ μm در مقایسه با نانولوله های معمولی به ترتیب بازده تبدیل ۵/۷ و ۴/۴ از خود به نمایش گذاشته اند.



شکل ۱۰ طرح واره تشکیل نانولوله های سلسله مراتبی با نانوکریستال های TiO₂ در پوسته خارجی و نانولوله معمولی در پوسته داخلی از الگوی نانوسیم ZnO [۳۷].

۵- نتیجه گیری

هدف از این مقاله مروری، بررسی و گردآوری نتایج حاصل از مطالعات محققان مختلف در ارتباط با اکسیداسیون آندی و الگوبرداری به عنوان دو روش تولید نانولوله های TiO₂ به عنوان آند نوری سلول های حساس شده با رنگ جهت بهبود بازده است. خلاصه نتایج حاصل از بررسی مطالعات مختلف به شرح زیر است.

۱- در روش اکسیداسیون آندی با تغییر نوع محلول الکترولیت از اسیدهای بر پایه HF به اسیدهای ملایم تر همانند NaF و سپس محلول های حاوی اتیلن گلیکول و گلیسرول طول نانولوله ها از ۱ μm به ۲/۴ μm و سپس ۱۵ μm افزایش یافت. علاوه بر این به علت افزایش مساحت سطحی نانولوله ها با افزایش طول بازده تبدیل در این سلول ها از ۰/۰۴ به ۵/۹ درصد افزایش یافت.

۲- غوطه وری نانولوله های اکسید تیتانیوم در محلول های آبی حاوی TiCl₄ با هدف افزایش زبری سطح و بهبود جذب رنگ سبب افزایش بازده جریان از ۴/۳۴ به ۶/۳۶ درصد شده است.

۳- اکسید آلومینیوم متخلخل به عنوان الگوی سخت و مقاوم جهت تشکیل نانولوله های TiO₂ مورد استفاده قرار گرفته است. بازده تبدیل جریان برای لوله های با طول ۱/۱ μm ۶/۳۵٪ مقدار ۳/۵٪ گزارش شده است.

۴- اکسید روی به عنوان الگوی مورد استفاده جهت سنتز نانولوله های اکسید تیتانیوم نیز مورد بررسی قرار گرفته است. سلول های خورشیدی با آند نوری هیبریدی متشکل از TiO₂ و P3HT:PCBM برخلاف بازده کم قابلیت تولید تک مرحله ای داشته و مورد توجه قرار گرفته است.

۵- اصلاح ایرادات روش های پیشین با استفاده از الگوی ZnO با هدف افزایش چسبندگی TNT به زیرلایه با ساختارهای سلسله مراتبی صورت پذیرفته است. طول نانولوله ها در این روش تا ۴۰ μm نیز می رسد. بازده تبدیل جریان برای نانولوله های تولید شده با روش معمول ۴/۴٪ و با ساختار سلسله مراتبی ۵/۷٪ گزارش شده است.

۶- مراجع

- [1] M. Adachi, J. Jiu, and S. Isoda, Synthesis of morphology-controlled titania nanocrystals and application for dye-sensitized solar cells, *Current Nanoscience*, Vol. 3, No. 4, pp. 285–295, 2007.
- [2] M. Yeoh and K. Chan, Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review, *International Journal of Energy Resources*, Vol. 41, No. 15, pp. 2446–2467, 2017.
- [3] A. Andualem and S. Demiss, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Edelweiss Applied Science Technology*, Vol. 2, pp. 145–

- [23] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation, *Journal of Materials Resources*, Vol. 20, No. 1, pp. 230–236, 2005.
- [24] J. M. Macak, K. Sirotna, and P. Schmuki, Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 18, pp. 3679–3684, 2005.
- [25] Y. L. Zhao, D. M. Song, Y. H. Qiang, X. Q. Gu, L. Zhu, and C. B. Song, Dye-sensitized solar cells based on TiO₂ hollow spheres/TiO₂ nanotube array composite films, *Applied Surface Science*, Vol. 309, pp. 85–89, 2014.
- [26] B. B. Çirak *et al.*, Synthesis, surface properties, crystal structure and dye sensitized solar cell performance of TiO₂ nanotube arrays anodized under different voltages, *Vacuum*, Vol. 144, pp. 183–189, 2017.
- [27] J. Wang and Z. Lin, Dye-sensitized TiO₂ nanotube solar cells with markedly enhanced performance via rational surface engineering, *Chemical Materials*, Vol. 22, No. 2, pp. 579–584, 2010.
- [28] S. Ito *et al.*, Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, *Thin Solid Films*, Vol. 516, No. 14, pp. 4613–4619, 2008.
- [29] D. Wang, L. Zhang, W. Lee, M. Knez, and L. Liu, Novel three-dimensional nanoporous alumina as a template for hierarchical TiO₂ nanotube arrays, *small*, Vol. 9, No. 7, pp. 1025–1029, 2013.
- [30] T.-S. Kang, A. P. Smith, B. E. Taylor, and M. F. Durstock, Fabrication of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays and their use in dye-sensitized solar cells, *Nano Letters*, Vol. 9, No. 2, pp. 601–606, 2009.
- [31] K. H. Yang and C. C. Chen, Alumina Template Assistance in Titania Nanotubes Dye-Sensitized Solar Cell (TiO₂ NT-DSSC) Device Fabrication, *ISRN Nanotechnology*, Vol. 2012, 2012.
- [32] Y. X. Wang, Y. H. Ye, and J. Sun, The Preparation of TiO₂ Nanotube by ZnO Nanorod Template Method and Application in Dye-Sensitized Solar Cells, in *Key Engineering Materials*, 2014, Vol. 602, pp. 888–892.
- [33] J. Qiu, W. Yu, X. Gao, and X. Li, Sol-gel assisted ZnO nanorod array template to synthesize TiO₂ nanotube arrays, *Nanotechnology*, Vol. 17, No. 18, p. 4695, 2006.
- [34] J. Qiu *et al.*, Fabrication of TiO₂ nanotube film by well-aligned ZnO nanorod array film and sol-gel process, *Thin Solid Films*, Vol. 515, No. 5, pp. 2897–2902, 2007.
- [35] T. Rattanavoravipa, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, Photovoltaic performance of hybrid solar cell with TiO₂ nanotubes arrays fabricated through liquid deposition using ZnO template, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, No. 11, pp. 1445–1449, 2008.
- [36] J.-H. Lee, I.-C. Leu, M.-C. Hsu, Y.-W. Chung, and M.-H. Hon, Fabrication of aligned TiO₂ one-dimensional nanostructured arrays using a one-step templating solution approach, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 27, pp. 13056–13059, 2005.
- [37] F. Zhuge, J. Qiu, X. Li, X. Gao, X. Gan, and W. Yu, Toward Hierarchical TiO₂ Nanotube Arrays for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Materials*, Vol. 23, No. 11, pp. 1330–1334, 2011.
- [38] Y. Fu and A. Mo, A review on the electrochemically self-organized titania nanotube arrays: synthesis, modifications, and biomedical applications, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 13, No. 1, pp. 187–195, 2018.
- [39] S.-I. Na *et al.*, Fabrication of TiO₂ nanotubes by using electrodeposited ZnO nanorod template and their application to hybrid solar cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 5, pp. 2560–2566, 2008.