

بررسی پرتو جذبی UV-Vis لایه‌های نانوساختار رنگ تهیه شده TiO_2 با استفاده از رنگ‌دانه‌های سیانیدین توت‌سیاه به روش سل - ژل

علی‌رضا رازقی‌زاده*⁺

تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم، گروه فیزیک

الهام الهی

اهواز، دانشگاه پیام نور استان خوزستان، دانشکده علوم، گروه فیزیک

وحدت رفیعی

تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم، گروه فیزیک

چکیده: در این پژوهش اثر حساس‌سازی لایه‌های نانوساختار TiO_2 با استفاده از رنگ‌دانه‌های سیانیدین موجود در توت‌سیاه به روش سل - ژل بررسی شده است. برای این منظور ابتدا لایه‌های نانوساختار TiO_2 بر روی زیرلایه شیشه به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری سل - ژل تهیه شده و سپس با استفاده از رنگ‌دانه‌های سیانیدین موجود در توت‌سیاه حساس‌سازی شدند. ساختار بلوری و فازی این لایه‌ها و ریخت‌شناسی سطحی آن‌ها، با استفاده از دستگاه‌های XRD و FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. هدف این پژوهش بررسی اثر متقابل بین نیم‌رسانا و رنگ بود، نتیجه‌های به دست آمده از پرتو IR تأیید کننده پیوندهای TiO_2 در زیروژل تیتانیوم دی‌اکسید - سیانیدین می‌باشد، که حضور رنگ در ساختار را تأیید می‌کند. همچنین با توجه به پرتو جذبی UV-Vis دیده می‌شود که بیشینه جذب در لایه‌های حساس شده با سیانیدین به طول موج ۵۹۵ nm افزایش یافته است، که تأیید کننده برهم‌کنش بین نیم‌رسانا و رنگ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوساختار TiO_2 ؛ لایه‌نشانی غوطه‌وری؛ سل - ژل، سیانیدین، منگنز.

KEYWORDS: Nanostructured; TiO_2 ; Dip-coating; Sol-gel; Cyanidin; Manganese.

مقدمه

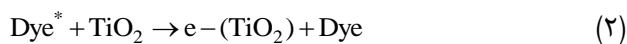
و الکتریکی‌نوری به حساب می‌آید TiO_2 در سه شکل بلوری اصلی آناتاز، روتیل و بروکایت موجود است که فاز آناتاز آن از نظر فوتوشیمیایی فعال‌تر است [۴، ۵]. لایه‌های نانوساختار TiO_2 نیز به دلیل داشتن ویژگی‌های الکتریکی نوری مناسب از پتانسیل خوبی در ساخت وسایل الکترونیکی مانند سلول‌های خورشیدی ساخته شده با رنگ [۶]، لایه‌های ضد بازتاب [۷]، آشکارسازهای گازی [۸]،

تیتانیوم دی‌اکسید، ماده‌ای بی‌ضرر و ایمن برای انسان و محیط زیست می‌باشد، این ماده به واسطه داشتن یک شکاف نوار انرژی به اندازه ۳/۲ eV (در فاز آناتاز)، پایداری شیمیایی چشمگیری با تعداد زیادی از حلال‌ها در بازه‌ی گسترده‌ای از pH، تراگسیلندگی و ضریب شکست بالا، دارای اهمیت صنعتی بسیاری می‌باشد [۳ - ۱]. این ماده یک ماده ممتاز برای کاربردهای فوتوشیمیایی

*عده دار مکاتبات

+E-mail: razeghizadeh@yahoo.com

به سطح نیمه‌رسانا برای جذب بخش بیش‌تری از نور خورشید استفاده می‌شوند. عملکرد لایه‌های نانوساختار حساس‌شده با رنگ، در اساس وابسته به رنگ مورد استفاده به‌عنوان حساس‌کننده نوری می‌باشد. برخی مولکول‌های رنگی مهم شامل یک اتم فلز Ru و یک ساختار آلی می‌باشند [۱۹، ۱۸]، که همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد، توسط *گرتزل* و همکاران مورد استفاده قرار گرفت. این حساس‌کننده نوری هرچند تأمین‌کننده ویژگی‌های مورد نیاز مانند دامنه جذب وسیع، تزریق گسترده الکترون و پایداری می‌باشد ولی شامل یک فلز سنگین است که از نظر زیست محیطی ناخواسته می‌باشد. همچنین فرایند ترکیب این کمپلکس‌ها بسیار پیچیده و پرخارج است [۲۳ - ۲۰]. از این رو علاقه زیادی به‌استفاده از رنگ‌دانه‌های طبیعی وجود دارد که به‌آسانی و با کمترین روش‌های شیمیایی، از میوه‌ها، گیاهان و گل‌ها عصاره‌گیری می‌شود [۲۵، ۲۴]. از برتری‌های دیگر استفاده از رنگ‌دانه‌های طبیعی، در دسترس پذیر بودن آن‌ها و قیمت ارزان آن‌ها می‌باشد، همچنین سلول‌های ساخته شده بر پایه آن‌ها، دارای بازده قابل‌پذیرشی می‌باشند [۲۸ - ۲۶]. هر مولکول رنگی افزوده شده به شبکه TiO_2 به‌صورت یک لایه تک‌مولکولی بر روی ساختار نانو بلوری شکل خواهد گرفت. زمانی که نور فرودی به شبکه TiO_2 حساس‌شده با رنگ برخورد می‌کند، موجب تحریک الکترون‌های موجود در رنگ می‌شود. سپس الکترون‌های تحریک شده، به تندی به‌واسطه فرایند معروف به تزریق الکترون، به‌نوار رسانش اکسید نیمه‌رسانا تزریق می‌شوند و سبب می‌شوند که اکسید نیمه‌رسانا بتواند طیف نور در ناحیه مرئی را جذب کند. معادله‌های (۱) و (۲) فرایند تحریک الکترون موجود در رنگ و تزریق آن به‌نوار رسانش TiO_2 را نشان می‌دهند.



