





اثر ضخامت شبکه آلی-فلزی نانوکریستالی ZIF-8 بر عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی

سمانه مظفری¹

¹دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، دانشکده علوم

چکیده – در این پژوهش، نانو کریستالهای 8-ZIF با قطر تقریبی ۳۳ ۳۳ تهیه و در ساخت سلولهای خورشیدی پروسکایتی به کار گرفته شدند. پارامترهای اپتیکی، ساختار و مورفولوژی نانو کریستالهای سنتز شده توسط تکنیکهای مختلفی مانند UV-vis و XRD و SEM شناسایی شد. نانوذرات کریستالی به سبب داشتن تخلخل و مساحت سطح ویژه بالا بر روی لایه مزومتخلخل TiO2 لایهنشانی شدند و اثر ضخامت لایه مرزی 8-ZIF بر عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. بهترین عملکرد سلول خورشیدی با جریان مدار بسته ²-XIF بر روی لایه V,۴۸ mA cm⁻² ، ولتاژ مدار باز V پرشدگی ۰٫۵۶ و بازدهی ۲٫۷۱٪.برای سلول خورشیدی با یک مرتبه لایه نشانی 8-ZIF بر روی لایه TiO2 بهدست آمد.

کلید واژه- سطح ویژه بالا، سلول خورشیدی پروسکایتی، شبکه آلی-فلزی، مزومتخلخل

Effect of thickness of nanocrystal metal organic feramwork (ZIF-8) on performance of perovskite solar cells

Samaneh Mozaffari1

¹Faculty of Science, Chabahar Maritime University

Abstract- In this paper, nanocrystal metal organic framework (ZIF-8) was synthesized and used in the fabrication of perovskite solar cells. ZIF-8 nanoparticles were coated on the mesoporuse TiO_2 layer. Effect of thickness of ZIF-8 was investigated on the performance of perovskite solar cells. The cell with spin coating once exhibited the best performance with a short-circuit current density of 7.48 mA cm⁻², open circuit voltage of 0.64 V, fill factor 0.56 and the highest photo-conversion efficiency of 2.71% under the illumination of 100 mw cm⁻². Furthermore, optical parameters, structure and morphology of the ZIF-8 nanocrystals was studied using the appropriated instrumental techniques: SEM, XRD and UV-vis spectroscopy. The average crystallite size of ZIF-8 nanoparticles was estimated 63 nm by SEM that it agrees well with the value obtained from XRD.

Keywords: Large surface area, Perovskite solar cell, Metal organic framework, Mesoporuse

۱- مقدمه

مواد متخلخل را می توان به دو دسته متخلخل آلی و معدنی که هر یک دارای مزایا و معایبی هستند، تقسیم بندی نمود. برای مثال مواد نانو ساختار آلی، سطح تماس بالایی داشته ولی حفرات نامنظمی دارند. درحالی که نانوساختارهای معدنی، نظم ساختاری بالا، حفرات یک اندازه و مقاومت حرارتی و مکانیکی بیشتری دارند، اما سطح تماس آنها نسبت به نانوساختارهای آلی کمتر است. برای دستیابی به مواد نانو ساختار با مزایای هر دو گروه، شبکه آلی-فلزی تهیه شدند. بنابراین، شبکههای آلى-فلزى كه بهنام پليمرهاى متخلخل كئوروديناسيون نیز شناخته شدهاند، زیر مجموعه مواد نانوساختاری می-باشند که حاصل پیوند میان یک یون یا خوشه فلزی و لیگاند آلی هستند [۱]. این دسته از مواد، مساحت سطح و تخلخل نسبی بالا، سطح تماس و مقاومت زیاد و حفرات فوق العاده منظمی دارند و در سالهای اخیر با تغییر متصل کنندههای آلی، سعی در تهیه شبکه آلی-فلزی با تخلخل و مساحت سطح بالاتر، زیاد شده است و شبکه آلی-فلزی با مساحت سطح بیش از ۷۰۰۰ m²/g نیز تهیه شده است. با توجه به ویژگیهای منحصر بهفرد مانند وجود اجزاء آلی و معدنی در کنار یکدیگر در شبکهای منظم، قابليت الحاق چند نوع گروه عاملي به ساختار، برهم کنش مناسب با حلالهای آلی و آبی و تخلخل فوق العاده بالا، شبکههای آلی-فلزی کاندیای مناسبی برای مصارف گوناگونی می باشند. تاکنون از این دسته از مواد در زمینه جذب گازها، حسگرها، حمل داروها، جاذب و سلولهای خورشیدی استفاده شده است [۲]. در این مقاله از شبکه آلی-فلزی ZIF-8 از خانواده زئولیتی ایمیدازولی در سلول خورشیدی پروسکایت استفاده شده است. ZIF-8 با استفاده از لایه نشانی چرخشی بر روی لایه مزومتخلخل TiO2 لایه نشانی شد، و اثر آن بر روی عملكرد سلول خورشيدى پروسكايت مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به این که پروسکایت CH₃NH₃PbI₃ می-تواند همزمان بهعنوان جمع کننده نور و رسانای حفره عمل کند، در اینجا سلولهای ساخته شده، فاقد هر گونه ماده نوع P برای انتقال حامل بار مثبت می باشند.

