

Optimization of Factors Affecting the Electrodeposition of Titanium Dioxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology for the Preparation of Porous Films and N719 Dye Loading

Zahra Ranjbar^{*1}, Milad Hejab¹, Shohreh Rouhani²

1- Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 167654-654, Tehran, Iran

2- Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 14-09-2026

Accepted: 21-10-2026

Available online: 26-10-2026

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2026.167883.1295

Keywords:

Electrodeposition

Titanium dioxide

N719 dye

Porous film

Dye-sensitized solar cell

ABSTRACT

This study evaluated the simultaneous effects of deposition time, current density, alcohol type, and TiO₂ nanoparticle type on porous TiO₂ film formation and relative N719 dye loading using response surface methodology. Commercial P25 and P90 nanoparticles were electrophoretically deposited under constant-current conditions from methanol, ethanol, and isopropanol suspensions. A D-optimal design comprising 27 experiments was used, with deposited mass, film thickness, apparent film density, and absorbance of desorbed N719 as responses. Two-factor interaction models described deposited mass and thickness ($R^2 = 0.9800$ and 0.8914), whereas linear models fitted film density and N719 absorbance ($R^2 = 0.8559$ and 0.7379). Deposition time significantly affected all responses, while P90 showed higher N719 adsorption. The model-predicted optimum was 180 s, 2.77 mA cm^{-2} , ethanol, and P90, with a desirability of 0.75. Predicted responses were 0.299 mg deposited mass, $25 \text{ }\mu\text{m}$ thickness, 0.024 g cm^{-3} density, and 0.110 N719 absorbance. SEM images of a representative P25 film revealed a porous structure containing microcracks.

*Corresponding author: * ranjbar@icrc.ac.ir



بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر الکتروبرنشانی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به روش سطح پاسخ برای تهیه فیلم‌های متخلخل و بارگذاری ماده رنگزای N719

زهرا رنجبر^{۱*}، میلاد حجاب^۲، شهره روحانی^۳

- ۱- استاد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۳- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه مواد رنگزای، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

چکیده

هدف پژوهش، بررسی هم‌زمان اثر زمان لایه‌نشانی، چگالی جریان، نوع الکترولیت و نوع نانوذرات TiO_2 بر تشکیل فیلم‌های متخلخل و بارگذاری نسبی رنگزای N719 با روش سطح پاسخ بود. نانوذرات P25 و P90 در متانول، اتانول و ایزوپروپانول به روش الکتروبرنشانی در جریان ثابت لایه‌نشانی شدند. طراحی D -optimal شامل ۲۷ آزمایش بود و جرم برنشسته، ضخامت، چگالی ظاهری فیلم و جذب نوری N719 واجذب‌شده بررسی شدند. مدل برهم‌کنش دو عاملی برای جرم و ضخامت با R^2 برابر ۰/۹۸ و ۰/۸۹۱۴ و مدل خطی برای چگالی و جذب نوری با R^2 برابر ۰/۸۵۵۹ و ۰/۷۳۷۹ مناسب بود. زمان لایه‌نشانی تنها عامل معنی‌دار در همه پاسخ‌ها بود و P90 جذب N719 بیشتری نشان داد. شرایط بهینه پیش‌بینی‌شده، ۱۸۰ ثانیه، میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ۷۷/۲، اتانول و P90 با مطلوبیت ۰/۷۵ بود. جرم برنشسته ۰/۲۹۹ میلی‌گرم، ضخامت ۲۵ μm ، چگالی 0.24 g cm^{-3} و جذب نوری ۰/۱۱۰ پیش‌بینی شد. تصاویر SEM یک نمونه نماینده P25 ساختار متخلخل همراه با ریزترک را نشان دادند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۶/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۷/۲۹
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۸/۰۴
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2026.167883.1295

واژه‌های کلیدی:

الکتروبرنشانی
دی‌اکسید تیتانیوم
رنگزای N719
فیلم متخلخل
سلول خورشیدی حساس شده با رنگزا

*Corresponding author: * ranjbar@icrc.ac.ir



۱- مقدمه

سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگزا (DSSCs) همچنان یکی از سامانه‌های فتوولتائیک نسل جدید مورد توجه برای کاربردهای کم‌هزینه، نیمه‌شفاف و شرایط روشنایی کم به شمار می‌روند. پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که در کنار انتخاب رنگزا، الکترولیت و الکتروود مقابل، مهندسی فوتوآنود و کنترل پدیده بازترکیب از مهم‌ترین مسیرهای بهبود عملکرد و نزدیک‌شدن این فناوری به کاربرد عملی است (۱، ۲). با وجود پیشرفت‌های گسترده، چالش‌هایی مانند انتقال کند الکترون، بازترکیب بار، محدودیت جذب نور و پایداری دراز مدت هنوز از موانع اصلی توسعه DSSCها هستند (۳-۵).

فوتوآنود متخلخل بستری است که هم سطح لازم برای جذب ماده رنگزا را فراهم می‌کند و هم مسیر انتقال الکترون تزریق‌شده از رنگزا به زیربند رسانا را تشکیل می‌دهد؛ از این رو، ترکیب، ریخت‌شناسی، اندازه ذره، تخلخل، ضخامت و کیفیت تماس بین ذرات به‌طور مستقیم بر بارگذاری ماده رنگزا، پراکندگی نور، انتقال و جمع‌آوری بار اثر می‌گذارند. TiO_2 به دلیل پایداری شیمیایی مناسب، شفافیت، هم‌ترازی انرژی مطلوب و سابقه گسترده در DSSCها، همچنان پرکاربردترین نیمه‌رسانای فوتوآنود است (۸-۵). مرورهای جدید نیز نشان داده‌اند که مهندسی هم‌زمان ریخت‌شناسی و فصل مشترک TiO_2 برای افزایش جذب ماده رنگزا و کاهش تلفات انتقال بار اهمیت تعیین‌کننده‌ای دارد (۹-۱۱).

