

## سلول خورشیدی پروسکایتی ارزان قیمت بر پایه انتقال دهنده حفره ایمیدازولی

فاطمه صادقی<sup>۱</sup>، هاشم شهروسوند<sup>۱\*</sup>، نفیسه عیدی محمدی<sup>۲</sup> و محمد علی ملکی<sup>۲</sup><sup>۱</sup> زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی<sup>۲</sup> زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه فیزیک

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۲۰

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۴/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۱/۲۰

## چکیده

مواد انتقال دهنده حفره از اجزای بسیار مهم یک سلول خورشیدی پروسکایتی به شمار می‌روند، به نحوی که حضور آن‌ها یک مولفه کلیدی برای دستیابی به بازدهی بالا در تبدیل نور خورشید به الکتریسیته محسوب می‌شود. از این رو جستجو برای پیدا کردن انتقال دهنده های حفره جدید، کارآمد و کم هزینه برای استفاده در سلول های خورشیدی پروسکایتی از داغ ترین موضوع های پژوهشی در قلمرو سلول های خورشیدی به شمار می‌رود. در این مقاله، نسل جدیدی از انتقال دهنده های حفره آلی به منظور استفاده در سلول های خورشیدی پروسکایتی، تهیه و معرفی شده است. انتقال دهنده حفره آلی دوهسته-ای *bis(4-(4,5-diphenyl-2-(p-tolyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)phenyl)methane* که با نام اختصاری *MDA-PI2* معرفی می‌شود، بر پایه بنزین ایمیدازول ها سنتز و شناسایی شد و سرانجام به عنوان ماده انتقال دهنده حفره آلی دوهسته‌ای در سلول خورشیدی پروسکایتی مورد استفاده قرار گرفت. از آنجا که ویژگی های فوتوفیزیکی، فوتوشیمیایی و الکتروشیمیایی انتقال دهنده های حفره نقش بسیار مهمی را در بهبود عملکرد یک سلول خورشیدی پروسکایتی بازی می‌کنند به بررسی آنالیزهای مختلفی از جمله ولتاژمتری چرخه‌ای، پایداری حرارتی، فوتولومینسانس، زاویه تماسی آب پرداخته شد که همگی گویای عملکرد مطلوب انتقال دهنده حفره جدید سنتز شده در یک سلول خورشیدی پروسکایتی بودند. همچنین، میزان فرونشانی فعالیت نشری انتقال دهنده حفره جدید بسیار نزدیک به نمونه مرجع *Spiro-OMeTAD* در حضور لایه جاذب پروسکایتی بود که نشان از انتقال موثر حفره ها در سلول خورشیدی پروسکایتی می‌باشد. پس از ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی بدون انتقال دهنده حفره و بر پایه انتقال دهنده حفره جدید، میزان بازده سلول خورشیدی پروسکایتی، از مقدار ۱/۵۷ درصد در غیاب انتقال دهنده حفره، به مقدار ۶/۶۰ درصد در حضور انتقال دهنده حفره جدید افزایش پیدا کرد که نشان دهنده عملکرد خوب انتقال دهنده های حفره بر پایه حلقه های ایمیدازولی است.

کلمات کلیدی: انتقال دهنده حفره، سلول خورشیدی پروسکایتی، ایمیدازول.

## ۱- مقدمه

نسل اول سلول های خورشیدی بلوری سیلیکونی اولین بار بر روی پولک هایی از جنس سیلیسیم در آزمایشگاه بل آمریکا، در سال ۱۹۵۳، ساخته شدند. این سیستم ها در ابتدا، بازده ۴/۵ درصد داشتند که این بازدهی در سال ۱۹۵۴ به ۶ درصد رسید [۱].

این نوع سلول‌های خورشیدی به دلیل بازده بالا در تولید انرژی الکتریکی جزو قدیمی‌ترین و معروف‌ترین سلول‌های خورشیدی هستند و در دو زیرگروه طبقه‌بندی می‌شوند [۲، ۳ و ۴]، دسته اول، سلول‌های خورشیدی سیلیکونی تک بلوری که بازده این نوع سلول‌های خورشیدی بین ۱۷ و ۱۸ درصد می‌باشد و دسته دوم، سلول‌های خورشیدی سیلیکونی چندبلوری که بازده آن‌ها بین ۱۲ و ۱۴ درصد است [۵].