در این پژوهش مولکول رنگی سیاندین به‌عنوان ماده اولیه برای حساس‌کننده نوری رنگی، در نظر گرفته شد. این به‌دلیل ساختار ساده، پالایش ساده آن نسبت به دیگر رنگ‌دانه‌های طبیعی می‌باشد. از دیگر ویژگی‌های مفید آن جذب عالی نور مرئی در بازه‌ی ۵۲۰ nm می‌باشد [۲۹]. به‌منظور بررسی فرایند حساس‌سازی لایه‌های نانوساختار TiO_2 ، این لایه‌ها به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری سل - ژل،

نمایش‌گرهای الکتروکرومیک [۹]، موج‌برهای صفحه‌ای برخوردار است [۱۰]. امروزه لایه‌های نازک TiO_2 از پتانسیل خوبی در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ برخوردارند [۱۲، ۱۱]. این سلول‌های خورشیدی که به‌گروه سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک تعلق دارند، بر مبنای یک نیمه‌رسانا و رنگ جاذب نور مرئی شکل گرفته‌اند و به‌همراه یک فوتوآند حساس‌شده و یک کاترولیت، یک سامانه فوتوالکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهند، که نور مرئی را به الکتریسیته تبدیل می‌کند [۱۳]. حساس‌سازی مواد نیمه‌رسانای اکسیدی با نوار انرژی عریض به‌وسیله حس‌گرهایی نوری مانند رنگ آلی که می‌توانند نور مرئی را جذب کنند، در اواسط قرن نوزدهم به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. گریسچر و تیوش یک الکترو نوری ZnO حساس‌شده با رنگ‌های آلی شامل رزبنگال، فلورسن و رودآمین بی را مورد مطالعه قرار دادند [۱۵، ۱۴]. اما از آن‌جایی که الکترو نوری استفاده شده نمی‌توانست مقدار زیادی رنگ را جذب کند و این رنگ‌های آلی نیز دامنه جذب محدودی در ناحیه مرئی داشتند، از این‌رو بازده جذب نور در این الکترو نوری پایین بود [۱۶]. به‌منظور بهبود بازده جذب نور، دو روش توسط پژوهشگران این رشته به‌کار گرفته می‌شود. ابتدا توسعه فوتوالکترودهایی با مساحت سطح بزرگ‌تر که بتوانند مقدار بیشتری رنگ جذب کنند و دیگری ساخت یک فوتوحساس‌کننده رنگی، با دامنه جذب پهن‌تر بوده است. سلول‌های خورشیدی بر پایه TiO_2 حساس‌شده به رنگ، نخستین بار توسط *گرتزل* و همکاران مورد توجه قرار گرفت [۱۷]. بعدها نیز پیشرفت‌های مهمی در ساخت این سلول‌ها به‌دست آمد [۱۸]. آن‌ها با استفاده از الکترودهای لایه‌نازک TiO_2 نانو متخلخل که به مقدار زیادی فوتوحساس‌کننده رنگی را جذب می‌کنند و همچنین ساخت حساس‌کننده نور رنگی $\text{Ru}^{(1)}$ که ظرفیت جذب نور مرئی و فرسوخ از ۴۰۰ تا ۹۰۰ nm را دارد، به بازده تبدیل انرژی خورشیدی ۷ تا ۱۰٪ رسیدند در ساخت این سلول‌ها، از ساختارهای نانوبلوری TiO_2 به قطر ۵۰ - ۱۰۰ nm به‌عنوان یک شبکه حساس‌شده با رنگ استفاده شده است. زیرا TiO_2 ، به‌دلیل داشتن شکاف نوار انرژی پهن، فقط در تابش ناحیه نور فرابنفش که درصد کمی از تابش مؤثر نور خورشید می‌باشد، می‌تواند فرایندهای اکسایشی - کاهش‌ی فوتوشیمیایی را انجام دهد. در نتیجه یک روش مؤثر برای رفع این عیب، لنگر کردن رنگینه‌ها، روی نیمه‌رسانا می‌باشد. حساس‌کننده‌های مولکولی پیوست شده

