

کاربرد گرافن در سلول‌های خورشیدی

الهه اسماعیلی، متین محمودی فرد

دانشگاه صنعتی شریف، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

چکیده

گرافن دارای خواص قابل توجهی مثل مقاومت کم، شفافیت اپتیکی بالا، پایداری مکانیکی و شیمیایی بالا می‌باشد که در ابزارهای اپتوالکترونیک مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله وضعیت و کاربرد گرافن در سلول‌های خورشیدی آلی مورد بحث قرار گرفته است. در ابتدا خواص گرافن و سپس کاربرد آن از سه لحاظ مورد بحث قرار می‌گیرد: ۱- به عنوان الکترود هادی شفاف و الکترود مقابل ۲- به عنوان لایه جداکننده در سلول‌های خورشیدی آلی ۳- به عنوان افزودنی به مواد دهنده یا پذیرنده در bulk heterojunction (BHJ) که گرافن به عنوان پذیرنده الکترون یا حفره ایفای نقش می‌کند.

واژه‌های کلیدی: سلول‌های خورشیدی، گرافن، خواص گرافن، الکترود مقابل، الکترود شفاف

Esmaeili_Elaheh@yahoo.com

۱- مقدمه

در حال حاضر مصرف توان جهانی حدود ۱۳ تراوات (TW) است که احتمالاً به دلیل افزایش جمعیت و بهبود استانداردهای زندگی تا سال ۲۰۵۰ به ۳۰ TW می‌رسد. اگر سوخت‌های فسیلی برای رفع این نیاز استفاده شوند مقدار دی‌اکسیدکربن در اتمسفر بیشتر از ۲ برابر خواهد شد که منجر به گرم شدن جهان می‌شود. بنابراین چالش موجود، فراهم کردن ۳۰ TW توان بدون اثرات محیطی است. نور خورشید منبع ایده‌آل انرژی است که ۱۲۰۰۰ TW تابش به زمین می‌رساند. تاکنون تنها ۵ GW توان از انرژی خورشیدی به وسیله سلول‌های خورشیدی تأمین می‌شود، ولی اثرات افزایش قیمت انرژی و گرم شدن کره زمین نیاز به سلول‌های خورشیدی را افزایش می‌دهد [۱].

گرافن خواص اپتیکی و الکترونیکی جالبی دارد. به علاوه مشتقات گرافن مثل اکسیدگرافن (GO) و اکسیدگرافن کاهیده نیز به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. شکل ۱ ساختار شیمیایی گرافن و گرافن اکسید را نشان می‌دهد. گرافن نسبت به ITO، پویایی حامل بالاتر و انعطاف پذیری مکانیکی بهتری دارد. صفحات گرافنی که تاکنون بدست آمده‌اند، در شفافیت ۸۰٪ مقاومتی از مرتبه چند صد Ω/layer دارند که در مقایسه با $10-20 \Omega/\text{layer}$ برای الکترود ITO بالاست [۲]. بنابراین به این دلیل که رسانایی ورقه گرافن پایین است، ابزارهای فوتوولتاییک براساس گرافن با ماکزیمم $PCE=3.7\%$ در مقایسه با ابزارهایی با الکترود ITO یا افزودنی PCBM به پلیمر دهنده، خوب نیست.

۲- سلول‌های خورشیدی پلیمری:

پنج فرآیند اساسی در سلول‌های خورشیدی پلیمری وجود دارد:

۱- جمع‌آوری فوتون‌های خورشیدی

۲- تولید اکسیژن

۳- نفوذ اکسیژن‌ها

۴- تفکیک اکسیژن‌ها به الکترون و حفره

۵- انتقال حامل‌های بار الکترون و حفره به کاتد و آنود [۳].

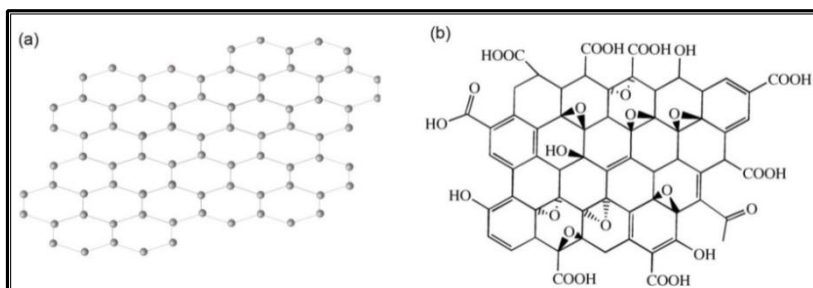
برای داشتن سلول خورشیدی کارآمد لازم است که پارامترهای اساسی سلول شامل V_{oc} , J_{sc} و FF و PCE به طور مناسبی بهینه شوند. در سلول خورشیدی آلی، ولتاژ مدار باز V_{oc} ، به صورت خطی وابسته به بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده دهنده (D) و پایین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده پذیرنده (A) است (شکل ۲).

سلول‌های خورشیدی پلیمری عموماً ابزارهای BHJ هستند [۳] که ازمیان ابزارهای BHJ، سلول‌های خورشیدی پلیمری tandem [۴]، inverted [۵] و الاستیک [۶-۸] ساخته و آنالیز شده‌اند (شکل ۳).

۳- گرافن

۳-۱- خواص گرافن

به دلیل انعطاف پذیری پیوند کربنی، مواد برپایه کربن، خواص فیزیکی بسیار متنوعی را نشان می‌دهند. اگرچه پویایی حامل نوعی گرافن در دمای اتاق حدود $15000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ است؛ این مقدار در گرافن معلق در غلظت حامل بار $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$ به $200000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ می‌رسد. در نتیجه، طول پویا آزاد میانگین در دمای اتاق برای انتقال بالیستیک، ۳۰۰-۵۰۰ nm است. مقاومت گرافن وابسته به ولتاژ gate است، ولی خیلی به تغییرات دمایی حساس نیست (شکل ۴) [۱].



شکل ۱: ساختار شیمیایی گرافن و اکسیدگرافن.

عنوان دهنده و پذیرنده عمل می‌کنند. مولکول‌های الکترون‌دهنده، هدایت گرافن را کاهش و مولکول‌های الکترون‌پذیرنده، هدایت را افزایش می‌دهند. در مقایسه، اتصال قوی اتم‌ها و مولکول‌ها مثل H و OH به گرافن، هدایت را کم کرده و مشتقات با هدایت کمتر مثل گرافن اکسید و گرافن هیدروژن‌دار را تولید می‌کند [۱].

