

## تهیه نانوکامپوزیت متخلخل ZnO/MWCNT و نانوذرات ZnO از پیش ماده شبکه آلی - فلزی و استفاده از آنها به عنوان فوتوآند در ساخت سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

سمانه مظفری<sup>۱\*</sup>، آزاده سادات نعیمی<sup>۲</sup>

گروه علوم پایه، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، چابهار، ایران.  
گروه فیزیک، واحد علی‌آباد کتول، دانشگاه آزاد اسلامی، علی‌آباد کتول، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۲/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۴/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۴/۱۸

**چکیده** در این پژوهش، نانوکامپوزیت متخلخل ZnO/MWCNT و نانوذرات ZnO با استفاده از شبکه آلی - فلزی (MOF) بر پایه Zn تهیه شدند. هم‌چنین، به منظور مقایسه، نانوذرات ZnO بدون MOF نیز سنتز شدند. ساختار، مورفولوژی و اندازه نانوساختارها با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه (DSSCs) با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT و نانوذرات ZnO به عنوان فوتوآند، ساخته شدند. مشخص شد، که نانوذرات ZnO ساخته شده با MOF، مساحت ویژه بالاتر، جذب رنگدانه بیشتر و چگالی جریان مدار بسته بهتری را در مقایسه با ZnO مرجع بدون پیش ماده MOF نشان می‌دهد. به علاوه، اثر افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) به ساختار متخلخل ZnO بررسی شد و سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه فوتوآند ZnO/MWCNT، چگالی جریان مدار بسته  $23.89 \text{ mA cm}^{-2}$  و ولتاژ مدار باز  $0.68 \text{ V}$  و بازده تبدیل فوتون به الکتروسیته  $4.78\%$  درصد را نشان داد که در حدود  $15\%$  درصد بیشتر از بازده به دست آمده از سلول خورشیدی بر پایه فوتوآند ZnO ساخته شده از MOF با بازدهی  $4.06\%$  درصد است. افزایش بازدهی را می‌توان به افزایش رسانندگی الکتریکی در فوتوآند، اتصال محکم تراز رسانش آند با مولکول‌های رنگدانه و سطح تماس بیشتر فوتوآند با الکترولیت نسبت داد.

**کلمات کلیدی:** متخلخل، شبکه آلی - فلزی، سطح ویژه، سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، بازدهی.

## Preparation of Porous ZnO/MWCNT Nanocomposite and ZnO Nanoparticles Derived from Metal-Organic Framework and use them as Photoanode in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)

Samaneh Mozaffari<sup>\*1</sup>, Azadeh Sadat Naeimi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of basic Sciences, Faculty of Marine Sciences, Chabahar Maritime University, Chabahar, Iran.

<sup>2</sup>Department of Physics, Aliabad Katoul Branch, Islamic Azad University, Aliabad Katoul, Iran.

**Abstract** In this research, Zn/MWCNT porous nanocomposite and ZnO nanoparticles were prepared using Zn-based metal organic framework (MOF). Porous ZnO without MOF precursor was also synthesized. Structure, morphology and size of the films were analyzed by XRD and scanning electron microscope (SEM). Dye sensitized solar cells (DSSCs) were fabricated with ZnO/MWCNT nanocomposite and ZnO nanoparticles as photoanode. It was determined that ZnO based on MOF show higher surface area, more photon absorption and better short circuit current density compared with the reference ZnO without MOF precursor. Moreover, Effect of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) on the porous structure of ZnO was studied and DSSC based on ZnO/MWCNT photoanode exhibited a short circuit current density of  $23.89 \text{ mA cm}^{-2}$ , open circuit voltage of  $0.68 \text{ V}$ , and power conversion efficiency of  $4.78\%$ , which is almost  $15\%$  larger than that of the DSSC based on ZnO photoanode based on MOF ( $4.06\%$ ). The enhancement of efficiency in DSSCs made of ZnO/MWCNT nanocomposite can be attributed to the increase of the electrical conductivity of the photoanode, strong connection between conduction band of the anode with dye molecules and more contact surface of photoanode with electrolyte.

**Keywords:** Porous, Metal organic framework, Surface area, Dye sensitized solar cell, Efficiency.

## ۱- مقدمه

سازی دما و شرایط محیطی می‌توان به نانو ساختارهای متنوعی از اکسیدهای فلزی دست یافت [۸]. تاکنون، اکسیدهای فلزی گوناگونی با پیش‌ماده MOF تهیه شدند که از آن جمله می‌توان  $\text{CuO}$ ،  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{NiO}$  و ... اشاره کرد [۷].

یکی از اکتشافات بزرگ در زمینه نانو فناوری، کشف نانولوله‌های کربنی (CNT) است. این ساختارهای جدید، به علت دارا بودن سطح ویژه بالا، هدایت الکتریکی، حرارتی و مکانیکی مناسب، از دیگر مواد نانو ساختاری متمایز شده‌اند [۹]. امروزه از آن‌ها به‌طور گسترده در ساخت ترانزیستورها، حسگرها، صنایع ساختمان‌سازی، استحکام‌دهی کامپوزیت‌ها، افزایش بازدهی سلول‌های خورشیدی، جلیقه‌های ضدگلوله سبک و مستحکم، رنگ‌های رسانا و ماهیچه‌های مصنوعی با قدرت نیروی ۱۰۰ برابر بیشتر از ماهیچه‌های طبیعی، استفاده می‌شود [۱۰]. از نظر ساختار فیزیکی نانولوله‌های کربنی به دو دسته عمده نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و چنددیواره تقسیم‌بندی می‌شوند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره یکی از انواع مهم نانولوله‌های کربنی می‌باشد که دارای روش‌های ساخت پیچیده و بسیار گران هستند. این دسته از نانولوله‌ها از یک صفحه گرافن به ضخامت یک اتم، به شکل یک استوانه توخالی تشکیل شده‌اند و قطر آن‌ها از یک تا چندین نانومتر گزارش شده است. نانولوله‌های چنددیواره از چند صفحه گرافن استوانه‌ای هم‌مرکز ساخته شده‌اند به طوری که فاصله بین لایه‌های گرافن در این دسته از نانولوله‌ها به علت نیروی دافعه اتمی نمی‌تواند کمتر از ۰٫۳۴ نانومتر باشد. قطر خارجی این نانولوله‌ها بین دو تا چندین نانومتر است و دارای خواص متفاوتی نسبت به نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره هستند [۱۱]. به‌عنوان مثال، نانولوله‌های کربنی چنددیواره دارای استحکام مکانیکی کمتر و خاصیت گرمایی بهتری در مقایسه با نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره می‌باشند [۱۲].

فوتوآند متخلخل در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای (DSSCs) اکسیدهای فلزی نیم‌رسانایی با ضخامت کمتر از ۲۰ میکرون مانند  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SiO}_2$  و ... هستند. مولکول‌های رنگدانه بر روی نانوذرات اکسید فلزی قرار می‌گیرند تا نور خورشید را جذب کنند و الکترون را به ساختار فوتوآند تزریق

شبکه‌های آلی- فلزی (MOF) ساختارهایی منظم حاصل پیوند مواد معدنی و آلی با یکدیگر هستند که به دلیل قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلف، سال‌ها است که مورد توجه محققین در بخش‌های مختلف صنعت قرار گرفته‌اند [۱]. کاربردهای گوناگون این مواد به دلیل برخی ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها نظیر سطح آزاد بالا، استحکام حرارتی و مکانیکی مناسب، چگالی پایین و تخلخل بسیار بالا در فرایندهای مختلف رو به افزایش است [۲]. همان‌گونه که از نام این مواد مشخص است، شبکه‌های آلی- فلزی حاصل پیوند یون‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی می‌باشند، که اولین نمونه از آن را تامپک در سال ۱۹۶۵ تهیه کرد (شکل ۱) [۳]. هر چند از نمونه ساخته شده توسط تامپک در آن سال به‌عنوان ماده‌ای یاد می‌شود که امروزه به نام شبکه‌های آلی- فلزی یا MOF معروف است، اما تا حدود سه دهه پس از آن، یعنی تا سال ۱۹۹۰ این نوع از مواد مورد توجه و بررسی قرار نگرفتند. نخستین مفهوم امروزی این مواد با نام شبکه آلی- فلزی را نخستین بار Yaghi و همکاران با تولید نخستین نمونه آن با نام (MOF-5) به‌کار بردند [۱]. همان‌گونه که اشاره شد، ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد مانند چگالی کم و سطح ویژه بالا، سبب شده است که از MOFها به‌عنوان پیش‌ماده، در ساخت نانومواد مختلفی از جمله نانوکربن‌ها و نانو اکسیدهای فلزی در ابرخازن‌ها و باتری‌ها استفاده فراوانی شود [۴و۵]. سطح ویژه، تخلخل و رسانندگی نانو ساختارها در سطح الکتروود، اثر بسیار مهمی بر عملکرد و کارایی این سیستم‌ها دارد. افزایش میزان تخلخل، سطح تماس بین الکتروود و الکترولیت را بالا برده و در نتیجه سرعت انتقال الکترون را در مرز بین الکترولیت/ الکتروود افزایش می‌دهد [۶]. در سال‌های اخیر، مساحت سطح ویژه قابل دسترس از مقدار  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  که مربوط به کربن‌ها می‌باشد، به مقادیر بزرگ‌تر  $4500-5900 \text{ m}^2/\text{g}$  در MOFها افزایش یافته است [۷]. بنابراین نانو شبکه‌های آلی- فلزی می‌توانند پیش‌ماده مناسبی جهت تهیه نانوموادمانند نانوذرات، نانو اکسیدهای فلزی و ... باشند. تحت دمای مناسب و اتمسفر هوا یا گازهای بی‌اثر، یون‌های فلزی در MOFها می‌توانند به نانوذرات یا نانو ساختارهای اکسید فلزی تبدیل شوند. با بهینه-

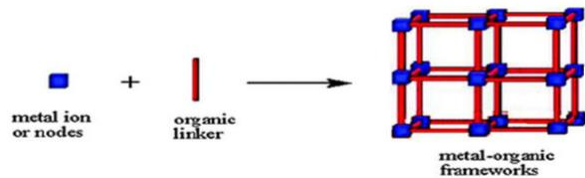
## ۱-۲ اصلاح MWCNT

۰/۶ گرم، MWCNT درون ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسیدی شامل اسید نیتریک و اسید سولفوریک به نسبت سه به یک ریخته شد. سپس تحت دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت سه ساعت قرار گرفت و پس از سانتریفیوژ و چندین بار شستشو با آب دیونیزه در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۱۵].

## ۲-۲ تهیه نانوساختار متخلخل ZnO/MWCNT از پیش ماده MOF

۳/۳۵ میلی گرم، MWCNT اصلاح شده و ۱۵۰ میلی گرم پلی وینیل پیرولیدن، درون ۵۰ میلی لیتر متانول خالص ریخته شد و به مدت یک ساعت تحت التراسونیک قرار گرفت. سپس ۷۳۴ میلی گرم،  $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  به آن اضافه و به مدت یک ساعت هم زده شد (محلول ۱). در ظرفی دیگر ۸۱۰ میلی گرم، ۲- متیل ایمیدازول درون ۵۰ میلی لیتر متانول ریخته شد (محلول ۲). محلول ۲ به محلول ۱ افزوده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق نگه داشته شد. رسوب حاصل پس از سانتریفیوژ و شستشو با متانول، به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک و در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  (سرعت  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) به مدت دو ساعت در شرایط محیطی پخت داده شد. شکل ۲ فرایند تشکیل نانوکامپوزیت متخلخل ZnO/MWCNT را نشان می دهد. به منظور مقایسه، نانوذرات ZnO نیز به همین روش، بدون MWCNT تهیه گردید [۱۵].

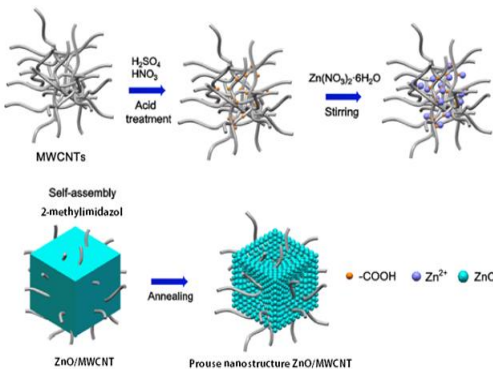
کنند. هر چه سطح ویژه نانوذرات اکسید فلزی در فوتوآند بیشتر باشد مولکول های رنگدانه بیشتری در ساختار قرار می گیرد و در نتیجه الکترون بیشتری در سلول تولید می شود. این پدیده سبب افزایش جریان تولیدی و در نتیجه افزایش میزان بازدهی می شود [۱۳]. روش های شیمیایی زیادی به منظور افزایش سطح ویژه نانوذرات اکسید فلزی وجود دارد که خود مشکلاتی را به همراه دارند، اما به نظر می رسد تهیه اکسیدهای فلزی از پیش ماده اولیه شبکه آلی- فلزی راه حل بسیار مفیدی در افزایش سطح موثر در ساختارهای اکسید فلزی باشد [۱۴]. در این پژوهش، به منظور افزایش تخلخل در نانوساختار اکسید فلزی (ZnO)، از شبکه آلی- فلزی، به عنوان پیش ماده اولیه استفاده شد. هم چنین، جهت افزایش رسانایی نانوساختار ZnO، نانولوله های کربنی چنددیواره (MWCNT) به آن اضافه شد. به دلیل روش ساخت آسان، مقرون به صرفه بودن و تولید در مقیاس انبوه به منظور تجاری سازی، نانولوله های کربنی چند- دیواره انتخاب شدند و اثر افزودن MWCNT بر عملکرد فوتوولتائیک سلول خورشیدی رنگدانه ای (DSSC) مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۱. ساختار کلی MOFها، یونها یا خوشه های فلزی در راس ها و لیگندهای فلزی به عنوان اتصال دهنده ها [۳].

## ۲-۲ روش تحقیق

مواد مورد استفاده شامل اسید نیتریک، اسید سولفوریک، پلی وینیل پیرولیدن (PVP)، آلفا تریپینول، اتیلن سلولز، سولفات روی ( $\text{ZnSO}_4$ )، اتانول خالص، متانول، نانو-لوله های کربنی چنددیواره (MWCNT)، ۲- متیل ایمیدازول تهیه شده از شرکت مرک و رنگدانه N719، سرلین، چسب پلاتینی، شیشه رسانای FTO، الکترولیت با کارایی بالا شامل یدید، تری یدید، والرونیتریل / استونیتریل از شرکت شریف سولار خریداری شدند.



شکل ۲. فرایند تشکیل نانوکامپوزیت متخلخل ZnO/MWCNT [۱۱].

## ۳-۲ تهیه نانوذرات ZnO بدون پیش ماده MOF

۱۰۰ میلی لیتر محلول  $0.2\text{ M}$ ، هیدروکسید سدیم به صورت قطره قطره به  $100$  میلی لیتر محلول  $0.1\text{ M}$   $\text{ZnSO}_4$

یک قطره محلول ۱۰ میلی مولار،  $H_2PtCl_6$  بر روی زیرلایه‌های FTO چکانده شد و پس از خشک شدن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $450^\circ C$  حرارت داده شدند [۱۸].

### ۲-۷ سرهم‌بندی سلول

فوتوآند و کاتدی که در مراحل قبل تهیه شدند، با استفاده از سرلین به یکدیگر چسبانده شدند و در نهایت الکترولیت حاوی  $I/I_3^-$  با ایجاد خلأ از سمت سوراخ تعبیه شده بر روی الکترود شمارنده وارد سلول شد و با استفاده از شیشه و چسب سرلین، سوراخ به‌طور کامل پوشانده شد [۱۸].

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۳ تصاویر (الف) SEM و (ب) TEM نانوکامپوزیت متخلخل ZnO/MWCNT و تصاویر (ج) و (د)، SEM نانوذرات ZnO را نشان می‌دهد. با استفاده از نرم‌افزار دیجی مایزر، اندازه میانگین دانه‌ها و با استفاده از نرم‌افزار اورجین و تابع لوگ نرمال، انحراف معیار و نمودار ستونی فراوانی دانه‌ها در بازه‌های مختلف رسم شده است. پس از به-دست آوردن اندازه دانه‌ها به‌صورت تصادفی توسط نرم‌افزار دیجی مایزر، داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار اورجین با تابع لوگ نرمال برازش داده شدند و با استفاده از فرمول‌های زیر اندازه میانگین دانه‌ها و انحراف معیار آن‌ها به‌دست آمد.

$$F(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D} \exp\left(-\frac{\ln\left(\frac{D}{D_0}\right)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (2)$$

$$\sigma_D = \langle D \rangle (\exp(\sigma^2) - 1)^{1/2} \quad (3)$$

در این روابط،  $D_0$  و  $\sigma$  ثابت،  $D$  اندازه متوسط ذرات و  $\sigma_D$  انحراف معیار می‌باشند.  $D_0$ ، انحراف معیار و متوسط قطر ذرات برای نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT (شکل الف)، به-ترتیب ۰٫۳۸، ۷۳٫۱۹ و ۷۸٫۶۳ نانومتر، برای ZnO برپایه MOF (شکل ج)، ۰٫۷۰، ۸۴٫۳۱ و ۱۰۸٫۱۹ نانومتر و برای ZnO بدون پیش‌ماده MOF (شکل د)، ۰٫۳۳، ۱۱۱٫۹۵ و ۱۱۸٫۳۲ نانومتر تخمین زده شدند. هم‌چنین تصاویر TEM برای نانوکامپوزیت، نشان می‌دهد که MWCNTها به‌خوبی درون ساختار ZnO قرار گرفته‌اند.

حین هم‌زدن اضافه شد و محلول به‌مدت شش ساعت در دمای محیط تحت هم‌زدن قرار گرفت. پودر ZnO پس از سانتریفیوژ و چنین بار شستشو با آب مقطر و اتانول تحت دمای  $80^\circ C$  به مدت پنج ساعت خشک شد [۱۶].

### ۲-۴ تهیه خمیر نانوکامپوزیت متخلخل ZnO/MWCNT

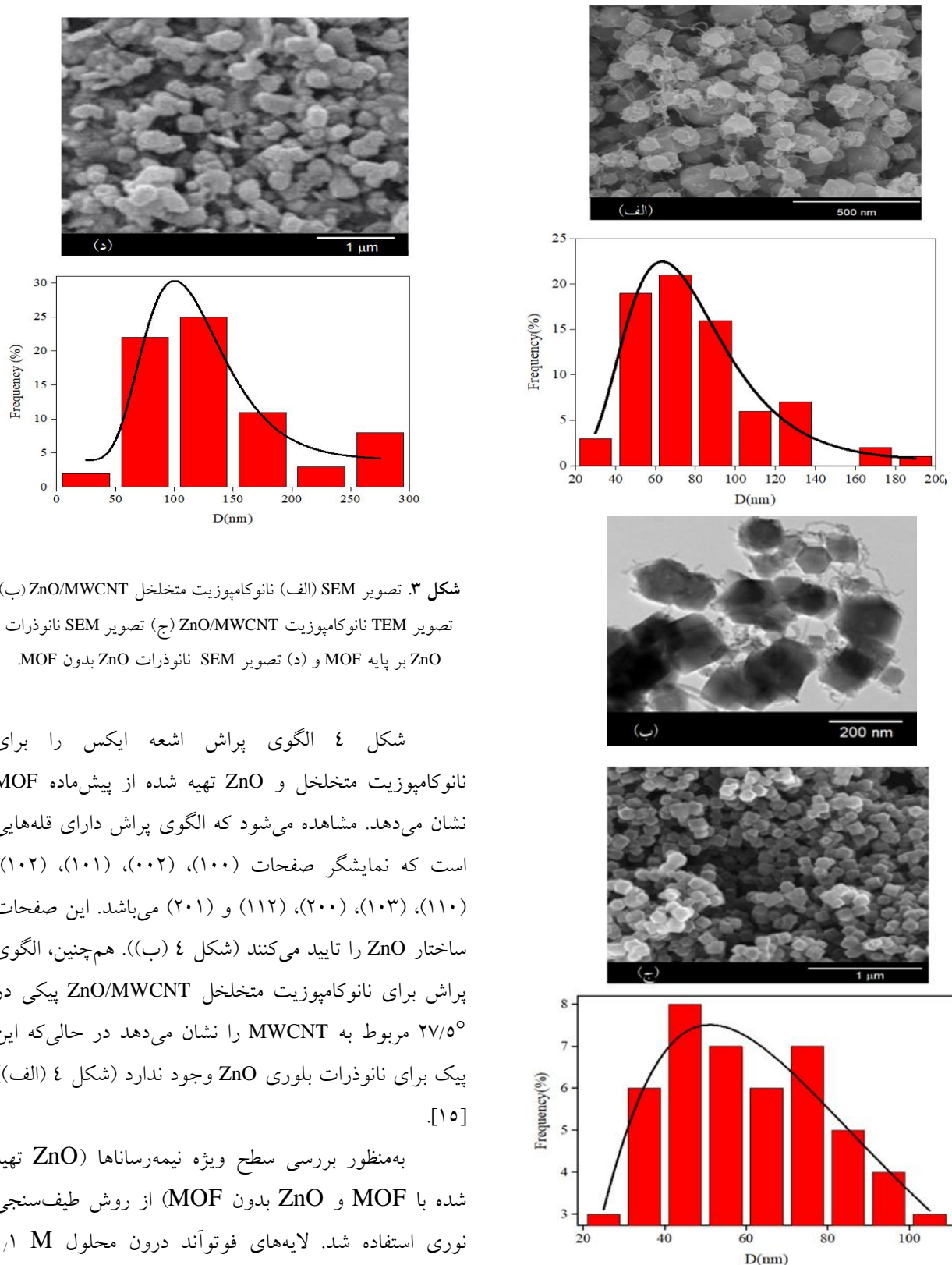
۰٫۸ گرم، پودر ZnO/MWCNT درون ۱۰ میلی‌لیتر اتانول خالص ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه التراسونیک شد. پس از آن ۳٫۲۴ گرم، آلفا تریپنول به آن اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت التراسونیک قرار گرفت. در مرحله بعد، ۰٫۲۴ گرم اتیلن سلولز در ۳٫۷۶ گرم اتانول به محلول اول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه التراسونیک شد. جهت تهیه خمیر، با گرانیوی مناسب، با استفاده از دستگاه تبخیرکننده دورانی در دمای  $50^\circ C$  به مدت ۲۰ دقیقه، اتانول موجود در خمیر حذف شد. خمیر ZnO با پیش‌ماده MOF و ZnO مرجع نیز به همین روش تهیه شدند، با این تفاوت که به‌جای پودر ZnO/MWCNT از پودرهای ZnO استفاده گردید [۱۷].