(۱) Ruthenium

مغناطیسی و استیرر (Hot Plate) مدل Genway (۱۰۰۰) همزده شد، تا محلول پیش‌ماده اولیه به‌دست آید. سپس ۰٫۲۶ mL آب مقطر و ۳٫۴ mL استیک اسید (مرک، ۹۹٫۹٪) و ۵ mL اتانول مخلوط شد و به محلول پیش‌ماده اولیه به‌صورت قطره قطره و با سرعت یک قطره در هر ثانیه و در شرایط هم‌زدن مغناطیسی افزوده شد. سرانجام به مدت ۱ ساعت با همزن مغناطیسی خوب هم‌زده شد. به این ترتیب سل شفاف TiO₂ به‌دست آمد. در این محلول اتانول به‌عنوان حلال و استیک اسید به‌عنوان پایدارساز برای جلوگیری از چسبیدن ذره‌ها به یکدیگر می‌باشد. باید توجه شود که در زمان لایه‌نشانی نیز محلول باید شفاف و یکنواخت بماند و رسوب نکند در غیر این صورت دانه‌ها به‌طور یکنواخت کنار یکدیگر قرار نمی‌گیرند و لایه یکنواختی روی زیرلایه تشکیل نمی‌شود.

فرایند لایه‌نشانی

برای لایه‌نشانی از فناوری غوطه‌وری با دستگاه غوطه‌وری استفاده شد.

به این ترتیب که زیرلایه شیشه‌ای تمیزشده با سرعت ثابت و مورد نظر در داخل ظرف دارای سل فرورده شد و به مدت ۱۰ دقیقه در سل نگه داشته شد، سپس با همان سرعت خارج شد. به‌منظور خشک کردن نمونه‌ها، آن‌ها به مدت ۴۵ دقیقه در آن در دمای ۱۰۰ °C قرار گرفت. این مراحل برای رسیدن به لایه یکنواخت با ضخامت دلخواه (۲ لایه، ۳ لایه و یا بیش‌تر) تکرار شد.

عملیات گرمایی

در این مرحله نمونه‌های تهیه شده به کوره (کوره‌ی الکتریکی با بیش‌ترین دمای کارکرد ۱۱۰۰ °C مدل Lenton، Thermal Defigns) منتقل شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ °C در عملیات گرمایی قرار گرفتند، زیرا حذف همه پس‌مانده‌های آلی در دمای کم‌تر از ۵۰۰ °C امکان‌پذیر نمی‌باشد [۲۹]. همچنین در این پژوهش به دلایلی که در بخش‌های بعدی به آن پرداخته خواهد شد، فاز آناتاز TiO₂ مورد نظر بود و این فاز در دمای ۵۰۰ °C غالب است و با افزایش دمای پخت فاز آناتاز به روتیل تغییر شکل می‌دهد [۳۰].

سرانجام از رنگ‌دانه‌های سیانیدین موجود در توت‌سیاه برای حساس‌سازی لایه‌های نانوساختار TiO₂ استفاده شد، به این ترتیب که ابتدا میوه تازه توت‌سیاه در یک ظرف به‌خوبی له شده و لایه نانوساختار TiO₂ درون ظرف دارای عصاره توت‌های له شده

بر روی زیرلایه شیشه تهیه شدند و به مدت یک شبانه روز درون عصاره توت خیسانده شدند، به این ترتیب مولکول‌های رنگی سیانیدین موجود در توت‌سیاه به سطح TiO₂ پیوست شده و همان‌گونه که شرح داده شد، سبب می‌شوند که لایه‌های نانوساختار TiO₂ بتوانند پرتو نور را در ناحیه مرئی جذب کنند. به‌منظور بررسی ساختار بلوری و فازی این لایه‌ها و ریخت شناسی سطحی آن‌ها، از دستگاه‌های XRD و FE-SEM استفاده شد. سرانجام برهم‌کنش بین نیم‌رسانا و رنگ به‌وسیله پرتوسنجی UV-Vis و FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

آماده‌سازی زیرلایه

تمیزبودن زیرلایه، کیفیت لایه را تعیین می‌کند و همچنین گرد و غبار و چربی نشسته روی زیرلایه باعث غیریکنواختی لایه تشکیل شده می‌شود، از این‌رو اولین شرط اساسی در این روش تمیز بودن زیرلایه می‌باشد. در این پژوهش از شیشه (لامل معمولی به دلیل قیمت تمام شده پایین برای فرآورده‌ی پایانی) به‌عنوان زیرلایه استفاده شده است. به‌منظور تمیز کردن زیرلایه‌ها، پس از شستشوی آن‌ها به‌وسیله آب و ماده‌شوینده، آن‌ها برای مدتی در محلول شامل آب، اتانول (۹۶٪) و ماده‌شوینده، با نسبت‌حجمی تقریبی ۱:۱۰:۱۰۰، قرار داده شدند. سپس زیرلایه‌ها، در آب گرم حمام فراصوت (دستگاه اولتراسونیک مدل Up200H ساخت شرکت Hielscher) (حدود ۵۰ °C) به مدت ۲۰ ثانیه مورد عملیات جداسازی ناخالصی با استفاده از امواج صوتی قرار گرفت، همچنین برای خشک کردن آن‌ها از آن (آن الکتریکی با بیش‌ترین دمای کارکرد ۲۵۰ °C مدل Heraeus) استفاده شد. دوباره زیرلایه‌های خشک شده برای ۲۰ ثانیه با استون (۹۶٪) و همچنین با اتانول، مورد عملیات جداسازی ناخالصی با استفاده از امواج صوتی قرار گرفتند و این چرخه شستشو چندین مرتبه تکرار شد، تا زیر لایه‌ها به طور کامل تمیز شود.