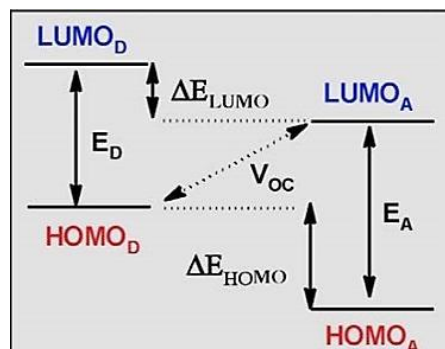
۲-۳- گرافن در سلول‌های خورشیدی آلی

در فوتوولتاییک، تنها وقتی که لایه‌های فعال سلول خورشیدی انتقال حامل ضعیفی را نشان دهند، ساختار لایه نازک نسبت به ساختار مسطح، مرجع خواهد بود. تفاوت اصلی بین فوتوولتاییک لایه‌نازک آلی و معدنی در طبیعت اکسیژن‌های تولید شده است. در مواد معدنی طول نفوذ اکسیژن نسبتاً زیاد است (۱۰۰-۵۰۰ nm) و اکسیژن‌ها قبل از جداسدن در فصل مشترک p-n، مسافت نسبتاً زیادی را می‌پیمایند (شکل ۵a). مواد فوتوولتاییک آلی پلیمری (OPV) برای سلول‌های خورشیدی کم‌وزن، انعطاف‌پذیر و قابل‌پروازش در محلول در حال گسترش هستند. طول نفوذ اکسیژنی در مواد آلی نسبتاً کم است (۵-۱۰ nm) [۹]. بنابراین به‌منظور تفکیک شدن به الکترون و حفره، باید در مسافتی کمتر از طول نفوذشان، به فصل مشترک p-n برخورد کنند تا به‌صورت تابشی با نشر فوتون بازترکیب نشوند. ساختار مناسب برای سلول‌های خورشیدی آلی لایه‌نازک یا با اتصال p-n مسطح بسیار نازک یا با رویکرد نانو ساختاری تشکیل می‌شود (شکل ۶) [۲].

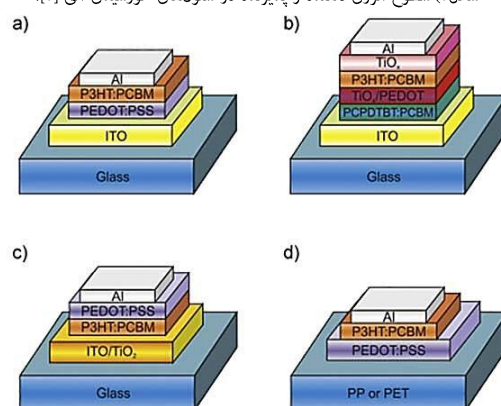
۱-۲-۳- گرافن به‌عنوان الکتروشفاف

مهمترین نیاز الکتروشفاف (window)، مبادله خوب بین شفافیت اپتیکی و مقاومت لایه است؛ به‌عبارتی دیگر هدایت جریان از میان بخش تابانده شده ابزار است که باید شفاف و هادی خوبی بوده و پایداری گرمایی مطلوب و سطح همواری نیز داشته باشد. به‌علاوه، انطباق تابع کار هادی شفاف با سطح انرژی یکی از دو حامل با فوتون تهییج شده برای استفاده از ماده‌ای خاص به-عنوان الکتروشفاف ضروری است. معمولاً دو ماده این الزامات را برآورده می‌کند: FTO و ITO. اگر چه ITO بسیار مؤثرتر از FTO است ولی مشکلاتی دارد: ۱- منبع محدود ایندیم در زمین- ۲- نفوذ یون از ITO به لایه پلیمری در سلول خورشیدی آلی که بازده را کم می‌کند. ۳- شفافیت ضعیف در ناحیه مادون قرمز نزدیک که توانایی آن را برای جمع‌کردن ناحیه وسیع‌تر انرژی خورشیدی محدود می‌کند. ۴- ناپایداری ITO تحت شرایط اسیدی یا بازی ۵- شکنندگی ITO که کاربرد آن را برای فوتوولتاییک آلی انعطاف‌پذیر محدود می‌کند. گرافن به‌دلیل قابلیت مونتاژ شدن به الکتروشفاف با سطح بسیار هموار، ضخامت اتمی که شفافیت بالایی در نواحی مادون قرمز نزدیک و مرئی نشان می‌دهد و قیمت کم تهیه گرافن، ماده دوجبه‌ای ایده‌آل به‌عنوان الکتروشفاف برای سلول‌های خورشیدی است.

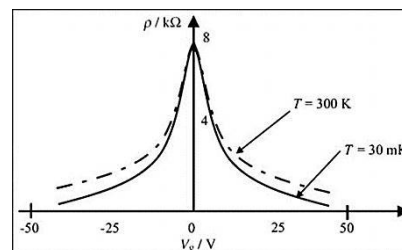
مولن و همکارانش اولین سلول خورشیدی جامد حساس شده با رنگ را با استفاده از spiro-OMeTAD برای جمع‌کردن حفره و TiO₂ متخلخل برای جمع‌کردن الکترون ساختند. فیلم گرافنی به‌عنوان الکتروشفاف window استفاده شد. ابتدا الکترون‌ها از سطح برانگیخته رنگ به باند هدایت TiO₂ تزریق شده و سپس از میان TiO₂ متخلخل به الکتروگرافن می‌رسند. برای مقایسه چنین سلول خورشیدی با FTO ساخته شد و نتایج در جدول زیر خلاصه شده است:



شکل ۲) سطوح انرژی دهنده و پذیرنده در سلول‌های خورشیدی آلی [۲].



شکل ۳) انواع سلول‌های فوتوولتاییک BHJ (a) BHJ (b) Tandem (c) معکوس (d) الاستیک [۲].



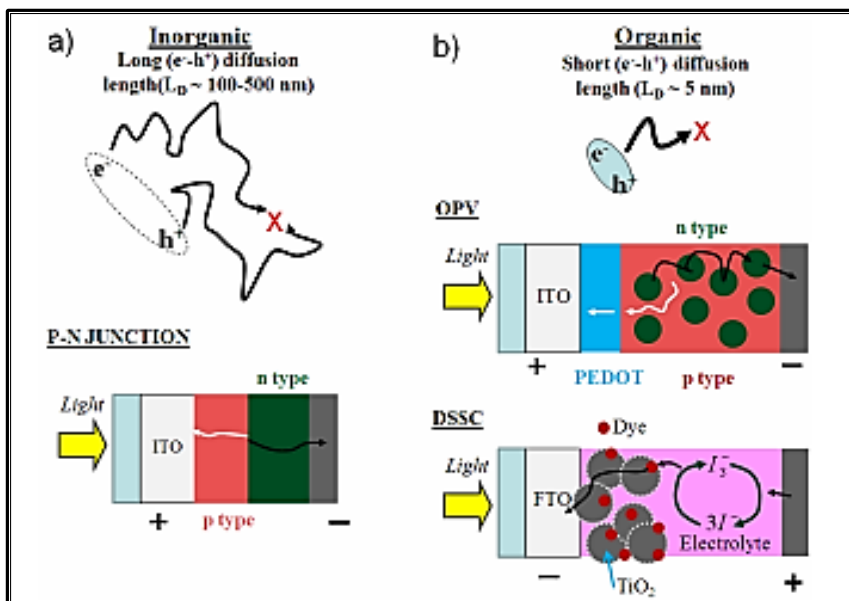
شکل ۴) وابستگی مقاومت گرافن به ولتاژ gate و دما [۸].