### ۲-۵ ساخت فوتوآند

به‌منظور ساخت فوتوآند، ابتدا شیشه‌های رسانای FTO به‌ترتیب با آب مقطر، استون، ایزوپروپانول و اتانول هر یک به-مدت ۲۰ دقیقه تحت التراسونیک قرار گرفتند. جهت جلوگیری از بازترکیب الکترون و حفره‌ها با یکدیگر، زیرلایه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول آبی ۴۰ میلی مولار  $TiCl_4$  در دمای  $70^\circ C$  قرار داده شدند. پس از لایه‌نشانی لایه سدکننده، چسب خمیری شکل، حاوی ZnO/MWCNT و ZnO با استفاده از روش دکتر بلید (لایه‌نشانی غلطکی) بر روی زیرلایه‌ها نشانده شد و نمونه‌ها پس از خشک شدن در آن در دمای  $120^\circ C$ ، به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای  $500^\circ C$  پخت داده شدند تا همه پلیمرها و مواد آلی موجود در لایه حذف شود. در مرحله بعد لایه‌ها در محلول ۰٫۵ میلی مولار، N719 به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند [۱۷].

### ۲-۶ ساخت کاتد

جهت وارد نمودن الکترولیت حاوی  $I/I_3^-$ ، با استفاده از مته مینیاتوری، تک سوراخ کوچکی بر روی زیرلایه‌های FTOها ایجاد شد و زیر لایه‌ها به‌طور کامل شستشو داده شدند. سپس



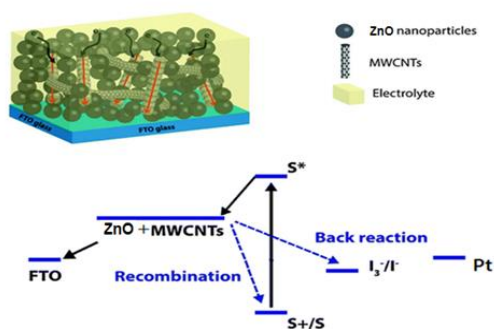
شکل ۳. تصویر SEM (الف) نانوکامپوزیت متخلخل ZnO/MWCNT (ب) تصویر TEM نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT (ج) تصویر SEM نانوذرات ZnO بر پایه MOF و (د) تصویر SEM نانوذرات ZnO بدون MOF.

شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس را برای نانوکامپوزیت متخلخل و ZnO تهیه شده از پیش ماده MOF نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که الگوی پراش دارای قله‌هایی است که نمایشگر صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۰۱) می‌باشد. این صفحات ساختار ZnO را تایید می‌کنند (شکل ۴ (ب)). هم‌چنین، الگوی پراش برای نانوکامپوزیت متخلخل ZnO/MWCNT پیکی در  $27/5^\circ$  مربوط به MWCNT را نشان می‌دهد در حالی که این پیک برای نانوذرات بلوری ZnO وجود ندارد (شکل ۴ (الف)). [۱۵]

به منظور بررسی سطح ویژه نیمه‌رساناها (ZnO تهیه شده با MOF و ZnO بدون MOF) از روش طیف‌سنجی نوری استفاده شد. لایه‌های فوتوآند درون محلول ۰٫۱ M هیدروکسید سدیم (NaOH) با حلال اتانول به مدت یک ساعت قرار گرفتند تا رنگدانه N719 از سطح نانوذرات جدا شود. محلول صورتی به دست آمده درون سل کوآتز ریخته و طیف جذبی آن اندازه‌گیری شد (شکل ۵).

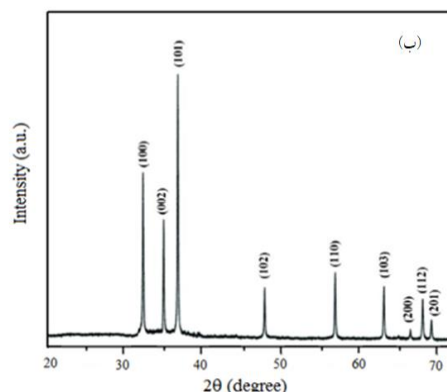
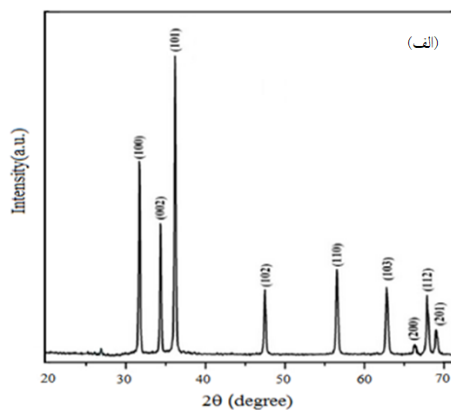