تهیه سل

در این پژوهش، از تیتانیوم ایزوپروپوکساید (مرک، ۹۹٫۹٪، $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) برای آماده‌سازی سل شفاف TiO₂ در دمای اتاق استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا ۴٫۲۳ mL تیتانیوم ایزوپروپوکساید به ۲۰ mL اتانول (مرک، ۹۹٫۹٪) افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی (مگنت

سل TiO_2 پس از ژل شدن به مدت ۲ ساعت در دمای 500°C در عملیات گرمایی قرار گرفت تا نانوپودر TiO_2 به دست آید. شکل ۱ الگوی پراش نانوپودر TiO_2 را نشان می دهد که با کارت استاندارد شماره ۱۲۷۲-۰۲۱-۰۰ مربوط به فاز آناتاز TiO_2 به خوبی مطابقت دارد [۳۲] و دیده می شود که TiO_2 در فاز آناتاز می باشد. همچنین هیچ گونه قله یا فاز دیگری دیده نمی شود. با استفاده از معادله دبای - شرر می توان اندازه ریزبلورک های کوچک تر از $1\ \mu\text{m}$ تعیین کرد [۳۳].

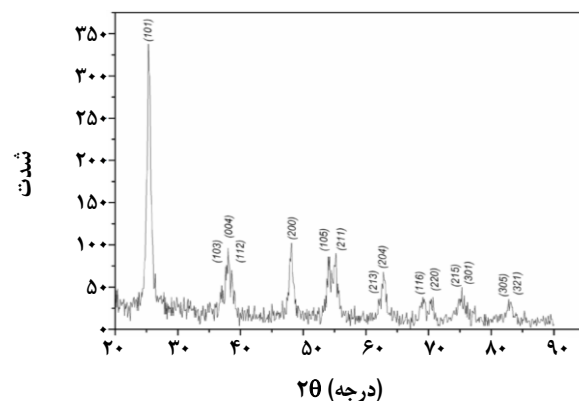
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

که در این معادله λ طول موج پرتو ایکس به کار گرفته شده، θ زاویه ای که در آن شدت بیشینه است و β پهنای قله پراش (برحسب رادیان) در نصف شدت بیشینه (FWHM) آن است. با توجه به معادله دبای - شرر و اطلاعات به دست آمده از پرتو XRD، اندازه ریزبلورک ها $13\ \text{nm}$ می باشد که در جدول ۱ ارایه شده است. اندازه میانگین ذرات، تخمین زده شده با استفاده از دستگاه SEM، $36\ \text{nm}$ تعیین شد. که تأیید کننده اندازه ریزبلورک های محاسبه شده از معادله شرر می باشد. زیرا هر دانه از یک یا چند ریزبلورک تشکیل شده است.

مطالعه پرتو جذبی FT-IR زیروژل تهیه شده به منظور شناسایی و بررسی گروه های عاملی و نوع پیوند در مولکول ها، لازم است. شکل ۲ پرتو FT-IR مربوط به زیروژل TiO_2 و همچنین زیروژل حساس شده با رنگ دانه های سیانیدین می باشد، که هر دو ویژگی های پیوندهای TiO_2 را تأیید می کنند. جذبهایی در بازه $550-655\ \text{cm}^{-1}$ منسوب به ارتعاش های کششی TiO_2 می باشد [۳۴]. جذبهایی موجود در منطقه های $1030\ \text{cm}^{-1}$ ، $1425\ \text{cm}^{-1}$ و $1542\ \text{cm}^{-1}$ در زیروژل TiO_2 مربوط به ارتعاش های کششی گروه Ti-O-Ti می باشد [۳۷-۳۵]. جذب در $1425\ \text{cm}^{-1}$ که در زیروژل TiO_2 دیده شده است به $1445\ \text{cm}^{-1}$ در پرتو زیروژل TiO_2 - سیانیدین انتقال پیدا کرده است [۳۴]. جذب در $755\ \text{cm}^{-1}$ در طیف جذبی زیروژل TiO_2 که به ارتعاش های سطحی Ti-O نسبت داده می شود، برای زیروژل TiO_2 - سیانیدین به $790\ \text{cm}^{-1}$ انتقال پیدا کرده است [۳۷-۳۵]. که تأیید کننده برهم کنش بین نیم رسانا و رنگ می باشد. جذب در $3745\ \text{cm}^{-1}$ در پرتو زیروژل TiO_2 - سیانیدین به ارتعاش های کششی گروه OH ناشی از گروه های گلوکوزید و فنولیک می باشد، که تأیید کننده حضور رنگ در این ماده هستند [۳۵].

جدول ۱- اندازه ریزبلورک های محاسبه شده با استفاده از معادله دبای - شرر.