۲- روش آزمایش

۲−۱ تهيه نانوذرات ZIF-8

ZnNO₃.6H₂O ،۲,۴ g درون ZnNO₃.6H₂O ،۲,۴ g در ظرفی دیگر، 2-methylimidazol، ۵٫۲۸ g در 9۰٫۴ g متانول حل شد و به محلول اول اضافه و به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۵۲-۲۰^۰ هم زده شد. نانو کریستالهای ZIF-8 پس از سانتریفیوژ و چندین بار شستشو با متانول بهمدت ۱۲ ساعت تحت دمای C° ۸۰ خشک شدند. شکل ۱ تصویر SEM نانو کریستالهای ZIF-8 با قطر تقریبی nm ۶۳ را نشان میدهد. همچنین در شکل ۲، الگوی پراش (XRD) برای ZIF-8 رسم شده است، که با الگوی پراش ارائه شده توسط پارک مطابقت دارد[۳]. با توجه به شکل، پیکی با شدت بالا در $^\circ$ 7.6 $^{=}7.6$ مشاهده می شود که $^\circ$ نشاندهنده كريستاليتي بالا نمونه است. با استفاده از الگوی XRD و معادله دبای-شرر (معادله ۱) قطر ذرات در حدود ۳۱ nm تخمین زده شد، که بسیار نزدیک به قطر ذرات بهدست آمده با استفاده از تصویر SEM است [۳]. $D=0.9 \lambda/\beta cos\Theta$ (1)

در رابطه بالا، λ ، طول موج تابش (Cu K α (1.54 A) و β . پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (° 0.13) است.



شكل۱: تصوير SEM نانو كريستالهاى ZIF-8

طیف UV-vis، نانو ذرات ZIF-8، باند جذبی را در طول موج ۲۶۰ nm نشان میدهد (شکل ۳). با استفاده از معادله ۲، گاف نواری اپتیکی ۴٫۷۶ eV ، برای نانو ذرات ZIF-8 به دست آمد [۴].

 $E_g = hc/\lambda = 1240 \text{ nm eV}/\lambda$ (Y)

۲-۲ ساخت سلولهای خورشیدی پروسکایتی



شكل ۲: الگوى XRD براى نانوكريستال هاى ZIF-8



شکل ۳: طیف UV-vis، نانو ذرات ZIF-8

ابتدا شیشههای FTO توسط پودر روی و محلول ۲ M ،HCl سونش و سپس تحت آلتراسونیک، با آب مقطر، استون و اتانول هر كدام به مدت ۳۰ دقیقه كاملا شستشو داده شدند. پس از آن، لایهها توسط محلول اسیدی تیتانیم تترا ایزوپروپکساید (TTIP) در اتانول به عنوان لایه سد کننده حفره با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه نشانی شد. زیر لایهها تحت دمای C° ۵۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند و سپس نانوذرات مزومتخلخل TiO₂ (۲۰ nm) که خمیر آن به نسبت ۱ به ۳٫۵ توسط اتانول رقیق شده بود، با استفاده از لایه نشانی چرخشی، بر روی زیرلایهها، لایه نشانی و در دمای C° ۵۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه پخت داده شدند. نانو ذرات -ZIF 8 در متانول (g, ۰٫۵ c در ۱۰ cc حلال) با ضخامتهای مختلف که ضخامت آنها توسط دفعات لایه نشانی کنترل شدند با سرعت ۶۰۰۰ دور بردقیقه به مدت ۳۰ ثانیه بر روی فیلمهای مزومتخلخل TiO₂ نشانده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای C° ۸۰ حرارت داده شدند. یک قطره محلول ۱ مولار pbI₂ در حلال DMF با استفاده از لایه-نشانی چرخشی با سرعت ۶۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ ثانيه بهمنظور لايهنشانى فيلم پروسكايت مورد استفاده

قرار گرفت. سپس لایهها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای C° ۷۰ حرارت داده شدند. در مرحله بعد، پس از آن که دمای لایهها به دمای اتاق رسید، در محلول CH₃NH₃I (حلال ایزوپروپانول) قرار داده شدند. فیلمهای پروسکایت تهیه شده با حلال ایزوپروپانول شستشو داده و در دمای C° ۷۰ به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شدند. در نهایت کاتد طلا به روش تبخیر حرارتی در فشار torr ^{۵-} ۱۰ بر روی لایهها نشانده شد.

۳- بحث و نتایج

شکل ۴ الف، طرحواره و شکل ۴ ب تصویر SEM از سلولخورشیدی پروسکایتی با لایه ZIF-8 را بهعنوان لایه مرزی نشان میدهد. در شکل ۵ نمودار جریان-ولتاژ برای نمونه های ساخته شده با لایه مرزی ZIF-8 با یک، دو و سه مرتبه لایهنشانی چرخشی رسم شده است. همچنین، جدول ۱ پارامترهایهای بهدست آمده از نمودار-جریان ولتاژ را نشان مىدهد. با توجه به نتايج حاصل از جدول، مشخص است كه با افزايش ضخامت لايه ZIF-8، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) به تدریج افزایش یافته است.از آنجایی که ولتاژ مدار باز، اختلاف تراز رسانش TiO₂ با تراز HOMO ماده پروسکایت است، به احتمال زیاد لایه نشانی نانو کریستالهای ZIF-8 بر روی لایه مزومتخلخل TiO₂، لبه باند رسانش آن را به سمت پتانسیلهای منفیتر جابه جا کرده و میزان بازترکیب را در مرز مشترک-TiO₂/ZIF 8/perovskite کاهش داده است [۵]. اما جریان مدار بسته (J_{sc}) با افزایش ضخامت ZIF-8 مقدار کمتری را نشان میدهد. با توجه بهاینکه شبکه آلی-فلزی ZIF-8، تخلخل و مساحت سطح ویژه بالایی دارد ، انتظار بر این است که ماده پروسکایت به آسانی وارد خلل و فرج لایه ZIF-8 شود و در نتیجه میزان جذب نور و متعاقب آن توليد اكسيتون را به ميزان قابل توجهي افزايش دهد. اما جریان مدار بسته، علاوه بر جذب فوتون و جدایی اکسیتونها در مرزها، به تزریق الکترون از پروسکایت به تراز رسانش TiO₂ نیز بستگی دارد [۶]. جابهجایی باند رسانش TiO₂ به سمت پتانسیلهای منفی تر، میزان تزریق الكترونها را در مرز مشترك TiO₂/ZIF-8/perovskite به علت وجود لايه ZIF-8، كاهش داده كه اين عامل سبب كم شدن جريان مدار بسته با افزايش ضخامت لايه ZIF-8 شده است. همچنین، مشاهده می شود، بهترین عملکرد

231

سلول مربوط به یک مرتبه لایهنشانی ZIF-8 بر روی لایه مزومتخلخل TiO2 با J_{sc}=7.48 mA cm⁻،V_{oc}=0.64 V مزومتخلخل 2.04 با 2.04 v_{oc}=0.64 v



(الف)



(ب)

شکل ۴: الف) طرحواره و ب) تصویر SEM سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه ZIF-8

۴- نتیجه گیری

سلولهای خورشیدی پروسکایت بدون استفاده از ماده انتقال دهنده حفره و با استفاده از ماده CH₃NH₃PbI₃ هم بهعنوان جاذب نور و هم انتقال دهنده حفره ساخته شدند. نانو کریستالهای8-ZIF به عنوان لایه مرزی با استفاده از لایه نشانی چرخشی بین ماده پروسکایت و لایه مزومتخلخل TiO₂ لایهنشانی شدند. اثر ضخامت لایه Aight بر روی عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی مورد ارزیابی قرار گرفت. بهترین بازدهی سلول (۲,۷۱٪) برای ضخامت بهینه لایه 8-ZIF با یک مرتبه لایه نشانی بر روی لایه TiO₂ بهدست آمد.



شکل ۵: نمودار جریان-ولتاژ برای سلول خورشیدی پروسکایتی با یک، دو و سه مرتبه لایهنشانی ZIF-8 و سلول خورشیدی پروسکایتی مرجع

	Voc(volt)	Jsc(mA cm ⁻²)	Fill factor	Efficiency(%)
مرجع	0.58	8.84	0.49	2.51
یک بار لایه نشانی ZIF-8	0.64	7.48	0.56	2.71
دو بار لایه نشانی ZIF-8	0.68	6.35	0.33	1.45
سەبار لايەنشانى ZIF-8	0.68	6.16	0.45	1.90

جدول ۱: پارامترهای بهدست آمده از نمودار جریان ولتاژ برای سلول خورشیدی پروسکایتی با یک، دو و سه مرتبه لایهنشانی ZIF-8 و سلول خورشیدی پروسکایتی مرجع

مراجع

- D. J. L. Ryan, J. Kuppler, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Zhou, D. Y. Mark, D. Young, D. Zhao, W. Zhou, "Potential applications of metal-organic frameworks" Coord. Chem. Rev., Vol. 253, pp. 3042-3066, 2009.
- [2] A. U. Czaja, U. Trukhan, U. Muller, "Industrial applications of metal-organic frameworks" Chem. Soc. Rev. Vol. 38, pp. 1284-1293, 2009.
- [3] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks" Proc. Natl. Acad. Sci., Vol. 103, pp. 10186-10191, 2006.
- [4] M. Dadestani, A. pourghazi, "Optical properties of strontium monochalcogenides from first principles" Phys. Rev. B, Vol. 73, pp. 195102, 2006.
- [5] M. Turrion, J. Bisquert, P. Salvador, "Flat band potential of F:SnO₂ in a TiO₂ dye-sensitized solar cell: an interference reflection study" J. Phys. Chem. B, Vol. 107, pp. 9397-9403, 2003.
- [6] M. Z. H. Khan, M. R. Al-Mamun, P. K. Halder, M. A. Aziz, "Performance improvement of modified dyesensitized solar cells' Renew Sust Energy Rev., Vol. 71, pp. 602-617, 2017.