

## سنتز نانوکامپوزیت پلی آنیلین-گرافن به عنوان الکترود مقابل در سلول خورشیدی حساس شده به رنگ

زهرا بانشی<sup>۱</sup>، عباس بهجت<sup>۱</sup>، فاطمه استواری<sup>۲</sup>، فاطمه جعفری ندوشن<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

<sup>۲</sup> گروه پژوهشی فوتونیک مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد

<sup>۳</sup> گروه حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

چکیده- در این مطالعه، از نانوکامپوزیت پلی آنیلین-گرافن به جای پلاتین در سلول خورشیدی حساس شده به رنگ استفاده گردیده است. این نانوکامپوزیت به عنوان الکترود مقابل در سلول خورشیدی به کار می‌رود. اکسید گرافن به روش هامرز، سنتز گردید و با استفاده از هیدرازین کاهش داده شد. در نهایت نانوکامپوزیت پلی آنیلین-گرافن با روش شیمیایی سنتز شد. در ادامه، با استفاده از این نانوکامپوزیت سلول حساس شده به رنگ ساخته شد. بازده این سلول تحت شرایط استاندارد ۲/۹٪ اندازه‌گیری شد که این مقدار ۲۵٪ از بازده سلول مرجع با الکترود پلاتین کاهش نشان می‌دهد. همچنین آنالیزهای دستگاهی *SEM*, *FTIR*, *Raman* به منظور بررسی و تایید ساختار و مرفولوژی نانوکامپوزیت صورت گرفت. این نتایج نشان می‌دهد می‌توان از این نانو کامپوزیت به جای پلاتین در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ استفاده نمود.

کلیدواژه: پلی آنیلین، پلاتین، سلول خورشیدی حساس شده به رنگ، گرافن، نانوکامپوزیت

## Synthesis of polyaniline-graphene nano-composites as the counter electrode in dye-sensitized solar cells

Z. Baneshi<sup>1,2</sup>, A. Behjat<sup>1,2</sup>, F. Ostovari<sup>3</sup>, F. Jafari Nodoshan<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Atomic and Molecular Group, Faculty of Physics, Yazd University

<sup>2</sup> Photonics Research Group, Engineering Research Center, Yazd University

<sup>3</sup> Solid state group, Faculty of Physics, Yazd University

Abstract: A new nano composite containing graphene and polyaniline (PAG) was prepared by dip coating and used as counter electrode (CE) in dye sensitized solar cell (DSSC). The morphology of nanocomposite was monitored by scanning electron microscopy (SEM). Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy was used for characterization of the nanocomposite. The conversion efficiency of the dye-sensitized solar cell with G/polyaniline counter electrode reached to 2.9% which is 25% lower than that of platinum counter electrode (3.9%) under illumination with a solar simulated light of 100 mW/cm<sup>2</sup>. This result suggested that the G/PANI nanocomposite can serve as counter electrode in the low-cost DSSCs.

Keywords: Polyaniline-graphene nanocomposites, Dye sensitized solar cell, Platinum

## ۱- مقدمه

در طول بیست سال گذشته سلول خورشیدی حساس شده به رنگ (DSSC) به دلیل هزینه پایین ساخت، انعطاف پذیری و بازده مورد توجه قرار گرفته است. در این نوع سلول‌ها، الکتروود مقابل (CE) بخش مهمی از سلول است که باعث شده در سال‌های اخیر مورد بررسی ویژه قرار گیرد [۱]. پلاتین به دلیل فعالیت کاتالیزوری و ثبات شیمیایی بالا، متداول‌ترین ماده‌ی مورد استفاده در الکتروود مقابل است. اما به دلیل گران قیمت بودن، هزینه‌ی ساخت سلول را افزایش می‌دهد. این امر مانعی برای صنعتی شدن این نوع از سلول‌ها است. اخیراً گرافن به یکی از جذاب‌ترین موضوعات در دنیای فن‌آوری تبدیل شده است. گرافن با ساختار دوبعدی، یک لایه‌ی منفرد کربنی می‌باشد و به دلیل ویژگی مناسب مکانیکی، الکتریکی، دمایی، اپتیکی و نیز مساحت بالای سطحی، می‌تواند در بسیاری از عرصه‌های علم و فن‌آوری استفاده شود [۲]. نمونه‌ای از اهمیت گرافن را می‌توان در اختصاص جایزه نوبل فیزیک به دو دانشمندی که مطالعات خود را بر روی آن متمرکز کرده بودند، دانست. یکی از کاربردهای این ماده، استفاده از آن در سلول خورشیدی حساس شده به رنگ است. از میان پلیمرهای رسانا پلی‌انیلین به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند سنتز آسان قیمت کم نگاه‌ها را به خود جلب کرده است [۳]. اتصال بین گرافن و پلی‌انیلین تاثیر بسزایی در افزایش خاصیت الکتروشیمیایی آن ایجاد می‌کند. در این پژوهش برای تقویت پلی‌انیلین، نانوکامپوزیتی از پلی‌انیلین-گرافن ساخته شد و به جای پلاتین به عنوان الکتروود مقابل در سلول خورشیدی حساس شده به رنگ استفاده شد. از مزایای این نانوکامپوزیت کاهش هزینه‌ی ساخت سلول خورشیدی با بازدهی مناسب است.

