

بررسی نانو کامپوزیت $G/RGO-ZnO-TiO_2$ با شکل ظاهری متفاوت ZnO و تاثیر آن بر عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگ

سارا عباسپور^۱، امیر عباس نوربخش^{۲*}، رضا ابراهیمی کهربزسنگی^۱، حمید غبور^۱

^۱ مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

^۲ دانشکده فنی مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

* anourbakhs@yahoo.com

چکیده:

در تحقیق حاضر نقش شکل ظاهری نانو ذرات (NP) تیتانیا و اکسید روی و نانو میله‌های (NR) اکسید روی به همراه گرافن بر خواص سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا به ترتیب نانو ذرات TiO_2 به نانو میله‌ها و نانو ذرات ZnO پوشانده شده بر روی گرافن (G) و اکسید گرافن احیا شده (RGO) بر روی شیشه اکسید قلع دوپ شده با فلورین (FTO) با استفاده از دستگاه Dip coating، لایه نشانی شدند. سپس نانو کامپوزیت‌های لایه نازک ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول رنگدانه N719 حساس سازی شده و در مرحله بعد نانو کامپوزیت‌های لایه نازک (فوتون‌اند) با الکتروکود پلاتینی ساخته شده به هم متصل گردیدند و الکترولیت از طریق حفرات موجود در الکتروکود پلاتینی به داخل سلول تزریق و مورد استفاده قرار گرفتند. جهت شناسایی از آنالیزهای فازی، ریز ساختاری، خواص الکتریکی و شاخصه‌های نوری از روش‌های FT-IR، XRD، FE-SEM، EDX، EIS و IV استفاده گردید. نتایج نشان داد که نه تنها شکل ظاهری لایه ZnO ، بلکه نوع فرآیند پوشش TiO_2 بر خواص نانو کامپوزیت‌های $G/RGO-ZnO-TiO_2$ تاثیر می‌گذارد. با توجه به نتایج بدست آمده نانو کامپوزیت $RGO-ZnO(NP)-TiO_2(NP)$ که در آن TiO_2 بر روی نانو ذرات ZnO پوشش داده شده بودند دارای بازده بالاتری نسبت به نمونه $RGO-ZnO(NR)-TiO_2(NP)$ با حضور نانو میله ZnO می‌باشد، همچنین حضور گروه‌های عاملی موجود بر سطح فوتون‌اند، به دلیل حضور RGO در این نمونه‌ها، دارای هدایت الکتریکی و بازده پایین‌تری هستند، نتایج بدست آمده از نانو کامپوزیت $G-ZnO-TiO_2$ نتیجه فوق را تایید نمود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ مهر ۱۳۹۶

پذیرش: ۶ اسفند ۱۳۹۶

کلید واژه:

سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، نانو ذرات TiO_2 ، نانو میله‌ها و نانو ذرات ZnO ، اکسید گرافن احیا شده (RGO)، گرافن (G)

¹ Nanoparticles

² Nano rods

³ Graphene

⁴ Reduced graphene oxide



۱- مقدمه

شده به رنگدانه مورد استفاده قرار گرفت [۳-۵]. گرافن و گرافن اکساید احیا شده به دلیل هدایت بالا، سطح ویژه بالا [۶] و شفافیت نوری و فعالیت جذبی بالا [۷] یک ماده امیدوارکننده در بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی بوده است. فوتوآند به عنوان عملکردی دوگانه به کار می‌رود که به بارگیری رنگدانه و انتقال الکترون‌های رنگدانه به جریان خارجی کمک می‌کند، بنابراین به یک مساحت سطح زیاد برای اطمینان از بارگیری بالای رنگدانه جهت ایجاد جریان خارجی نیازمند است. علاوه بر این سرعت انتقال بالای بار، برای دستیابی به راندمان جمع‌آوری الکترون مورد نیاز می‌باشد. این دو خاصیت ویژگی‌های یک فوتوآند ایده‌آل می‌باشد [۸].

فوتوآند بر پایه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) از رایج‌ترین فوتوآندهای مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای است، که به دلیل در دسترس بودن، نسبتاً ارزان قیمت می‌باشد. اما به دلیل مرزخانه‌های بسیاری که دارد، دارای برخی محدودیت‌ها همچون بازترکیب الکترون و حفره و عدم بازده خوب در ناحیه‌ی مادون قرمز می‌باشد. لذا تحقیقات بسیاری برای بهبود فوتوآندهای بر پایه TiO_2 انجام شده است [۹].

ZnO یک نیمه‌هادی با شکاف باند وسیع است که دارای خواص فیزیکی و انرژی پیوند ساختاری مشابه با TiO_2 می‌باشد، دارای تحریک الکترونی بیشتری ($3.00-2.05 \text{ eV}$) نسبت به TiO_2 ($3.2-3.4 \text{ eV}$) که منجر به انتقال الکترون بیشتر و در نتیجه کاهش بازترکیب در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای می‌شود. TiO_2 به دلیل موقعیت نوار رسانش مشابه با ZnO و تعامل بهتر با رنگدانه و محلول‌های

با افزایش تقاضای صنعت و رشد جمعیت در طی چند دهه‌ی اخیر و همچنین برای بهبود زندگی مردم، نیاز به انرژی افزایش یافته است. بنابراین با رشد تقاضای صنعت و افزایش آلودگی زمانی پیش خواهد آمد که نه تنها کشف منابع تجدیدپذیر یک نیاز ضروری است بلکه دوست‌دار محیط زیست بودن آن نیز، یک نیاز ضروری خواهد بود. یک روش رایج برای استفاده از منابع تجدیدپذیر همچون خورشید، استفاده از سلول‌های خورشیدی می‌باشد، که از انواع مختلف این سلول می‌توان به سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSC) اشاره نمود که این سلول‌ها دوست‌دار محیط زیست می‌باشند [۱].

سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ بر اساس تحریک نوری مولکول‌های رنگدانه‌ای که در سطوح نانو ذرات جذب شده‌اند کار می‌کنند یکی از اجزای اصلی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، فوتوآند می‌باشد که عموماً تشکیل شده از اکسیدهای نیمه‌هادی است. وقتی سطح یک ماده‌ی نیمه‌هادی مثل: TiO_2 , SnO_2 , ZnO , $CdSe$... تحت تابش نوری با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی شکاف باند خودش قرار می‌گیرد، این انرژی الکترون‌های باند ظرفیت ماده را برانگیخته می‌کند. نتیجه‌ی این برانگیختگی، انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت و ایجاد حفره با بار مثبت در باند ظرفیت و الکترون با بار منفی در باند هدایت می‌شود [۲]. افزودن کربن به شکل‌های مختلف از جمله به صورت‌های نانو لوله‌های کربن، گرافن و غیره بصورت متداول در سال‌های اخیر در بخش‌های مختلف (فوتوآند و الکتروود شمارشگر) سلول‌های خورشیدی حساس



۲۶٪ نسبت به نمونه پایه خود، افزایش دهند [۱۷] آلیم و همکارانش در سال ۲۰۱۵، با افزودن ۳٪ وزنی GO به TiO_2 با ساختار آنتاز و سپس احیای آن توسط نور UV، توانستند خاصیت فوتوکاتالیستی TiO_2 را با جلوگیری از بازترکیب الکترون و حفره بهبود بخشند [۱۸] در سال ۲۰۱۲، لیو و همکارانش، خاصیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت گرافن- ZnO را تحت نور UV جهت کاهش $Cr(VI)$ ، مورد ارزیابی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی با توجه به شدت نور جذب شده و کاهش بازترکیب الکترون و حفره در ZnO توسط اضافه نمودن RGO به ZnO ، انجام پذیرفته است [۱۹].