$2\theta(^{\circ})$	FWHM	(hkl)	D(nm)
۲۵/۴۲۹۲	۰/۶۱۰۰	(۱۰۱)	۱۳/۳۸



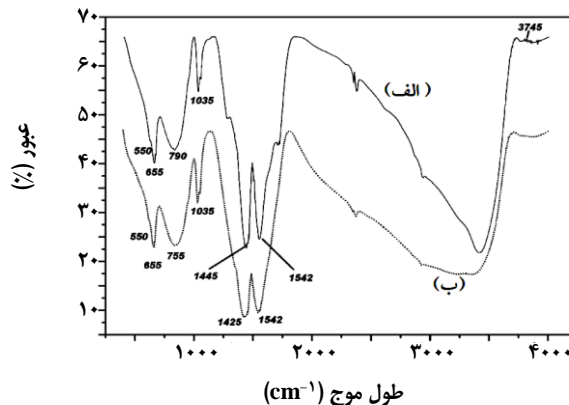
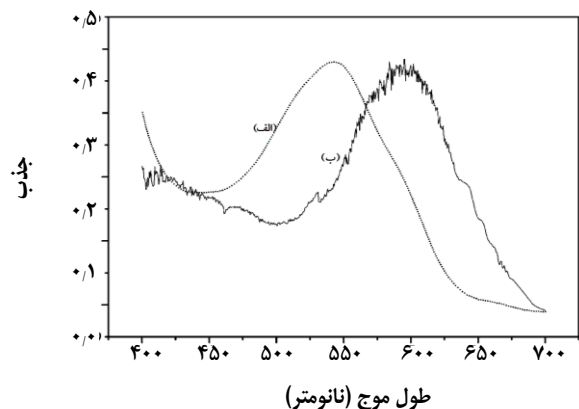
شکل ۱- الگوی پرتو x نانو پودر TiO_2 پس از بازپخت در دمای 500°C .

به مدت یک شبانه روز خیسانده شد، به این ترتیب مولکول های رنگی توت سیاه به سطح TiO_2 پیوست شدند. نکته چشمگیر در اینجا این است که TiO_2 یک نیم رسانای سفید رنگ است که نمی تواند نور مرئی را جذب کند، ولی پس از خیساندن در عصاره توت سیاه به علت پیوست شدن مولکول های رنگی سیانیدین به آن به تقریب قرمز می شود.

در پایان، برای مطالعه ریزساختاری لایه های نانوساختار TiO_2 از دستگاه های الگوی پراش پرتو ایکس (مدل X-Pert ساخت شرکت Philips و مدل Seifert ۳۰۰۳) و SEM (دستگاه میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM)، مدل S۴۱۶۰ ساخت شرکت Hitachi) استفاده شد. همچنین با استفاده از دستگاه های پرتو سنجی UV-Vis (مدل Varian-Cary ۵۰۰ Scan) و FT-IR (مدل Perkin Elmer BX(II))، ویژگی های نوری و فرایند حساس سازی این لایه ها با استفاده از توت سیاه مطالعه شد.

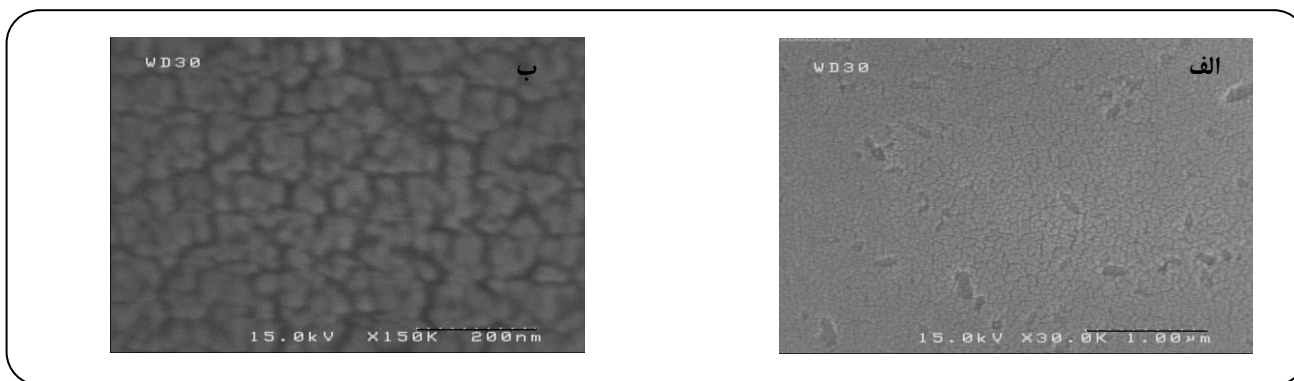
نتیجه ها و بحث

به منظور بررسی ساختار بلوری و فازی این لایه ها از دستگاه های XRD استفاده شد. از آنجایی که اندازه گیری XRD از نمونه های پودری ساده تر و امکان پذیرتر می باشد [۳۱]:



شکل ۳- پرتو جذبی UV-Vis، (الف): محلول اتانول سیانیدین، (ب): لایه نانوساختار TiO_2 حساس شده با استفاده از رنگدانه‌های سیانیدین موجود در توت‌سیاه.

شکل ۲- پرتو FT-IR الف: مربوط به زیروژل TiO_2 ، ب: زیروژل TiO_2 حساس شده با رنگدانه‌های سیانیدین.