بر اساس گزارش‌ها، در سال ۲۰۰۸ سلول‌های خورشیدی چندبلوری توانستند ۴۸ درصد از تولید سلول‌های خورشیدی را به خود اختصاص دهند [۶]. اگرچه ساخت این سلول‌های خورشیدی در مقایسه با سلول‌های خورشیدی سیلیکونی تک بلوری کمی ارزان‌تر است ولی بازده آن‌ها کمتر می‌باشد [۵]. برای صرفه‌جویی در هزینه ساخت سلول‌های خورشیدی سیلیکونی، نسل دوم از سلول‌های خورشیدی معرفی شدند که شامل سلول‌های خورشیدی فیلم‌های نازک کادمیم تلوراید<sup>۱</sup>، مس ایندیوم گالیم دی‌سلناید<sup>۲</sup> و سیلیکونی آمورف<sup>۳</sup> می‌باشند. سلول‌های خورشیدی نسل اول دارای لایه‌های جاذب نور با ضخامت ۳۵۰ میکرومترند، در حالی که سلول‌های خورشیدی فیلم نازک لایه‌های جاذب نور بسیار نازک و تقریباً با ضخامت یک میکرومتر را شامل می‌شوند [۷]. این نسل از سلول‌های خورشیدی در مقایسه با نسل اول دارای بازده کمتر ولی قیمت پایین‌تر هستند. در واقع جستجو برای دست‌یابی به سلول‌های ارزان قیمت‌تر و پربازده‌تر، توجه بیشتر دانشمندان حوزه انرژی را به خود اختصاص داده است.

سلول‌های خورشیدی نسل سوم، فناوری‌های جدید و نویدبخشی هستند که در ادامه تلاش با هدف دست‌یابی سلول‌های با بازدهی بالاتر و قیمت پایین‌تر در مقایسه با نسل‌های اول و دوم وارد عرصه تحقیقات علمی و کاربردی شدند، این سلول‌ها هنوز به‌طور کامل با جزئیات بیشتر و با دیدگاه تجاری‌سازی مورد بررسی قرار نگرفته‌اند. این نسل از سلول‌های خورشیدی شامل سلول‌های خورشیدی برپایه نقاط کوانتومی<sup>۴</sup>، رنگ‌دانه‌ای<sup>۵</sup>، پلیمری<sup>۶</sup> و پروسکایتی<sup>۷</sup> می‌باشند [۸-۱۳].

<sup>1</sup> Cadmium Telluride thin films solar cells

<sup>2</sup> Copper Indium Gallium Di-Selenide

<sup>3</sup> Amorphous Silicon solar cells

<sup>4</sup> Quantum dot-based solar cells

<sup>5</sup> Dye sensitized solar cells

<sup>6</sup> Polymer solar cells

<sup>7</sup> Perovskite solar cells

در این بین، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی جدیدترین نمونه از سلول‌های خورشیدی نسل سوم هستند که از حدود سال ۲۰۱۴ مورد توجه دانشمندان در سراسر دنیا قرار گرفتند [۱۴]، و عموماً از هیبرید آلی-معدنی سرب و یا موادی بر پایه هالیدهای قلع تشکیل شده‌اند. مواد پروسکایت دارای ویژگی‌های بسیار مهمی مثل هزینه پایین تولید و ساخت آسان و همچنین بازده بسیار بالای آن‌ها می‌باشند [۱۵].