نشان داده شده است که شفافیت اپتیکی (Tr) گرافن به هدایت اپتیکی $\sigma(\omega)$ وابسته است، که فرکانس و c سرعت نور است.

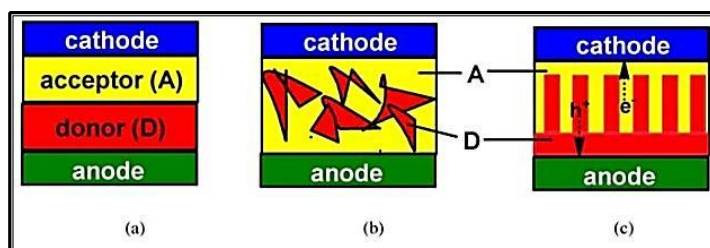
$$Tr(\omega) = [1 + 2\pi\sigma(\omega)/c]^{-2}$$

به‌علاوه به‌صورت تجربی یافت شده است که شفافیت اپتیکی گرافن در محدوده مرئی ۴۵۰ nm < λ < ۷۵۰ nm مستقل از ω و برابر ۰.۹۷۷ است. به-علاوه کدریت برای تک‌لایه گرافن برابر ۲.۳٪ است که با افزایش هرلایه گرافن ۲.۳٪ افزایش می‌یابد. بنابراین چنین خواص اپتیکی منحصربه‌فردی با خواص الکتریکی غیرمعمول، کاندیدای ایده‌آلی برای الکتروشفاف سلول خورشیدی خواهد بود [۱].

جذب و واجذب سطحی اتم‌ها، مولکول‌ها و گروه‌های عاملی مثل H، K، NH₃ و NO₂ OH که به‌طور ضعیفی به سطح گرافن متصل می‌شوند، به-



شکل ۵) انواع سلول‌های خورشیدی لایه نازک (a) سلول‌های خورشیدی معدنی (b) سلول‌های خورشیدی آلی نانو ساختار [۹].



شکل ۶) انواع مورفولوژی D-A در سلول‌های خورشیدی آلی (a) دولایه (b) مخلوط (c) ستونی [۲].

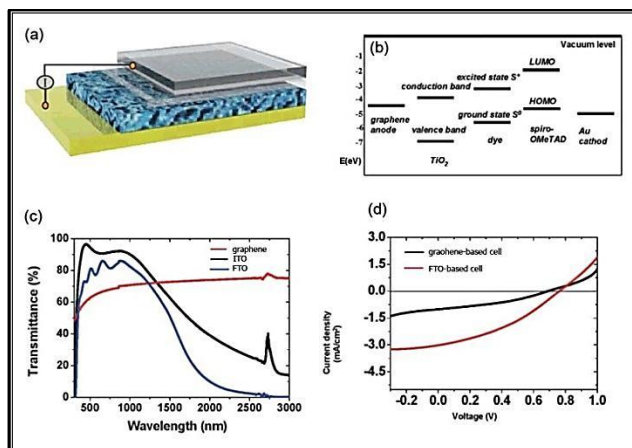
بیشتر از CNTs است. هدایت PET/graphene بعد از ۱۰۰ مرتبه خمش ۷.۹٪ کاهش می‌یابد، درحالی‌که در هدایت PET/ITO ۳ مرتبه کاهش می‌یابد. به علاوه PET/graphene برگشت‌پذیری هدایت پس از فرآیند خمش را نشان می‌دهد؛ درحالی‌که در PET/ITO هدایت به حالت اولیه بر نمی‌گردد (شکل ۹). این نتایج به دلیل طبیعت شکننده ITO است که منجر به ترک تحت خمش می‌شود [۱۱]:

فیلم‌گرافنی روی ویفر Si/SiO₂ پوشانده شده با Ni با استفاده از فرآیند CVD نشست داده شد. سپس Ni با اچ‌شیمیایی‌تر، حذف شده و ورق‌گرافنی با استفاده از تکنولوژی dry transfer براساس PDMS stamp به سابستریت دیگر منتقل شد. آنها فیلم گرافنی را به عنوان آند به کار بردند (شکل ۱۰) و نتایج زیر حاصل شد:

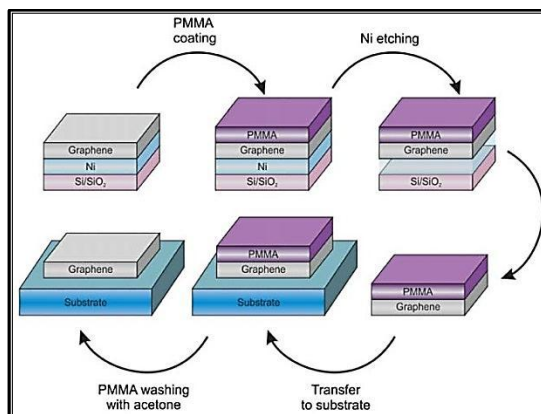
مقادیر کمتر JSC و η برای سلول براساس گرافن به دلیل مقاومت سری سلول، شفافیت کمتر الکتروود و تغییرات در باندهای الکترونی در فصول مشترک است. مشاهده می‌شود که درمقایسه با ITO و FTO که جذب قوی در ناحیه مادون قرمز ۰.۷۵-۳ μm دارند، فیلم‌های گرافنی در این ناحیه شفاف هستند (شکل ۷) [۱۰].

Arco و همکارانش گرافن را به روش CVD روی سطح N پلی کریستال با گاز تغذیه CH₄ سنتز کردند. سپس فیلم‌گرافنی با PMMA پوشانده شده، سابستریت Ni اچ می‌شود و متعاقباً گرافن روی سابستریت مطلوب (شیشه یا PET) نشست داده می‌شود و PMMA با استون حذف می‌شود (شکل ۸). ناهمواری سطح گرافن روی شیشه با ITO قابل‌مقایسه است و به طور قابل توجهی کمتر از CNTs است. شفافیت فیلم گرافن بسیار مشابه ITO و ۱۰٪