جوه را [۲۰] و همکارانش در سال ۲۰۱۵ به بررسی‌های فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت $RGO-ZnO-TiO_2$ پرداختند و نشان دادند که فعالیت فوتوکاتالیستی این نانو کامپوزیت در مقایسه با ZnO یا TiO_2 خالص و یا کامپوزیت TiO_2-ZnO بهبود یافته است که علت این افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی، به شدت نور جذب شده بیشتر و کاهش بازترکیب الکترون و حفره نسبت داده شد.

مدهاون و همکارانش برای اولین بار در سال ۲۰۱۳، کامپوزیت نانو فیبر $RGO-ZnO-TiO_2$ را برای کاربردهای پزشکی و فوتوولتائیک گزارش کردند. سپس به عنوان یک آزمون برای کاربردهای فوتوولتائیک، این کامپوزیت را به عنوان فوتوآند در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده کردند نشان دادند که با افزودن گرافن به فوتوآند بر پایه $RGO-ZnO$ ، بازده سل از ۲/۷٪ به ۳/۷٪ افزایش پیدا کرد [۲۱].

همچنین تحقیقات نشان داد کامپوزیت $RGO-TiO_2-ZnO$ خاصیت فوتوکاتالیستی بهتری از ZnO خالص یا کامپوزیت

الکترولیت که بصورت متداول در DSSC بکار می‌روند در مقایسه با اکسید روی، نامزد بهتری برای اصلاح سطح اکسید روی می‌باشد [۱۰-۱۳].

کیو و یانگ در سال ۲۰۱۳، به بررسی و ساخت سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه‌ی نانو میله‌های ZnO پرداختند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش طول نانو میله‌ها، سطح بیشتری برای جذب رنگ را فراهم می‌سازد و باعث افزایش بازده خواهد شد [۱۴].

ایرانژاد و همکارانش در سال ۲۰۱۱، به بررسی اثر ضخامت پوسته TiO_2 در فوتوآند ZnO nanorod- TiO_2 NP هسته - پوسته در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای پرداختند و به این نتیجه رسیدند که هنگامی که نمونه فاقد پوسته TiO_2 می‌باشد، به دلیل بازترکیب، بازده کمتری از خود نشان می‌دهد. و همچنین نشان دادند که افزایش ضخامت پوسته تا حدی می‌تواند باعث افزایش بازده شود اما تا یک ضخامت خاص و بعد از آن ضخامت، به دلیل کاهش سطح تماس و در نتیجه جذب رنگ کمتر، باعث کاهش بازده خواهد شد [۱۵].

در سال ۲۰۱۴، ژوه و همکارانش به ساخت فوتوآند بر پایه ZnO nanorod- TiO_2 NP، با دمای پایین در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای پرداختند و نشان دادند که با یک ضخامت بهینه از پوسته TiO_2 با ضخامت حدود ۲۰ nm، می‌تواند باعث به تاخیر انداختن بازترکیب شده و باعث افزایش بازده شود [۱۶].

محمود و همکارانش در سال ۲۰۱۵، با استفاده از نانو کامپوزیت گرافن- TiO_2 ، توانستند با کاهش باند گپ TiO_2 توسط گرافن، بازده سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای را تا



۱۰۰ mm/min و مدت زمان نگهداری داخل محلول ۱ دقیقه تنظیم گردید، این کار برای تمام نمونه‌ها ۳ مرتبه انجام گرفت که البته برای انجام هر دفعه، به نمونه زمان داده می‌شد تا سطح نمونه خشک و لایه بعدی زده شود. جهت احیا اکسید گرافن نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در دمای $400^\circ C$ در اتمسفر آرگون تحت حرارت قرار گرفتند. جهت لایه نشانی گرافن بر روی شیشه FTO (Sigma Aldrich, 15 Ohm) مطابق با اکسید گرافن عمل کرده است.

۲-۲- سنتز نانو ذرات اکسید روی ZnO و لایه نشانی نانو ذرات ZnO بر روی G و GO

برای سنتز نانو ذرات ZnO در مرحله اول به صورت مجزا در یک بشر ۵/۲ گرم هیدروکسید سدیم (MERCK) را در ۳۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و سپس در یک بشر دیگر ۱۴/۷۵ گرم استات روی ۲ آبه (Sigma Aldrich, 99%) را در ۶۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و به صورت مجزا به مدت ۱ ساعت در التراسونیک (در محیط آبی) قرار داده. سپس این دو محلول با هم مخلوط شده و به مدت ۷۲ ساعت در دمای $60^\circ C$ تحت هم زدن قرار گرفت [۲۴]. نمونه تحت خلا در دمای $40^\circ C$ خشک گردید، بعد از تهیه پودر مورد نظر مطابق قسمت ۱-۲ سل مورد نظر تهیه گردید و بر روی شیشه FTO که یک لایه GO و G پوشش داده شده لایه نشانی شد.

۲-۳- تهیه زیر لایه اکسید روی و رشد نانومیله‌های اکسید روی بر روی RGO

برای سنتز زیر لایه ZnO با غلظت ۰/۰۲ مولار، ۰/۴۴ گرم استات روی دو آبه را در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و

$RGO-ZnO$ دارا می‌باشد و خاصیت فوتوکاتالیستی $RGO-TiO_2-ZnO$ به نسبت TiO_2 در ترکیب بستگی دارد و با ۱٪ وزنی بیشترین خاصیت فوتوکاتالیستی را نشان داد و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی به شدت نور جذب شده و کاهش بازترکیب الکترون و حفره ZnO همراه TiO_2 نسبت داده می‌شود [۲۲].

در تحقیق حاضر به بررسی افزودن TiO_2 به نانو کامپوزیت $RGO-ZnO$ با دو شکل ظاهری نانو ذره و نانومیله ZnO مقایسه آن با نانو کامپوزیت $G-ZnO-TiO_2$ بر بازده سلول خورشیدی حساس شده با رنگ به عنوان فوتوآندهای سلول خورشیدی پرداخته شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- سنتز نانو ذرات اکسید گرافن GO

ابتدا با استفاده از روش هامر اصلاح شده نانوصفحات اکسید گرافن سنتز شد و سپس با استفاده از روش‌های احیا، اکسید گرافن (GO) به اکسید گرافن احیا شده (RGO) تبدیل گردید [۲۳]. یکی از روش‌های احیای اکسید گرافن استفاده از نور UV و دما بوده که در پژوهش حاضر از این دو مورد استفاده شده است.

۲-۱-۱- تهیه سل از نانو ذرات اکسید گرافن و گرافن و لایه نشانی آنها بر روی شیشه FTO

برای تهیه سل با غلظت ۰/۵٪ (درصد وزنی) از اکسید گرافن، ۰/۲ گرم از پودر اکسید گرافن سنتز شده در ۴۰ میلی لیتر اتانول حل گردید. جهت لایه نشانی از دستگاه Dip coating استفاده گردید، برای این کار سرعت ورود دستگاه به داخل محلول روی



گرفت و در ادامه ۲۴ ساعت در محلول رنگدانه آلی بر پایه فلز روتنیوم N719 (شرکت شریف سولار کد DYE-N719S-10ML) حساس سازی شدند. در مرحله بعد، الکترودهای فوتوآند و شمارشگر (الکترو پلاتینی شامل نانوذرات پلاتین بر روی FTO شرکت شریف سولار کد ELD-PT-1) به هم متصل گردیده و الکترولیت استاندارد شامل جفت اکسایش / کاهش و حلال I³-I⁻ آن استونیتریل (شرکت شریف سولار کد ELT-ACN-I-10ML) از طریق حفرات موجود در الکترو پلاتینی به داخل سلول تزریق گردید.