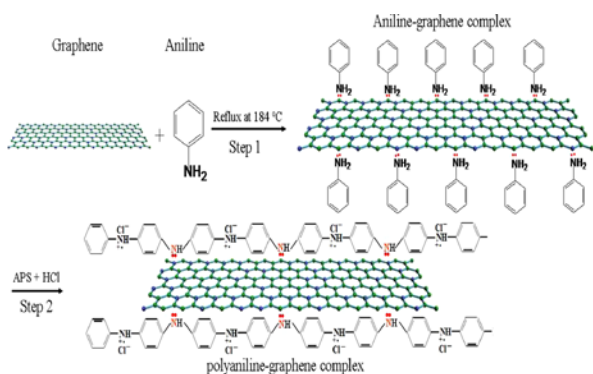
## ۲- روش آزمایش

### ۲-۱ سنتز گرافن

ابتدا اکسید گرافیت به روش هامرز سنتز شد. اکسید گرافن با استفاده از امواج فراصوت به دست آمد و با استفاده از محلول هیدرازین کاهش یافت. محلول از صافی عبور داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۴ و ۵].

### ۲-۲ سنتز نانوکامپوزیت پلی‌انیلین-گرافن

مخلوطی از آنیلین-گرافن با نسبت وزنی ۴٪ از گرافن در یک محیط تاریک، تحت سیستم رفلکس به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بعد از سرد شدن محلول، ۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید یک مولار و آمونیوم پرسولفات به مخلوط آنیلین-گرافن در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد اضافه گردید. عمل پلیمرزاسیون در مدت کوتاهی انجام شد. محلول از کاغذ صافی عبور داده شد؛ سپس با محلول هیدروکلریک اسید یک مولار و آب دو بار تقطیر شده شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید [۶].



شکل ۱- شماتیک فرایند تشکیل نانوکامپوزیت پلی‌انیلین-گرافن

### ۲-۳ ساخت فوتوالکتروود

برای ساخت فوتوآند از شیشه‌ی لایه‌نشانی شده با اکسید قلع آلاییده به فلورین (FTO) به عنوان زیرلایه استفاده شد. سپس در چندین مرحله با آب دوبار تقطیر شده و اتانول و استون در حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه شسته شد و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس خمیر TiO<sub>2</sub> به روش دکتر بلید لایه‌نشانی شد و تحت دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد پخت داده شد. FTOهای لایه‌نشانی شده در محلول رنگ N719 به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد و ناحیه فعالی به مساحت ۰/۲۵ سانتی‌متر مربع انتخاب گردید [۷].

### ۲-۴ ساخت الکتروود مقابل

۰/۵ گرم از پودر پلی‌انیلین-گرافن در ۲۵ میلی‌لیتر از محلول آب دوبار تقطیر شده و ایزوپروپانول حل گردید. FTOها در محلول به مدت ۴ ساعت غوطه‌ور گردیدند و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴

ساعت خشک شدند.

## ۲-۵ مشخصه یابی

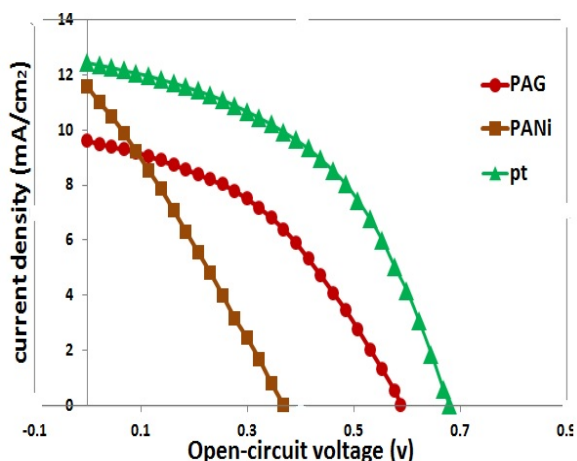
نمودار جریان ولتاژ سلول‌های ساخته شده توسط دستگاه Keithley I-V Measurement در بازه ولتاژ صفر تا ۰/۸ ولت اندازه‌گیری شد. با استفاده از این نمودارها پارامترهای سلول خورشیدی از قبیل جریان مدار کوتاه ( $J_{sc}$ ) و ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )، ضریب پرشدگی و بازده به دست آمد. مرفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. طیف FTIR نیز، برای تعیین گروه‌های عاملی اکسید گرافن و اکسیدگرافن کاهش‌یافته و نانوکامپوزیت گرافن-پلی‌آنیلین، گرفته شد. از نمونه طیف رامان نیز گرفته شد تا ساختار اکسید گرافن مشخص گردد.