در کنار طراحی ماده، روش تشکیل فیلم نیز عاملی کلیدی است. الکتروبرنشانی، روشی مبتنی بر حرکت ذرات باردار در یک پراکنه با میدان الکتریکی و تجمع آنها روی الکتروود با بار مخالف است. یک مرور روش‌شناختی جدید، روش الکتروبرنشانی را بستری قابل تنظیم برای کنترل ترکیب، معماری و ضخامت لایه از طریق برهم‌کنش ویژگی‌های پراکنه و عوامل سینتیکی معرفی می‌کند (۷). در مورد TiO_2 نیز سادگی تجهیزات، امکان لایه‌نشانی در دمای محیط، قابلیت کنترل ضخامت و امکان تشکیل لایه‌های نازک یا ضخیم، الکتروبرنشانی را به گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای انرژی و سطح تبدیل کرده است (۱۱-۱۳).

با توجه به چندمتغیره بودن این فرایند، تغییر یک عامل در هر مرحله نمی‌تواند برهم‌کنش‌های مؤثر بین متغیرها را آشکار کند. در پژوهش حاضر، اثر زمان الکتروبرنشانی، چگالی جریان، نوع الکترولیت و نوع نانوذرات TiO_2 به‌صورت هم‌زمان و با طراحی D-optimal چارچوب روش سطح پاسخ بررسی شدند. پاسخ‌ها شامل جرم کل برنشسته، ضخامت، چگالی ظاهری فیلم و جذب نوری محلول N719 واجذب‌شده به‌عنوان شاخص نسبی بارگذاری ماده رنگزا بودند. هدف، تعیین عوامل معنی‌دار و یافتن یک پنجره فرایندی برای تهیه فیلم متخلخل و قابل حساس‌سازی بود. در این مطالعه عملکرد کامل فتوولتائیک سلول اندازه‌گیری نشده و لایه‌نشانی نیز روی فولاد زنگ‌زن انجام شده است؛ بنابراین این پژوهش یک مطالعه نوعی است و برای تعمیم نتایج لازم است در یک سلول واقعی آزموده شود. این مقاله به ارزیابی هم‌زمان چهار عامل فرایندی/ ترکیبی در یک طراحی D-optimal و واردکردن شاخص بارگذاری N719 در کنار پاسخ‌های ساختاری پرداخته است. این رویکرد امکان کمی‌سازی اثرات اصلی و برهم‌کنش‌ها و تعیین یک ناحیه چندپاسخی را فراهم می‌کند؛ در نتیجه، نوآوری این کار در بررسی چندمتغیره فرایند و ارتباط آن با قابلیت بارگذاری ماده رنگزا است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

برای الکتروبرنشانی، صفحه فولاد زنگ‌زن با ابعاد 5×1 سانتی‌متر مربع به‌عنوان کاند و ورق پلاتین به‌عنوان آند استفاده شد. سطح فعال مورد استفاده در محاسبات ۵ سانتی‌متر مربع بود. نانوذرات TiO_2 تجاری P25 و P90 از Evonik (آلمان) تهیه شدند و ویژگی‌های اعلام‌شده آنها در جدول ۱ آمده است. متانول، اتانول، ایزوپروپانول، استون، استیل‌استون، ید و سدیم هیدروکسید از Merck (آلمان) تهیه و بدون خالص‌سازی اضافی استفاده شدند. گرید و درصد خلوص حلال‌های مصرفی در داده برگ‌های فنی بیش از ۹۹/۵ درصد ثبت شده است. برای حساس‌سازی فیلم‌ها از رنگزای N719 با جرم مولی گرم بر مول ۵۵/۱۸۸ (Dyesol، استرالیا) استفاده شد.

جدول ۱: ویژگی‌های نانوپودرهای دی‌اکسید تیتانیم مورد استفاده در پژوهش.

Table 1: Characteristics of the TiO_2 nanopowders used in this study.

Particle size (nm)	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Phase composition	Sample
22-35	50 ± 15	70 % anatase / 30% rutile	P25
14	90 ± 20	95 % anatase / 5 % rutile	P90

۲-۲- آماده‌سازی پراکنه و الکتروبرنشانی

سطح فولاد زنگ‌نزن ابتدا با سنباده با درجه زبری ۴۰۰ آماده و سپس با استون چربی‌زدایی شد. برای تهیه بخش اصلی پراکنه، ۷۰ میلی‌گرم نانوذرات TiO_2 در ۳۰ میلی‌لیتر از یکی از سه الکترولیت متانول، اتانول یا ایزوپروپانول پراکنده و ۰/۰۸ میلی‌لیتر استیل‌استون افزوده شد. پراکنه پیش از لایه‌نشانی به مدت ۲ ساعت با هم‌زن مغناطیسی (Heidolph MR Hei-Standard، آلمان) و سپس به مدت ۳۰ دقیقه با حمام فراصوت (BANDELIN SONOREX DIGITEC، آلمان) همگن شد. محلول برنشانی به‌صورت جداگانه با حل کردن ۵/۴ میلی‌گرم ید، ۰/۴ میلی‌لیتر استون و ۰/۸ میلی‌لیتر آب در ۲۰ میلی‌لیتر از همان الکترولیت تهیه شد و اندکی پیش از الکتروبرنشانی به پراکنه TiO_2 افزوده شد. اختلاط نهایی به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه با فراصوت و در حمام آب برای جلوگیری از افزایش دما انجام گرفت. فاصله آند و کاتد ۵۴ میلی‌متر بود. لایه‌نشانی در حالت جریان ثابت با پتانسیواستات ZAHNER PP۲۲۰۰ انجام شد. چگالی جریان از تقسیم جریان اعمالی بر سطح فعال ۵ سانتی‌متر مربع محاسبه و در محدوده ۵-۰/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع تغییر داده شد؛ زمان نیز به‌صورت عامل پیوسته در محدوده ۱۸۰-۴۰ ثانیه بررسی شد. در حالت گالوانواستاتیک، دستگاه ولتاژ لازم را برای حفظ جریان تنظیم می‌کرد. پس از لایه‌نشانی، نمونه‌ها ابتدا در دمای محیط و سپس به مدت ۲-۱ دقیقه در ۱۰۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. عملیات حرارتی نهایی در ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت حدود ۹۰ دقیقه انجام شد تا تماس بین ذرات و استحکام لایه افزایش یابد. نمونه‌ها در جریان سرد شدن کوره و در حدود ۶۵ درجه سانتی‌گراد خارج شدند.

