

بررسی نانو کامپوزیت G/RGO-ZnO-TiO₂ با شکل ظاهری متفاوت و تاثیر آن بر عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگ ZnO

سارا عباسپور^۱، امیر عباس نوربخش^{۲*}، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۱، حمید غیور^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)^۱ تیتانیا و اکسید روی و نانو میله‌های (NR)^۲ اکسید روی به همراه گرافن بر خواص سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا به ترتیب نانو ذرات TiO₂ به نانو میله‌ها و نانو ذرات ZnO پوشانده شده بر روی گرافن (G)^۳ و اکسید گرافن احیا شده (RGO)^۴ بر روی شیشه اکسید قلع دوپ شده با فلورین (FTO) با استفاده از دستگاه Dip coating. لا یه نشانی شدند. سپس نانو کامپوزیت‌های لا یه نازک ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول رنگدانه N719 حساس سازی شده و در مرحله بعد نانو کامپوزیت‌های لا یه نازک (فوتواند) با الکتروود پلاستینی ساخته شده به هم متصل گردیدند و الکتروولیت از طریق حفرات موجود در الکتروود پلاستینی به داخل سلول تزریق و مورد استفاده قرار گرفتند. جهت شناسایی از آنالیزهای فازی، ریز ساختاری، خواص الکتریکی و شاخه‌های نوری از روش‌های XRD، EDX، EIS، FE-SEM، FT-IR

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ مهر ۱۳۹۶

پذیرش: ۶ اسفند ۱۳۹۶

کلید واژه:

سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، نانو ذرات TiO₂، 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. فتوتوآند 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 جمع آوری الکترون مورد نیاز می‌باشد. این دو خاصیت ویژگی‌های یک فتوتوآند ایده‌آل می‌باشد [۸].

فتوتوآند بر پایه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) از رایج‌ترین فتوتوآندهای مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای است، که به دلیل در دسترس بودن، نسبتاً ارزان قیمت می‌باشد. اما به دلیل مزدانه‌های 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 فتوتوآندهای بر پایه TiO_2 انجام شده است [۹].

یک نیمه‌هادی با شکاف باند وسیع است که دارای ZnO خواص فیزیکی و انرژی پیوند ساختاری مشابه با TiO_2 می‌باشد، دارای تحریک الکترونی بیشتری ($200-205 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) نسبت به TiO_2 ($0-14 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) 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 آزادگی زمانی پیش خواهد آمد که نه تنها کشف منابع تجدیدپذیر یک نیاز ضروری است بلکه دوست دار محیط زیست بودن آن نیز، یک نیاز ضروری خواهد بود. یک روش رایج برای استفاده از منابع تجدیدپذیر همچون خورشیدی، استفاده از سلول‌های خورشیدی می‌باشد، که از انواع مختلف این سلول می‌توان به سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSC) اشاره نمود که این سلول‌ها دوست دار 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، فتوتوآند 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 (فتوتوآند و الکترود شمارشگر) سلول‌های خورشیدی حساس



۲۶٪ نسبت به نمونه پایه خود، افزایش دهنده [۱۷] آلیم و همکارانش در سال ۲۰۱۵، با افزودن ۳٪ وزنی GO به TiO_2 با ساختار آناتاز و سپس احیای آن توسط نور UV، توانستند خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 را با جلوگیری از بازترکیب الکترون و حفره بهبود بخشند [۱۸] در سال ۲۰۱۲، لیو و همکارانش، خاصیت فتوکاتالیستی کامپوزیت گرافن-ZnO را تحت نور UV جهت کاهش Cr(VI) مورد ارزیابی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که افزایش خاصیت فتوکاتالیستی 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 فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت RGO-ZnO-TiO₂ پرداختند و نشان دادند که فعالیت فتوکاتالیستی 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 فتوکاتالیستی، 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-TiO₂ را برای کاربردهای پزشکی و فوتولوئتائیک گزارش کردند. سپس به عنوان یک آزمون برای کاربردهای فوتولوئتائیک، این کامپوزیت را به عنوان فتوآند در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده کردند نشان دادند که با افزودن گرافن به فتوآند بر پایه RGO-ZnO، بازده سل از ۲/۷٪ به ۳/۷٪ افزایش پیدا کرد [۲۱].

همچنین تحقیقات نشان داد کامپوزیت RGO-TiO₂-ZnO خاصیت فتوکاتالیستی بهتری از ZnO خالص یا کامپوزیت

الکتروولیت 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].

ایرانزاد و همکارانش در سال ۲۰۱۱، به بررسی اثر ضخامت ZnO nanorod - TiO_2 NP در فتوآند TiO₂ 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 فتوآند بر پایه ZnO nanorod-TiO₂ 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].