جدول ۱- کد نمونه‌های فوتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگ

| اسم نمونه‌ها | کد نمونه‌ها |
|-----------------------------------|-------------|
| RGO-ZnO(NR)-TiO ₂ (NP) | ۱ |
| RGO-ZnO(NP)-TiO ₂ (NP) | ۲ |
| G-ZnO(NP)-TiO ₂ (NP) | ۳ |

۲-۵- روش‌های آنالیز و شاخصه‌یابی فوتوآندهای ساخته شده

در کار تحقیقاتی حاضر جهت بررسی الگوی تفرق اشعه X از دستگاه (XRD) با لامپ مس D8ADVANCE, Germany با طول موج 1/5406 Å و فیلتر نیکل، برای FT-IR از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل JASCO V-670 (190-2700 nm), Japan برای DRS-UV از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل JASCO V-670 (190-2700 nm), Japan جهت طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) از دستگاه PARSTAT مدل Princeton Applied Research

به مدت نیم ساعت تحت التراسونیک پراکنده شد و بعد از پوشش دهی بر روی شیشه FTO که لایه RGO بر روی آن قرار گرفته به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۳۵۰°C قرار داده شد و در ادامه برای ساخت محلول برای رشد نانو میله‌های ZnO، ابتدا ۲/۹۷ گرم نیترات روی (MERCK) در ۲۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل گردید و نیم ساعت در دمای اتاق هم زده شد، سپس ۱/۴ گرم هگزامتیل تترا آمین به محلول اضافه گردید و ۱۵ دقیقه هم زده شد، در این مرحله محلول برای رشد نانو میله‌ها آماده شده. سپس داخل محفظه اتوکلاو ریخته شد و شیشه FTO پوشش داده شده با RGO با زاویه ۴۵ درجه درون محفظه اتوکلاو قرار داده شد، سپس واکنش طی ۲ ساعت در دمای ۹۶ درجه قرار داده، در نهایت با مقدار بسیار کمی آب دوبار تقطیر شسته شد تا ذرات واکنش نکرده اضافی شسته شوند.

۲-۴- سنتز نانو ذرات اکسید تیتانیوم TiO₂ بر روی نمونه‌های (NR) RGO-ZnO، (NP) RGO-ZnO و (NP) G-ZnO

ابتدا ۵ میلی لیتر تیتانیوم ایزوپروپوکساید (Sigma-Aldrich) در ۱۰۰ میلی لیتر ایزوپروپیل الکل (MERCK) پراکنده کرده و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد، سپس به صورت ناگهانی ۴۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر به محلول فوق اضافه شد و به مدت ۳ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفت و بر روی نمونه‌ها مطابق جدول ۱ پوشش داده شد. و سپس به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون در دمای ۴۵۰ درجه قرار گرفت و در نهایت به مدت ۲۱ ساعت تحت نور UV برای احیا اکسید گرافن قرار



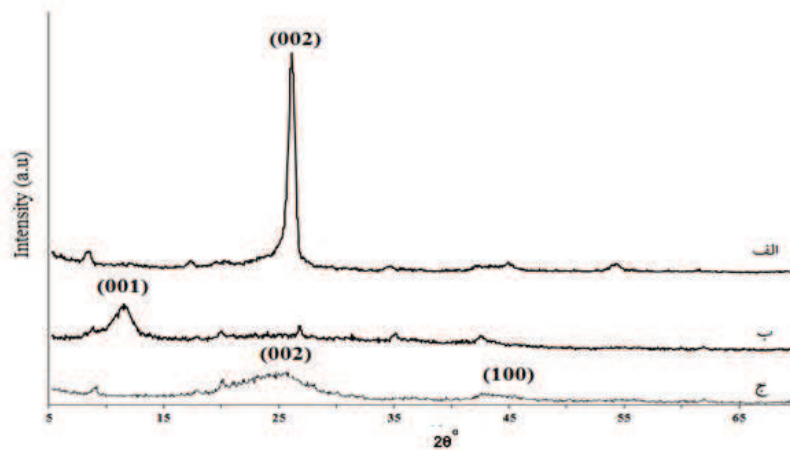
مشاهده می‌گردد گرافیت (شکل الف ۱)، دارای یک پیک قوی در $2\theta = 26^\circ$ بوده که مربوط به صفحه (۰۰۲) می‌باشد. اکسید گرافن (شکل ب ۱) نیز دارای پیک شاخصی در $2\theta = 11^\circ$ بوده که مربوط به صفحه (۰۰۱) می‌باشد. این صفحه تاکید کننده ساختار گرافن به همراه گروه‌های عاملی اکسیژن دار می‌باشد [۲۵]. همچنین پیک شاخص مربوط به گرافیت در اکسید گرافن (شکل ب ۱) مشاهده نمی‌گردد [۲۶]، که این الگو نشان دهنده‌ی اکسیداسیون گرافیت و سنتز صحیح اکسید گرافن است. شکل (ج ۱) مربوط به اکسید گرافن احیا شده می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد دارای یک پیک پهن در محدوده $27^\circ - 20^\circ = 2\theta$ مربوط به صفحه (۰۰۲) و یک پیک در $44/5^\circ = 2\theta$ مربوط به صفحه (۱۰۰) بوده و همچنین پیک شاخص مربوط به اکسید گرافن در این الگو کاهش یافته است [۲۷].

2273، برای SEM از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل (LEO 435VP)، برای FE-SEM از دستگاه میکروسکوپ گسیل میدانی به همراه توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDX) مدل MIRA3TESCAN-XMU، برای بررسی اثر فوتوولتائیک فوتوآندهای سلول خورشیدی از دستگاه اندازه‌گیری I-V سلول خورشیدی (IRASOL) و برای احیا نمونه‌ها از لامپ UV 300W استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی آنالیز فازی (XRD)، گرافیت، اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن احیا شده (RGO)

شکل ۱ الگوی پراش پرتو اشعه X گرافیت، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیا شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X (XRD) نمونه‌های الف) گرافیت، ب) اکسید گرافن، ج) اکسید گرافن احیا شده

موج‌های $450-4000 \text{ Cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. نمونه‌ها در طول موج 3420 Cm^{-1} ، دارای یک پیک بزرگ بوده که مربوط به ارتعاش کششی OH- (گروه هیدروکسیل) موجود بر سطح جاذب است. همچنین پیک 1070 و 1225 Cm^{-1}

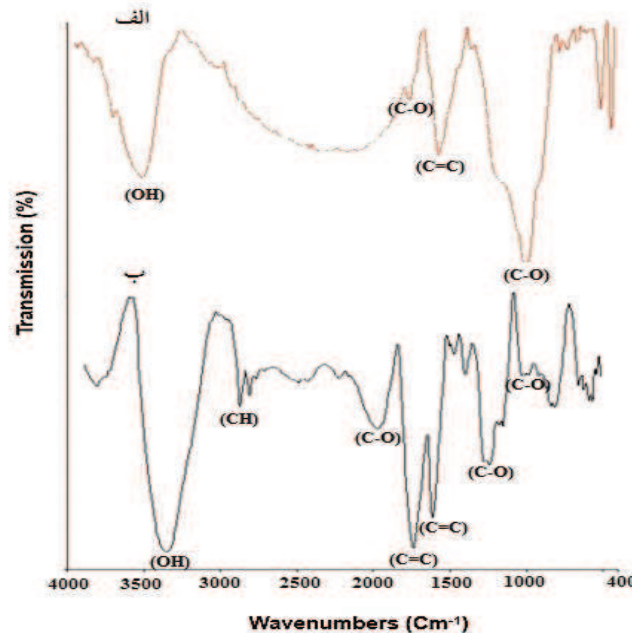
۳-۲- بررسی طیف FTIR، اکسید گرافن احیا شده و گرافن