مواد انتقال‌دهنده حفره (HTM)<sup>۸</sup> از اجزای بسیار مهم سلول خورشیدی پروسکایتی می‌باشند که نقش آن‌ها ایجاد بستری مناسب برای انتقال حفره‌های ایجادشده از جذب فوتون در لایه جاذب نور پروسکایت می‌باشد. بخش قابل توجهی از پژوهش‌ها در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر روی HTM انجام می‌پذیرد که می‌توانند از طریق بهبود ویژگی‌های نوری و انتقال بار، بازده سلول خورشیدی پروسکایتی را افزایش دهند. در واقع، به منظور تسهیل جابه‌جایی حفره‌های تولید شده در لایه جاذب، حضور این لایه ضروری است. [۱۶]. یکی از شرط‌های اصلی در یک انتقال‌دهنده حفره موثر، وجود تراز HOMO<sup>۹</sup> انتقال‌دهنده حفره است که باید بالاتر یا برابر با پروسکایت باشد تا بتواند حفره‌ها را از لایه جاذب پروسکایت دریافت کند. تحرک‌پذیری مناسب برای حفره و پایداری حرارتی و فوتوشیمیایی نیز از دیگر ویژگی‌های یک HTM مطلوب است [۱۷]. همچنین، پوشش یکنواخت و مناسب لایه پروسکایت توسط لایه HTM می‌تواند منجر به افزایش مقاومت لایه در مقابل حرارت و رطوبت و در نتیجه پایداری دستگاه شود [۱۸].

به‌طور کلی، انتقال‌دهنده‌های حفره به دو گروه آلی و معدنی تقسیم می‌شوند که در این بین انتقال‌دهنده‌های حفره آلی به دلیل هزینه پایین و روش ساخت سریع و آسان مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۱۹]. از بین انتقال‌دهنده‌های حفره آلی موجود Spiro-OMeTAD<sup>۱۰</sup>، به‌عنوان بهترین انتقال‌دهنده حفره مبتنی بر مولکول‌های کوچک، به‌طور گسترده‌ای در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بالاترین بازده گزارش شده برای این انتقال‌دهنده حفره حدود ۲۳ درصد گزارش شده است [۲۰]. این در حالی است که انتقال‌دهنده حفره Spiro-OMeTAD یک ترکیب بسیار گران‌قیمت است [۲۱] و اغلب به‌عنوان یک انتقال‌دهنده حفره به صورت خالص در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد استفاده قرار نمی‌گیرد و برای افزایش هدایت و تحرک‌پذیری آن حتماً باید از نمک <sup>۱۱</sup>LiTFSI استفاده شود که مخرب و رطوبت‌پذیر می‌باشد و در درازمدت بر بازدهی سلول خورشیدی اثر منفی می‌گذارد [۲۲ و ۲۳].

<sup>8</sup> Hole transporting materials

<sup>9</sup> Highest occupied molecular orbital

<sup>10</sup> N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>',N<sub>2</sub>',N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>',N<sub>7</sub>'-octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine

<sup>11</sup> Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

پلیمرها یکی دیگر از گروه‌های اصلی انتقال دهنده‌های حفره آلی در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هستند که در بین آن‌ها، پلی تری آریل آمین (PTAA) میزان بازدهی را به ۲۲/۱ درصد رسانده است. از معایب این انتقال دهنده حفره می‌توان به سنتز پیچیده آن اشاره کرد که استفاده از آن را به شدت با محدودیت مواجه کرده است [۲۴]. انتقال دهنده حفره  $^{13}$ PEDOT:PSS یکی دیگر از انتقال دهنده‌های حفره است که به طور گسترده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد توجه و استفاده قرار گرفت به طوری که بازدهی را به ۱۸/۷ درصد رسانید [۲۵]. با این حال اسیدی بودن این انتقال دهنده حفره در مدت طولانی برای سلول خورشیدی مضر است [۲۶]. به تازگی استفاده از تری آزاتروکسین  $^{13}$  نیز به عنوان انتقال دهنده حفره در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد استفاده قرار گرفته است که از ویژگی‌های برتر آن نسبت به spiro-OMeTAD، عدم استفاده از نمک LiTFSI است که در نتیجه، اثر منفی آن بر بازدهی دستگاه کاهش می‌یابد. همچنین فرونشانی نور تابشی فیلم‌های پروسکایتی مشتقات تری آزاتروکسین در مقایسه با spiro-OMeTAD بالاتر است که نشان دهنده انتقال کارآمد حفره در این مشتقات می‌باشد [۲۷ و ۲۸].