محمد 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 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°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 $2/5$ گرم هیدروکسید سدیم (MERCK) را در 30°C میلی لیتر اتانول حل کرده و سپس در یک بشر دیگر $14/75$ گرم استاتات روی ۲ آبه (Sigma Aldrich) (99%) را در 60°C 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°C تحت هم زدن قرار گرفت [۲۴]. نمونه تحت خلا در دمای 40°C خشک گردید، بعد از تهیه پودر مورد نظر مطابق قسمت ۲-۱ سل مورد نظر تهیه گردید و بر روی شیشه FTO که یک لایه GO و G پوشش داده شده لایه نشانی شد.

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

برای سنتز زیر لایه ZnO با غلظت 0.02 مولار، 0.44 گرم استاتات روی دو آبه را در 100 میلی لیتر اتانول حل کرده و

RGO-ZnO دارا می‌باشد و خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2-ZnO به نسبت TiO_2 در ترکیب بستگی دارد و با 1% وزنی بیشترین خاصیت فتوکاتالیستی را نشان داد و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی 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 فتوآندهای 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 FTO شیشه

برای تهیه سل با غلظت $0/5$ ٪ (درصد وزنی) از اکسید گرافن، $0/2$ گرم از پودر اکسید گرافن سنتز شده در 40°C 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 DYE-Rutinium N719 (شرکت شریف سولار کد N719S-10ML) حساس سازی شدند. در مرحله بعد، الکترودهای فتوآند و شمارشگر (الکترود پلاتینی شامل نانوذرات پلاتین بر روی FTO شرکت شریف سولار کد ELD-PT-1) به هم متصل گردیده و الکتروولیت استاندارد شامل جفت اکسایش / کاهش و حلال-I3-/I- آن استونیتریل (شرکت شریف سولار کد ELT-ACN-I-10ML) از طریق حفرات موجود در الکترود پلاتینی به داخل سلول تزریق گردید.

جدول ۱- کد نمونه‌های فتوآند 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

۵-۲- روش‌های آنالیز و شاخصه‌یابی فتوآندهای ساخته شده

در کار تحقیقاتی حاضر جهت بررسی الگوی تفرق اشعه X از دستگاه (XRD) با لامپ مس, D8ADVANCE, Germany با طول موج ۱/۵۴۰۶ °A و فیلتر نیکل، برای FT-IR از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل JASCO V-670 (190-2700 nm), Japan از دستگاه DRS-UV UV-Vis مدل JASCO V-670 (190-2700 nm), Japan طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) از دستگاه PARSTAT Princeton Applied Research

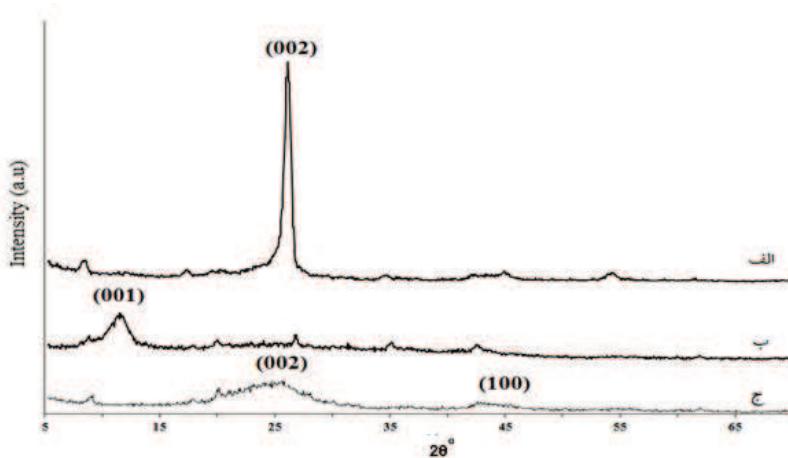
به مدت نیم ساعت تحت التراسونیک پراکنده شد و بعد از پوشش دهی بر روی شیشه FTO که یک لایه RGO بر روی آن قرار گرفته به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۳۵۰°C قرار داده شد و در ادامه برای ساخت محلول برای رشد نانو (MERCK) میله‌های ZnO، ابتدا ۲/۹۷ گرم نیترات روی (MERCK) در ۲۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل گردید و نیم ساعت 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.

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

ابتدا ۵ میلی لیتر تیتانیوم ایزوپروپکساید- (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)، دارای یک پیک قوی در $26^\circ = 2\theta$ بوده که مربوط به صفحه (002) می‌باشد. اکسید گرافن (شکل ب) نیز دارای یک شاخصی در $11^\circ = 2\theta$ بوده که مربوط به صفحه (001) می‌باشد. این صفحه تأکید کننده ساختار گرافن به همراه گروههای عاملی اکسیژن دار می‌باشد [۲۵]. همچنین پیک شاخص مربوط به گرافیت در اکسید گرافن (شکل ب) مشاهده نمی‌گردد [۲۶]، که این الگو نشان دهنده اکسیداسیون گرافیت و سنتز صحیح اکسید گرافن است. شکل (ج) مربوط به اکسید گرافن احیا شده می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد دارای یک پیک پهن در محدوده $20^\circ - 27^\circ = 2\theta$ مربوط به صفحه (002) و یک پیک در $44/5^\circ = 2\theta$ مربوط به صفحه (100) بوده و همچنین پیک شاخص مربوط به اکسید گرافن در این الگو کاهش یافته است [۲۷].