شکل ۲ آنالیز FTIR نمونه‌های اکسید گرافن احیا شده زیر نور UV به همراه دما و گرافن را در محدوده‌ی طول



مربوط به گروه عاملی C-O می باشد که در گرافن از شدت کمتری برخوردار است و همچنین پیک مربوط به پیوند C=C در طول موج 1620 Cm^{-1} از شدت بیشتری برخوردار می باشد [۲۸-۲۹].

مربوط به گروه عاملی C-O می باشد که در گرافن از شدت کمتری برخوردار است و همچنین پیک مربوط به پیوند C=C در طول موج 1620 Cm^{-1} از شدت بیشتری برخوردار می باشد [۲۸-۲۹].



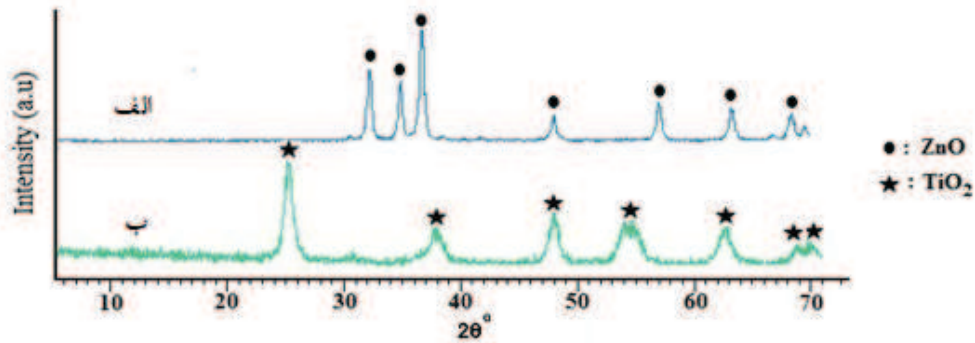
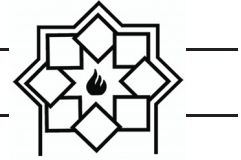
شکل ۲- طیف FTIR نمونه های الف) گرافن اکساید احیا شده زیر نور UV به همراه دما، ب) گرافن

۳-۴- بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه های فوتوآند FTO-RGO- ZnO، FTO-RGO (NR) و FTO-RGO-ZnO (NP)

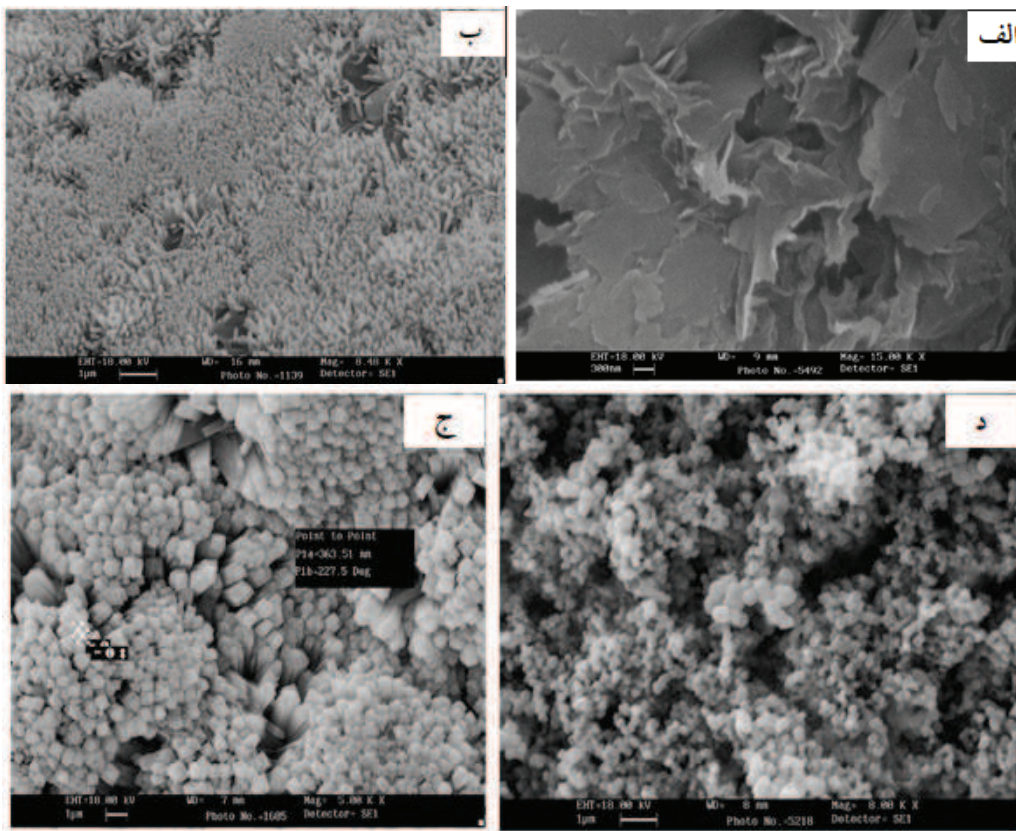
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (SEM) از مقطع نمونه های فوتوآند FTO-RGO، FTO-RGO-ZnO (NR) و FTO-RGO-ZnO (NP) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۴ الف) قابل مشاهده است گرافن اکسید احیا شده به صورت لایه ای وجود دارد، شکل (۴ ب و ج) مربوط به نانو میله های ZnO و شکل (۴ د) مربوط به نانو ذرات ZnO بر روی سطح شیشه FTO که دارای پوشش RGO است، می باشند.

۳-۳- بررسی الگوی تفرق اشعه X، از نانو ذرات پوشش داده شده جهت تهیه فوتوآند

شکل ۳ الگوی پراش پرتو اشعه x، نانو ذرات TiO_2 و ZnO را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می گردد حضور فاز ورتزایت اکسید روی و فاز آنازاکسید تیتانیوم را نشان می دهد. همچنین اندازه کریستال های ذرات با استفاده از معادله شرر محاسبه گردید که به ترتیب $\text{TiO}_2 = 11 \text{ nm}$ و $\text{ZnO} = 30 \text{ nm}$ می باشد.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X (XRD) نمونه‌های الف) ZnO ، ب) TiO_2