در این مقاله، برای اولین بار، ایده استفاده از ایمیدازول‌ها به عنوان انتقال دهنده حفره آلی در سلول خورشیدی پروسکایتی مطرح شده است. تا پیش از این، ایمیدازول‌ها تنها در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ مورد استفاده قرار می‌گرفتند [۲۹]. این ترکیبات به عنوان لیگاند و کاتالیزور نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند و کاربردهای فراوانی در زمینه دارویی نیز از آنها گزارش شده است. ایمیدازول‌ها یک دسته از ترکیبات هتروسیکل آلی با تنوع وسیع ساختاری هستند که از پنج عضو تشکیل شده‌اند و علامت اختصاری این گروه  $CN_2H_4$  می‌باشد. ویژگی خاصی که باعث شده است از این ترکیبات در سلول‌های خورشیدی و دیودهای نور گسیل آلی استفاده شود، وجود سیستم پای مزدوج در ساختار ایمیدازول می‌باشد [۳۰ و ۳۱]. حلقه‌های هتروسیکلی ایمیدازول‌ها دارای دو نیتروژن با دو مکان اشباع نشده است به نحوی که در حلقه قطبی ایمیدازول، نیتروژن‌ها توسط میتلن از هم جدا شده‌اند که در آن نیتروژن آمینی به عنوان دهنده و نیتروژن ایمینی در نقش پذیرنده عمل می‌کند [۳۲]. واحدهای بنزایمیدازول به دلیل توانایی تنظیم خواص حامل الکترون و حفره، می‌توانند به عنوان مواد تزریق کننده الکترون و حفره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۳].

در این مقاله، نخست، انتقال دهنده حفره آلی دوهسته‌ای که با نام اختصاری  $^{14}$ MDA-PI2 نامیده می‌شود، برپایه بنزایل ایمیدازول سنتز شد. سپس، عملکرد آن‌ها به عنوان HTM در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مورد بررسی قرار گرفت.

<sup>12</sup> Poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate)

<sup>13</sup> Triazatruxene

<sup>14</sup> bis(4-(4,5-diphenyl-2-(p-tolyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)phenyl)methane

## ۲-بخش تجربی

## ۲-۱-مواد اولیه

مواد شیمیایی که در این تحقیق از آن‌ها استفاده شد عبارت بودند از: استیک اسید، بنزیل، ۴ و ۴-متیلن دی‌آنیلین، ۴-متیل-بنزآلدئید، آمونیوم استات، کلروفرم، شیشه رسانای  $^{15}\text{FTO}$ ، هیدروکلریک اسید، پودر روی، اتانول، ایزوپروپانول، تیتانیوم ایزو-پروکسید، تیتانیوم دی‌اکسید، پودر سرب یدید و پودر متیل آمونیوم یدید که از شرکت‌های مرک و آلدریچ خریداری شدند.

## ۲-۲-دستگاه‌ها

دستگاه‌ها و تجهیزاتی که در این مقاله برای اثبات ساختاری و بررسی مواد سنتزی و ویژگی‌های آن‌ها مورد استفاده قرار گرفتند عبارت بودند از: شبیه‌ساز نور خورشید مجهز به لامپ زنون ۴۰۰ وات و دستگاه پتانسیو استا مدل سما ۵۰۰. طیف‌های FT-IR توسط دستگاه Perkin-Elmer 597، طیف‌های HNMR توسط Bruker 250 MHz، طیف‌های UV-Vis توسط دستگاه Shimadzu، طیف‌سنج فوتولومینسانس توسط طیف‌سنج Avaspect 125 ثبت گردیدند.