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

موج‌های Cm^{-1} در طول ۴۰۰۰-۴۵۰ نمایش می‌دهند. نمونه‌ها در طول موج Cm^{-1} ۳۴۲۰، دارای یک پیک بزرگ بوده که مربوط به ارتعاش کششی $\text{OH}-$ (گروه هیدروکسیل) موجود بر سطح جاذب است. همچنین پیک Cm^{-1} ۱۰۷۰ و ۱۲۲۵

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

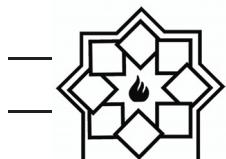
۳- نتایج و بحث

۱-۳- 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

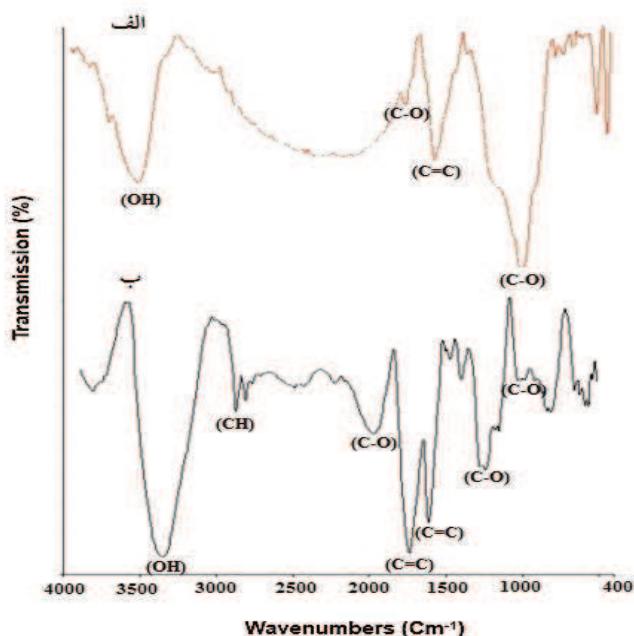
۲-۳- بررسی طیف FTIR، اکسید گرافن احیا شده و گرافن

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



مربوط به گروه عاملی C-O می‌باشد که در گرافن از شدت
کمتری برخوردار است و همچنین پیک مربوط به پیوند
C=C در طول موج ۱۶۲۰ cm^{-1} از شدت بیشتری برخوردار
می‌باشد [۲۸-۲۹].

مربوط به گروه عاملی C-O می‌باشد که در گرافن از شدت
کمتری برخوردار است و همچنین پیک مربوط به پیوند



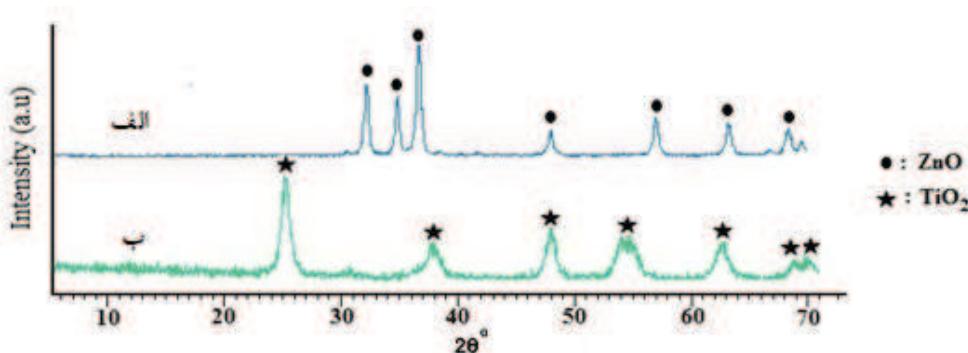
شکل ۲- طیف FTIR نمونه‌های (الف) گرافن اکساید احیا شده زیر نور UV به همراه دما، (ب) گرافن

۳-۴- بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های فتوآند FTO-RGO- ZnO ،FTO-RGO FTO-RGO-ZnO (NP) و (NR)