۳-۲- حساس‌سازی با رنگزای N719 و اندازه‌گیری پاسخ‌ها

فیلم‌های گرمادیده پس از رسیدن به شرایط مناسب به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۰/۳ میلی‌مول رنگزای N719 در اتانول نگهداری شدند. پس از حساس‌سازی، سطح نمونه‌ها با اتانول شستشو داده شد تا رنگزای فیزیکی و تجمع‌یافته حذف شود. سپس فیلم در محلول ۱

مولار NaOH قرار گرفت تا N719 واجذب شود و جذب نوری محلول حاصل با طیف‌سنج UV-Vis مدل PG Instruments T۸۰ (انگلستان) اندازه‌گیری شد. این جذب نوری به‌عنوان شاخص نسبی بارگذاری ماده رنگزا در نظر گرفته شد.

جرم کل برنشسته از اختلاف جرم زیرآیند پیش و پس از لایه‌نشانی و مرحله خشک کردن به دست آمد و برحسب میلی‌گرم گزارش شد. برای مقایسه سطحی، جرم بر سطح فعال ۵ سانتی‌متر مربع تقسیم شد. ضخامت پس از عملیات حرارتی از تصویر مقطع عرضی نمونه با میکروسکوپ نوری پلاریزان BEL Photonics MPL-۱۵ (لامپ ۶ W/۲۰ V، ایتالیا) و نرم‌افزار Digimizer تعیین شد. چگالی ظاهری فیلم از رابطه $\rho_{app} = m/A/t$ محاسبه شد که در آن m جرم برنشسته، A سطح فعال و t ضخامت بر حسب سانتی‌متر است. برای $m = ۰/۲۹۹$ میلی‌گرم، $A = ۵$ سانتی‌متر مربع و $t = ۲۵ \mu\text{m}$ ، چگالی متناظر برابر با حدود ۰/۲۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. ریخت‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO ۱۴۵۵ VP در ولتاژ ۱۰ کیلوولت بررسی شد.

۴-۲- طراحی آزمایش و تحلیل آماری

برای بررسی هم‌زمان عوامل، روش سطح پاسخ با طراحی D-optimal در نرم‌افزار Design-Expert ۷ به کار رفت. چهار عامل شامل زمان لایه‌نشانی (A)، چگالی جریان (B)، نوع الکترولیت (C) و نوع TiO_2 (D) و چهار پاسخ شامل جرم کل برنشسته، ضخامت، چگالی ظاهری فیلم و جذب نوری N719 تعریف شدند. زمان و چگالی جریان عوامل پیوسته بودند؛ بنابراین مقادیر میانی نیز در طراحی وجود داشتند و زمان فقط به دو سطح ۴۰ و ۱۸۰ s محدود نبود. در مجموع ۲۷ آزمایش در محدوده‌های جدول ۲ انجام شد؛ جزئیات کامل ترکیب عوامل و پاسخ‌های هر آزمایش در جدول ۳ ارائه شده است. انتخاب مدل بر پایه معنی‌داری تحلیل واریانس، R^2 ، R^2 تعدیل‌شده و R^2 پیش‌بینی‌شده انجام گرفت و سطح معنی‌داری ۰/۰۵ در نظر گرفته شد (۱۴).

جدول ۲: عوامل و پاسخ‌های مورد استفاده در طراحی D-optimal.

Table 2: Factors and responses used in the D-optimal design.

Range or levels	Unit	Factor/response	Type
40–180 (continuous)	s	Deposition time	Factor
0.5–5 (continuous)	mA cm^{-2}	Current density	Factor
Methanol, ethanol, isopropanol	—	Alcohol type	Factor
P25, P90	—	TiO_2 grade	Factor

جدول ۲: عوامل و پاسخ‌های مورد استفاده در طراحی D-optimal.

Table 2: Factors and responses used in the D-optimal design.

Range or levels	Unit	Factor/response	Type
Measured	mg	Total deposited mass	Response
Measured	μm	Film thickness	Response
Calculated	g cm^{-3}	Apparent film density	Response
Measured (relative)	a.u.	N719 absorbance	Response

جدول ۳: جزئیات ۲۷ آزمایش طراحی D-optimal و پاسخ‌های ثبت‌شده.

Table 3: Full D-optimal experimental design and recorded responses.