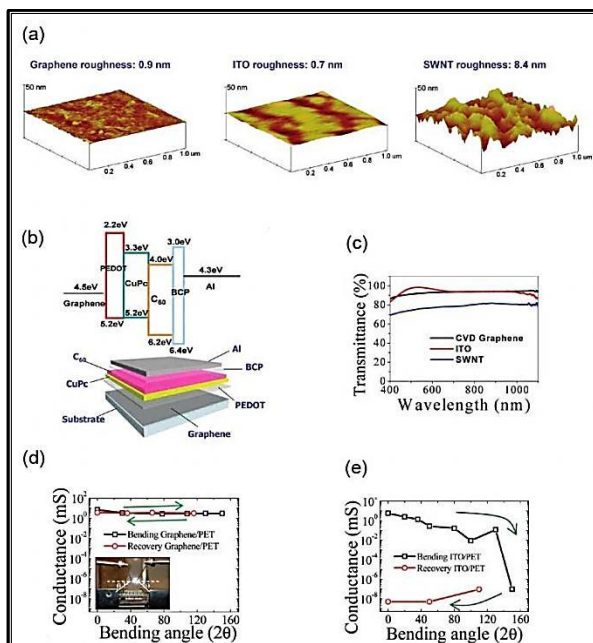
Electrode	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
Graphene	1.01	0.7	36	0.26
FTO	3.02	0.76	36	0.84



شکل ۷ (a) شماتیک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای با استفاده از گرافن به عنوان الکترود (b) دیاگرام سطوح انرژی سلول (c) شفافیت فیلم گرافنی در مقایسه با ITO و FTO (d) منحنی I-V سلول براساس گرافن و FTO [۸].



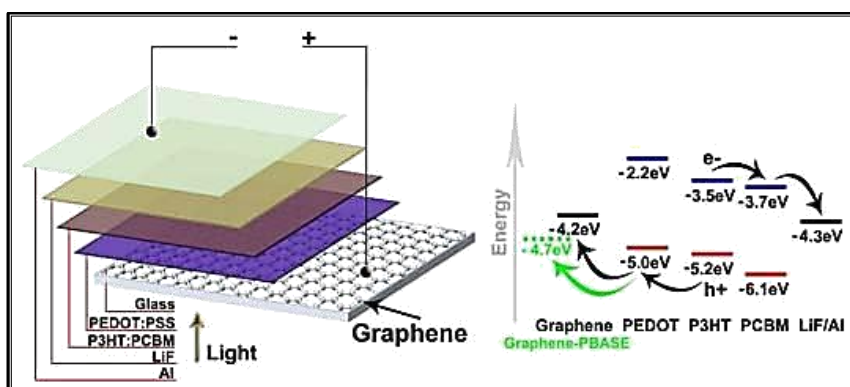
شکل ۸ شماتیک فرایند انتقال گرافن روی سابس‌ت্রেیت شفاف.



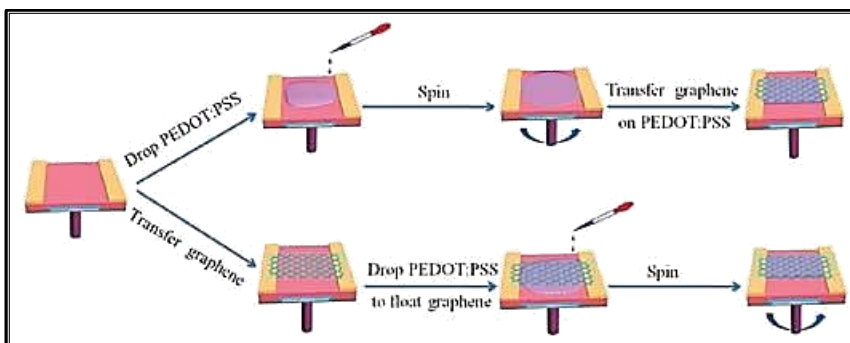
شکل ۹ (a) تصاویر AFM سطح گرافن، ITO و SWNT روی شیشه (b) شماتیک سطوح انرژی و ساختار سلول ساخته شده با گرافن به عنوان آند (c) طیف عبور برای فیلم گرافن، ITO و SWNT (d,e) هدایت فیلم گرافن و ITO روی سابس‌ت্রেیت PET تحت خمش [۹].

Anode	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CVD graphene	4.73	0.48	0.52	1.18
ITO	4.69	0.48	0.57	1.27

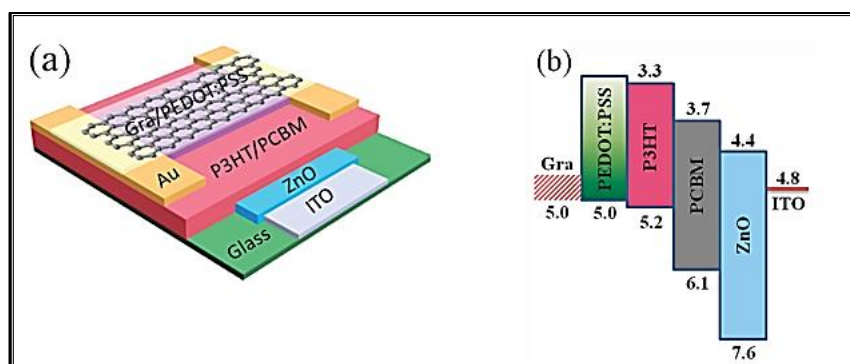
Cell devices	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Pristine graphene	2.39	0.32	27	0.21
Graphene treated by UV	5.56	0.55	24.3	0.74
Graphene modified by PBASE	6.05	0.55	51.3	1.71
ITO	9.03	0.56	61.1	3.10



شکل ۱۰ ساختار و سطوح انرژی سلول ساخته شده با گرافن به عنوان آند [۱۲].



شکل ۱۱ شماتیک دو رویکرد مختلف برای ساخت الکترود بالای graphene/PEDOT:PSS در سلول خورشیدی آلی [۱۳].



شکل ۱۲ ساختار و سطوح انرژی سلول خورشیدی آلی [۱۴].

شد. بهترین نتایج (1.95% , PCE=1.4%) برای سلول با ضخامت لایه فعال 410 nm و گرافن دپ شده با Au حاصل شد. نتایج نشان می دهد دپ کردن گرافن با نانوذرات Au و PEDOT:PSS به دلیل حامل های بار اضافی وارد شده به سلول، کارایی را افزایش می دهد. به علاوه، وقتی که ابزار از طرف گرافن تابش داده شود بازدهی بیشتر است، چون شفافیت گرافن بیشتر است. با بزرگ شدن سلول به دلیل مقاومت سری، بازدهی به طور قابل توجهی کاهش می یابد [۱۳].

۳-۲-۳- گرافن به عنوان الکترود مقابل

سلول های خورشیدی با رنگ حساس شده به دلیل قیمت کم تولید و بازده تبدیل انرژی بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. الکترود مقابل یک جزء حتمی در DSSCs است که کاهش I₂ به I- را بعد از تزریق الکترون، کاتالیز می کند. از آنجایی که ماده کاتالیستی Pt، گران است، گسترش ماده جایگزینی با قیمت کم، توجه زیادی را جلب کرده است.