## ۲-۳-روش‌ها

## ۲-۳-۱-سننر ایمیدازول MDA-PI2

برای سننر ترکیب MDA-PI2، ابتدا در یک بالن دو دهانه، مقدار ۰/۰۹۹ گرم ۴ و ۴-متیلن دی‌آنیلین را به ۸ میلی‌لیتر استیک اسید اضافه کرده و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد تا کاملاً حل شود. سپس، مقدار ۰/۲۱۰ گرم بنزیل به داخل بالن اضافه شده و در ادامه، مقدار ۰/۱۲۰ گرم ۴-متیل بنزآلدئید به مخلوط اضافه شده و مخلوط به مدت نیم ساعت تحت جو نیتروژن قرار گرفت. بعد از گذشت این زمان، مقدار ۳/۸۵۴ گرم آمونیوم استات به مخلوط اضافه شده و مخلوط در یک حمام روغن، تحت دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد، تحت جو نیتروژن و رفلکس قرار گرفت. زمان مورد نیاز برای انجام واکنش ۲۴ ساعت بهینه سازی شد. در ادامه، به منظور جداسازی مشتق ایمیدازولی سنتز شده، ابتدا مخلوط حاصل را با آب مقطر رقیق کرده و سپس، برای خنثی کردن اسید موجود در محیط، دو میلی‌لیتر آمونیاک به مخلوط حاصل اضافه گردید تا pH افزایش یافته و به حالت خنثی برسد. بعد از جداسازی رسوب توسط سانتریفیوژ، عمل شستشو را سه مرتبه تکرار کرده تا رسوب عاری از حلال شود. در مرحله آخر، به رسوب اتانول اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شود. در پایان رسوب سفید رنگ حاصل جمع آوری گردید [۳۴-۳۶].

<sup>1</sup> Fluorine doped Tin Oxide

داده‌های آنالیزهای مختلف انتقال‌دهنده حفره جدید به صورت زیر است،

FT-IR (KBr):  $\nu = 3424(m), 3036(m), 2918(w), 2849(w), 1903(w), 1602(s), 1509(s), 1442-$   
 $(m), 1491(m), 1319(w), 1184(m), 1137(m), 1023(s), 958(s), 821(s), 773(s), 700(s), 520(m).$   
 Elemental Analysis: Anal. calcd.  $C_{57}H_{44}N_4$  (%): C, 87.212; H, 5.657; N, 7.144. Found (%):  
 C, 87.202; H, 5.643; N, 7.152.  $^1H$ NMR (250 MHz,  $-50^\circ C$ ,  $CDCl_3$ ):. 8.140 (4Ha<sub>1</sub>), 8.107  
 (4Ha<sub>4</sub>), 8.06 (4Ha<sub>3</sub>), 8.03 (4Ha<sub>2</sub>), 8.89-7.11 (m, 4Hb<sub>1</sub>, 4Hb<sub>2</sub>, 2Hb<sub>3</sub>, 4Hb<sub>4</sub>, 4Hb<sub>5</sub>, Hb<sub>6</sub>), 4.5  
 (Ha<sub>5</sub>), 2.5 (Ha<sub>6</sub>). ESI-MS: m/z, 783.18, [M-H]<sup>+</sup>.

### ۲-۳-۲- روش ساخت سلول

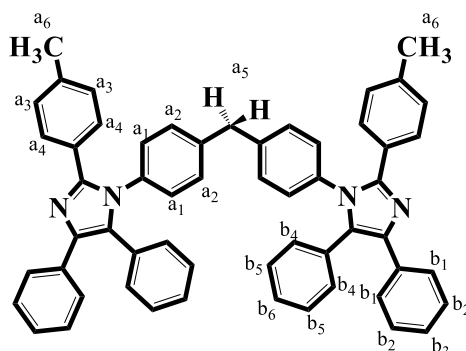
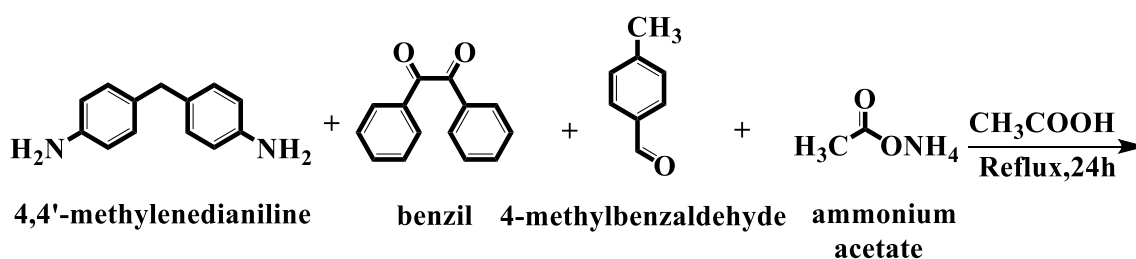
جهت ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی، ابتدا بخشی از لایه FTO بر روی شیشه لایه‌برداری گردید و یا به اصطلاح اچ شد. این عمل به منظور جلوگیری از اتصال کوتاه سلول و جداسازی دو الکتروود سلول انجام می‌شود [۳۷]. مراحل شستشوی سلول به ترتیب با آب و صابون، آب بدون یون، هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار در اتانول، آب بدون یون، استون، آب بدون یون و اتانول انجام شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا خشک شود.