Run	Time (s)	Current density (mA cm^{-2})	Alcohol	TiO ₂ grade	Deposited mass (mg)	Thickness (μm)	Apparent density (g cm^{-3})	N719 absorbance (a.u.)
1	171	4.7	Isopropanol	P25	0.258	15.9	0.0156	0.042
2	176	2.3	Ethanol	P90	0.309	29.66	0.0136	0.111
3	40	2.75	Ethanol	P90	0.184	20.21	0.0055	0.080
4	127	2.3	Isopropanol	P25	0.170	13.3	0.0138	0.031
5	90	1.9	Isopropanol	P90	0.108	13.71	0.0087	0.106
6	40	5	Ethanol	P25	0.116	13.8	0.0107	0.018
7	156	2.5	Methanol	P90	0.474	26.26	0.0189	0.170
8	154	0.5	Methanol	P25	0.404	22.8	0.0179	0.071
9	128	0.6	Ethanol	P90	0.220	14.9	0.0158	0.089
10	129	3.6	Ethanol	P90	0.234	21.1	0.0252	0.076
11	42	0.5	Isopropanol	P25	0.082	20.86	0.0048	0.013
12	40	0.5	Methanol	P90	0.126	19.49	0.0086	0.051
13	180	4.2	Methanol	P90	0.504	37.16	0.0136	0.153
14	141	5	Ethanol	P25	0.301	12.62	0.0288	0.049
15	49	2	Methanol	P25	0.085	12.62	0.0088	0.018
16	134	0.5	Isopropanol	P90	0.150	18.38	0.0104	0.056
17	75	4.5	Methanol	P25	0.200	20.77	0.0102	0.043
18	130	1.3	Methanol	P25	0.266	15.2	0.0177	0.039
19	134	0.5	Isopropanol	P90	0.150	18.38	0.0104	0.056
20	40	2.75	Ethanol	P90	0.184	12.7	0.0242	0.080
21	96	2.2	Ethanol	P25	0.185	21.4	0.0093	0.035
22	157	4.3	Methanol	P90	0.434	36.56	0.0125	0.076
23	171	4.7	Isopropanol	P25	0.258	15.9	0.0156	0.042
24	40	3.8	Isopropanol	P25	0.060	20.58	0.0033	0.011
25	42	0.5	Isopropanol	P25	0.082	20.86	0.0048	0.013
26	110	4.85	Ethanol	P25	0.233	29.62	0.0081	0.036
27	40	0.5	Methanol	P90	0.126	19.49	0.0086	0.051

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی مدل‌های آماری

خلاصه مدل‌های منتخب در جدول ۴ نشان داده شده است. برای جرم برنشسته، مدل برهم‌کنش دو عاملی (2FI) بهترین انطباق را با داده‌ها داشت و $R^2 = 0.98$ به دست آمد. برای ضخامت نیز مدل 2FI با $R^2 = 0.8914$ انتخاب شد. در مقابل، تغییرات چگالی ظاهری فیلم و جذب نوری N719 با مدل خطی توصیف شدند. اختلاف قابل قبول R^2 تعدیل‌شده و پیش‌بینی‌شده برای مدل جرم برنشسته نشان می‌دهد بخش عمده تغییرات این پاسخ با عوامل انتخاب‌شده توضیح داده شده است. R^2 پایین‌تر مدل جذب نوری (0.7379) N719 نشان می‌دهد سهم بیشتری از تغییرات این پاسخ در مدل حاضر توضیح داده نشده است؛ این موضوع می‌تواند ناشی از پراکندگی تجربی و فرایندهای سطحی/ساختمانی باشد و به‌تنهایی اثبات‌کننده وجود یک سازوکار غیرخطی مشخص نیست.

۳-۲- جرم برنشسته و نقش محیط الکلی

تحلیل واریانس نشان داد زمان لایه‌نشانی، نوع الک، نوع نانوذرات TiO_2 و برهم‌کنش‌های $A \times C$ ، $A \times D$ و $C \times D$ بر جرم برنشسته اثر معنی‌دار دارند. در حالی که اثر مستقل چگالی جریان در دامنه مورد مطالعه معنی‌دار نبود. این نتیجه به معنی بی‌اهمیت بودن فیزیکی جریان نیست؛ در کنترل جریان ثابت، تغییر چگالی جریان می‌تواند میدان و شار مهاجرت ذرات را تغییر دهد، اما اثر مشاهده‌شده به مقاومت پراکنه، بار سطحی، تشکیل تدریجی لایه و برهم‌کنش با نوع حلال وابسته است. از سوی دیگر، زمان مستقیماً مدت تجمع ذرات و بار عبوری جمعی را افزایش می‌دهد و به همین دلیل اثر آن در چند پاسخ به‌طور یکنواخت‌تر آشکار شد. در همه محیط‌ها، افزایش زمان با افزایش جرم برنشسته همراه بود، هرچند در زمان‌های طولانی‌تر مقاومت لایه تشکیل شده می‌تواند نرخ رشد را محدود کند (۶، ۷، ۱۳). در بین حلال‌ها، متانول عموماً جرم برنشسته بیشتری ایجاد کرد. از منظر تئوری، تحرک الکتروبرنشانی به نسبت $\epsilon\zeta/\eta$ وابسته است؛

بنابراین ثابت دی‌الکتریک (ϵ)، پتانسیل زتا (ζ) و گرانیروی (η) هم‌زمان اهمیت دارند. گرانیروی کمتر متانل و ثابت دی‌الکتریک بالاتر آن نسبت به اتانول و ایزوپروپانول می‌تواند، در صورت مشابه بودن بار سطحی، تحرک ذرات را افزایش دهد. با این حال، رسانایی پراکنه و پتانسیل زتا در این پژوهش اندازه‌گیری نشدند و سامانه ید-استن-آب/استیل‌استن نیز می‌تواند بر غلظت یون‌ها و بار سطحی اثر بگذارد؛ بنابراین نسبت‌دادن تفاوت‌ها فقط به گرانیروی یا ثابت دی‌الکتریک کافی نیست (۱۳، ۱۱، ۶). متانول در این مطالعه صرفاً به‌عنوان حلال مقایسه‌ای بررسی شد و به دلیل مخاطرات سم‌شناختی، پیشنهاد فرایندی نهایی نیست؛ بهینه‌سازی چندپاسخی نیز اتانول را انتخاب کرد.