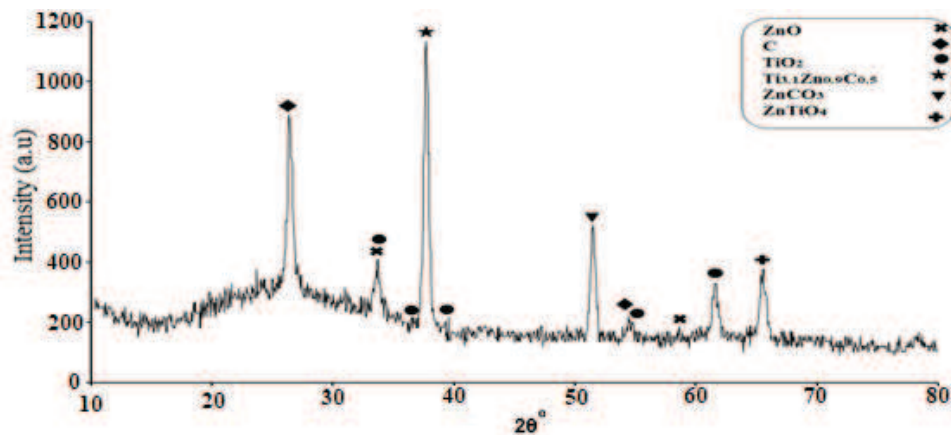
شکل ۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

نمونه الف) $FTO-RGO$ ، ب و ج) $FTO-RGO-ZnO(NR)$ ، د) $FTO-RGO-ZnO(NP)$

نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه دارای تمامی فازهای تشکیل دهنده این نانو کامپوزیت شامل فازهای ZnO ، TiO_2 ، C و ترکیبات بین فازی $ZnTiO_4$ و... می‌باشد.

۳-۵- پراش‌های اشعه X (XRD) نمونه‌های $FTO-RGO-ZnO-TiO_2$

شکل ۵ پراش پرتو ایکس فوتوآند $RGO-ZnO-TiO_2$ را



شکل ۵- نمودار پراش پرتو X (XRD) نمونه RGO-ZnO-TiO₂

۳-۶- بررسی ریز ساختار نمونه‌های

فوتوآند RGO-ZnO (NP)-TiO₂

(NP) و G-ZnO(NP)-TiO₂(NP)

توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی

رویشی (FESEM) به همراه EDX

تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی

(FE-SEM) از سطح و مقطع به همراه طیف سنجی

توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX) از دو قسمت

نمونه‌های فوتوآند ۲ و ۳ که در شکل مشخص شده

است به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده

است. همان طور که مشاهده می‌گردد بر روی سطح

نمونه ذرات TiO₂ (شکل الف ۶) با نظم خاصی پوشش

داده شده‌اند. همچنین در شکل ۷ مربوط به نمونه

G-ZnO-TiO₂ مشاهده می‌گردد، با توجه به نتایج

آزمون توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDX) حضور تمام

ترکیبات مورد استفاده در این نمونه شامل G، ZnO و

TiO₂ را نشان می‌دهد و نیز کاملاً مورد انتظار و تأیید

کننده سنتز موفقیت آمیز این ترکیبات است.

۳-۷- بررسی و مقایسه خواص

فوتوآند های ۳ لایه‌ای FTO-

RGO- ZnO (NR) -TiO₂ (NP)

FTO- RGO- ZnO (NP) -TiO₂

(NP) و FTO- G- ZnO (NP)-

TiO₂ (NP)

۳-۷-۱- مقایسه طیف‌سنجی امپدانس

الکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی

با فوتوآند های ۳ لایه‌ای FTO-

RGO-ZnO (NR)- TiO₂ (NP)

FTO- RGO- ZnO (NP)-TiO₂

(NP) و FTO- G- ZnO (NP)-

TiO₂ (NP)

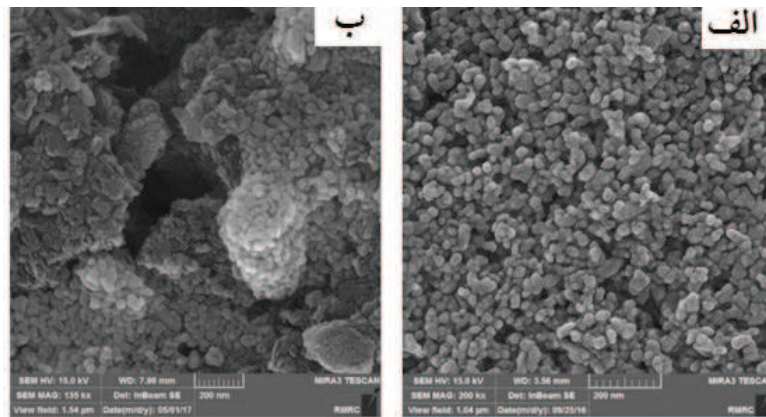
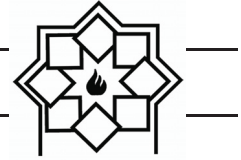
در شکل ۸ و ۹ نمودار نایکوئیست طیف سنجی امپدانس

الکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی با فوتوآند های ۳ لایه

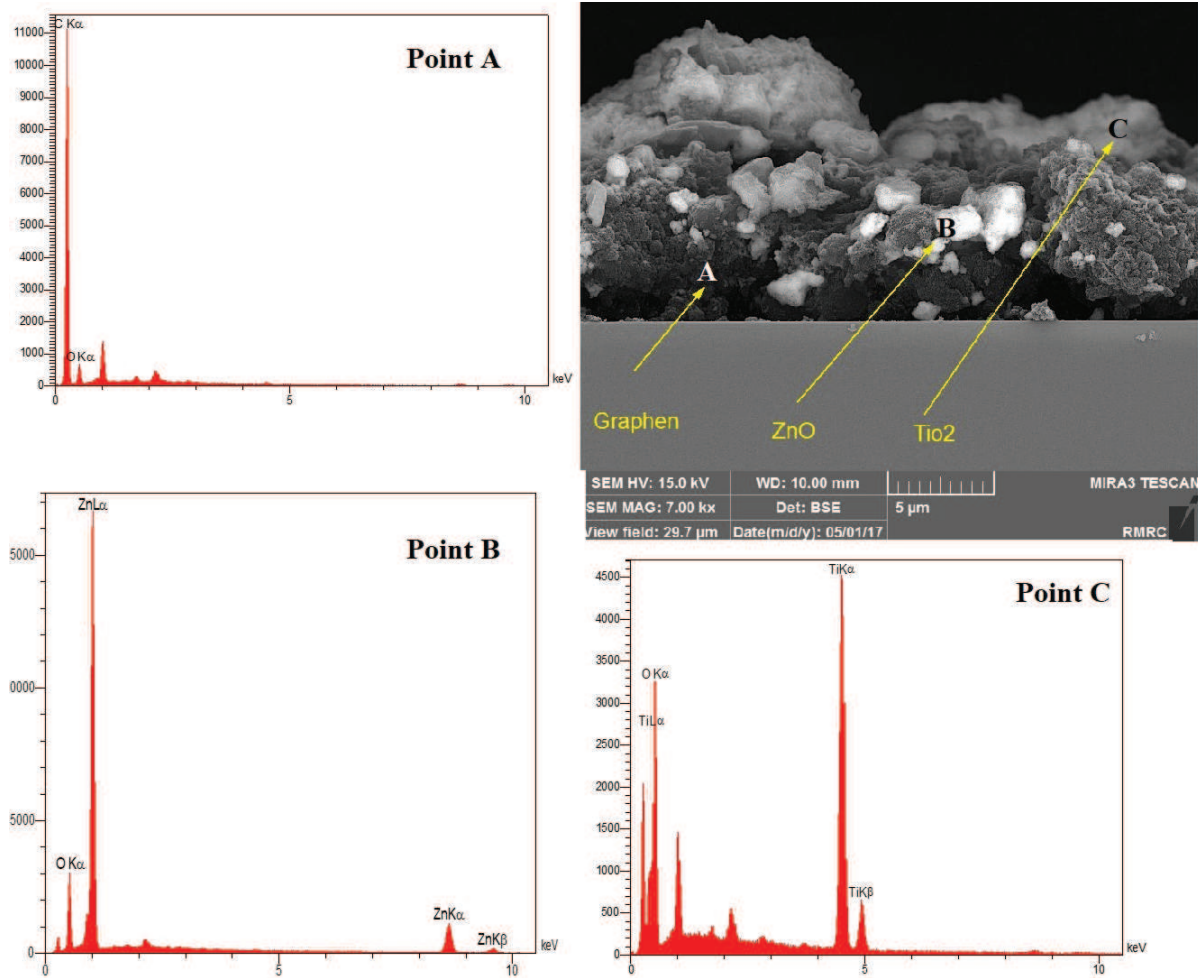
ایی مشاهده می‌گردد، نتایج نشان می‌دهد نمونه فوتوآند