لایه فشرده تیتانیوم‌دی‌اکسید (تیتانیا) نقش لایه سدکننده الکترون را دارد و به منظور جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره موجود در سلول لایه‌نشانی می‌شود [۳۶]. این لایه به روش دورانی و با سرعت چرخش ۲۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد [۳۸] که در ساخت این لایه از تیتانیوم ایزوپروکسید به عنوان پیش‌ماده  $TiO_2$  محلول هیدروکلریک اسید و اتانول استفاده شد [۳۹]. بعد از خشک شدن لایه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، لایه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳۰ دقیقه مجدداً حرارت داده شد. در ادامه برای ساخت لایه جاذب پروسکایت، ابتدا، مقدار ۴۶۰/۸ میلی‌گرم پودر سرب-یدید در یک میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرمامید حل شد. به این صورت که به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۵-۷۰ درجه سانتی‌گراد بر روی هیتر-استیرر قرار گرفت [۴۰]. این محلول ابتدا به مدت ده ثانیه بر روی لایه  $TiO_2$  قرار گرفت تا در آن نفوذ کند و در ادامه به روش دورانی و با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. دمای زیرلایه و محلول حین شروع لایه‌نشانی باید ۷۰ درجه سانتی‌گراد باشد. در ادامه سلول به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و در مرحله دوم لایه‌نشانی، پس از آن که لایه به دمای اتاق رسید، محلول متیل‌آمونیم‌یدید در ایزوپروپانول را روی لایه نشاند و سپس ۲۰ ثانیه زمان داده می‌شود تا در لایه زیرین نفوذ کند [۴۱ و ۴۲]. در ادامه، لایه‌نشانی به روش دورانی و با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۲۰ ثانیه انجام شد و در نهایت، به مدت ۱۰ ثانیه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. به محض خشک شدن سلول و از بین رفتن رطوبت آن، روند تشکیل  $CH_3NH_3PbI_3$  با توجه به رنگ تیره آن قابل رویت است. در مرحله بعد، لایه‌نشانی انتقال‌دهنده حفره انجام شد، به این ترتیب که دو محلول به طور جداگانه ساخته می‌شوند. در محلول اول، مقدار بسیار کمی از MDA-PI2 در یک میلی‌لیتر کلروبنزن و در محلول دوم، نمک LiTFSI در یک میلی‌لیتر

استونیتریل حل شدند. در ادامه مقدار ۲۸/۸ میکرولیتر ترشیوبوتیل پیریدین به محلول اول اضافه شده و سپس مقدار ۱۷/۵ میکرولیتر از محلول دوم به محلول اول اضافه شد. سپس محلول نهایی به مدت نیم ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش قرار گرفت. لایه‌نشانی MDA-PI2 به روش دورانی و با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه انجام شد. در آخرین مرحله، لایه‌نشانی کاتد طلا توسط دستگاه تبخیر حرارتی در خلا انجام گرفت که ضخامت این لایه در حدود ۵۰ نانومتر تخمین زده شد. لایه‌نشانی کاتد باید ۱۲ ساعت پس از لایه‌نشانی انتقال‌دهنده حفره MDA-PI2 انجام گیرد.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله، ترکیب MDA-PI2، مطابق شکل ۱، همانطور که در بخش تجربی توضیح داده شد، مورد سنتز قرار گرفت.