۳-۳- ضخامت و چگالی ظاهری لایه

برای ضخامت، زمان لایه‌نشانی، چگالی جریان و برهم‌کنش زمان $\times$ نوع الک کل دارای اثر معنی‌دار بودند. افزایش زمان عموماً فیلم ضخیم‌تری ایجاد کرد؛ اما اثر چگالی جریان به نوع حلال وابسته بود و نمی‌توان آن را به صورت یک روند مستقل برای همه شرایط بیان کرد. این رفتار نشان می‌دهد که در الکتروبرنشانی نانوذرات، افزایش شار الکتریکی تنها زمانی به رشد یکنواخت فیلم منجر می‌شود که پایداری پراکنه و انتقال جرم ذرات نیز متناسب باشد.

چگالی ظاهری فیلم عمدتاً با زمان لایه‌نشانی تغییر کرد و اثر نوع الک در سطح ۹۵ درصد در مرز معنی‌داری قرار داشت ($p = 0.0521$). از دید کاربردی، افزایش چگالی به‌تنهایی معیار مطلوبیت نیست، زیرا فیلم متخلخل باید سطح درونی و مسیرهای دسترسی کافی برای ماده رنگزا و الکترولیت داشته باشد؛ در مقابل، فشردگی بسیار کم نیز می‌تواند تماس بین‌ذره‌ای و پایداری مکانیکی را محدود کند (۱۳-۱۲، ۵). در این مطالعه، چگالی ظاهری فقط به‌عنوان شاخصی از میزان فشردگی در کنار ضخامت، جرم برنشسته و جذب نوری ماده رنگزا تفسیر می‌شود و نه به‌عنوان هدفی که افزایش نامحدود آن مطلوب باشد. بنابراین، نتیجه بهینه‌سازی باید در محدوده عوامل و پاسخ‌های آزمون‌شده تفسیر شود.

جدول ۴: مدل‌های آماری منتخب و عوامل اثرگذار بر پاسخ‌ها.

Table 4: Selected statistical models and significant factors for the responses.

Significant factors (95%)	Predicted R^2	Adjusted R^2	R^2	Model	Response
A, C, D, AC, AD, CD	0.8846	0.9566	0.9800	2FI	Total deposited mass
A, B, AC	0.7510	0.8146	0.8914	2FI	Thickness
A; C near threshold ($p=0.0521$)	0.7150	0.7901	0.8559	Linear	Apparent density
A, D	0.5776	0.6755	0.7379	Linear	N719 absorbance

دهد. اثبات اثر خالص P90 بر پایداری کلئیدی اندازه‌گیری پتانسیل زتا، اندازه تجمعات و رسانایی پراکنه است.

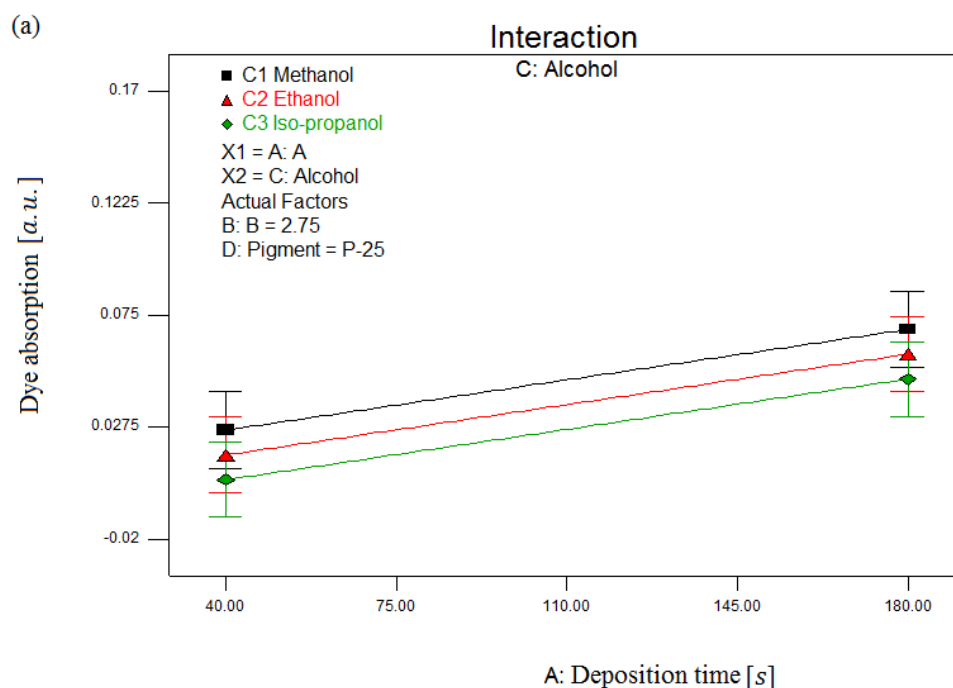
۳-۵- بهینه‌سازی هم‌زمان پاسخ‌ها

هدف بهینه‌سازی چندپاسخی، یافتن ناحیه‌ای بود که در آن جرم برنشسته و ضخامت در محدوده قابل کنترل باقی بمانند و هم‌زمان جذب نوری N719 و شاخص فشردگی فیلم در محدوده مطلوب مدل قرار گیرند. تأکید بر چگالی در اینجا به معنی مطلوب‌بودن افزایش نامحدود آن نیست؛ چگالی فقط در کنار محدودیت ضخامت/جرم و پاسخ ماده رنگزا تفسیر می‌شود. جرم کل برنشسته در محدوده ۰/۵۴-۰/۰۶ میلی گرم و ضخامت در محدوده ۲۵-۱۵ میکرومتر محدود شد. راه‌حل بهینه پیش‌بینی‌شده توسط مدل، ۱۸۰ ثانیه، ۲/۷۷ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع، اتانول و P90 بود و مطلوبیت کلی ۰/۷۵ به دست آمد (شکل ۳ و جدول ۵). در این شرایط، جرم پیش‌بینی‌شده ۰/۲۹۹ میلی گرم روی سطح فعال ۵ سانتی‌متر مربع است که معادل ۰/۰۵۹۸ میلی گرم بر سانتی‌متر مربع بوده و همراه با ضخامت ۲۵ میکرون، چگالی ظاهری متناظر حدود ۰/۰۲۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌دهد. این نقطه یک پیش‌بینی مدل است و در این مطالعه با آزمون مستقل عملکرد سلول کامل اعتبارسنجی نشده است.