برای استفاده به عنوان الکترودپشتی لازم است که ماده ای با انعکاس خوب به منظور جذب بیشتر در ناحیه فعال و امکان انطباق با سطوح انرژی گونه دیگر حامل با فوتون تهییج شده استفاده شود. با اینکه انعکاس گرافن برای نورمرئی کم است، با این حال لایه نازک گرافن به دو دلیل به عنوان الکترود مقابل استفاده شده است:

این نتایج نشان می دهد که سلول کارایی ضعیفی را نشان می دهد زیرا خاصیت آب گریز گرافن، پوشش یکنواختی از PEDOT:PSS تشکیل نمی دهد. برای بهبود ترپذیری سطح، آند گرافنی با عملیات UV/ozone اصلاح شد که در آن حلقه های آروماتیک گرافن با اضافه شدن گروه C=O آبدوست می شوند. در این مورد اگرچه سطح با حضور گروه اکسیژن دار، هیدروفیل می شود؛ ولی به دلیل افزایش مقاومت سری به دلیل بی نظمی های موجود در ساختار گرافن و مسدود شدن حرکت حامل های بار به وسیله گروه های OH و C=O، بازدهی و FF کاهش یافته است. بنابراین عامل دار کردن غیر کووالانسی با PBASE برای اصلاح گرافن به کار برده شد. افزایش بازدهی سلول با استفاده از PBASE به دو دلیل است: ۱- افزایش Voc که منجر به جدایش بهتر e⁻ و حفره می شود. ۲- انطباق بهتر سطح فرمی گرافن با HOMO مربوط به PEDOT:PSS که جمع آوری حفره را بهبود می بخشد. ۳- عامل دار کردن غیر کووالانسی، - Lconjugation در گرافن را از بین نمی برد. ۴- PBASE، آبدوستی گرافن را افزایش می دهد [۱۲].

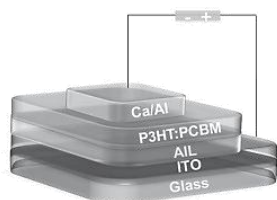
Liu و همکارانش، استفاده گرافن به عنوان top electrode را مورد بررسی قرار دادند. گرافن به روش CVD ساخته شد. برای دپ کردن Au، PMMA-graphene در H₂O₂ در 80°C غوطه ور می شود. طبق شکل ۱۱ با دو روش سلول با PEDOT:PSS دپ می شود. اندازه گیری های فتوولتاییک برای ضخامت های مختلف لایه فعال تابش داده شده از سمت ITO و گرافن انجام

anode	Active layer thickness	illumination side	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	R _s (Ωcm ²)	FF (%)	η (%)
graphene	200nm	ITO	6.27	0.515	59.33	28.1	0.91±0.2
		graphene	6.52	0.520	59.42	28.3	0.96±0.2
graphene	308nm	ITO	7.80	0.540	48.85	28.7	1.21±0.1
		graphene	7.91	0.542	44.36	29.0	1.25±0.2
graphene	410nm	ITO	8.78	0.539	39.12	28.9	1.34±0.1
		graphene	9.07	0.542	39.59	28.5	1.40±0.2
Au-doped graphene	410nm	ITO	10.14	0.578	28.60	33.3	1.95±0.1
		Au-doped graphene	10.40	0.581	27.44	32.8	1.98±0.1
PEDOT:PSS	410nm	PEDOT:PSS	0.123	0.49	46.24	26.5	0.016

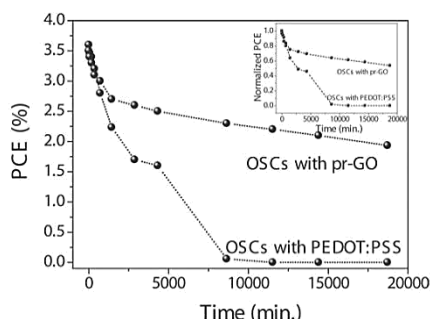
anode	illumination side	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	R _s (Ωcm ²)	FF (%)	η (%)
Graphene/ PEDOT:PSS	ITO	8.15	0.53	21.81	37.7	1.63
	graphene	9.08	0.56	21.81	39.6	2.02
Au-graphene/ PEDOT:PSS	ITO	9.79	0.58	12.21	39.1	2.22
	graphene	10.58	0.59	12.21	43.3	2.70
Au-graphene/ PEDOT:PSS (after 6 months)	ITO	9.01	0.590	13.53	38.2	2.03
	graphene	9.66	0.612	13.53	44.15	2.61

Active area (mm*mm)	Illumination side	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	R _s (Ωcm ²)	FF (%)	η (%)
2*3	ITO	10.46	0.55	10.12	42.1	2.42
	graphene	11.97	0.56	10.04	45.4	3.04
2*5	ITO	9.93	0.56	10.98	39.4	2.19
	graphene	10.98	0.57	10.69	44.7	2.80
4*5	ITO	9.79	0.58	12.21	39.1	2.22
	graphene	10.58	0.59	12.21	43.3	2.70
4*12.5	ITO	8.33	0.58	25.50	35.6	1.72
	graphene	10.39	0.59	23.70	37.5	2.30

برای سلول‌های خورشیدی پلیمری پیشنهاد کردند. آنها GO را از ماده اولیه پودرگرافنی سنتز کرده و سپس عملیات کاهش با هیدرازین و تولید r-GO و با پارتولون سولفونیل هیدرازین و تولید pr-GO انجام شد. سپس سه نوع سلول ۱- بدون AIL ۲- با PEDOT:PSS به عنوان AIL و ۳- با گرافن به عنوان AIL (GO, r-GO, pr-GO) ساخته شد. افزایش قابل توجهی در PCE سلول با لایه GO, r-GO یا pr-GO در مقایسه با ITO مشاهده شد. سلول‌های با این نوع AILs کارایی نزدیک به سلول با PEDOT:PSS نشان دادند. برای PEDOT:PSS کاهش PCE پس از در معرض هوا بودن برای 8640 min مشاهده شد که به دلیل اسیدتپه بالای سوسپانسیون PEDOT:PSS (pH~1) است که منجر به خوردگی ITO و نفوذ In به درون لایه حساس به رطوبت PEDOT:PSS و در نتیجه منجر به نفوذ آب به درون لایه حساس به رطوبت PEDOT:PSS می‌شود که باعث افت ابزار می‌شود؛ ولی ابزار با AIL pr-GO پس از 8640min، کاهش PCE برابر 64% مقدار اولیه را نشان می‌دهد. [۱۵].



شکل ۱۳) ساختار سلول ساخته شده با گرافن به عنوان جمع کننده حفره [۱۵].



شکل ۱۴) تغییرات در بازدهی سلول خورشیدی آلی با لایه فصل مشترک آند PEDOT:PSS یا pr-GO هنگام قراردادن در معرض هوا [۱۵].