(NP)-TiO₂(NP)-G-ZnO FTO دارای مقاومت کمتری و

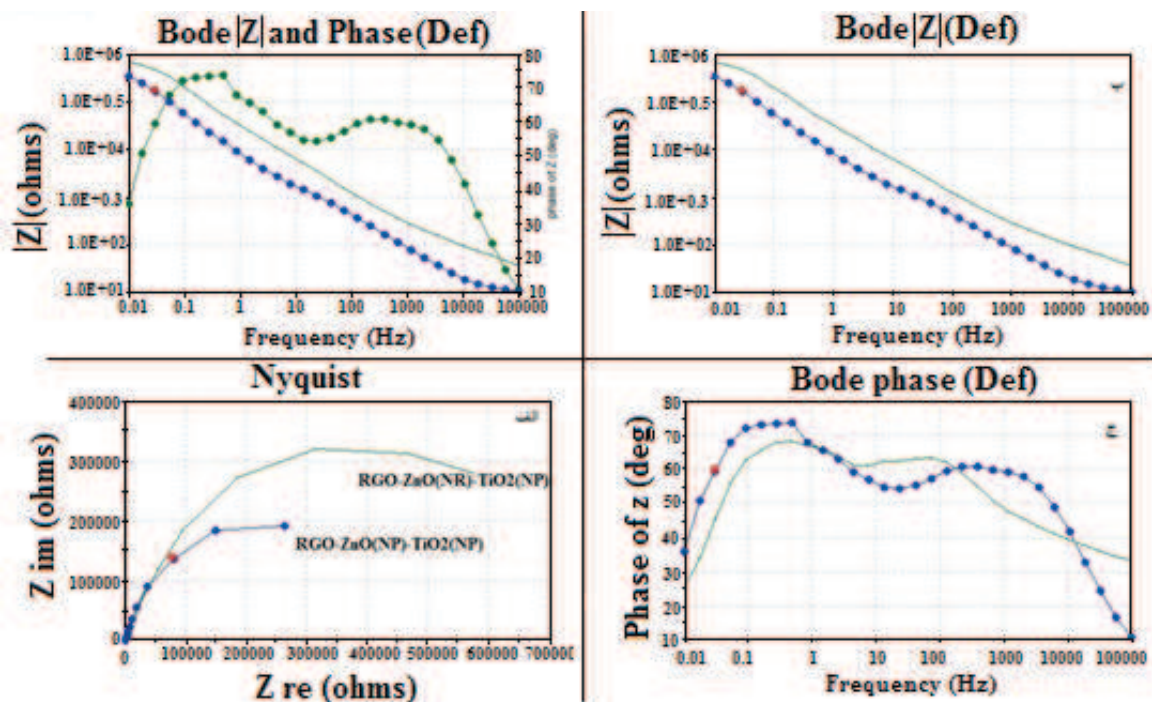
هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به بقیه نمونه است.



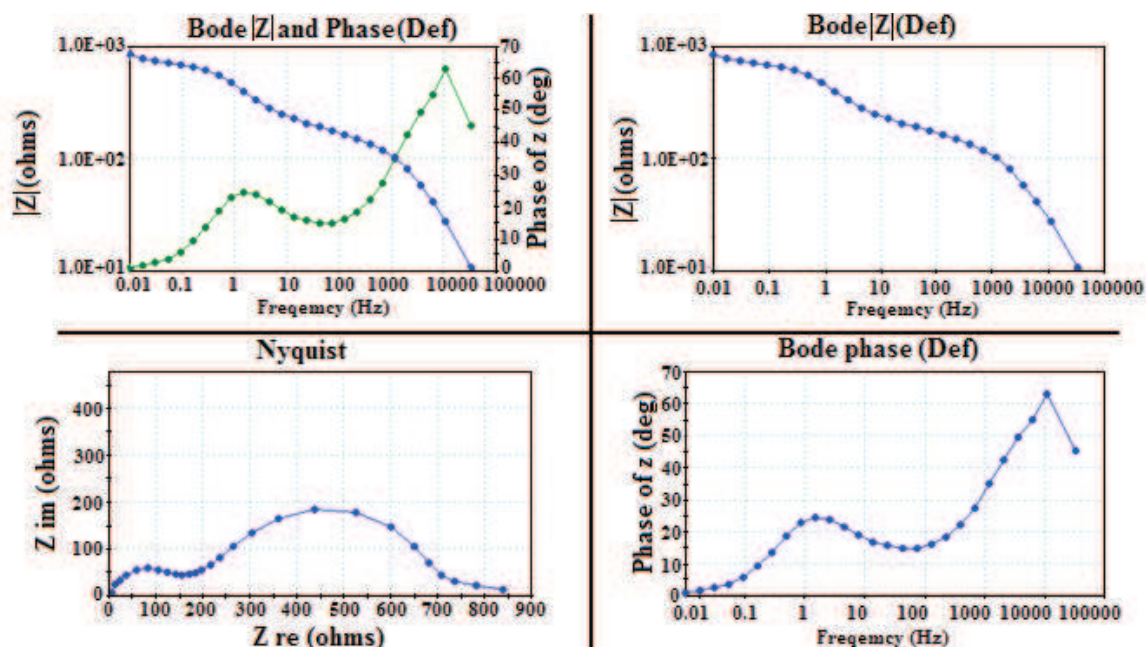
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح الف) نمونه ۲ ب) نمونه ۳



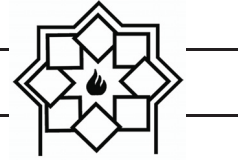
شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح مقطع نمونه $G-ZnO-TiO_2$ به همراه EDX



شکل ۸- الف) نمودار نایکوئیست طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی با فوتوآندهای ۳ لایه‌ای FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO₂(NP) و FTO-RGO-ZnO(NP)-TiO₂(NP)، ب) منحنی بد

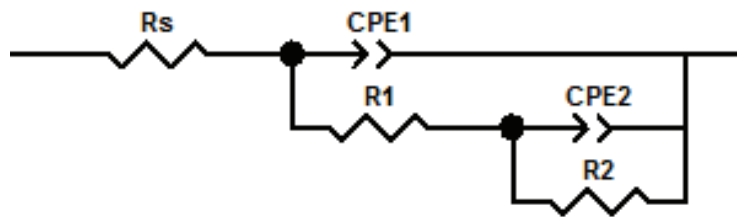


شکل ۹- نمودار نایکوئیست طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی با فوتوآند ۳ لایه‌ای FTO-G-ZnO(NP)-TiO₂(NP)



ترتیب در نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ کاهش یافته. همان‌طور که مشاهده می‌گردد در نمونه ۱ که ZnO با پوشش نانو میله است دارای بیشترین Zt است که این امر مربوط به مقاومت انتقال بار $R2$ بیشتری نسبت به نمونه ۲ که دارای ZnO با پوشش نانو ذره است می‌باشد و این امر به خاطر متفاوت بودن مورفولوژی‌های ZnO با TiO_2 پوشش داده شده می‌باشد، زمانی که در نمونه ۳ از G به جای RGO استفاده شد مجدداً مقدار Zt کاهش یافته که مربوط به عدم حضور گروه‌های عاملی است که باعث شده نمونه ۳ مقاومت انتقال بار $R2$ کمتری نسبت به نمونه ۲ دارا باشد.