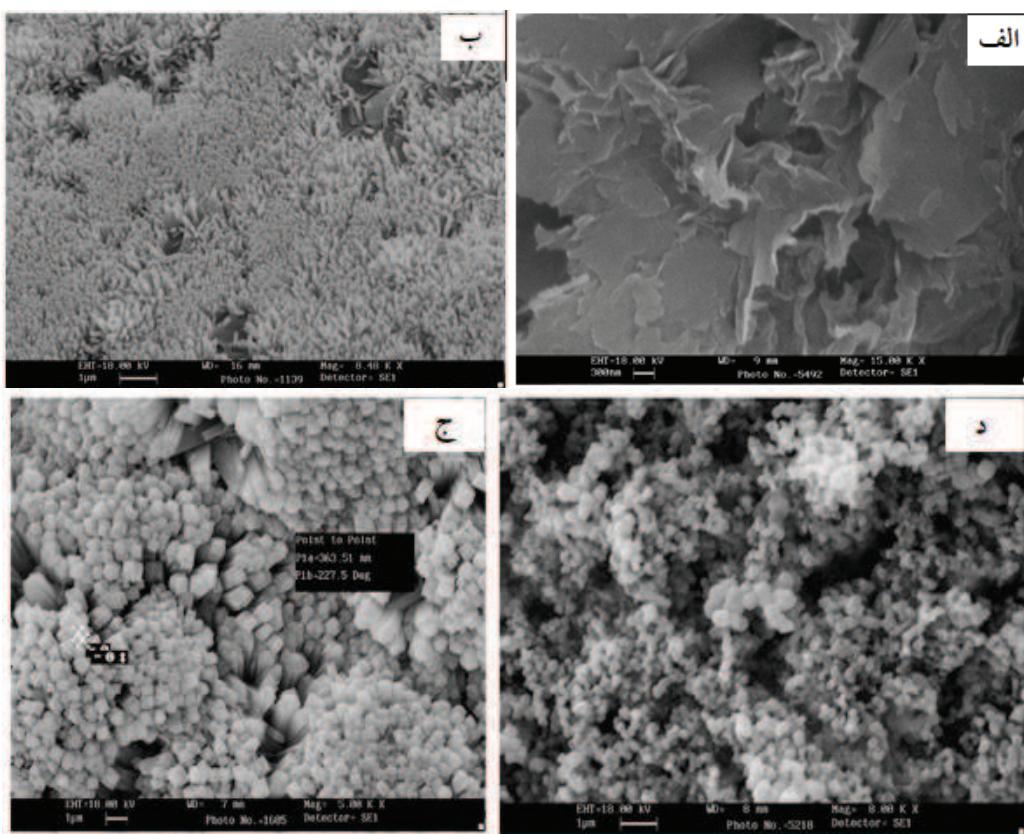
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FTO-،FTO-RGO (SEM) از مقطع نمونه‌های فتوآند FTO-RGO-ZnO(NP) و RGO- ZnO(NR) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۴ الف) قابل مشاهده است گرافن اکسید احیا شده به صورت لایه‌ای وجود دارد، شکل (۴ ب و ج) مربوط به نانو میله‌های ZnO و شکل (۴ د) مربوط به نانو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

۳-۳- بررسی الگوی تفرق اشعه X، از نانوذرات پوشش داده شده جهت تهیه فتوآند

شکل ۳ الگوی پراش پرتو اشعه X، نانوذرات ZnO و TiO_2 را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد حضور فاز ورتزایت اکسید روی و فاز آناتاز اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. همچنین اندازه کریستال‌های ذرات با استفاده $\text{TiO}_2 = ۱۱ \text{ nm}$ و معادله شرمناسبه گردید که به ترتیب $\text{ZnO} = ۳۰ \text{ nm}$ می‌باشد.



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



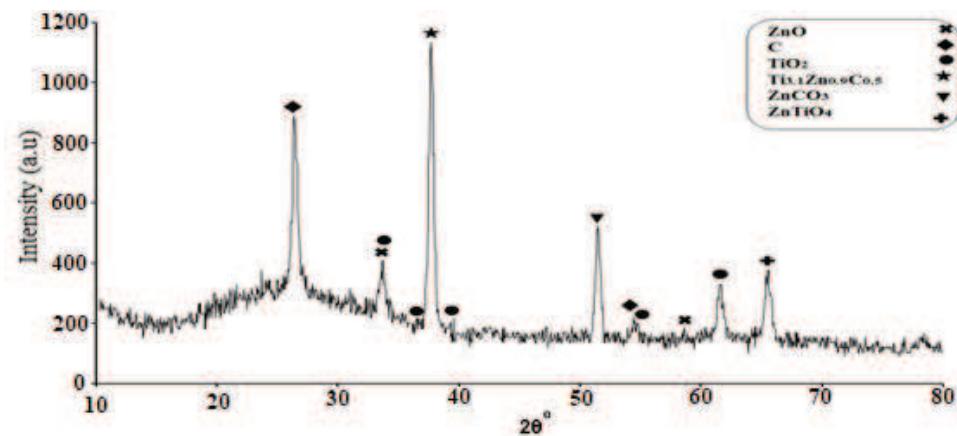
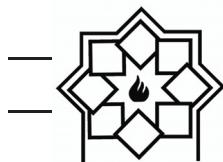
شکل ۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