۳-۴- جذب ماده رنگزای N719

مدل خطی جذب نوری N719 معنی‌دار بود ($p < 0.0001$). زمان لایه‌نشانی ($p = 0.0034$) و نوع نانوذرات ($p < 0.0001$) (TiO_2) دو عامل معنی‌دار بودند، در حالی که اثر مستقل چگالی جریان و نوع الکترولیت در سطح ۹۵ درصد معنی‌دار نبود. با افزایش زمان، جذب نوری محلول واجذب‌شده افزایش یافت؛ این روند با افزایش مقدار نسبی ماده رنگزای بارگذاری‌شده در فیلم ضخیم‌تر سازگار است. از آنجا که منحنی کالیبراسیون برای تبدیل جذب نوری به جرم مولکولی N719 ارائه نشده است، این پاسخ باید به‌عنوان شاخص نسبی بارگذاری ماده رنگزا نه مقدار مطلق جذب سطحی تفسیر شود.

در شرایط یکسان، P90 جذب نوری رنگزای N719 بالاتری نسبت به P25 نشان داد (شکل‌های ۱ و ۲). P90 دارای اندازه ذره کوچک‌تر و سطح ویژه اعلام‌شده بالاتر است و این ویژگی‌ها می‌توانند سطح در دسترس بیشتری برای بارگذاری ماده رنگزا فراهم کنند. با این حال، P25 و P90 از نظر نسبت آناتاز/روتایل و احتمالاً ویژگی‌های شیمی سطح نیز یکسان نیستند؛ بنابراین تفاوت مشاهده‌شده را نمی‌توان صرفاً به اندازه ذره و سطح ویژه نسبت داد. همچنین ذرات کوچک‌تر ممکن است پایداری براونی را بهبود دهند، اما سطح ویژه بالاتر می‌تواند حساسیت به تجمع یا جذب گونه‌های یونی را نیز افزایش



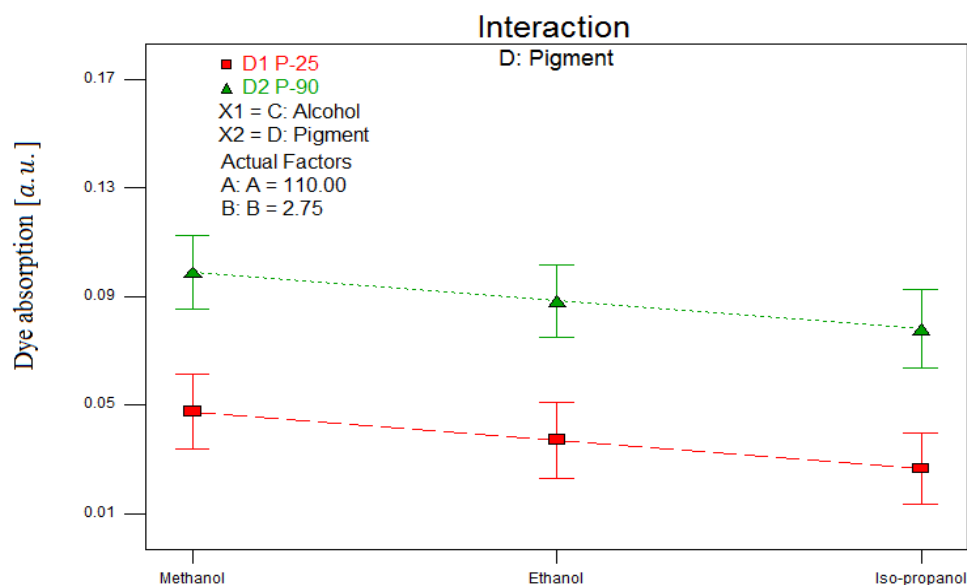
شکل ۱: اثر زمان لایه‌نشانی و نوع الکترولیت بر جذب نوری N719 برای P25 در چگالی جریان ۲/۷۵ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع.

Figure 1: Effect of deposition time and alcohol type on N719 absorbance for P25 at a current density of 2.75 mA cm⁻².

جدول ۵: شرایط بهینه پیش‌بینی شده توسط مدل و پاسخ‌های متناظر.

Table 5: Model-predicted optimum conditions and corresponding responses.