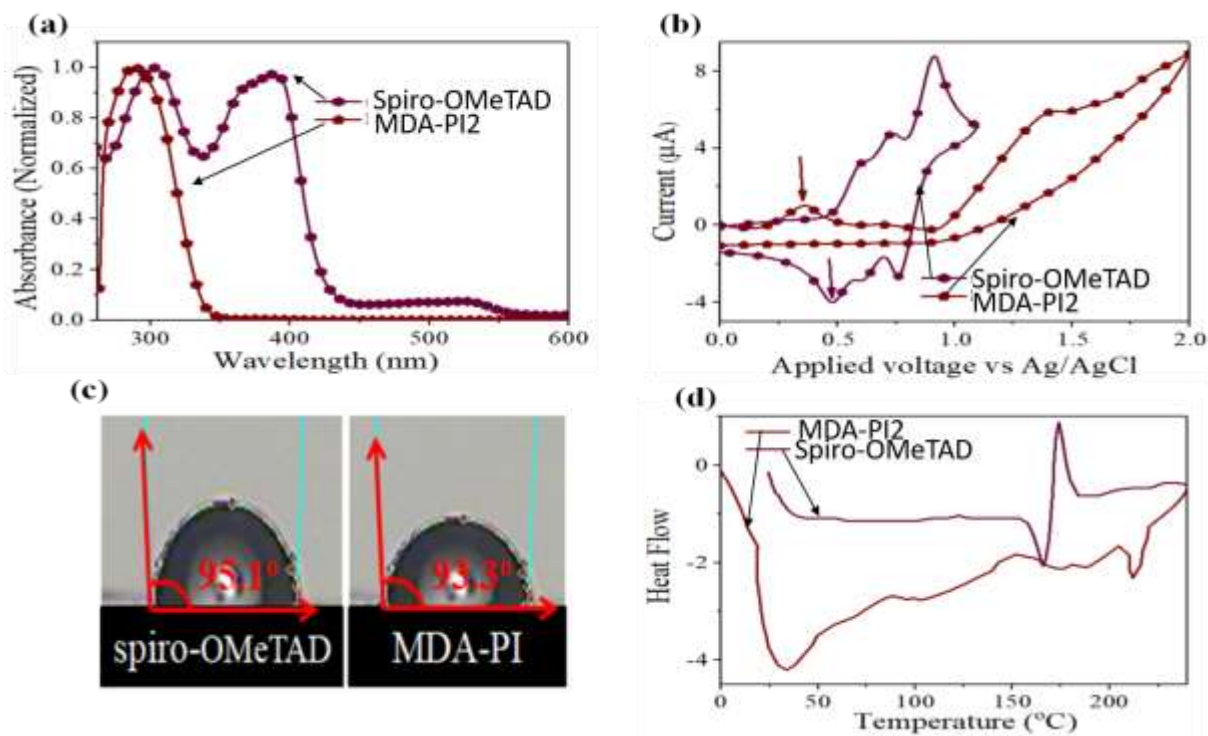


شکل ۱- مسیر سنتز و ساختار مولکولی انتقال‌دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2. نامگذاری هیدروژن‌ها بر روی شکل مشخص شده‌اند.

### ۳-۱- بررسی عملکردهای فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی انتقال‌دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2

مولکول‌های آلی، یک دسته مهم از جاذب‌های نوری در طیف‌سنجی فرابنفش و مرئی هستند که انتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  را شامل می‌شوند که غالباً منجر به ایجاد باندهای جذبی در ناحیه ماورا بنفش می‌شوند [۴۳ و ۴۴]. طیف UV-Vis انتقال‌دهنده حفره MDA-PI2 در ناحیه ۶۰۰-۲۰۰ نانومتر و در حلال کلروفرم ثبت شد. همان‌طور که در شکل ۲ (a) مشاهده می‌شود، در طیف UV-Vis این ترکیب یک باند جذبی در ناحیه ۲۸۸ نانومتر مشاهده می‌شود که می‌توان به انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  منتسب نمود که نسبت به spiro-OMeTAD که باند جذبی آن در ناحیه ۳۰۳ و ۳۸۸ نانومتر ظاهر شده، دارای جابه‌جایی آبی می‌باشد. یک انتقال‌دهنده حفره آلی مطلوب نیابستی در ناحیه مرئی جذب نور از خود نشان دهد که ترکیب سنتزی جدید این ویژگی را