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

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

۵-۳- پراش‌های اشعه X (XRD) FTO-RGO-ZnO-TiO₂ نمونه‌های

شکل ۵ پراش پرتو ایکس فوتواند RGO-ZnO-TiO_2 را

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

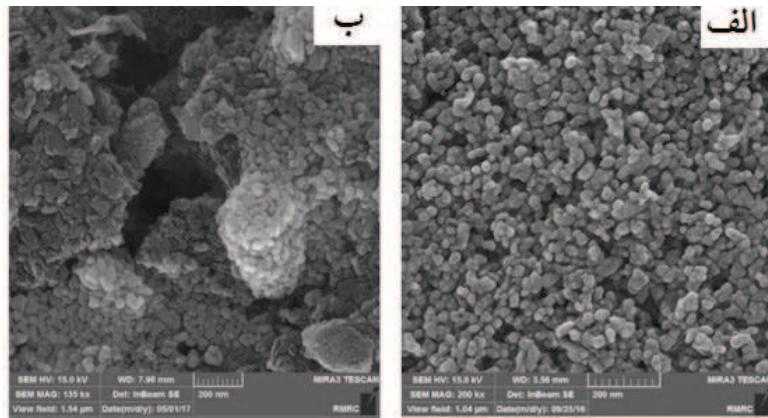
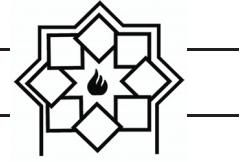
۳-۷- برسی و مقایسه خواص
فوتوآندهای ۳ لایه‌ایی FTO-
.RGO- ZnO (NR) -TiO₂ (NP)
FTO- RGO- ZnO (NP) -TiO₂
FTO- G- ZnO (NP)- (NP)
TiO₂ (NP)

۳-۷- مقایسه طیف‌سننجی امپدانس
الکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی
با فوتوآندهای ۳ لایه‌ایی FTO-
.RGO-ZnO (NR)- TiO₂ (NP)
FTO- RGO- ZnO (NP)-TiO₂
FTO- G- ZnO (NP)- (NP)
TiO₂ (NP)

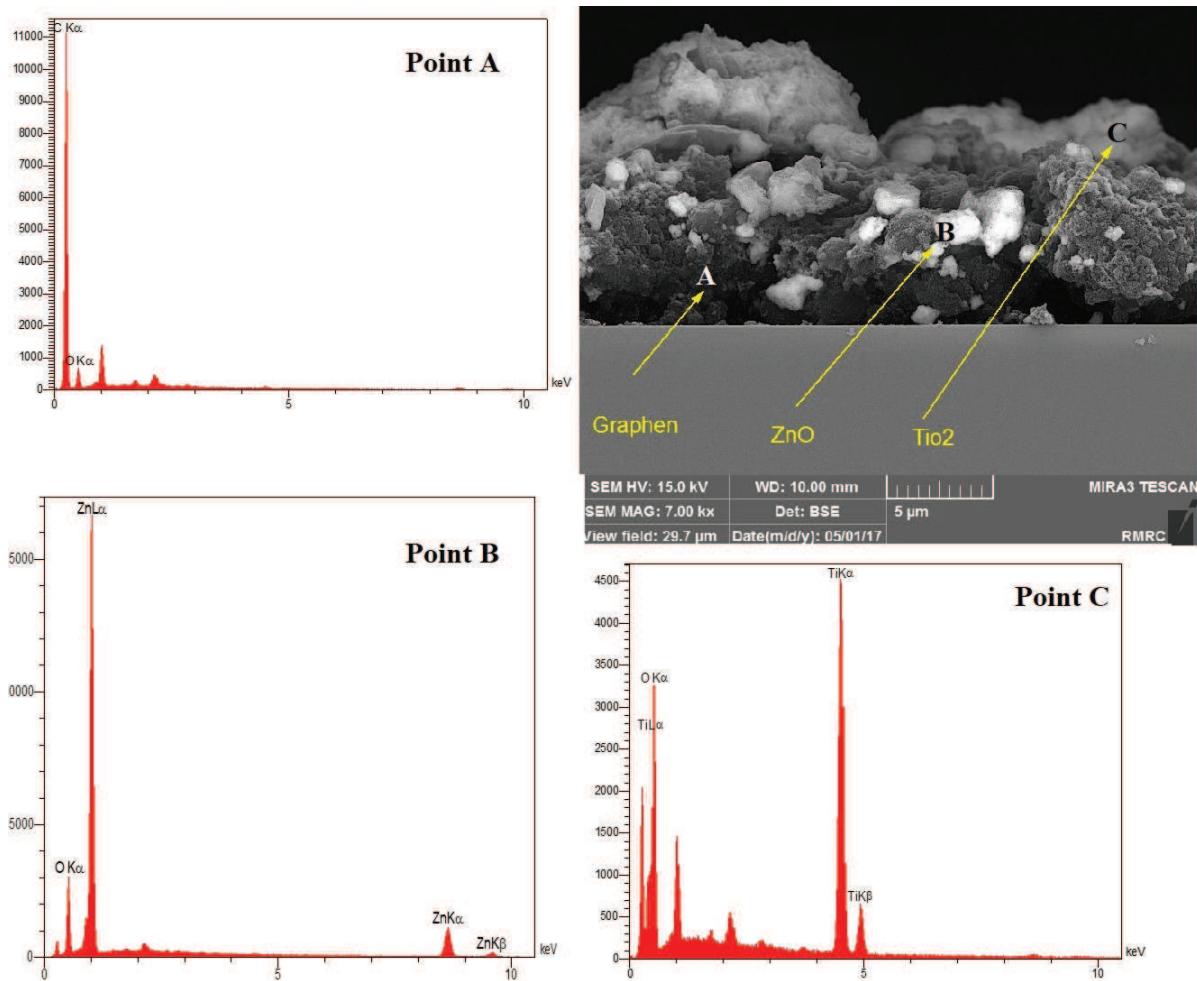
در شکل ۸ و ۹ نمودار نایکوییست طیف‌سننجی امپدانس
الکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی با فوتوآندهای ۳ لایه
ایی مشاهده می‌گردد، نتایج نشان می‌دهد نمونه فوتوآند
FTO-G-ZnO(NP)-TiO₂(NP) دارای مقاومت کمتری و
هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به بقیه نمونه است.