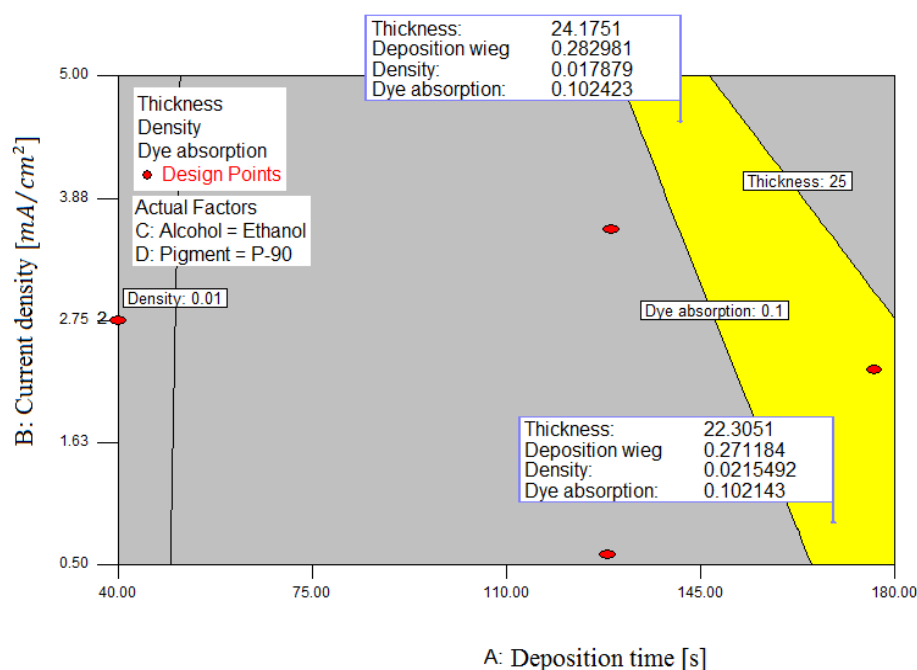
Current density (mA cm ⁻²)	Alcohol	TiO ₂ grade	Thickness (μm)	Total deposited mass (mg)	Apparent density (g cm ⁻³)	N719 absorbance (a.u.)	Time (s)
2.77	Ethanol	P90	25.0	0.299	0.024	0.110	180



C: Alcohol

شکل ۲: اثر نوع الکل و نوع TiO₂ بر جذب نوری N719 در زمان ۱۱۰ ثانیه و چگالی جریان ۲/۷۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع.

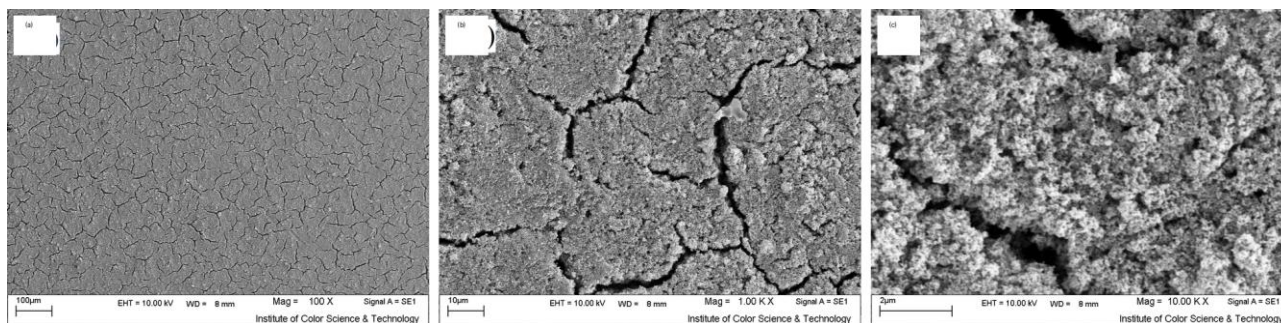
Figure 2: Effect of alcohol type and TiO₂ grade on N719 absorbance at 110 s and 2.75 mA cm⁻².



A: Deposition time [s]

شکل ۳: ناحیه بهینه گرافیکی برای سامانه اتانول / P90؛ ناحیه زرد شرایطی را نشان می‌دهد که محدودیت پاسخ‌ها را هم‌زمان برآورده می‌کند.

Figure 3: Graphical optimization region for the ethanol/P90 system; the yellow region satisfies the simultaneous response constraints.



شکل ۴: تصاویر SEM نمونه نماینده TiO_2 تهیه‌شده از پراکنه اتانولی P25 در ۱۸۰ ثانیه و ۲/۷۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، در بزرگ‌نمایی‌های تقریبی ۱۰۰×، ۱۰۰۰× و ۱۰۰۰۰× از چپ به راست.

Figure 4: SEM images of a representative P25 TiO_2 film deposited from ethanol at 180 s and 2.75 mA cm^{-2} , at approximately 100×, 1000×, and 10000× from left to right.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، الکتروبرنشانی نانوذرات TiO_2 به‌صورت یک فرایند چندمتغیره با طراحی D-optimal بررسی شد. زمان لایه‌نشانی تنها عاملی بود که بر همه پاسخ‌های مطالعه اثر معنی‌دار نشان داد، در حالی که اثر چگالی جریان به پاسخ و برهم‌کنش با سایر عوامل وابسته بود. P90 شاخص نسبی بارگذاری N719 بالاتری ایجاد کرد، اما نقش هم‌زمان اندازه ذره، سطح ویژه، ترکیب فازی و شیمی سطح باید در نظر گرفته شود. مدل، شرایط ۱۸۰ ثانیه، ۲/۷۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، اتانول و P90 را به‌عنوان راه‌حل بهینه پیش‌بینی کرد. جرم کل ۰/۲۹۹ میلی‌گرم روی سطح ۵ سانتی‌متر مربع همراه با ضخامت ۲۵ میکرون، چگالی ظاهری حدود ۰/۰۲۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب ایجاد می‌کند. مشاهده ریزترک در نمونه نماینده P25 نشان می‌دهد بهینه‌سازی آماری پاسخ‌های فعلی برای اثبات مناسب بودن فوتوآند کافی نیست. نتیجه اصلی این مطالعه به کنترل فرایند تهیه و بارگذاری ماده رنگزا محدود است و انتقال آن به FTO و ارتباط آن با چسبندگی، انتقال الکترون و بازده فوتولتائیک نیازمند اعتبارسنجی جداگانه است.