شکل ۶ شمایی از محل قرار گرفتن نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT و ترازهای انرژی مربوط به DSSC را نشان می‌دهد. انتخاب صحیح مواد با ترازهای انرژی مناسب بر روی عملکرد سلول فوتولتائیک نقش بسیار مهمی دارد. به‌طور کلی پایین‌ترین سطح انرژی اشغال نشده (تراز LOMO) رنگدانه باید بالاتر از نوار رسانش نانوکامپوزیت قرار گیرد تا الکترون به راحتی وارد تراز رسانش نیمه‌رسانا شود. همچنین بالاترین سطح انرژی اشغال شده (تراز HOMO) رنگدانه باید پایین‌تر از پتانسیل اکسایش و کاهش الکترولیت باشد تا مسیر برای انتقال بهتر حفره، از رنگدانه به الکترولیت فراهم شود [۲۱]. در این پژوهش نانوساختارهای سنتز شده با توجه به ترازهای انرژی که دارند، به عنوان نیمه‌رسانای نوع n در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای انتخاب شدند [۲۲].



شکل ۶. طرح‌واره‌ای از قرار گرفتن نانوساختار نیمه‌رسانای ZnO/MWCNT و ترازهای انرژی در DSSC [۱۸].

شکل ۷ منحنی جریان-ولتاژ و جدول ۱ پارامترهای به‌دست آمده از منحنی جریان-ولتاژ را برای سلول‌های خورشیدی بر پایه ZnO/MWCNT و ZnO نشان می‌دهد. چگالی جریان مدار بسته ( $J_{sc}$ ) برای سلول‌های ساخته شده بر پایه MOF در مقایسه با سلول‌های ساخته شده بدون پیش‌ماده MOF افزایش یافته است. زیاد شدن سطح ویژه در نیمه-رساناهای ساخته شده با MOF، رنگدانه بیشتری را جذب کرده و تعداد فوتون‌های بیشتری به اکسایتون تبدیل شده است. این عامل سبب افزایش  $J_{sc}$  در سلول خورشیدی بر پایه MOF گردیده است [۲۳ و ۲۴]. تصاویر SEM نیز نشان می‌دهد که در ZnO با پیش‌ماده MOF نانوذرات ریزتر، و در نتیجه مساحت سطح ویژه در مقایسه با ZnO بدون پیش‌ماده MOF افزایش

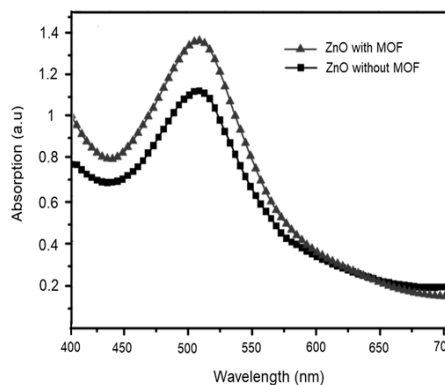


شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس (الف) ZnO/MWCNT و (ب) ZnO

بر اساس جذب رنگدانه و اندازه‌گیری غلظت محلول با استفاده از قانون بیر-لامبرت معادله ۴، مقدار رنگدانه بارگذاری شده در ساختار فوتوآند ZnO تهیه شده با MOF،  $9.78 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$  و برای ZnO بدون MOF،  $8.01 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$  تخمین زده شد [۱۹ و ۲۰].

$$A = \epsilon bc \quad (۴)$$

در این رابطه، A ضریب جذب،  $\epsilon$  ضریب جذب مولی رنگدانه N719، c غلظت و b طول قسمتی از محلول که در مسیر نور قرار می‌گیرد.



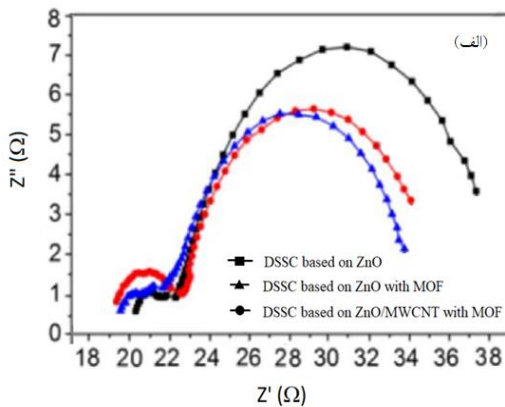
شکل ۵. طیف جذب رنگدانه N719 درون محلول ۰٫۱ M (NaOH) با حلال اتانول.

می‌آید.  $R_{ct2}$  برای سلول با ZnO مرجع، مقدار ۱۸٫۳ اهم، برای سلول بر پایه ZnO با پیش ماده MOF، ۱۵ اهم و برای سلول ساخته شده از نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT مقدار ۱۴٫۲ اهم به دست آمد. مشخص است که کاهش مقاومت در مرز بین الکترولیت/ فوتوآند، سرعت انتقال یونی را بیشتر کرده و منجر به افزایش جریان در سلول شده است. نتایج حاصل از این آنالیز، داده‌های به دست آمده از منحنی مشخصه جریان- ولتاژ را به خوبی تایید می‌کند.