۳-۶- بررسی ریز ساختار نمونه‌های
فوتوآند RGO-ZnO (NP)-TiO₂
G-ZnO(NP)-TiO₂(NP) و (NP)
توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی
EDX (FESEM) به همراه روبشی

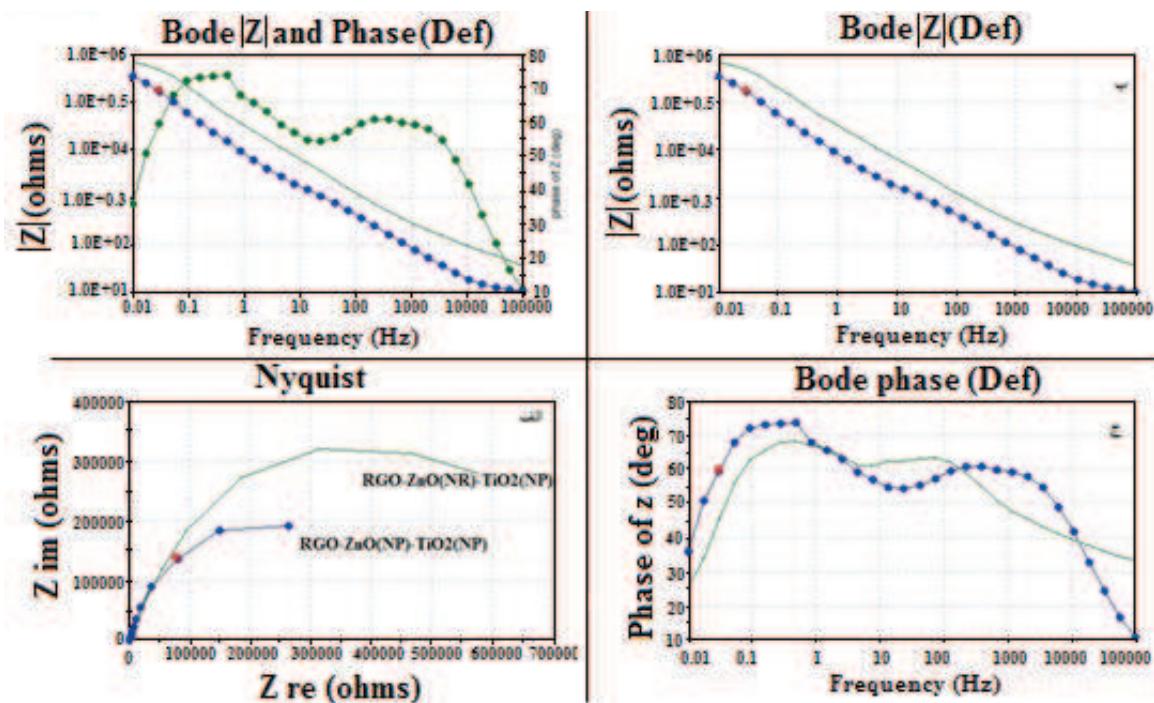
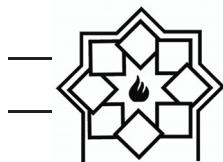
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح و مقطع به همراه طیف‌سننجی توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX) از دو قسمت نمونه‌های فوتوآند ۲ و ۳ که در شکل مشخص شده است به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد بر روی سطح نمونه ذرات TiO₂ (شکل الف ۶) با نظم خاصی پوشش داده 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 تائید کننده سنتز موفقیت آمیز این ترکیبات است.