مدار معادل‌های مربوط به فوتوآندهای مورد مصرف در سلول خورشیدی حساس شده با رنگ نمونه‌های $FTO-RGO-ZnO$ ، $RGO-ZnO(NR)-TiO_2(NP)$ ، $FTO-G-ZnO(NP)-TiO_2(NP)$ و $(NP)-TiO_2(NP)$ با استفاده از نرم‌افزار $ZView$ رسم گردید و در شکل ۱۰ آورده شده است. همچنین داده‌های مربوط به طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به محاسبه Zt و با استفاده از مراتب مربوط به مدارهای RLC موازی و متناوب، همچنین با توجه به مدار معادل در نظر گرفته شده (شکل ۱۰)، Zt محاسبه شده به



شکل ۱۰- مدار معادل‌های مربوط به فوتوآندهای $FTO-RGO-ZnO(NP)-TiO_2(NP)$ ، $FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO_2(NP)$ و $FTO-G-ZnO(NP)-TiO_2(NP)$

جدول ۲- داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی سلول خورشیدی ساخته شده با فوتوآندهای $FTO-RGO-ZnO(NP)-TiO_2(NP)$ ، $FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO_2(NP)$ و $FTO-G-ZnO(NP)-TiO_2(NP)$

| کد نمونه | R_s | $CPE1$ (F) | $R1$ | $CPE2$ (F) | $R2$ | Zt (Ω) |
|----------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|--------------------|----------------------|
| ۱ | ۹/۸۱ | $2/29 \times 10^{-6}$ | ۲۰۷/۶ | $4/74 \times 10^{-6}$ | $1/09 \times 10^6$ | ۲۳۶۱/۳۷ |
| ۲ | ۱۰/۱ | $1/40 \times 10^{-5}$ | ۲۵۸/۷ | $1/11 \times 10^{-5}$ | $5/73 \times 10^5$ | ۸۹۶/۱ |
| ۳ | ۱۱/۸۰ | $3/43 \times 10^{-5}$ | ۷۳/۵۸ | $1/02 \times 10^{-3}$ | ۴۷۳/۳ | ۸۶/۴۱ |

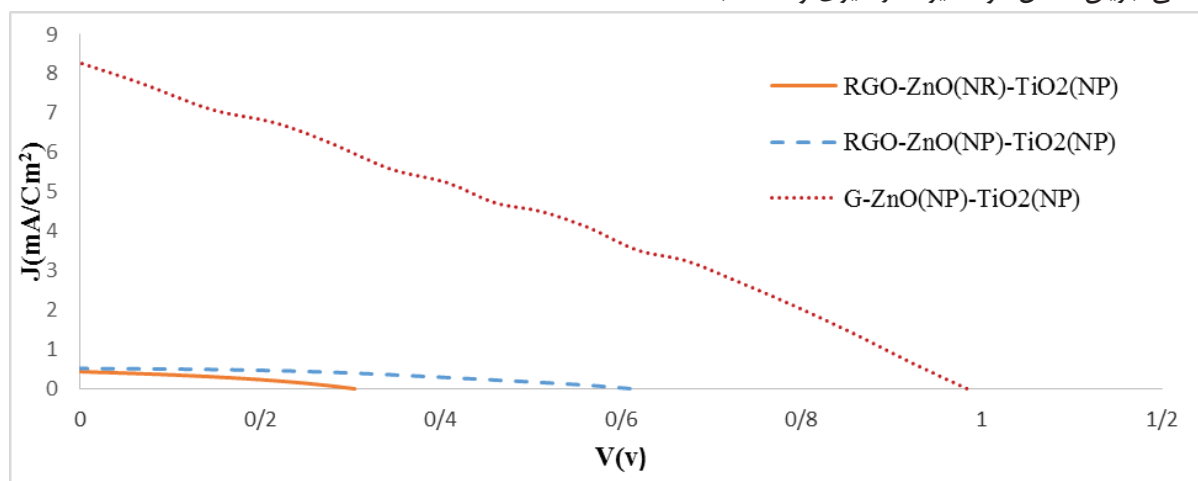
R_s : مقاومت محلول، $R1$ و $R2$: مقاومت انتقال بار، $CPE1$ و $CPE2$: امپدانس خازنی



است و در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد نمونه $\text{FTO-G-ZnO(NP)-TiO}_2(\text{NP})$ دارای بازده بیشتری نسبت به تمامی نمونه‌های ساخته شده به عنوان فوتوآند می‌باشد، که این موضوع به خاطر عدم حضور گروه‌های عاملی بر روی سطح گرافن و ساختار یکسان نانو ذرات ZnO و TiO_2 است که باعث افزایش چگالی سطحی نمونه‌ها و ایجاد مسیری مناسب جهت حرکت الکترون‌ها در نانو کامپوزیت شده است.

۳-۷-۲- مقایسه اثر فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی فوتوآندهای ۳ لایه‌ای $\text{FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO}_2(\text{NP})$ و $\text{FTO-RGO-ZnO(NP)-TiO}_2(\text{NP})$ و $\text{FTO-G-ZnO(NP)-TiO}_2(\text{NP})$

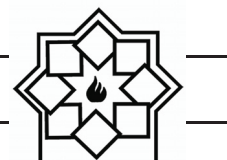
در شکل ۱۱ نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌های فوتوآند ۳ لایه‌ای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است. مشخصه‌های دیگر این نمونه‌ها از قبیل بازده، ولتاژ مدار باز، چگالی جریان اتصال کوتاه نیز اندازه‌گیری و محاسبه شده



شکل ۱۱- مقایسه مشخصه جریان-ولتاژ سلول‌های ساخته شده با فوتوآندهای $\text{FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO}_2(\text{NP})$ ، $\text{FTO-RGO-ZnO(NP)-TiO}_2(\text{NP})$ و $\text{FTO-G-ZnO(NP)-TiO}_2(\text{NP})$

جدول ۳- نتایج حاصل از مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ فوتوآندهای $\text{FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO}_2(\text{NP})$ ، $\text{FTO-RGO-ZnO(NP)-TiO}_2(\text{NP})$ و $\text{FTO-G-ZnO(NP)-TiO}_2(\text{NP})$

| کد نمونه | بازده (η) | ولتاژ Voc | جریان Jsc | فاکتور انباشتگی FF |
|----------|------------------|-----------|-----------|--------------------|
| ۱ | ۰/۰۴ | ۰/۳۱ | ۰/۴۴ | ۰/۳۵ |
| ۲ | ۰/۱۲ | ۰/۶۱ | ۰/۵۲ | ۰/۳۹ |
| ۳ | ۲/۳۱ | ۰/۹۸ | ۸/۲۶ | ۰/۲۸ |