## ۳- بحث و نتایج

منحنی جریان ولتاژ نمونه‌های ساخته شده را می‌توان در شکل ۲ مشاهده کرد. نتایج نشان دهنده این است که بازده سلول خورشیدی با الکترومد مقابل پلاتین به دلیل خصوصیت کاتالیستی بالای آن برای تبدیل زوج یدید-تری یدید و رسانایی بالایی که دارد بازده‌ای بهتری را نسبت به دو نمونه دیگر دارد. الکترومد پلی‌آنیلین-گرافن به دلیل رسانایی گرافن و سطح تماس بالایی که با پلی‌آنیلین ایجاد می‌کند عملکرد بهتری را نسبت به الکترومد مقابل پلی‌آنیلین نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که بازده به دست آمده از الکترومد مقابل پلی‌آنیلین-گرافن ۲/۹٪ به دست آمد، که تنها ۲۵٪ از بازده سلول خورشیدی ساخته شده با پلاتین کمتر می‌باشد. نتایج به دست آمده از نمودار شکل ۲، در جدول ۱ آمده است.

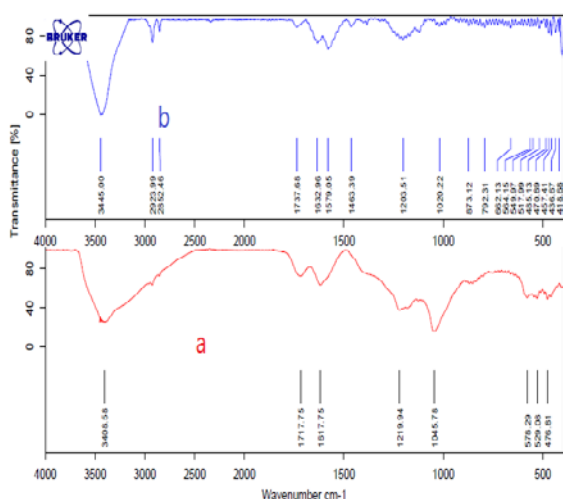
جدول ۱: پارامترهای فوتولتائیک سلول خورشیدی حساس شده به رنگ برحسب ساختارهای مختلف الکترومدهای مقابل

CEs	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (v)	FF (%)	Eff (%)
Pt	۱۲/۴	۰/۶	۰/۴۶	۳/۹
PANI	۱۱/۵	۰/۳۸	۰/۲۶	۱/۱
PAG	۱۱/۷	۰/۵	۰/۴۲	۲/۹



شکل ۲: نمودار ولتاژ جریان سلول خورشیدی حساس شده به رنگ با الکترومد مقابل پلاتین (سبز)، پلی‌آنیلین (قهوه‌ای) و کامپوزیت پلی-آنیلین-گرافن (قرمز)

نتایج طیف سنجی از FTIR در شکل ۳ برای اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته نشان داده شده است. در طیف (a) اکسید گرافن پیک‌های  $3408\text{ cm}^{-1}$  و  $1219\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مشخصه پیوندهای کششی O-H و C-O اپوکساید هستند. پیک  $1717\text{ cm}^{-1}$  مشخصه پیوند دوگانه C=O در گروه کربوکسیلیک اسید می‌باشد. حضور پیک  $1617\text{ cm}^{-1}$  مشخصه پیوند C=C در گروه بنزنی است. پیک  $1045\text{ cm}^{-1}$  C-O-C نشان‌دهنده گروه اتری است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمودار (b) مربوط به اکسید گرافن کاهش یافته، شدت پیک گروه‌های اتری بنزنی و اپوکسید بسیار کاهش یافته است.