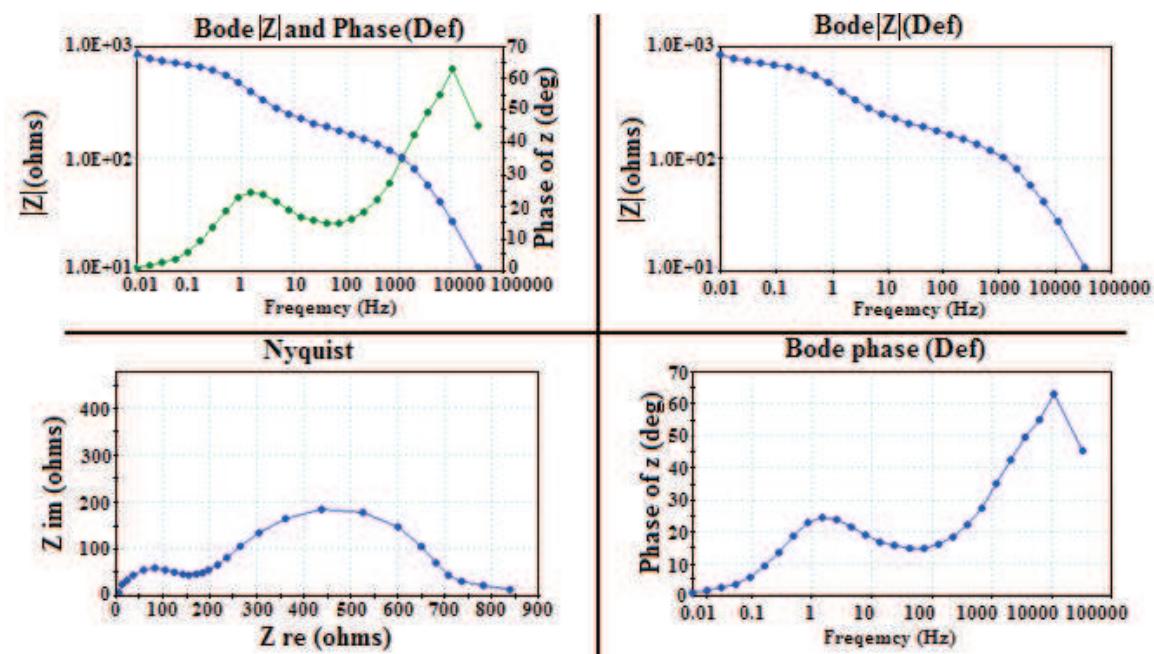
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح الف) نمونه ۲ ب) نمونه ۳



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح مقطع نمونه ب همراه EDX



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

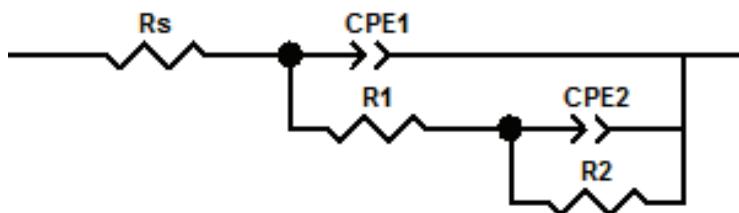


شکل ۹- نمودار نایکویست طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی سلول‌های خورشیدی با فتوآند ۳ لایه‌ای
FTO-G-ZnO(NP)-TiO₂(NP)



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 TiO_2 با ZnO پوشش داده شده می‌باشد، زمانی که در نمونه ۳ از G به جای RGO استفاده شد مجدد 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 دارد.

مدار معادل‌های مربوط به فتوآندهای مورد مصرف در سلول خورشیدی حساس شده با رنگ نمونه‌های FTO- FTO- RGO- ZnO ، RGO- ZnO (NR)- TiO_2 (NP) FTO- G- ZnO (NP)- TiO_2 و (NP)- TiO_2 (NP) (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)، محاسبه شده به

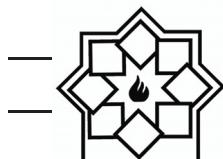


شکل ۱۰ - مدار معادل‌های مربوط به فتوآندهای FTO-RGO- ZnO (NP)- TiO_2 (NP)، FTO-RGO- ZnO (NR)- TiO_2 (NP) و FTO-G- ZnO (NP)- TiO_2 (NP)

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

Zt (Ω)	$R2$	$CPE2$ (F)	$R1$	$CPE1$ (F)	Rs	کد نمونه
۲۲۶۱/۳۷	$1/0.9 \times 10^6$	$4/74 \times 10^{-6}$	۲۰۷/۶	$2/29 \times 10^{-6}$	۹/۸۱	۱
۸۹۶/۱	$5/73 \times 10^5$	$1/11 \times 10^{-5}$	۲۵۸/۷	$1/40 \times 10^{-5}$	۱۰/۱	۲
۸۶/۴۱	$4/73 \times 10^3$	$1/0.2 \times 10^{-3}$	۷۳/۵۸	$3/43 \times 10^{-5}$	۱۱/۸۰	۳