۱- اگرچه مواد گرافیتی، انعکاس کمی برای نور مرئی دارند، انعکاس آنها در فرکانس رزونانس پلاسمونی آنها واقع در مادون قرمز به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد که به بازایی بخش مادون قرمز طیف خورشیدی کمک می‌کند.

۲- لازم است که در DSSCs، الکتروپشتی حتی در حضور شرایط اکسیداسیون قوی، رسانایی‌شان را حفظ کنند که به نظر می‌رسد که گرافن چنین خصوصیتی را دارا می‌باشد و به عنوان جایگزینی برای الکتروپشتی پلاتینی در DSSCs پیشنهاد شده است.

اخیراً Shi و همکارانش، پخش آبی پایداری از ورقه‌های گرافن به صورت غیرکوکوالانسی عامل دار شده با PB- را تهیه کردند. G-PB روی سبستریت FTO، spin coat شد تا FTO اصلاح شده با گرافن را تشکیل دهد که به عنوان الکترودمقابل در DSSCs استفاده شود. برای کنترل، FTO و پوشش دار شده با Pt به عنوان الکترودمقابل استفاده شد و تحت شرایط یکسان آزمایشات انجام شد. PCE برابر 0.048، 2.2 و 3.98% برای سلول خورشیدی با FTO، G/FTO و Pt/FTO حاصل شد. بازدهی کمتر G/FTO نسبت به Pt/FTO، به دلیل هدایت نسبتاً کمتر آن است (200-300 Sm⁻¹) [۱]. یافت شده است که PEDOT:PSS، هدایت بیشتر و توانایی بهتری برای تشکیل فیلم دارد. برای بهره گرفتن از مزایای PEDOT:PSS و همکارانش، فیلم کامپوزیتی از گرافن و PEDOT:PSS را با spin coating مخلوط آبی گرافن پدیدار شده با PEDOT:PSS روی سبستریت ITO در دمای اتاق به عنوان الکترودمقابل برای DSSCs ساختند که نتایج زیر حاصل شد:

درمقایسه با فیلم نازک PEDOT:PSS اضافه کردن مقدار کمی از ورقه‌های گرافن، به طور مؤثری جریان مدار کوتاه و FF را افزایش می‌دهد که به دلیل مساحت سطحی زیاد و نقص‌های شیمیایی چندتایی موجود در ورقه گرافنی بسیار نازک است که فعالیت کاتالیزوری برای کاهش یدید را افزایش می‌دهد. [۱۴]

۳-۲-۳- گرافن به عنوان جمع کننده حفره

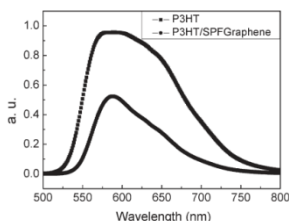
پلیمر رسانای PEDOT:PSS معمولترین ماده مورد استفاده به عنوان لایه فصل مشترک آند (AIL) بوده است که تماس را بهبود بخشیده و جمع آوری حفره در الکترولیت آلی را بهبود می‌بخشد. ولی PEDOT:PSS مشکلاتی مثل اسیدتپه بالا، خاصیت نمگیری و خواص الکتریکی ناهمگن دارد که به دنبال جایگزینی برای آن بوده اند. Yun و همکارانش، اکسیدگرافن کاهیده پردازش شده در محلول را به عنوان جایگزین جدیدی برای لایه انتقال حفره PEDOT:PSS

Electrode	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
PEDOT:PSS	10.99	0.72	28	2.3
Graphene/ PEDOT:PSS	12.96	0.72	48	4.5
Pt	13.05	0.72	68	6.3

	ITO	PEDOT:PSS	GO1	GO3	r-GO1	r-GO3	Pr-GO1	Pr-GO3
Film thickness	-	-	2	5	4	5	2	5
PCE(%)	0.72	3.6	2.3	0.22	3.3	2.9	3.7	3.5

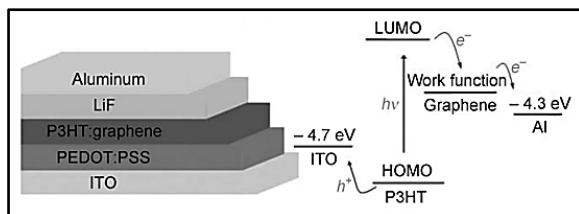
۴-۲-۳- گرافن به عنوان پذیرنده الکترون

SPFG برابر 0.15% حاصل می‌شود و آنیلینگ در دمای مناسب (10 و 160 °C) برای کارایی سلول را به 1.1% بهبود می‌بخشد [۱۶].

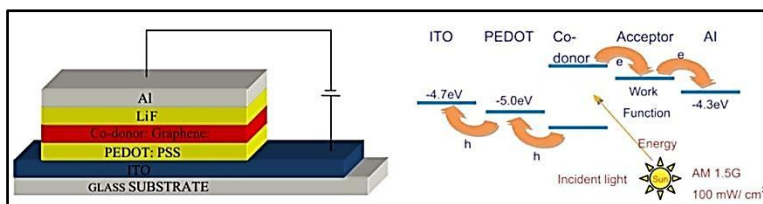


شکل ۱۵ طیف فوتولومینسانس P3HT و P3HT/SPFG در طول موج تهییج 422 nm [۱۶].

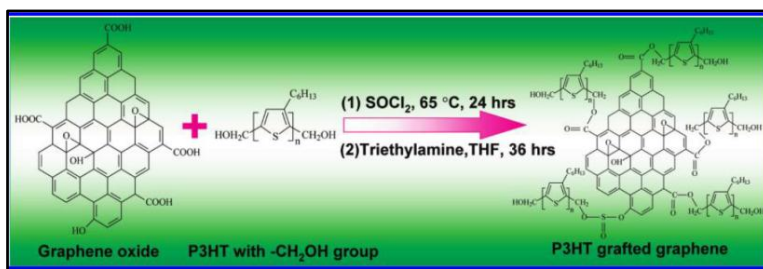
در تلاش‌های تحقیقاتی در مواد OPV پردازش شده در محلول استفاده از PCBM به عنوان پذیرنده الکترونی غالب است. اخیراً گرافن عامل‌دار شده به عنوان الکترون‌پذیر، در OPVs مورد بررسی قرار گرفته است. Liu و همکارانش یافتند که محلول P3HT با طول موج تهییج 422nm، فوتولومینسانس قوی بین 525 و 750 nm نشان می‌دهد و فوتولومینسانس بعد از اضافه کردن گرافن عامل‌دار شده قابل‌پردازش در محلول (SPFG)، به طور قابل‌توجهی کاهش یافت (شکل ۱۵). این خاموش‌سازی مؤثر نشر فوتولومینسانس نشان می‌دهد که SPFG می‌تواند به عنوان یک ماده الکترون‌پذیرنده مؤثر برای کاربردهای فوتوولتاییک آلی استفاده شود و کارایی ابزار براساس P3HT/SPFG بیشتر از P3HT خالص است. حداکثر بازده با محتوای 10 wt%