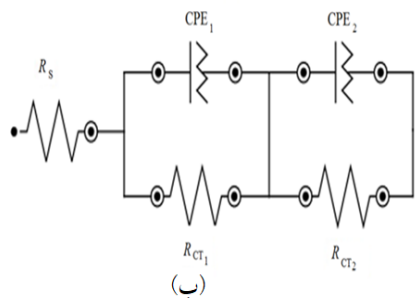
جدول ۱. پارامترهای به دست آمده از نمودار جریان- ولتاژ

DSSCs

Efficiency (%)	Fill factor	Jsc(mA cm <sup>-2</sup> )	Voc (volt)	نمونه
۴٫۷۸	۰٫۲۸	۲۳٫۸۹	۰٫۶۸	سلول خورشیدی بر پایه ZnO/MWCNT
۴٫۰۶	۰٫۲۷	۲۲٫۷۱	۰٫۶۶	سلول خورشیدی بر پایه ZnO با پیش ماده MOF
۳٫۲۰	۰٫۲۸	۱۹٫۱۶	۰٫۶۵	سلول خورشیدی بر پایه ZnO بدون پیش ماده MOF



(الف)

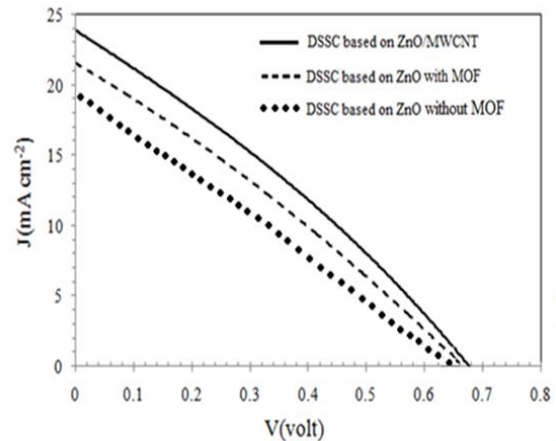


(ب)

شکل ۸. (الف) نمودار نایکویست و (ب) مدار معادل حاصل از

طیف امپدانس الکتروشیمیایی، برای سلول‌ها با فوتوآندهای مختلف.

داشته است. همچنین وجود MWCNT به صورت شاخک‌ها در ساختار نانوکامپوزیت، سطح تماس آن را با الکترولیت بیشتر کرده به طوری که انتقالات یونی در مرز الکترولیت/ فوتوآند راحت تر صورت گرفته است. به علاوه، اصلاح MWCNT و ایجاد گروه‌های عاملی COOH بر روی آن، اتصالات بین نانوکامپوزیت و مولکول‌های رنگدانه را قوی تر کرده و مجموع همه عوامل منجر به افزایش جریان در DSSC بر پایه نانوکامپوزیت شده است [۲۷-۲۵]. ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ ) و فاکتور پرشدگی (Fill factor) برای هر سه نمونه تغییر قابل ملاحظه‌ای را نشان نداد. بهترین بازدهی (Efficiency) برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده با آند ZnO/MWCNT به دست آمد.



شکل ۷. منحنی جریان- ولتاژ سلول خورشیدی بر پایه نانوکامپوزیت متخلخل ZnO/MWCNT و نانوذرات ZnO با و بدون پیش ماده MOF.

آنالیز طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، بر

روی سلول‌ها بر پایه فوتوآندهای مختلف انجام شد. شکل ۸ (الف)، نمودار نایکویست سلول‌ها را در شرایط نوردهی، نشان می‌دهد. در هر نمودار نایکویست، دو نیم‌دایره مشاهده می‌شود.  $CPE_1$  و  $R_{ct1}$  (عنصر فاز ثابت) متناظر است با مقاومت انتقال بار و ظرفیت خازنی در مرز الکترولیت/ الکتروود شمارنده (نیم-دایره کوچک)،  $CPE_2$  و  $R_{ct2}$  مربوط به مقاومت انتقال بار و ظرفیت خازنی در مرز الکترولیت/ فوتوآند (نیم‌دایره بزرگ) و  $R_s$  مقاومت سری ناشی از اتصالات هستند [۲۸-۳۰]. در شکل ۸ (ب)، مدار معادل حاصل از طیف امپدانس رسم شده است.

پارامترهای الکتروشیمیایی از برازش طیف امپدانس به دست

9. Korneva, G., Ye, H., Gogotsi, Y., Halverson, D., Fried, G., Bradley, J.C., Kornev K.G., Carbon nanotube loaded with magnetic particles, *Nano Letters*, 2005, 5, 879-884.
10. Su, Q., Li, J., Du, G., Xu, B., In situ synthesis of iron/nickel sulfide nanostructure filled carbon nanotube and their electromagnetic and microwave-absorbing properties, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 1838-1842.
11. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Physics of carbon nanotubes, *Carbon*, 1995, 33, 883-891.
12. Du, G., Li, W., Liu, Y., Filling carbon nanotubes with Co9S8 nanowires through in situ catalyst transition and extrusion, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112, 1890-1895.
13. Denizalti, S., KhalafAli, A., Ela Mesut, Ç., SuleErten-Ela, E., Dye-sensitized solar cells using ionic liquids as redox mediator, *Chemical Physics Letters*, 2018, 691, 373-378.
14. Hui Yap, M., Fow. K. L., Zheng Chen, G., Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures, *Green Energy and Environment*, 2017, 2, 218-245.
15. Zou, Y., Qi, Z., Ma, Z., Jiang, W., Hu, R., Duan, J., MOF-derived porous ZnO/MWCNTs nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 788, 184-191.
16. Moezzi, A., McDonagh, A.M., Cortie, M.B., Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 185, 1-22.
17. Yang, M., Dong, B., Yang, X., Xiang, W., Ye, Z., Wang, E., Wan, L., Zhao, L., Wang, S., TiO<sub>2</sub> nanoparticle/nanofiber-ZnO photoanode for the enhancement of the efficiency of dye sensitized solar cells, *RSC Advances*, 2017, 7, 41738-41744.
18. Arof, A.K., Noor, I.M., Buraidah, M.H., Bandara, W.J., Careem, M.A., Albinsson, I., Mellander, B.E., Polyacrylonitrile gel polymer electrolyte based dye sensitized solar cells for a prototype solar panel, *Electrochimica Acta*, 2017, 251, 223-234.
19. Liua, R., Qianga, L.S., Yangb, W.D., Liub H.Y., Enhanced conversion efficiency of dye-sensitized solar cells using Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> emodified TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Journal of Power Sources*, 2013, 223, 254-258.
20. Jung H.G., Kang, Y.S., Sun Y.K., Anatase TiO<sub>2</sub> spheres with high surface area and mesoporous structure via a hydrothermal process for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 4637-4641.
21. Oku, T., Kobayashi, K., Suzuki, A., Kikuchi K., Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>-based dye-sensitized solar cells, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21, 122-126.
22. Benetti, D., Dembele, K.T., Benavides, J., Zhao H., Cloutier, N., Concina, I., Vomiero, A., Rosei F., Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4, 1-11.
23. Liu, B.T., Liou, J.Y., High efficiency of dye-sensitized solar cells with two-layer mesoporous photoanodes fabricated in a low temperature process, *Electrochimica Acta*, 2018, 261, 421-427.
24. Xu, L., Xu, J., Hu, H., Cui, C., Ding, Z., Yan, Y., Lin P., Wang, P., Hierarchical submicroflowers assembled from ultrathin anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets as light scattering centers in TiO<sub>2</sub> photoanodes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 776, 1002-1008.
25. Zhang, L., Cole, J.M., Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7, 3427-3455.
26. Mozaffari, S., Nateghi, M.R., Borhani Zarandi, M.,

### ۳- نتیجه گیری

در این پژوهش از شبکه آلی- فلزی به عنوان پیش ماده اولیه جهت آماده سازی نانوساختارهای متخلخل ZnO/MWCN و ZnO استفاده شد. جهت مقایسه، نانو ذرات ZnO بدون پیش ماده MOF نیز تهیه و به عنوان آند در سلول های خورشیدی حساس شده به رنگدانه به کار گرفته شدند. افزایش سطح ویژه موثر در نانوذرات با پیش ماده MOF منجر به جذب مولکول های رنگدانه بیشتر و افزایش در جریان مدار بسته در سلول ها شد. هم چنین اثر MWCNT بر عملکرد DSSC مورد مطالعه قرار گرفت. اصلاح MWCNT با استفاده از اسید و تشکیل گروه های عاملی COOH بر روی آن سبب تقویت اتصالات بین نیمه رسانای ZnO با مولکول های رنگدانه شد. به علاوه وجود MWCNT سطح تماس بین الکترولیت و آند را افزایش داد و در نتیجه سبب بهبود عملکرد سلول فوتولتائیک گردید. نتایج حاصل از طیف امپدانس نیز داده های به دست آمده از منحنی مشخصه جریان- ولتاژ را به خوبی تایید کرد.

### مراجع

1. Li, W., Wu, X., Han, N., Chen, J., Qian, X., Deng, Y., Tang, W., Chen, Y., MOF-derived hierarchical hollow ZnO nanocages with enhanced low-concentration V<sub>OC</sub> gas-sensing performance, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 225, 158-166.
2. Jiang, J., Recent development of in silico molecular modeling for gas and liquid separations in metal organic frameworks, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2012, 1, 138-144.
3. Quartarone E., Dall'Asta, V., Resmini, A., Tealdi, C., Tredici, I.G., Tamburini, U.A., Mustarelli, P., Graphite-coated ZnO nanosheets as high-capacity, highly stable, and binder-free anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2016, 320, 314-321.
4. Tian, D., Zhou, X.L., Zhang, Y.H., Zhou, Z., Bu, X.H., MOF derived porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow tetrahedra with excellent performance as anode materials for lithium-ion batteries, *Inorganic Chemistry*, 2015, 54, 8159-8161.
5. Zeng, G., Chen, Y., Chen, L., Xiong, P., Wei, M., Hierarchical cerium oxide derived from metal-organic frameworks for high performance supercapacitor electrodes, *Electrochimica Acta*, 2016, 222, 773-780.
6. Salunkhe R.R., Kaneti Y.V., Yamauchi Y., Metal-organic framework-derived nanoporous metal oxides toward supercapacitor applications: progress and prospects, *ACS Nano*, 2017, 11, 5293-5308.
7. Li, J.R., Kuppler, R. J., Zhou, H. C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 2009, 38, 1477-1504.
8. Xia, W., Mahmood, A., Zou, R., Xu, Q., Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion, *Energy and Environment Sciences*, 2015, 8, 1837-1866.



- Effect of multi anchoring groups of catecholamine polymer dyes on the electrical characteristics of metal free dye-sensitized solar cells: A comparison study, *Solar Energy*, 2014, 106, 63-71.
27. Galoppini, E., Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248, 1283-1297.
  28. Frei, H., Fitzmaurice, D.J., Gratzel, M., Surface chelation of semiconductors and interfacial electron transfer. *Langmuir*, 1990, 6, 198-206.
  29. Mozaffari, S., Dehghan, M., Borhani Zarandi, M., Nateghi, M.R., Effect of single-wall carbon nanotubes on the properties of polymeric gel electrolyte dye-sensitized solar cells, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18, 655-663.
  30. Lim, S.J., Kang, Y.S., Won Kim, D., Dye-sensitized solar cells with quasi-solid-state cross-linked polymer electrolytes containing aluminum oxide, *Electrochemistry Communication*, 2011, 56, 2031-2035.