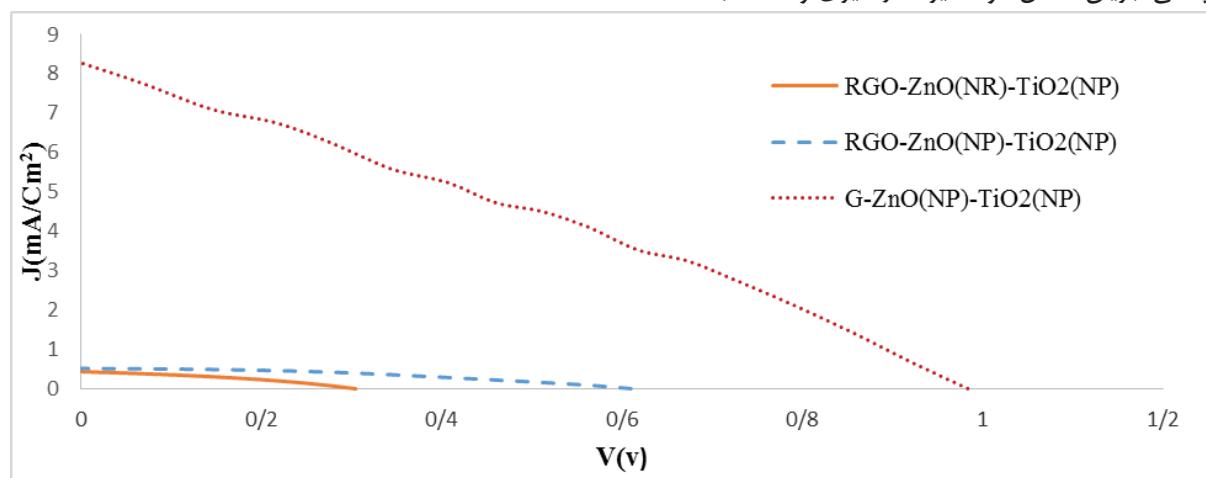
RS: مقاومت محلول، R1 و R2: مقاومت انتقال بار، CPE1 و CPE2: امپدانس خازنی



است و در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد نمونه FTO-G-ZnO(NP)-TiO₂(NP) دارای بازده بیشتری نسبت به تمامی نمونه‌های ساخته شده به عنوان فتوواند می‌باشد، که این موضوع به خاطر عدم حضور گروههای عاملی بر روی سطح گرافن و ساختار یکسان نانو ذرات ZnO و TiO₂ است که باعث افزایش چگالی سطحی نمونه‌ها و ایجاد مسیری مناسب جهت حرکت الکترون‌ها در نانو کامپوزیت شده است.

۲-۷-۳- مقایسه اثر فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی فتوواندهای ۳ لایه‌ایی FTO- RGO- ZnO (NR)-TiO₂ FTO- RGO- ZnO (NP)- (NP) FTO- G- ZnO و TiO₂ (NP) (NP)- TiO₂ (NP)

در شکل ۱۱ نمودار جریان- ولتاژ نمونه‌های فتوواند ۳ لایه‌ایی 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 فتوواندهای FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO₂(NP) و FTO-G- ZnO(NP)-TiO₂(NP) و FTO-RGO- ZnO(NP)-TiO₂(NP)

جدول ۳- نتایج حاصل از مشخصه‌یابی جریان- ولتاژ فتوواندهای FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO₂(NP) FTO-G- ZnO(NP)-TiO₂(NP) و FTO-RGO- ZnO(NP)-TiO₂(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- نتیجه‌گیری

- 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-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ 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 TiO₂ layer coated on submicrometer-sized ZnO nanocrystallite

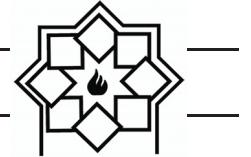
با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان چنین بیان کرد که در یک مقدار مشخص، نانو ذرات ZnO، چگالی سطحی بالاتری نسبت به نانو میله‌ها دارند، بنابراین با افزودن نانو ذرات TiO₂ عملکرد بیشتری از خود نشان داده، چون مسیر مناسب‌تری جهت حرکت الکترون‌ها در اختیار نانو کامپوزیت قرار می‌گیرد. به طور کلی می‌توان چنین بیان کرد نه تنها شکل ظاهری متفاوت ZnO بلکه نوع عامل کربنی RGO 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-TiO₂، دارای بازده سلول خورشیدی ۲/۳۱٪ در مقایسه با ۰/۱۲٪ می‌باشد و کاهش بازده سلول خورشیدی به دلیل حضور گروه‌های عاملی موجود بر سطح فوتوآند ZnO-TiO₂ بوده که می‌تواند عامل کاهش هدایت الکتریکی و کاهش بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای باشد.

مراجع

- [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 TiO₂ and its application to photocatalytic activation of methylene blue and E. Coli," Bulletin of Korean Chemical Society, Vol. 30, pp. 193-196, 2009.