شکل ۳: آنالیز FTIR: (a) اکسید گرافن (b) اکسید گرافن کاهش یافته شده حاصل از طیف سنجی رامان در شکل ۴ نشان داده شده است. طیف رامان، آنالیزی برای تعیین خصوصیت‌های ساختاری کربن است. در طیف رامان سه

#### ۴- نتیجه گیری

نانوکامپوزیت پلی‌انیلین گرافن که با تکنیک رفلکس به دست آمد؛ یک روش موثر برای افزایش سرعت انتقال بار الکترون است. علاوه بر این انتظار می‌رود که وجود اتصال باند میان  $(-NH-)$  پلی‌انیلین و  $(C=)$  باعث افزایش سرعت انتقال و میزان بار الکترون می‌شود. بنابراین احیای الکترولیت سریعتر انجام می‌شود و احتمالاً از بازترکیب شدن الکترون‌ها جلوگیری می‌کند. سلول خورشیدی ساخته شده با کامپوزیت پلی‌انیلین گرافن بازده ۲/۹ درصد را نشان داد که تنها ۲۵ درصد نسبت به پلاتین کمتر است. در این کار پژوهشی، امکان بهینه‌سازی درصد گرافن نسبت به پلی‌انیلین فراهم نشد؛ اما با تحقیق و پژوهش بیشتر در این زمینه ساخت سلول خورشیدی حساس شده به رنگ با هزینه پایین و بازدهی بالاتر دور از انتظار نیست.

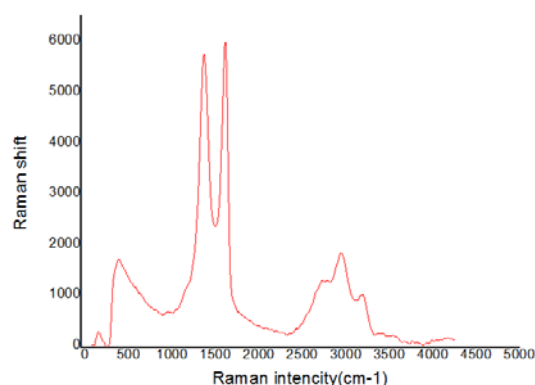
#### سپاسگزاری

در پایان جا دارد از اعضای گروه فوتونیک دانشگاه یزد، به ویژه جناب آقای حجت امرالهی بیوکی سپاس‌گزاری به خاطر کمک‌های بی‌دریغشان نمایم.

#### مراجع

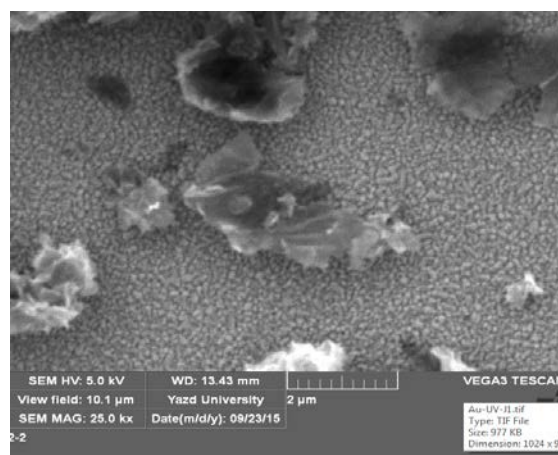
- [1] N. Torabi, A. Behjat, F. Jafari, "Dye-sensitized solar cells based on porous conjugated polymer counter electrodes", *Thin Solid Films*, Vol. 573, pp. 112-116, 2014.
- [2] Y. Wang, Y. Li, L. Tang, J. Lu, J. Li, Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine. *Electrochemistry Communications* Vol. 11, pp. 889-892, 2009.
- [3] K. Zhang, L. L. Zhang, X. Zhao, J. Wu, Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chemistry of Materials* Vol. 22, pp. 1392-1401, 2010.
- [4] W. S. Hummers Jr, R. E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. *Journal of the American Chemical Society* Vol. 80, pp. 1339-1339, 1958.
- [5] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, Vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.
- [6] J. Sun, H. Bi, "Pickering emulsion fabrication and enhanced supercapacity of grapheme oxide-covered polyaniline nanoparticles", *Materials Letters*, Vol. 81, pp. 48-51, 2012.
- [7] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells", *Chemical reviews*, Vol. 110, pp. 6595-6663, 2010.

باند مهم  $G, D$  و در محدوده‌ی عدد موج  $1611 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1365 \text{ cm}^{-1}$  و  $2942 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نسبت داده می‌شود. باند  $G$  نشان‌دهنده‌ی حضور کربن  $SP^2$  و باند  $D$  نشان‌دهنده‌ی حضور نقص در ساختارهای شش ضلعی گرافن است. کوچک بودن شدت  $I_D/I_G$  را می‌توان به نقص و اختلالات ساختاری کمتر گرافن و حضور بیشتر کربن  $SP^2$  مرتبط دانست. باند  $2D$  یکی از باندهای مهم برای تشخیص تک لایه یا چندلایه بودن گرافن است.



شکل ۴: طیف رامان گرافن اکسید

شکل ۵ تصویر SEM میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرافن را نشان می‌دهد. این تصویر نشان‌دهنده‌ی ساختار لایه‌ای گرافن است که با نتایج رامان مطابقت دارد.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرافن