

سنتز نانو ساختار هیدروکسید لایه‌ای دوگانه روی-آلومینیم و بررسی اثر آن بر بازدهی سلول خورشیدی پروسکایتی

هادی پوررادی^۱، کمال قانی^{۲*}، محمد مهدوی^۲

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۴۵-۱۱۵

۲- استادیار، دانشکده علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۴۵-۱۱۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۷/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۲۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۱۱/۲۸

چکیده

بلورهای هیدروکسید لایه‌ای دوگانه Zn-Al در ابعاد نانو به روش دو مرحله‌ای اصلاح شده «هم‌رسوبی سریع و هیدروترومال کنترل شده» سنتز شد. محلول سوسپانسیون مه‌آلود این نانوبلورها با استفاده از روش DLS تعیین اندازه گردید که اندازه نانوبلورها با توزیع فراوانی ۷۱/۶۸ نانومتر بدست آمد. مورفولوژی نانوکریستال‌های لایه‌نشانی شده با استفاده از تصاویر FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. خلوص ترکیب لایه‌ای سنتز شده و همچنین محصول کلسینه شده آن در دمای ۵۰۰ °C با استفاده از آنالیزهای FT-IR، XRD و TG-DTG مورد بررسی قرار گرفت. خمیر بر پایه آلفا-ترپینئول از این نانوبلورها تهیه و سلول خورشیدی پروسکایتی با استفاده از هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه برای اولین بار ساخته شد و خواص آن مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی‌های بیشتر لایه مزو-متخلخل مرکب با استفاده از مخلوط خمیر LDH و خمیر TiO₂ با دستور اختلاط $LDH + xTiO_2$ ($x = ۲۵, ۵۰, ۷۵$) و نیز لایه متخلخل با استفاده از خمیر LDH در ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که با کم شدن مقدار LDH موجود در لایه مزو-متخلخل، بازده سلول افزایش یافت. واژه‌های کلیدی: هیدروکسید لایه‌ای دوگانه (LDH)، سوسپانسیون آبی، سلول خورشیدی پروسکایتی، لایه مزو-متخلخل مرکب.

Nano Structured Zn-Al Layered Double Hydroxide Synthesis and Its Effect on the Perovskite Solar Cell Efficiency

H. Pourradi, K. Ghani*, M. Mahdavi

Faculty of Applied Science, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 83145/115, Shahin Shahr, Isfahan, Iran

Received: 16-10-2017

Accepted: 17-03-2018

Available online: 17-02-2019

Abstract

Nano-sized Zn-Al Layered Double Hydroxide crystals were synthesized using a modified two step process of "fast coprecipitation and subsequent controlled hydrothermal method". Dynamic light scattering result showed a particle size of 71.68 nm to the obtained stable and translucent suspension. The structural morphology of the deposited nano-crystallites was studied using field-emission-SEM images. The phase purity of the as-synthesized LDH material and its calcined product was determined by using XRD, FT-IR and TG-DTG analyses. A perovskite solar cell was fabricated using the LDH paste as mesoscopic layer for the first time. To have a vast observation on the solar cell efficiency, a series of LDH-based perovskite solar cells were fabricated using the admixture of LDH and TiO₂ with (100-x)LDH + xTiO₂ ($x = 0, 25, 50, 75$) admixture recipe. The solar cell parameters showed an increase in the efficiency of the cell as the LDH content decreased in the admixture composition. J. Color Sci. Tech. 12(2019), 261-269©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Layered double hydroxide (LDH), Aqueous suspension, Perovskite solar cell, Composite mesoporous layer.

۱- مقدمه

انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی در جدول ۱ آورده شده است.

به منظور استفاده از LDHها در زمینه‌هایی چون آزادسازی دارو، کامپوزیت‌های زیستی پلیمر/LDH، تهیه فیلم و پوشش نیاز به سنتز ترکیبات LDH در ابعاد نانو می‌باشد که در عین حال به صورت لایه‌های جدا از هم در محیط حلال بصورت سوسپانسیون پایدار باشند [۲۳]. در این پژوهش ساختار هیدروکسید لایه‌ای دوگانه ZnAl-NO₃ با استفاده از روش اصلاح شده دومرحله‌ای «هم‌رسوبی شدید و سپس هیدروترمال کنترل شده» سنتز گردید. پس از تهیه خمیر^۱ لایه نشانی، سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه LDH برای اولین بار تهیه و بررسی شد. به منظور بررسی‌های بیشتر، لایه مزو-متخلخل مرکب^{۱۱} (زیرلایه پروسکایت) با مخلوطی از خمیر LDH و خمیر TiO₂ در ابعاد نانو با دستور اختلاط (x=۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵) LDH + xTiO₂ نیز تهیه و خواص سلول خورشیدی پروسکایتی آن مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از نانو کامپوزیت‌های مختلط با استفاده از نانو ذرات TiO₂ در پژوهش‌های قبل نیز گزارش شده‌اند [۲۴، ۲۵]. لازم به ذکر است به منظور مقایسه صحیح داده‌ها، خمیرها دارای ۱۸ درصد وزنی از ماده مورد نظر (LDH و TiO₂) بوده و به نسبت وزنی ۱ به ۳،۵ گرم از خمیر به اتانل مطلق رقیق‌سازی شدند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از نمک‌های نیتراتی روی و آلومینیم با خلوص بالای ۹۸٪ سیگما آلد ریچ و سدیم هیدروکسید مرک برای سنتز ترکیب LDH استفاده شد. اتانل بدون آب مرک، آلفا-ترپینئول بدون آب مرک، اتیل سلولز خالص فلوکا برای تهیه خمیر LDH مورد استفاده قرار گرفت. ترکیبات مربوط به لایه نشانی پروسکایت و اسپایرو از شرکت شریف سولار خریداری شد. در تمام مراحل از آب دی‌یونیزه گاززدایی شده استفاده گردید.

از زمان گزارش کاربرد ماده جاذب نور پروسکایتی^۱ با فرمول CH₃NH₃PbI₃ در ساخت سلول‌های خورشیدی حالت جامد در سال ۲۰۱۲، کارهای تحقیقاتی فراوانی در زمینه سلول‌های خورشیدی پروسکایتی صورت گرفت به طوری که تنها در طی چند سال بازده این سلول‌ها به ۲۲،۱٪ ارتقا پیدا کرد [۲، ۱]. مطالعات نشان می‌دهد که پژوهش‌های انجام گرفته در زمینه بهبود بازدهی سلول‌های خورشیدی شامل معرفی ترکیبات جدید یا روش‌های نوین تهیه این سلول‌ها و یا بهبود ترکیبات و روش‌های موجود است [۳]. از آنجایی که سلول پروسکایتی حالت جامد شامل لایه‌های مختلفی متشکل از: لایه سدکننده حفره^۲ (compact TiO₂)، لایه مزو-متخلخل TiO₂^۳، لایه جاذب نور پروسکایت، لایه انتقال دهنده حفره^۴ و الکتروود مقابل^۵ (Au) است، این پژوهش‌ها می‌تواند در هر یک از قسمت‌های سازنده سلول صورت پذیرد. لایه mp-TiO₂ به عنوان ترکیب نیم‌رسانای متداول، یکی از اجزا اصلی ساختاری در سلول‌های خورشیدی مزو-متخلخل است. در سال ۲۰۱۲ کاربرد ماده عایق Al₂O₃ در این لایه گزارش شد [۴]. پس از آن استفاده از ترکیبات مختلفی از جمله: SiO₂، Zn₂SnO₄، BaSnO₃، SrTiO₃ و غیره به تنهایی و یا به همراه نانوذرات TiO₂ در ساختار این لایه گزارش گردید [۵-۸].

هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه یا رس‌های آنیونی یکی از ترکیبات معدنی هستند که قابلیت سنتز در محیط آزمایشگاه را نیز دارند می‌باشند. اجزا سازنده لایه‌های کاتیون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی هم اندازه با شعاع کاتیونی منیزیم یا نزدیک به آن هستند که هر کدام از کاتیون‌ها در محفظه هشت وجهی حاصل از آنیون‌های هیدروکسید جا گرفته‌اند. بار مثبت اضافی تحمیل شده به لایه‌ها توسط کاتیون‌های سه‌ظرفیتی، با قرارگیری آنیون‌های خنثی‌کننده در فضای بین لایه‌ای^۶ خنثی می‌شود. این فضا حاوی مقداری حلال یا آب نیز می‌باشد که با تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل و برخی آنیون‌ها موجب می‌شود تا ساختار لایه‌ای ترکیب به همراه نیروی جاذبه کولنی لایه‌ها و آنیون‌های بین لایه‌ای محکم‌تر حفظ شود [۹]. ویژگی‌های منحصر بفرد LDHها، قیمت مناسب این ترکیبات، مقاومت حرارتی بالا، قابلیت تعویض آنیون و غیره موجب شده است که ترکیبات لایه‌ای دوگانه در زمینه‌های مختلفی از جمله به عنوان کاتالیزور، بستر کاتالیزور، پیش‌ماده کاتالیزور، جاذب، سیستم ره‌ایش دارو و ژن، شکافت فوتوشیمیایی آب، رنگدانه، سلول‌های خورشیدی و غیره کاربرد داشته باشد [۱۰-۱۲]. از جمله موارد کاربرد هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون^۷ در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای^۸ و نقاط کوانتومی^۹ حالت مایع می‌باشد که برای اولین بار در سال ۲۰۱۰ معرفی شد. لیست کاملی از کاربرد LDHها به عنوان لایه

- 1- Perovskite
- 2- Hole blocking layer
- 3- Mesoporous TiO₂ (mp-TiO₂)
- 4- Hole transporting layer
- 5- Counter electrode
- 6- Inter-lamellar
- 7- Electron transporting layer
- 8- Dye sensitized solar cell (DSSC)
- 9- Quantum dots (QD)
- 10- Paste
- 11- Composite meso-porous layer

جدول ۱: لیست کاملی از کاربرد LDHها به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی.

ردیف	ترکیب خمیر لایه‌نشانی	دمای کلسیناسیون (°C)	حساس کننده	بازده (%)	مرجع
۱	Zn _{6,25} Ti-LDH ZnTi/DS*-LDH	۴۵۰	N3	۰,۶۴	[۱۳]
		۴۵۰		۰,۳۸	
		۵۰۰		۰,۶۹۱	
۲	Zn _{4,25} Ti-MMO**	۶۰۰	N719	۰,۵۷۲	[۱۴]
		۷۰۰		۰,۳۰۲	
		۵۰۰		۰,۰۱۵۰	
۳	Zn ₂ Al-MMO	۶۰۰	N719	۰,۰۰۸۴	[۱۵]
		۷۰۰		۰,۰۰۲۴	
		۵۰۰		۰,۰۱۲۹	
۴	Zn ₃ Al-MMO	۶۰۰	N719	۰,۰۰۹۳	[۱۶]
		۷۰۰		۰,۰۰۲۱	
		۴۵۰		۴,۵۷	
۵	P25 Mg ₅ Al-LDH مخلوط ۱:۱ وزنی P25 و MgAl-LDH	۴۵۰	N719	۰,۳۸	[۱۷]
		۴۵۰		۰,۶۲	
		۵۰۰		۱,۵۰	
۶	TiO ₂ @Zn ₂ Al-LDH	۵۰۰	N719	۰,۰۰۶ (۰,۰۳)	[۱۸]
		۵۰۰		۰,۱۴ (۰,۰۸)	
		۵۰۰		۰,۳۷ (۰,۱۳)	
۷	Zn ₂ Al-LDH Zn ₄ Al-LDH Zn ₆ Al-LDH Zn ₈ Al-LDH ~ Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	۵۰۰	N3(N719)	۰,۵۵ (۰,۲۲)	[۱۹]
		۵۰۰		۰,۴۴	
		۵۰۰		۰,۴۸	
۸	Zn ₅ Ti-MMO در ۰,۲٪ وزنی گرافن	۵۰۰	CdS QD	۰,۴۴	[۲۰]
۹	Zn ₉ Sn-MMO	۵۰۰	CdS QD	۰,۴۸	[۲۱]
۱۰	Zn ₈ Al-MMO در ۰,۱٪ وزنی گرافن	۵۰۰	CdS QD	۰,۱۸	[۲۲]

* Dodecyl sulfate; ** Mixed metal oxides

میلی لیتر آب دیونیزه گاززدایی شده پراکنده و در دم فشار^۲ ۵۰ میلی لیتری استیل ضدزنگ^۳ دارای جداره داخلی تفلونی به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۰۰ °C تحت واکنش قرار گرفت. پس از سرد شدن دم فشار، سوسپانسیون^۴ سفید رنگ نیمه شفاف^۵ و پایدار حاوی صفحات از هم باز شده ZnAl-LDH به دست آمد که تحت گاز بی اثر بدون تشکیل هیچ گونه رسوب یا ته نشستی تا ۲ ماه کاملاً پایدار است [۲۳]. به منظور بررسی های ساختاری، مقداری از سوسپانسیون حاصل با چرخش ۱۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و پس از خشک کردن مورد شناسایی قرار گرفت. بقیه محلول سوسپانسیونی با استفاده از ۳ مرحله سانتریفیوژ و شستشوی متوالی با اتانل بدون آب

۲-۲- روش کار

مقدار ۱۰ میلی لیتر از مخلوط محلول آبی نمک های نیترات روی و نیترات آلومینیم با نسبت مولی ۲ به ۱ محتوی ۰,۰۰۱ مول از کاتیون آلومینیم تهیه گردید (محلول شماره ۱). مقدار ۴۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم با غلظت ۱۵ مولار تهیه گردید (محلول شماره ۲). تحت شرایط همزدن شدید به همراه استفاده از امواج فراصوت^۱ ۲۰۰ وات، محلول شماره ۱ به سرعت (کمتر از ۵ ثانیه) به محلول شماره ۲ اضافه گردید. پس از آن مخلوط ژله ای سفید رنگ که حاوی هسته های LDH می باشد به مدت ۲۰ دقیقه دیگر تحت گاز بی اثر به شدت هم زده شد. سپس طی ۳ مرحله سانتریفیوژ و شستشو با آب دیونیزه گرم (۶۰ °C) یون های اضافی واکنش نداده از محیط خارج گردید. در نهایت ژل سفید رنگ حاصل در مقدار ۴۰

- 2- Autoclave
3- Stainless steel
4- Suspension
5- Translucent

- 1- Ultrasonic

گروه‌های هیدروکسیل با مولکول‌های آب بین لایه‌ای نسبت می‌دهند [۲۸]. نوار مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب بین لایه‌ای در ناحیه 1640 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۲۹]. نوار جذبی تیز و شدید در ناحیه 1382 cm^{-1} و نوار ضعیف در ناحیه 820 cm^{-1} به ارتعاشات آنیون بین لایه‌ای نیترات نسبت داده می‌شود [۳۰]. ارتعاشات مربوط به کاتیون‌های حاضر در ساختار لایه‌ای موجود در قفس هشت‌وجهی گروه‌های هیدروکسیل در ناحیه زیر 800 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۳۱].

۲-۳- بررسی الگوی پراش پرتو X

پراش پرتو X از پودر سنتز شده ZnAl-LDH در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص در زاویه‌های 10.14° و 20.70° درجه که به ترتیب مربوط به پراش پرتو X از صفحات بلوری (۰۰۳) و (۰۰۶) هستند بیان کننده سنتز صحیح و بلورینگی بالای LDH تهیه شده می‌باشد. با استفاده از معادله براگ $n\lambda = 2d\sin\theta$ و مقدار $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ نانومتر مربوط به $\text{Cu K}\alpha$ ، d_{003} از محل پراش صفحه بلوری (۰۰۳) برابر با 0.862 nm نانومتر محاسبه می‌شود که این عدد با ترکیب LDH حاوی آنیون بین لایه‌ای نیترات هم‌خوانی دارد. از محل پراش (110) در $2\theta = 60.4^\circ$ نیز مقدار d_{110} برابر 0.153 nm نانومتر محاسبه می‌شود که نشان دهنده حضور کاتیون‌های روی و آلومینیم در ساختار LDH است که با شماره کارت ۱۰۲۴-۴۸ هم‌خوانی دارد. عدم حضور پیک‌های اضافی مربوط به ناخالصی نشان دهنده کارآمد بودن روش ارائه شده در سنتز LDH است.

- 1- Fluorine doped tin oxide
- 2- Etching
- 3- Sol
- 4- Spin coating
- 5- Annealing
- 6- Sintering
- 7- Vapor assisted solution process
- 8- 2,2,7,7-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine) 9,9-bifluorene (spiro-OMeTAD)
- 9- 4-tert-butylpyridine (TBP)
- 10- lithium bistrifluoromethanesulfonimide (LiTFSI)
- 11- Bragg's equation

وارد مرحله تهیه خمیر گردید [۲۶]. خمیر نهایی حاوی ۱۸٪ از LDH، ۹٪ اتیل سلولوز و ۷۳٪ آلفا-ترپینئول می‌باشد.

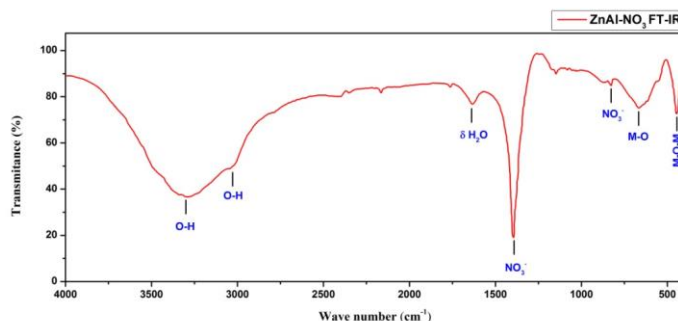
۲-۳- ساخت سلول

سلول‌های خورشیدی بر روی شیشه‌های رسانای FTO^۱ در ابعاد 1.4×1.4 سانتی‌متر مربع ساخته شد. برای این منظور، ابتدا یک سمت از لبه FTO به میزان ۳ میلی‌متر با استفاده از پودر روی و اسید کلریدریک از سمت رسانا حکاکی^۲ شد. شیشه‌ها طی مراحل ۴ گانه با استفاده از مایع دستشویی، اتانل مرک، استن و آب دیونیزه در حمام فراصوت شستشو داده شد. پس از خشک‌شدن شیشه‌ها یک لایه 50 nm نانومتری از سل^۳ TiO_2 به عنوان لایه سدکننده حفره بر روی لایه‌ها با استفاده از لایه نشانی چرخشی^۴ با شرایط 2000 دور بر دقیقه و زمان چرخش 30 ثانیه لایه نشانی گردید. پس از پختن^۵ لایه‌ها در دمای 500°C به مدت ۱ ساعت، خمیرهای لایه نشانی LDH و TiO_2 با نسبت‌های (۲۵ به ۷۵؛ ۵۰ به ۵۰؛ ۷۵ به ۲۵ درصد) و نیز LDH خالص به صورت رقیق شده با نسبت وزنی ۱ به ۳.۵ گرم خمیر به اتانل بدون آب، با شرایط 5000 دور بر دقیقه و زمان چرخش 30 ثانیه لایه نشانی شده و به مدت ۱ ساعت در دمای 500°C پخت^۶ داده شد. لایه پروسکایت با استفاده از روش VASP^۷ لایه نشانی گردید [۲۷]. لایه اسپایرو^۸ در حلال کلروبنزن به همراه افزودنی‌های ۴-ترت بوتیل پیریدین^۹ و نمک لیتیم بیس تری فلئورومتان سولفون ایمیدات^{۱۰} با روش لایه نشانی چرخشی بر روی لایه پروسکایت قرار گرفت و در نهایت لایه طلا به عنوان الکترود مقابل بر روی اسپایرو لایه نشانی شد [۲۷].

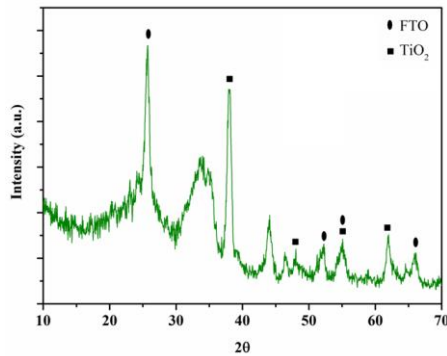
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف FT-IR

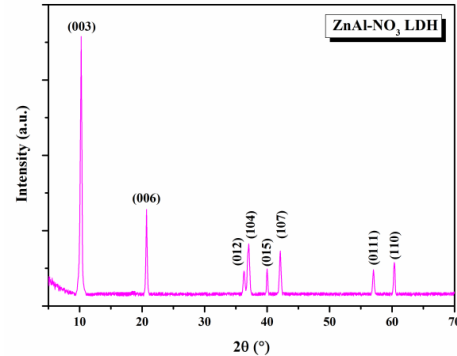
طیف FT-IR نانو بلورهای ZnAl-LDH در شکل ۱ مشاهده می‌شود. نوار جذب پهن مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل که نوار مشخصه ترکیبات LDH است در حدود 3300 cm^{-1} مشاهده می‌شود که علت پهن شدن نوار را به تشکیل پیوندهای هیدروژنی



شکل ۱: طیف FT-IR مربوط به ZnAl-LDH.



شکل ۳: الگوی پراش پرتو X مربوط به محصول کلسینه شده ZnAl-LDH در دمای ۵۰۰ °C.



شکل ۲: الگوی پراش پرتو X مربوط به ZnAl-LDH.

و در دمای بالاتری قرار دارد (۲۵۳،۲۹ °C)، مربوط به حذف آنیون بین لایه‌ای نیترات و حذف گروه‌های هیدروکسیل از ساختار لایه‌ای است. با کامل شدن این مرحله، ترکیب لایه‌ای از بین رفته و اکسیدهای فلزی مختلط شامل اکسید فلزی کاتیون دو ظرفیتی و اسپینل کاتیون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی تشکیل می‌شود. همانگونه که از منحنی آنالیز حرارتی مشاهده می‌شود کاهش جرم ترکیب LDH تا دماهای بالاتر از ۸۰۰ °C ادامه دارد، بنابراین در دمای ۵۰۰ °C که در این پژوهش استفاده شده است، کلسیناسیون کامل نشده است [۳۲]. اما با توجه به توضیحات ارائه شده در بخش ۳-۲، کلسیناسیون در دمای پهنه ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود.

۳-۴- تعیین اندازه صفحات بلوری LDH در سوسپانسیون

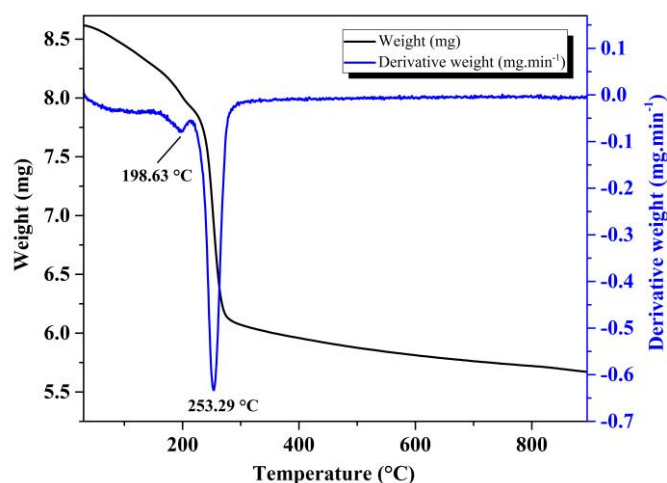
اندازه صفحات بلورهای ZnAl-LDH در حالت سوسپانسیونی آبی (که از ویژگی‌های سنتز LDH در روش معرفی شده است)، با استفاده از روش DLS^۲ مشخص گردید [۲۳، ۳۳]. اندازه بلورها با فراوانی توزیع ۷۱،۶۸ نانومتر بدست آمد که در شکل ۵ بصورت منحنی توزیع نشان داده شده است. همچنین تصویر دیجیتالی مربوط به اثر تیندال^۳ سوسپانسیون نیمه‌شفاف با استفاده از لیزر سبز رنگ در داخل شکل ۵ آورده شده است. فرآیند فراصوت براساس حفره‌زایی صوتی است که شامل شکل‌گیری، رشد و فروپاشی حباب‌ها در مایع می‌باشد. رشد و انفجار حباب‌ها باعث تولید انرژی در مایع می‌شود که سرچشمه تأثیرات فیزیکی و شیمیایی فراصوت می‌باشد که منجر به تولید بلورهای LDH در ابعاد نانو می‌گردد [۳۴].

- 1- Amorphous
- 2- Dynamic Light Scattering
- 3- Tyndall effect

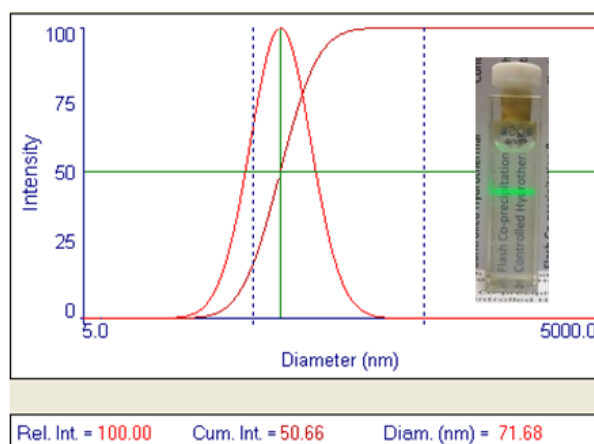
الگوی پراش پرتو X لایه نازک مربوط به مخلوط خمیرهای LDH و TiO₂ (به عنوان نمونه ۵۰٪ LDH + ۵۰٪ TiO₂) لایه نشانی شده بر روی FTO که به مدت یک ساعت در دمای ۵۰۰ °C پخت داده شده در شکل ۳ نشان داده شده است. محل پراش‌های مربوط به FTO و TiO₂ در شکل مشخص گردیده است. پیک‌های باقی‌مانده مربوط به محصول کلسینه شده ZnAl-LDH در دمای ۵۰۰ °C است. در این دما بلورهای ZnO در بستر بی‌شکل^۱ Al₂O₃ در حال رشد بوده و بلورهای ZnAl₂O₄ در حال تشکیل می‌باشد. به همین خاطر پیک‌های مربوط به اکسید روی و اسپینل روی آلومینیم در زاویه‌های مابین ۳۰ تا ۳۵ درجه بطور کامل از هم تفکیک نشده است. با توجه به اینکه کلسیناسیون کامل نشده است، تفکیک پیک‌ها از هم امکان‌پذیر نمی‌باشد [۳۲]. با بررسی دقیق جدول شماره ۱ و مراجع مربوطه، سلول‌های خورشیدی که از پیش‌ماده ZnAl-LDH به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون استفاده نموده‌اند، بیشترین بازدهی سلول، مربوط به زمانی است که کلسیناسیون در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفته است. به نظر می‌رسد محصول کلسیناسیون به دست آمده در این دما برای انتقال الکترون مناسب می‌باشد. بنابراین در این پژوهش نیز با استناد به گزارش‌های قبلی، دمای کلسیناسیون ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت به عنوان دمای مناسب پخت لایه انتخاب گردید.

۳-۳- بررسی منحنی TG-DTG

منحنی آنالیز حرارتی مربوط به ترکیب ZnAl-LDH سنتز شده به روش دو مرحله‌ای اصلاح شده در شکل ۴ نشان داده شده است. این منحنی شامل دو مرحله کاهش جرم است. پله اول که در دمای زیر ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد (۱۹۸،۶۳ °C) مشاهده می‌شود مربوط به حذف آب جذب سطحی شده و بین لایه‌ای می‌باشد. پله دوم که شدیدتر بوده



شکل ۴: منحنی آنالیز حرارتی ZnAl-LDH.



شکل ۵: تعیین اندازه صفحات مجزای ZnAl-LDH و تصویر دیجیتالی اثر تیندال سوسپانسیون ZnAl-LDH.

می‌گردد، شفافیت لایه‌ها بیشتر می‌شود.

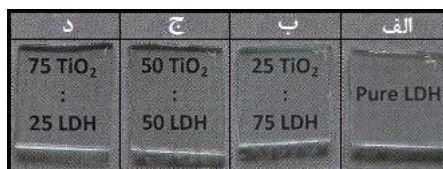
تصاویر FE-SEM از سطح FTO های لایه نشانی شده با خمیر LDH خالص و مخلوط خمیرهای LDH و TiO_2 با نسبت‌های ذکر شده در بخش ۲-۳ و کلسینه شده در دمای 500°C به مدت یک ساعت، در شکل ۷ نشان داده شده است.

نمودارهای J-V سلول‌های خورشیدی پروسکایتی تهیه شده بر پایه ZnAl-LDH در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین مشخصه‌های سلول خورشیدی سلول‌های مربوطه در جدول ۲ آورده شده است.

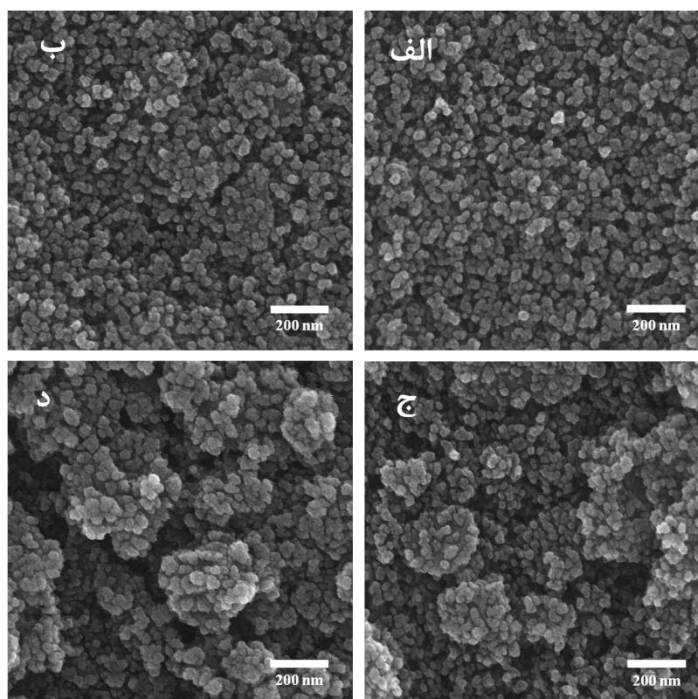
۳-۵- نمودارهای J-V مربوط به سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

تهیه شده بر پایه ZnAl-LDH

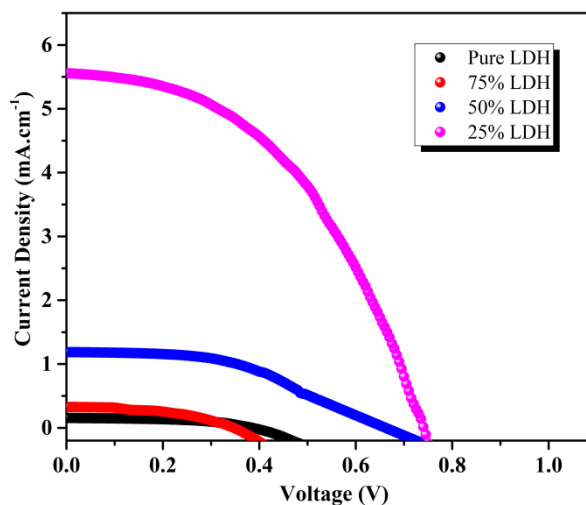
تصویر دیجیتالی FTO های لایه نشانی شده با خمیر LDH خالص و مخلوط خمیرهای LDH و TiO_2 با نسبت‌های ذکر شده در بخش ۲-۳ و پخته شده در دمای 500°C به مدت یک ساعت، در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل، لایه LDH خالص نسبت به لایه‌های دیگر شفافیت کمتری دارد و هر چه از نسبت LDH در مخلوط خمیرهای لایه نشانی کم شده و به نسبت TiO_2 اضافه



شکل ۶: تصویر دیجیتالی FTO های لایه نشانی شده با خمیر LDH خالص و مخلوط خمیرهای LDH و TiO_2 و پخته شده در دمای 500°C به مدت یک ساعت.



شکل ۷: تصویر FE-SEM از سطح FTOهای لایه نشانی شده با خمیر LDH خالص و مخلوط خمیرهای LDH و TiO_2 و کلسینه شده در دمای $500^\circ C$ به مدت یک ساعت: الف) $25LDH: 75TiO_2$ ، ب) $50LDH: 50TiO_2$ ، ج) $75LDH: 25TiO_2$ و د) LDH خالص.



شکل ۸: نمودارهای J-V.

جدول ۲: مشخصه‌های سلول خورشیدی سلول‌های تهیه شده بر پایه ZnAl-LDH.

ترکیب شیمیایی زیر لایه پروسکایت	مشخصه‌های سلول خورشیدی			
	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mA \cdot cm^{-2}$)	FF	Efficiency (%)
Pure LDH	۰٫۳۸	۰٫۱۶	۰٫۵۱	۰٫۰۳
75 LDH: 25 TiO_2	۰٫۳۵	۰٫۳۳	۰٫۴۵	۰٫۰۵
50 LDH : 50 TiO_2	۰٫۶۶	۱٫۱۹	۰٫۴۵	۰٫۳۶
25 LDH : 75 TiO_2	۰٫۷۵	۵٫۵۶	۰٫۴۶	۱٫۹۱

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی گزارش نشده است. همچنین بررسی دقیق منابع نشان می‌دهد که در صورت استفاده از LDH خالص به عنوان لایه انتقال دهنده الکترون، بازدهی سلول خورشیدی پایین است اما استفاده از آن به همراه TiO_2 نیم‌رسانا و یا گرافن رسانا موجب افزایش بازدهی و کارایی سلول می‌شود. در کار پژوهشی حاضر نیز با افزایش مقدار TiO_2 نسبت به پیش‌ماده ZnAl-LDH بازده و کارایی سلول افزایش یافت. نتایج J-V سلول‌های تهیه شده، نشان داد که حضور اکسیدهای مختلط فلزی حاصل از کلسیناسیون ZnAl-LDH می‌تواند در تهیه سلول پروسکایتی حالت جامد بکار برده شود اما با توجه به اینکه با افزایش نسبت TiO_2 موجود در خمیر مشخصه‌های سلولی رو به افزایش است، امکان استفاده از کامپوزیت ZnAl-LDH به همراه خمیر لایه نشانی TiO_2 یا سایر ترکیبات انتقال‌دهنده الکترون وجود دارد.

۴- نتیجه‌گیری

سوسپانسیون پایدار و نیمه‌شفاف ZnAl-LDH به روش دو مرحله‌ای اصلاح شده «هم‌رسوبی شدید و هیدروترمال کنترل شده» با توزیع اندازه صفحات جدا از هم زیر ۸۰ نانومتر با موفقیت سنتز گردید. آنالیزهای مربوط به شناسایی ترکیب سنتز شده، خلوص بالای محصول مورد نظر را نشان داد. خمیر لایه نشانی با درصد وزنی ۱۸ درصد LDH با موفقیت تهیه گردید و به همراه خمیر لایه نشانی نانو ذرات TiO_2 در تهیه سلول خورشیدی حالت جامد پروسکایتی بکار برده شد. بررسی منابع، استفاده از پیش‌ماده LDH در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای حالت مایع (DSSC) و نیز نقاط کوانتومی (QD) را نشان می‌دهد. در عین حال بازده سلول‌های ساخته شده بسیار پایین‌تر از سلول‌های متداول رنگدانه‌ای و کوانتوم دات در زمان خودشان است. اما تا به حال استفاده از ترکیبات LDH در ساختار

۵- مراجع

- H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. G. Park, Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. rep.* 2(2012), 591-597.
- W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, S. I. Seok, Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Sci.* 356(2017), 1376-1379.
- م. حسین‌نژاد، س. مرادیان، ک. قرن‌جیگ، بررسی خواص فوتولتاییک سلول‌های خورشیدی بر پایه مخلوط مواد رنگزای ایندولینی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹(۱۳۹۴)، ۳۰۷-۳۱۲.
- M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites. *Sci.* 338(2012), 643-647.
- S. H. Hwang, J. Roh, J. Lee, J. Ryu, J. Yun, J. Jang, Size-controlled SiO_2 nanoparticles as scaffold layers in thin-film perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A.* 2(2014), 16429-16433.
- L. S. Oh, D. H. Kim, J. A. Lee, S. S. Shin, J. W. Lee, I. J. Park, M. J. Ko, N. G. Park, S. G. Pyo, K. S. Hong, J. Y. Kim, Zn_2SnO_4 -based photoelectrodes for organolead halide perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. C.* 118(2014), 22991-22994.
- L. Zhu, Z. Shao, J. Ye, X. Zhang, X. Pan, S. Dai, Mesoporous BaSnO_3 layer based perovskite solar cells. *Chem. Comm.* 52(2016), 970-973.
- A. Bera, K. Wu, A. Sheikh, E. Alarousu, O. F. Mohammed, T. Wu, Perovskite oxide SrTiO_3 as an efficient electron transporter for hybrid perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. C.* 118(2014), 28494-28501.
- ه. دانشور، م. س. سیددراجی، ع. امانی قدیم، م. ح. رسولی فرد، بررسی رفتار جذبی هیدروکسید لایه ای دوگانه روی کبالت آلومینیم در حذف ماده آلی رنگزا: مدل سازی، بهینه سازی و مطالعات سینتیک و ایزوترم. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۱(۱۳۹۶)، ۲۳۷-۲۲۵.
- V. Rives, *Layered double hydroxides: present and future.*, Nova Publishers, 2001.
- Q. Wang, D. O'Hare, Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem. rev.* 112(2012), 4124-4155.
- م. موسایی، م. ع. فقیهی ثانی، س. باغشاهی، م. احسانی، ساخت رنگدانه نانو ساختار آبی آلومینات کبالت به روش هیدروترمال. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۶(۱۳۹۱)، ۲۶۳-۲۷۰.
- L. Teruel, Y. Bouizi, P. Atienzar, V. Fomes, H. Garcia, Hydroxalicates of zinc and titanium as precursors of finely dispersed mixed oxide semiconductors for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* 3(2010), 154-159.
- J. Liu, Y. Qin, L. Zhang, H. Xiao, J. Song, D. Liu, M. Leng, W. Hou, N. Du, Mixed metal oxides for dye-sensitized solar cell using zinc titanium layered double hydroxide as precursor. SPIE-The International Society for Optics and Photonics. 8923(2013), 892308.
- L. Zhang, M. Leng, Y. Qin, J. Liu, Investigation of the dye-sensitized solar cell prepared by the mixed oxide from the znal-layered double hydroxide. *Adv. Mat. Res.* 816-817(2013), 115-118.
- L. Zhang, J. Liu, H. Xiao, D. Liu, Y. Qin, H. Wu, H. Li, N. Du, W. Hou, Preparation and properties of mixed metal oxides based layered double hydroxide as anode materials for dye-sensitized solar cell. *Chem. Eng. J.* 250(2014), 1-5.
- K. J. AL-Salihi, Synthesis of layered double hydroxide and their application in DSC. *IJSER.* 7(2016), 694-698.
- L. Jafari Foruzin, Z. Rezvani, K. Nejati, Fabrication of TiO_2 @ZnAl-layered double hydroxide based anode material for dye-sensitized solar cell. *RSC Adv.* 6(2016), 10912-10918.

19. Y. Zhu, D. Wang, X. Yang, S. Liu, D. Liu, J. Liu, H. Xiao, X. Hao, J. Liu, Investigation of the dye-sensitized solar cell designed by a series of mixed metal oxides based on ZnAl-layered double hydroxide. *Appl. Phys. A*. 123(2017), 641-648.
20. J. Cao, Y. Zhu, X. Yang, Y. Chen, Y. Li, H. Xiao, W. Hou and J. Liu, The promising photo anode of graphene/zinc titanium mixed metal oxides for the CdS quantum dot-sensitized solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 157(2016), 814-819.
21. J. Cao, Y. Zhao, Y. Zhu, X. Yang, P. Shi, H. Xiao, N. Du, W. Hou, G. Qi, J. Liu, Preparation and photovoltaic properties of CdS quantum dot-sensitized solar cell based on zinc tin mixed metal oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 498(2017), 223-228.
22. J. Cao, Y. Zhu, X. Yang, S. Liu, D. Liu, X. Tang, H. Xiao, W. Hou, G. Qi, J. Liu, Graphene/zinc aluminum mixed metal oxides photo anode for CdS quantum dot-sensitized solar cell. *Mater. Res. Express*. 4(2017), 045501.
23. Z. P. Xu, G. S. Stevenson, C. Q. Lu, G. Q. Lu, P. F. Bartlett, P. P. Gray, Stable suspension of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 128(2006), 36-37.
۲۴. ز. مسگری، م. قراگزلو، ع. خسروی، ک. قرنچیک، سنتر و شناسایی نانوکامپوزیت هیبریدی جدید حاوی نانوذرات تیتانیم دی اکسید اصلاح شده و رنگدانه آلی تترا ایزوآبندول. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۰)، ۲۲۷-۲۳۳.
۲۵. م. قراگزلو، ی. گنج خانلو، تهیه پوشش های دی اکسید تیتانیوم آلیبده شده با آهن به روش پوشش دهی چرخشی پیش ماده پلیمری و بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری آنها تحت تابش نور مرئی. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۱)، ۳۱۳-۳۱۹.
26. S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films*. 516(2008), 4613-4619.
27. R. Sedighi, F. Tajabadi, S. Shahbazi, S. Gholipour, N. Taghavinia, Mixed-halide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{X}_x$ (X= Cl, Br, I) Perovskites: vapor-assisted solution deposition and application as solar cell absorbers. *Chem. Phys. Chem.* 17(2016), 2382-2388.
28. G. Sun, L. Sun, H. Wen, Z. Jia, K. Huang, C. Hu, From layered double hydroxide to spinel nanostructures: facile synthesis and characterization of nanoplatelets and nanorods. *J. Phys. Chem. B*. 110(2006), 13375-13380.
29. J. Perez-Ramirez, G. Mul, F. Kapteijn, J. Moulijn, A spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydroxalates. *J. Mater. Chem.* 11(2001), 2529-2536.
30. P. R. Wei, S. H. Cheng, W. N. Liao, K. C. Kao, C. F. Weng, C. H. Lee, Synthesis of chitosan-coated near-infrared layered double hydroxide nanoparticles for in vivo optical imaging. *J. Mater. Chem.* 22(2012), 5503-5513.
31. C. Dong, X. Yuan, X. Wang, X. Liu, W. Dong, R. Wang, Y. Duan, F. Huang, Rational design of cobalt-chromium layered double hydroxide as a highly efficient electrocatalyst for water oxidation. *J. Mater. Chem. A*. 4(2016), 11292-11298.
32. X. Zhao, F. Zhang, S. Xu, D. G. Evans, X. Duan, From layered double hydroxides to ZnO-based mixed metal oxides by thermal decomposition: transformation mechanism and UV-blocking properties of the product. *Chem. Mater.* 22(2010), 3933-3942.
33. Z. P. Xu, G. Stevenson, C. Q. Lu, G. Q. Lu, Dispersion and size control of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B*. 110(2006), 16923-16929.
۳۴. ن. نصیری‌زاده، م. دهقانی، س. جعفری، تخریب ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳ با فرآیند ترکیبی سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات TiO_2 . *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۵)، ۱۰-۱۳۷، ۱۴۴.