۴- نتیجه گیری

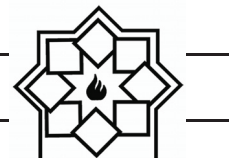
با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان چنین بیان کرد که در یک مقدار مشخص، نانو ذرات ZnO ، چگالی سطحی بالاتری نسبت به نانو میله‌ها دارند، بنابراین با افزودن نانو ذرات TiO_2 عملکرد بیشتری از خود نشان داده، چون مسیر مناسب‌تری جهت حرکت الکترون‌ها در اختیار نانو کامپوزیت قرار می‌گیرد. به طور کلی می‌توان چنین بیان کرد نه تنها شکل ظاهری متفاوت ZnO بلکه نوع عامل کربنی RGO ، G بر عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ تاثیرگذار می‌باشد. نتایج نشان داد، استفاده از گرافن به عنوان لایه پوششی بر روی شیشه FTO نسبت به گرافن اکسید احیا شده، به همراه نانو کامپوزیت لایه‌ای $ZnO-TiO_2$ ، دارای بازده سلول خورشیدی $2/31\%$ در مقایسه با $0/12\%$ می‌باشد و کاهش بازده سلول خورشیدی به دلیل حضور گروه‌های عاملی موجود بر سطح فوتوآند $RGO-ZnO-TiO_2$ بوده که می‌تواند عامل کاهش هدایت الکتریکی و کاهش بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای باشد.

مراجع

- Materials, Vol. 22, pp.3906-3924,2010.
- [4] <http://www.nanoclub.ir/index.php/articles/show/197>.
- [5] Y. Zhang, H. Li, L. Kuo, P. Dong, F. Yan, "Recent applications of graphene in dye sensitized solar cells," current Opinion in colloid & Interface science, Vol. 20, pp. 406-415,2015.
- [6] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, "Graphene-based composite materials", Nature, Vol. 442, pp. 282–286, 2006.
- [7] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", Nature Materials, Vol. 6, pp. 652–655, 2007.
- [8] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Locozzia, N. Zhang, Ch. Lin, Z. Lin. "Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes". Materials Today, Vol. 18, pp. 155-162, 2015.
- [9] V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar. "Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review". Renewable and sustainable energy reviews, Vol. 52, pp. 54-64, 2015.
- [10] D. Sengupta. "Morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application-A review". Renewable and sustainable energy review, Vol. 60, pp. 356-376, 2016.
- [11] M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang, "ZnO- Al_2O_3 and ZnO- TiO_2 core-shell nanowire dye-sensitized solar cells," Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, pp. 22652–22663, 2006.
- [12] K. Park, Q. Zhang, B.B. Garcia, X. Zhou, Y.-H. Jeong, G. Cao, "Effect of an ultrathin TiO_2 layer coated on submicrometer-sized ZnO nanocrystallite
- [1] O. Erdinc, M. Uzunoglu, "Optimum design of hybrid renewable energy systems; overview of different approaches," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, pp. 1412-1425, 2012.
- [2] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, "Nanowire dye-sensitized solar cells," Nature Materials, Vol. 4, pp. 455-459, 2005.
- [3] Y. Zhu, Sh. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide : Synthesis, Properties, and applications," Advanced



- engineering journal, Vol. 183 , pp 238-243, 2012.
- [20] F-T. Johra, W-G. Jung. "RGO-TiO₂-ZnO composites: Synthesis, characterization, and application to photocatalysis," Applied Catalysis A: General, Vol. 491, pp. 52-57, 2015.
- [21] A.A. Madhavan, A. Mohandas , A. Licciulli, K.P. Sanosh, P. Praveen, R. Jayakumar, S.V. Nair, A.S. Nair, A. Balakrishnan, "Electrospun continuous nanofibres based on TiO₂-ZnO-Graphene composite". RSC Advances, Vol. 3, pp. 25312-25316, 2013.
- [22] X. Liu, L. Pan, T. Lv, Z. Sun, "Investigation of photocatalytic activities over ZnO-TiO₂-reduced graphene oxide composites synthesized via microwave-assisted reaction," Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 394, pp. 441-444, 2013.
- [23] J. Guerrero- Contreras, F. Caballero-Briones." Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variation of the Hummers method," Materials chemistry and physics, Vol. 153, pp. 209-220, 2015.
- [24] A.B Kashyout, M. Soliman, M.E Gamal, M. Fathy, "preparation and characterization of nano particles ZnO films for dye- sensitized solar cells," Materials Chemistry and physics, Vol. 90 , pp. 230-233, 2005.
- [25] R. Garg, N. Dutta, N. R. Choudhury, "Work function engineering of grapheme," Review Nanomaterials, Vol. 4, pp. 267-300, 2014.
- [26] S. Debnath, A. Maity, K. Pillay, "Impact of process parameters on removal of Congo red by graphene oxide from aqueous solution," Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 2, pp. 260-272, 2014.
- [27] L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, J. Li, "Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced aggregates by atomic layer deposition on the performance of dye-sensitized solar cells," Advanced Materials, Vol. 22, pp. 2329-2332, 2010.
- [13] L.E. Greene, M. Law, B.D. Yuhas, P. Yang, "ZnO-TiO₂ core-shell nanorod/P3HT solar cells," Journal of Physical Chemistry C, Vol. 111, pp. 18451-18456, 2007.
- [14] Sh-Y. Kuo, J- F. Yang, "The fabrication and characterization of dye- sensitized solar cells with ZnO nanorods," Conference on lasers and electro-optics, Pacific Rim, 2013.
- [15] A. Irannejad, K. Janghorban , O.K. Tan ,H. Huang , C. K. Lim, P.Y . Tan, X. Fang, C .S .Chua, S.M.H. Hejazi, M.M. Shahjamali, M .Ghaffari, "Effect of the TiO₂ shell thickness on the dye-sensitized solar cells with ZnO-TiO₂ core- shell nanorod electrodes" Electrochimica Acta, Vol. 58, pp. 19-24, 2011.
- [16] G.K. L Goh, H.Q. Le, T.J. Huang, B.T.T. Hui, "Low temperature grown ZnO@TiO₂ core shell nanorod arrays for dye sensitized solar cell application," Journal of solid state chemistry, Vol. 214, pp.17-23, 2014.
- [17] U. Mehmood, Sh. Ahmed, I.A Hussein, Kh. Harrabi. "Improving the efficiency of dye sensitized solar cells by TiO₂-graphene nano composite photoanode," Photonics and nano structures. Vol. 16, pp. 34-42, 2015.
- [18] N. Sh. Alim, H. O Lintang, L. Yuliati. "Improved photocatalytic activity of anatase titanium dioxide by reduced graphene oxide," Malaysian journal of fundamental and applied science, Vol. 3, pp. 118-121, 2015.
- [19] X. Liu, L. Pan , Q. Zhao , T. Lv, G. Zhu , T. Chen , T. Lu, Zh. Sun , Ch. Sun. " UV- assisted photocatalytic synthesis of ZnO - reduced graphene oxide composite with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI)," Chemical



- Graphene Sheet Films," *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, pp. 2782–2789, 2009.
- [28] Y. Li, J. Ding, J. Chen, C. Xu, B. Wei, J. Liang, D. Wu, "Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes" *Materials Research Bulletin*, Vol. 37, pp. 313-318, 2002.
- [29] K. Eun-Young, K. Dong-Suk, A. Byung-Tae, "Synthesis of mesoporous TiO_2 and its application to photocatalytic activation of methylene blue and E. Coli," *Bulletin of Korean Chemical Society*, Vol. 30, pp. 193-196, 2009.