شکل ۴- تصاویر SEM لایه‌های TiO_2 ، الف: با مقیاس $1 \mu m$ ، ب: با مقیاس $200 nm$.

لایه‌های نانوساختار TiO_2 حساس شده با سیانیدین، با استفاده از پرتو UV می‌توان از معادله (۴) استفاده کرد [۳۱]:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

که در آن h ثابت پلانک و مقدار آن 6.62×10^{-34} است. C سرعت نور و مقدار آن $3 \times 10^8 m/s$ و λ بیشینه طول موج می‌باشد. بر اساس طول موج بیشینه $\lambda = 595 nm$ ، مقدار نوار انرژی محاسبه شده برای لایه‌های نانوساختار TiO_2 حساس شده با رنگ $E = 2.1 eV$ می‌باشد، در حالی که، انرژی شکاف نواری فاز آناتاز TiO_2 $3.2 eV$ است، که بیشینه جذب آن در طول موج $\lambda = 388 nm$ می‌باشد [۳۸]. که بیانگر این است که حساس‌سازی لایه‌های نانوساختار TiO_2 با رنگدانه‌های سیانیدین باعث کاهش نوار انرژی TiO_2 شده است.

شکل ۳ پرتو جذبی محلول اتانول سیانیدین و همچنین پرتو جذبی لایه نانوساختار جامد شده TiO_2 حساس شده با استفاده از رنگدانه‌های سیانیدین را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود محلول اتانول سیانیدین بیشینه جذب را در طول موج $545 nm$ نمایش می‌دهد، در حالی که لایه نانوساختار TiO_2 حساس شده با سیانیدین دارای بیشینه جذب در طول موج $595 nm$ می‌باشد. این موضوع تأیید کننده برهم‌کنش بین نیم‌رسانا و رنگ می‌باشد، به عبارت دیگر حساس‌کننده‌های مولکولی رنگی (سیانیدین) به سطح TiO_2 پیوست شده و زمانی که نور به شبکه TiO_2 حساس شده با رنگ برخورد می‌کند، موجب تحریک الکترون‌های موجود در رنگ می‌شود؛ سپس الکترون‌های تحریک شده به تندی به نوار رسانش TiO_2 تزریق شده و سبب می‌شوند لایه نانوساختار TiO_2 نور را در ناحیه مرئی جذب کند. برای محاسبه نوار انرژی

SEM نشان‌دهنده سطحی صاف و یک‌دست در لایه‌ها می‌باشد، همچنین در همه موارد نانوساختار بودن لایه‌ها تأیید شده است. نتیجه‌های به دست آمده از پرتو IR مؤید پیوندهای TiO_2 در زیروژل TiO_2 - سیانیدین می‌باشد، همچنین حضور رنگ در ساختار را تأیید می‌کند. با توجه به پرتو جذبی UV-Vis دیده می‌شود که بیشینه جذب در لایه‌های حساس شده با سیانیدین به طول موج ۵۹۵ nm افزایش یافته است، که تأیید کننده برهم‌کنش بین نیم رسانا و رنگ می‌باشد. نتیجه‌ها نشان داد که وجود رنگ در لایه نهایی توانایی جذب را به طور چشمگیری افزایش داده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۷/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۲۸

شکل ۴ (الف و ب) تصویرهای SEM، لایه‌های TiO_2 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، سطح لایه در تمام نمونه‌ها سطحی صاف و یک‌دست است و دانه‌ها به طور یکنواخت کنار هم قرار گرفته‌اند. اندازه میانگین ذره‌ها ۳۶ nm تخمین زده شده‌اند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش لایه‌های نانوساختار TiO_2 بر روی زیرلایه شیشه به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری سل - ژل تهیه شدند. پس از ساخت این لایه‌ها به حساس‌سازی آن‌ها با استفاده از رنگ‌دانه‌های سیانیدین موجود در توت‌سیاه پرداخته شد. نتیجه‌های الگوی پراش پرتو ایکس حاکی از تشکیل فاز آاناتاز TiO_2 می‌باشد. تصویرهای