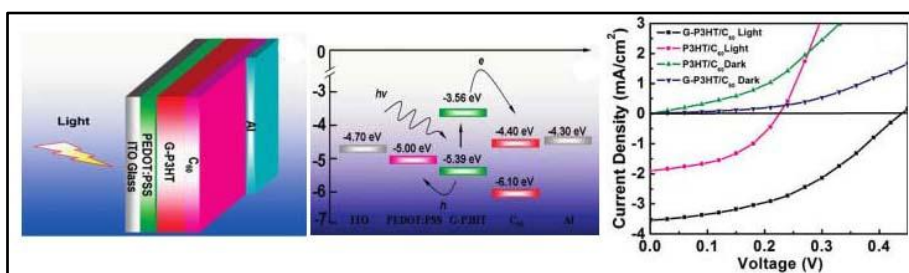
شکل ۱۶ شماتیک و نوارباند سلول با گرافن به عنوان پذیرنده الکترون.



شکل ۱۷ شماتیک سلول و نوارهای انرژی آن.



شکل ۱۸ روش سنتز گرافن متصل به P3HT [۱۸].

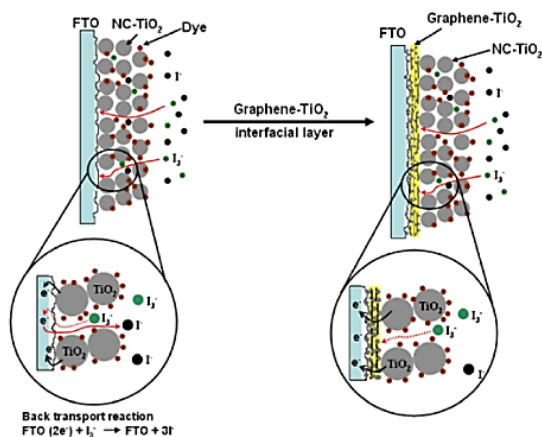


شکل ۱۹ شماتیک و نوارهای انرژی و نمودار I-V سلول با استفاده از لایه‌های فعال مختلف [۱۸].

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	ECE (%)
P3HT:Graphene:MDMO-PPV				
10:1:0	0.73	3.98	0.36	1.046
10:1:0.5	0.76	4.08	0.38	1.178
10:1:1	0.81	4.21	0.39	1.331
10:1:1.5	0.88	4.39	0.39	1.506
10:1:2	0.83	4.28	0.38	1.350
P3HT:Graphene:P3OT				
10:1:0	0.73	3.98	0.36	1.046
10:1:1	0.75	4.03	0.37	1.12
10:1:2	0.74	3.92	0.36	1.04
10:1:3	0.76	3.92	0.34	1.02

حذف تماس مستقیم بین یون‌های I³⁻ و الکتروده FTO نسبت داده می‌شود که از انتقال به عقب الکترون‌ها از الکتروده FTO به یون‌های I³⁻ (شکل ۲۰) جلوگیری می‌کند. گروه‌های دیگر نشان دادند که ممکن است اثر بهبود اصلی گرافن، افزایش سرعت انتقال بار باشد که از بازترکیب جلوگیری می‌کند، چراکه گرافن هدایت الکتریکی خوبی دارد [۱۹].

Yang و همکارانش 0.6 wt% گرافن را به فتوآند نانو ساختار TiO₂ اضافه کردند. گرافن J_{sc} را از 11.25 به 16.29 mA/cm² افزایش داد و بازده کل از 5.01 به 6.97% افزایش یافت. در واقع بازده بیشتر به جلوگیری از بازترکیب و افزایش جذب رنگ نسبت داده می‌شود. بازترکیب بار جلوگیری می‌شود زیرا گرافن به صورت هموزن درون ماتریس TiO₂ پخش می‌شود تا تشکیل شبکه هادی 2D پیوسته و مؤثر دهد که در آن الکترون‌ها پوشش آزادمانگین و طول-عمر الکترونی زیادی دارند. همچنین وجود گرافن باعث ایجاد موفولوژی با سایت‌های بیشتر برای جذب مولکول‌های رنگ می‌شود که نور بیشتری جذب شود که باعث می‌شود که الکترون‌های فوتوالقایی بیشتری از سطح برانگیخته رنگ به باند هدایت TiO₂ تزریق شود. پدیده مهم دیگر این است که تابع کار گرافن در حدود 4.42-4.5 eV است که انتقال مؤثر الکترون‌ها از باندهدایت TiO₂ به گرافن را مجاز کند. سپس الکترون‌های انتقال داده شده از میان ورقه گرافن با سبستری FTO جمع‌آوری می‌شود. در فتوآند TiO₂، الکترون‌های فوتوالقاشده باید از میان فیلم با ضخامت چندین μm انتقال یابند تا به FTO برسند؛ بنابراین شانس بیشتری برای بازترکیب با حفره دارند. از آنجاییکه گرافن تابع کار مشابهی با FTO دارد، فتوآند TiO₂/graphene مثل جمع‌کننده جریان گسترده شده درون ماتریس TiO₂ عمل می‌کند. بنابراین الکترون‌ها قبل از بازترکیب به طور مؤثری جمع می‌شوند [۱].



شکل ۲۰ کاربرد لایه فصل‌مشتک گرافن-TiO₂ برای جلوگیری از back transport الکترون‌ها [۱۹].

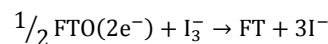
ابزار فوتولتاییک BHJ پلیمری براساس دهنده کمپلکس و اکسیدگرافن پردازش شده در محلول به وسیله Wang مورد تحقیق قرار گرفت. طیف جذب P3HT/graphene با دامنه مشابه P3HT ولی با شدت بیشتر مشخص می‌شود. در مقایسه، اضافه کردن MDMO-PPV جذب فوئترو ناحیه طول موجی وسیعتری به خصوص در طول موج‌های کوچکتر را نتیجه می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که افزایش مقدار ماده دهنده اضافی، مسیر پیوسته‌ای برای انتقال الکترون بین الکترودها فراهم می‌کند که به دلیل سرعت بازترکیب بیشتر و تحرک کاهش یافته، بازدهی سلول کاهش می‌یابد [۱۷].