تشکر و قدردانی

این مقاله با حمایت پژوهشگاه رنگ از پایان‌نامه کارشناسی ارشد میلاد حجاب با راهنمایی دکتر زهرا رنجبر و دکتر شهره روحانی استخراج شده است.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۳-۶- ریخت‌شناسی فیلم

شکل ۴ تصاویر SEM یک نمونه نماینده تهیه‌شده از پراکنه اتانولی P25 در زمان ۱۸۰ ثانیه و چگالی جریان ۲/۷۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع را نشان می‌دهد؛ بنابراین این تصویر مربوط به نقطه بهینه عددی P90 نیست و صرفاً برای نمایش ریخت‌شناسی نمونه‌ای از فیلم‌های الکتروبرنشانی ارائه شده است. در بزرگ‌نمایی پایین، پوشش نسبتاً پیوسته و در بزرگ‌نمایی‌های بالاتر شبکه متخلخل حاصل از تجمع ذرات نانومتری مشاهده می‌شود. ریزترک‌های مشخص نیز وجود دارند. تنش ناشی از خشک‌شدن، انقباض در عملیات حرارتی و گردآیدان فشردگی از علل محتمل‌اند، اما SEM به‌تنهایی منشأ ترک را اثبات نمی‌کند. از نظر کاربردی، ترک‌ها ممکن است به‌طور موضعی نفوذ محلول ماده رنگزا/الکترولیت را تسهیل کنند، ولی هم‌زمان می‌توانند چسبندگی، پیوستگی مسیرهای انتقال الکترون و مقاومت موضعی را نامطلوب کنند؛ بدون آزمون‌های الکتریکی و سلول کامل، اثر خالص آنها بر بازده قابل تعیین نیست.

وجود هم‌زمان تخلخل و ریزترک نشان می‌دهد معیارهای جرم، ضخامت و جذب نوری N719 برای قضاوت نهایی درباره یک فوتوآند کافی نیستند. برای مطالعه دقیق‌تر بررسی چسبندگی، توزیع اندازه حفرات، پتانسیل زتا/رسانایی پراکنه، مقاومت ورقه‌ای یا انتقال الکترون، FTIR، امپدانس الکتروشیمیایی و منحنی J-V سلول کامل نیز حائز اهمیت هستند. افزون بر این، زیرآیند مورد استفاده در این پژوهشی فولاد زنگ‌نزن بود و FTO نمی‌باشد، بنابراین پایداری مکانیکی، مقاومت سری و عملکرد این فیلم‌ها روی زیرآیند رسانای شفاف باید به‌طور مستقل بررسی شود.

۵- مراجع

1. Hosseinneshad M, Gharanjig K, Ghahari M, Fathi M. Investigation of the effect of semiconductor and counter electrode on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *J Color Sci Tech*. 2024;18(3):181–190. <https://doi.org/10.30509/jcst.2024.167373.1238>. [In Persian].
2. Qamar S, Erten-Ela S. Dye-sensitized solar cells (DSSC): Principles, materials and working mechanism. *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 2024;74:101871. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2024.101871>.
3. Ashrafuzzaman M, Kalam A, Al-sehemi A, Yadav P. A review of photoanode materials, challenges, and outlook of dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*. 2025;638: 236636. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236636>.
4. Lana GM, Bello IT, Adedokun OM, Adenigba VO, Jubu PR, Adedokun O, et al. One-dimensional TiO₂ nano-composite-based photoanode for dye-sensitized solar cells: A review. *Sol Energy*. 2024;279:112850. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2024.112850>.
5. Addae EA, Sitek W, Szindler M, Atiyyire E. Defect, morphology, and interface engineering of TiO₂ in dye-sensitized solar cells: Recent progress and perspectives. *Coatings*. 2026;16(7):786. <https://doi.org/10.3390/coatings16070786>.
6. Azari R, Boccaccini AR. Chitosan-based bioactive composite coatings on Ti alloys by electrophoretic deposition (EPD). In: Zieliński A, Moskalewicz T, Boccaccini AR, editors. *Surface Modifications of Titanium and Its Alloys for Biomedical Applications*. Boca Raton: CRC Press; 2026. 226–254. <https://doi.org/10.1201/9781003527879-10>.
7. Cabanas-Polo S, Boccaccini AR. Electrophoretic deposition of nanoscale TiO₂: Technology and applications. *J Eur Ceram Soc*. 2016;36(2):265–283. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.030>.
8. Navidpour AH, Xu B, Ahmed MB, Zhou JL. Immobilization of TiO₂ and ZnO by facile surface engineering methods to improve semiconductor performance in photocatalytic wastewater treatment: A review. *Mater Sci Semicond Process*. 2024;179:108518. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108518>.
9. O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 1991;353:737–740.
10. Grinis L, Dor S, Ofir A, Zaban A. Electrophoretic deposition and compression of titania nanoparticle films for dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2008;198(1):52–59. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.02.015>.
11. Liu J, Rad S, Dai J, Gan L, Chang C. Review of recent nano TiO₂ film coating methods, assessment techniques, and key problems for scaleup. *Nanotechnol Rev*. 2025;14(1): 20250206. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2025-0206>.
12. Ofir A, Dittrich T, Tirosh S, Grinis L, Zaban A. Influence of sintering temperature, pressing, and conformal coatings on electron diffusion in electrophoretically deposited porous TiO₂. *J Appl Phys*. 2006;100(7):074317. <https://doi.org/10.1063/1.2356100>.
13. Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog Mater Sci*. 2007; 52(1):1–61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>.
14. Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 4th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2016.

How to cite this article:

Ranjbar Z, Hejab M, Rouhani Sh. Optimization of Factors Affecting the Electrodeposition of Titanium Dioxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology for the Preparation of Porous Films and N719 Dye Loading. *J Color Sci Tech*. 2026;20(2):123-132. <https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167883.1295> [In Persian]