مراجع

- [۱] Hsu J.P., Nacu A., [On the Factors Influencing the Preparation of Nanosized Titania Sols](#), *Langmuir*, ۱۹(۱۰): ۴۴۴۸-۴۴۵۴ (۲۰۰۳).
- [۲] Irie H., Watanabe Y., Kazuhito Hashimoto K., [Carbon-Doped Anatase \$\text{TiO}_2\$ Powders as a Visible-Light Sensitive Photocatalyst](#), *Chemistry Letters*, ۳۲(۸): ۷۷۲-۷۷۳ (۲۰۰۳).
- [۳] Nezameddin D., Salari D., Behnasuady M.A., [Decomposition of Anionic Sodium Dodecylbenzene Sulfonate by UV/ \$\text{TiO}_2\$ and UV/H/ \$\text{TiO}_2\$ Processes a-Comparison of Reaction Rates](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, ۲۱(۱): ۵۵-۶۵ (۲۰۰۲).
- [۴] Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., [Photo Catalysis on \$\text{TiO}_2\$ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results](#), *Chemical Reviews*, ۹۵(۳): ۷۳۵-۷۵۸ (۱۹۹۵).
- [۵] Gupta S.M., Tripathi M., [A Review of \$\text{TiO}_2\$ Nanoparticles](#), *Chinese Science Bulletin*, ۵۶(۱۶): ۱۶۳۹-۱۶۵۷ (۲۰۱۱).
- [۶] Fitra M., Nair G., Irwanto M., Yusoff M.I., Mariun N., [Performance Evaluation of Dye Sensitized Solar Cell for Varying \$\text{TiO}_2\$ Thicknesses](#), *In Applied Mechanics and Materials*, ۶۹۹: ۵۴۰-۵۴۵ (۲۰۱۵).
- [۷] Nam J.E., Jo H.J., Son D.H., Kim D.H., Kang J.K., [Effect of Anti-Reflective Layer in Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Applied Mechanics and Materials*, ۷۰۵: ۳۲۰-۳۲۳ (۲۰۱۵).
- [۸] Georgieva V., Gadjanova V., Grechnikov A., Donkov N., Sendova-Vassileva M., Stefanov P., Kirilov R., [Sol-Gel \$\text{TiO}_2\$ Films as \$\text{NO}_2\$ Gas Sensors](#), *Journal of Physics: Conference Series*, ۵۱۴(۱): ۰۱۲۰۲۰ (۲۰۱۴).
- [۹] Weng W., Higuchi T., Suzuki M., Fukuoka T., Shimomura T., Ono M., Radhakrishnan L., Wang H., Suzuki N., Oveisi H., Yamauchi Y., [A High-Speed Passive-Matrix Electrochromic Display Using a Mesoporous \$\text{TiO}_2\$ Electrode with Vertical Porosity](#), *Angewandte Chemie*, ۱۲۲(۲۳): ۴۰۴۸-۴۰۵۱ (۲۰۱۰).

- [۱۰] Chen W., Tao X., Zhang J., Fang Q., Yang J., [Sol-Gel-Processed \$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\$ / Methylcellulose Composite Materials for Optical Waveguides](#), *Journal of the American Ceramic Society*, ۸۸(۱۱): ۲۹۹۸-۳۰۰۲ (۲۰۰۵).
- [۱۱] Lee T.Y., Kim H.S., Park N.G., [Evaluation of Limiting Factors Affecting Photovoltaic Performance of Low- Temperature- Processed \$\text{TiO}_2\$ Films in Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Chem. Phys. Chem.*, ۱۵(۶): ۱۰۹۸-۱۱۰۵ (۲۰۱۴).
- [۱۲] Nazeeruddin M.K., Pechy P., Renouard T., Zakeeruddin S.M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., [Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline \$\text{TiO}_2\$ -Based Solar Cells](#), *Journal of the American Chemical Society*, ۱۲۳(۸): ۱۶۱۳-۱۶۲۴ (۲۰۰۱).
- [۱۳] Aberle A.G., [Thin-Film Solar Cells](#), *Thin Solid Films*, ۵۱۷(۱۷): ۴۷۰۶-۴۷۱۰ (۲۰۰۹).
- [۱۴] Tributsch H., Gerischer H., [The Use of Semiconductor Electrodes in the Study of Photochemical Reactions](#), *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, ۷۳(۸-۹): ۸۵۰-۸۵۴ (۱۹۶۹).
- [۱۵] Spittler M., Lübke M., Gerischer H., [The Role of Triplet States in Dye Sensitization of ZnO Electrodes](#), *Chemical Physics Letters*, ۵۶(۳): ۵۷۷-۵۸۱ (۱۹۷۸).
- [۱۶] Ramamurthy V., Schanze K.S. (Eds.), ["Semiconductor Photochemistry And Photophysics"](#), Vol. (۱۰), CRC Press, New York (۲۰۰۳).
- [۱۷] O'regan B., Grätzel M., [A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal \$\text{TiO}_2\$ Films](#), *Nature*, ۳۵۳(۶۳۴۶): ۷۳۷-۷۴۰ (۱۹۹۱).
- [۱۸] Falaras P., Hugot-Le Goff A., Bernard M.C., Xagas A., [Characterization by Resonance Raman Spectroscopy of Sol-Gel \$\text{TiO}_2\$ Films Sensitized by the Ru \(PPh₃\)₂ \(dcbipy\) Cl₂ Complex for Solar Cells Application](#), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, ۶۴(۲): ۱۶۷-۱۸۴ (۲۰۰۰).
- [۱۹] De Angelis F., Fantacci S., Selloni A., Nazeeruddin M.K., Graetzel, M., [First-Principles Modeling of the Adsorption Geometry and Electronic Structure of Ru \(II\) Dyes on Extended \$\text{TiO}_2\$ Substrates for Dye-Sensitized Solar Cell Applications](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, ۱۱۴(۱۳): ۶۰۵۴-۶۰۶۱ (۲۰۱۰).
- [۲۰] Gerfin, T., Grätzel, M. and Walder, L., [Molecular and Supramolecular Surface Modification of Nanocrystalline \$\text{TiO}_2\$ Films: Charge-Separating and Charge-Injecting Devices](#). Progress in Inorganic Chemistry, *Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials*, ۴۴, ۳۴۵-۳۹۳ (۱۹۹۷).
- [۲۱] Niyama E., de Alencar A.C., da Vila L.D., Stucchi E.B., Davolos M.R., [Filmes Delgados Luminescentes Obtidos a Partir de Hidroxicarbonatos de ítrio Ativados Por európio ou Tébrio](#), *Química Nova*, ۲۷(۲): ۱۸۳-۱۸۷ (۲۰۰۰).
- [۲۲] Nozik A.J., [Quantum Dot Solar Cells](#), *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, ۱۴(۱): ۱۱۵-۱۲۰ (۲۰۰۲).