۳-۵- گرافن به عنوان افزودنی

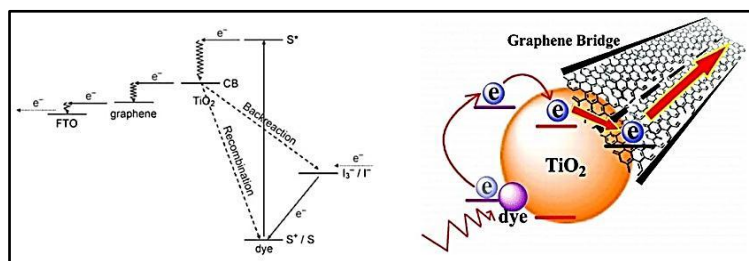
Yu و همکارانش ابزارهای فوتولتاییک HJ دولایه گرافنی graft شده با P3HT حل‌پذیر را مورد آنالیز قرار دادند. برهمکنش قوی بین P3HT و GO با اندازه‌گیری‌های جذب اثبات شد. باند جذبی در 446 nm برای P3HT خالص به 458 nm~ شیفت به قرمز داشت که چنین شیفت به قرمز برای مخلوط ساده P3HT و GO وجود نداشت. شیفت به قرمز به عدم استقرار الکترونی نسبت داده می‌شود که باندگپ را کم می‌کند. سلول با ساختار شکل ۱۹ ساخته شده و تحت تابش 100 mW/cm² مورد بررسی قرار گرفت. طبق جدول بازدهی سلولی با G-P3HT حدود سه برابر سلول با P3HT است [۱۸].

۳-۶- گرافن به عنوان بهبود دهنده

نانوذرات TiO₂ با سایز 15-20 nm به صورت لایه‌ای متخلخل روی TCO در طی ساخت DSSCs نشست داده می‌شود. سطح ناهموار FTO ممکن است که سلول را مدار کوتاه کند، یعنی سطح FTO به طور کامل با TiO₂ پوشانده نمی‌شود و منجر به تشکیل void بین فصل‌مشتک نانو ذرات TiO₂ و FTO می‌شود. در نتیجه بخشی از FTO که با TiO₂ پوشانده نشده، مستقیماً در تماس با الکترولیت خواهد بود و منجر به کاهش Voc با واکنش back transport الکترون می‌شود.



همچنین انتقال الکترون‌ها از میان نانو ذرات TiO₂ که در رقابت با فرآیند بازترکیب است؛ مسئله مهمی در پیشرفت DSSCs می‌باشد. برای حل این مشکلات، بعضی گروه‌ها، گرافن را درون فتوآند TiO₂ نانو ساختار جادادند. Kim و همکارانش graphene/TiO₂ را به عنوان لایه فصل‌مشتک بین FTO و نانوکریستال TiO₂ به کار بردند. مخلوط اکسیدگرافن (GO) و TiO₂ نانو ساختار به صورت فوتوکاتالیستی با تابش UV کاهیده شد و به عنوان لایه فصل‌مشتک بین الکتروده FTO و لایه نازک TiO₂ نانو ساختار به کار برده شد (شکل ۲۱). ایجاد لایه فصل‌مشتک graphene/TiO₂ ولتاژ مدار باز را 54 mV افزایش داده و بازدهی سلول از 4.89 به 5.26% می‌رسد. این بهبود به



شکل ۲۱) فرآیند عملکرد سلول [۸].

۴- نتیجه‌گیری

- [7] A. Bedeloglu, A. Demir, Y. Bozkurt, N. S. Sariciftci, *Synthetic Metals*, 159 (2009) 2043-2048.
- [8] Y. Galagan, J. E. J. M. Rubingh, R. Andriessen, C. C. Fan, P. W. M. Blom, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 1339-1343.
- [9] R. Bauld, F. Sharifi, G. Fanchini, *International Journal of Modern Physics B*, 26, 21 (2012) 1242004.
- [10] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, *Nano Letters*, 8 (2008) 323-327.
- [11] L. G. D. Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, C. Zhou, *ACS Nano*, 4 (2010) 2865-2873.
- [12] Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu, K. P. Loh, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 063302.
- [13] Z. Liu, J. Li, Z. H. Sun, G. Tai, S. P. Lau, F. Yan, *ACS NANO*, 6 (2012) 810-818.
- [14] W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, G. Shi, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1555-1558.
- [15] J. M. Yun, J. S. Yeo, J. Kim, H. G. Jeong, D. Y. Kim, Y. J. Noh, S. S. Kim, B. C. Ku, S. I. Na, *Advanced Materials*, 23 (2011) 4923-4928.
- [16] B. Q. Liu, Z. Liu, X. Zhang, L. Yang, N. Zhang, G. Pan, S. Yin, Y. Chen, J. Wei, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 894-904.
- [17] J. Wang, Y. Wang, D. He, Z. Liu, H. Wu, H. Wang, P. Zhou, M. Fu, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 96 (2012) 58-65.
- [18] D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J. B. Baek, L. Dai, *ACS NANO*, 10 (2010) 5633-5640.
- [19] S. R. Kim, Md. K. Parvez, M. Chhowalla, *Chemical Physics Letters*, 483 (2009) 124-127.

گرافن با هدایت بالا، شفافیت خوب در نواحی مرئی و مادون قرمز نزدیک، سطح بسیار هموار با قابلیت تنظیم ترپذیری، پایداری مکانیکی و قیمت کم، برای ابزارهای الکتریکی و اپتیکی می‌تواند به‌کار گرفته شود. در این مقاله مزایا و معایب استفاده از گرافن به‌عنوان الکتروود، لایه جداکننده و افزودنی مورد بحث قرار گرفته‌شد. امکان استفاده از گرافن به‌عنوان الکتروود هادی شفاف مورد بررسی قرار گرفته‌است که به‌دلیل مقاومت بیشتر فیلم گرافنی، بازدهی آن در مقایسه با ITO کمتر است. نسبت هدایت به مقاومت (Tr/R) به‌منظور مقایسه به‌کار می‌رود که Tr/R مربوط به ITO برابر 0.06 و گرافن برابر 0.0004 است. بنابراین کاهش مقاومت گرافن بدون کاهش قابل‌توجه در شفافیت آنها چالش بزرگی است. گرافن به‌عنوان جایگزینی برای Pt در الکتروود مقابل در DSSC استفاده شده است که هدایت کم G/FTO در مقایسه با Pt/FTO باعث بازدهی کمتر آن شده است.

در نهایت کنترل مورفولوژی، فصول مشترک و ضخامت لایه گرافنی با استفاده از فرآیندهایی مثل دپ یا کاهش نقص با استفاده از روش‌هایی مثل CVD، خواص فیلم گرافنی و کاربرد آن در سلول‌های خورشیدی را بهبود می‌بخشد.

۵- منابع

- [1] Y. H. Hu, H. Wang, B. Hu, *ChemSusChem*, 3 (2010) 782-796.
- [2] A. Iwan, A. Chuchmała, *progress in polymer science*, 37 (2012) 1805-1828.
- [3] SH. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, a. j. Heeger, *Nature Photonics*, 3 (2009) 297-302.
- [4] A. Hadipor, B. de Boer, P. W.M. Blom, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 169-181.
- [5] F. Liu, J. M. Nunzi, *Applied Physics Letters*, 99 (2011) 063301/1-3.
- [6] F. C. Chen, S. C. Chien, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 6865-6869.