- [۲۳] Cherepy N.J., Smestad G.P., Grätzel M., Zhang J.Z., [Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode](#), *The Journal of Physical Chemistry B*, ۱۰۱(۴۵):۹۳۴۲-۹۳۵۱(۱۹۹۷).
- [۲۴] Tennakone K., Kumarasinghe A.R., Kumara G.R.R.A., Wijayantha K.G.U., Sirimanne P.M., [Nanoporous TiO₂ Photoanode Sensitized with the Flower Pigment Cyanidin](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, ۱۰۸(۲): ۱۹۳-۱۹۵ (۱۹۹۷).
- [۲۵] Agnaldo J.S., Bastos J.B.V., Cressoni J.C., Viswanathan G.M., [TiO₂ Dye Sensitized Solar Cells](#), *Revista Brasileira de Ensino de Física*, ۲۸(۱):۷۷-۸۴(۲۰۰۶).
- [۲۶] Smestad G.P., Gratzel M., [Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter](#), *Journal of Chemical Education*, ۷۵(۶): ۷۵۲-۷۵۶ (۱۹۹۸).
- [۲۷] Hinsch A., Kroon J.M., Kern R., Uhlendorf I., Holzbock J., Meyer A., Ferber J., [Long-Term Stability of Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, ۹(۶): ۴۲۵-۴۳۸(۲۰۰۱).
- [۲۸] Malacrida C.R., Mottas S.D., [Antocianinas Em Suco de Uva: Composição e Estabilidade](#), *Bol. Centro Pesqui. Process. Aliment*, ۲۴(۱): ۵۹-۸۲ (۲۰۰۶).
- [۲۹] Meng S., Ren J., Kaxiras E., [Natural Dyes Adsorbed on TiO₂ Nanowire for Photovoltaic Applications: Enhanced Light Absorption and Ultrafast Electron Injection](#), *Nano letters*, ۸(۱۰): ۳۲۶۶-۳۲۷۲ (۲۰۰۸).
- [۳۰] Ergun O., Karşlioglu O., Yilmaz A., Uner D., [Preparation and Characterization of Ordered TiO₂ Photocatalysts: Films and Mesoporous Structures](#), *Turkish Journal of Chemistry*, ۳۱(۵): ۵۰۱-۵۰۸ (۲۰۰۷).
- [۳۱] Gouma P.I., Mills M.J., [Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders](#), *Journal of the American Ceramic Society*, ۸۴(۳): ۶۱۹-۶۲۲ (۲۰۰۱).
- [۳۲] Wang, P.Q., Yang B, Jian-Y, Zhou F, and Ya-Q.H. [One-pot Synthesis of Rutile TiO₂ Nanoparticle Modified Anatase TiO₂ Nanorods Toward Enhanced Photocatalytic Reduction of CO₂ Into Hydrocarbon Fuels](#), *Catalysis Communications*, ۲۹: ۱۸۵-۱۸۸ (۲۰۱۲).
- [۳۳] Bose A.C., Thangadurai P., Ramasamy S., [Grain Size Dependent Electrical Studies on Nanocrystalline SnO₂](#), *Materials Chemistry and Physics*, ۹۵(۱): ۷۲-۷۸ (۲۰۰۶).
- [۳۴] Jiles D., "Interduction to Magnetism and Magnetic Materials", Chapman & Hall, (۱۹۹۰).
- [۳۵] González M.B., Wu A., Vilarinho P.M., [Influence of Solvents on the Microstructure and Dielectric Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Thin Films Prepared by a Diol-Based Sol-Gel Process](#), *Chemistry of Materials*, ۱۸(۷): ۱۷۳۷-۱۷۴۴ (۲۰۰۶).
- [۳۶] Kontos A.I., Arabatzis I.M., Tsoukleris D.S., Kontos A.G., Bernard M.C., Petrakis D.E., Falaras P., [Efficient Photocatalysts by Hydrothermal Treatment of TiO₂](#), *Catalysis Today*, ۱۰۱(۳): ۲۷۵-۲۸۱(۲۰۰۵).

- [۳۷] Maira A.J., Coronado J.M., Augugliaro V., Yeung K.L., Conesa J.C., Soria J., [Fourier Transform Infrared Study of the Performance of Nanostructured \$\text{TiO}_2\$ Particles for the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene](#), *Journal of Catalysis*, ۲۰۲(۲): ۴۱۳-۴۲۰ (۲۰۰۱).
- [۳۸] Barka N., Qourzal S., Assabbane A., Nounah A., Ait-Ichou Y., [Factors Influencing the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by \$\text{TiO}_2\$ -Coated Non-Woven Paper](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, ۱۹۵(۲): ۳۴۶-۳۵۱ (۲۰۰۸).