دارا است. شایان ذکر است که برای دست یافتن به قابلیت واقعی انتقال‌دهنده حفره جدید سنتز شده در یک سلول خورشیدی پروسکایتی، تمام ویژگی‌های آن با انتقال‌دهنده حفره مرجع spiro-OMeTAD مقایسه خواهد شد. همان‌طور که در شکل ۲(b) نشان داده شده است، رفتار الکتروشیمیایی انتقال‌دهنده حفره جدید به‌وسیله آنالیز ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت [۴۷-۴۵]. در این آنالیز از سیستم سه‌الکترودی استفاده شد که الکترودها، به ترتیب، (الف) - الکتروکد کار از جنس پلاتین، (ب) - الکتروکد کمکی از جنس پلاتین و (ج) - الکتروکد مرجع از جنس Ag/AgCl بودند. در ثبت طیف‌های ولتاگرام، ۵ میلی‌گرم نمک تتراپوتیل آمونیوم پرکلرات (TBPA) و با ۵ میلی‌گرم انتقال‌دهنده حفره در یک میلی‌لیتر حلال کلروفرم حل شده و طیف ولتاگرام آنها توسط دستگاه SAMA500 ثبت شد. با توجه به شکل ۲(b)، پیک اکسایش - کاهش انتقال‌دهنده حفره MDA-PI2 در بازه  $\pm 2$  ولت ثبت شد و اولین نیمه‌موج اکسایشی آن در ناحیه  $0.36$  ولت ظاهر شد. در مقایسه با spiro-OMeTAD، عمل اکسایش MDA-PI2 در حدود  $0.24$  الکترون‌ولت کمتر از آن صورت گرفته است که نشان‌دهنده آن است که این ترکیب راحت‌تر از spiro-OMeTAD اکسید می‌شود.



شکل ۲- (a) طیف UV-Vis، (b) ولتامتری چرخه‌ای، (c) زاویه تماس آب و (d) DSC انتقال‌دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2.

یکی از ویژگی‌های اساسی در پایداری یک سلول خورشیدی پروسکایتی، میزان رطوبت‌پذیری سلول است که هر چقدر کمتر باشد، سلول خورشیدی در برابر فرسایش و تخریب مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهد. برای بررسی خواص آب‌گریزی انتقال‌دهنده حفره جدید، میزان زاویه تماس آب بر روی لایه نازکی از آن انجام شد. به این‌صورت که روی یک قطعه شیشه



معمولی انتقال‌دهنده حفره را لایه نشانی شد و روی آن یک قطره آب قرار داده و اندازه زاویه آن نسب به سطح شیشه اندازه‌گیری شد. با توجه به شکل ۲(c)، زاویه تماسی آب برای MDA-PI2 برابر  $93/3^\circ$  می‌باشد. زاویه تماسی آب برای این انتقال‌دهنده حفره بسیار نزدیک به زاویه تماسی آب spiro-OMeTAD است که می‌تواند به عنوان یک انتقال‌دهنده حفره آب‌گریز محسوب شود که در برابر رطوبت مقاوم بوده و یک انتقال‌دهنده حفره مناسب برای استفاده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به شمار می‌رود.

DSC<sup>۱۶</sup> یک تکنیک تحلیل دمایی است که در آن تفاوت در میزان حرارت مورد نیاز برای افزایش دمای نمونه و مرجع، به‌عنوان یک تابع دما اندازه‌گیری می‌شود. این آنالیز نشان‌دهنده مقاومت هر ماده در مقابل انتقال حرارت در اثر تفاوت دما است و با این آنالیز می‌توان به دمای شیشه‌ای شدن،  $T_g$ ، دست پیدا کرد که یک شاخص مهم در پایداری یک انتقال‌دهنده حفره در یک سلول خورشیدی پروسکایتی، موقعی که تحت حرارت قرار می‌گیرد، است [۴۸]. همان‌گونه که در شکل ۲(d) نشان داده شده است،  $T_g$  برای انتقال‌دهنده حفره MDA-PI2 برابر با  $97^\circ\text{C}$  است که در محدوده قابل قبولی برای یک انتقال‌دهنده حفره برای استفاده در یک سلول خورشیدی پروسکایتی قرار دارد.

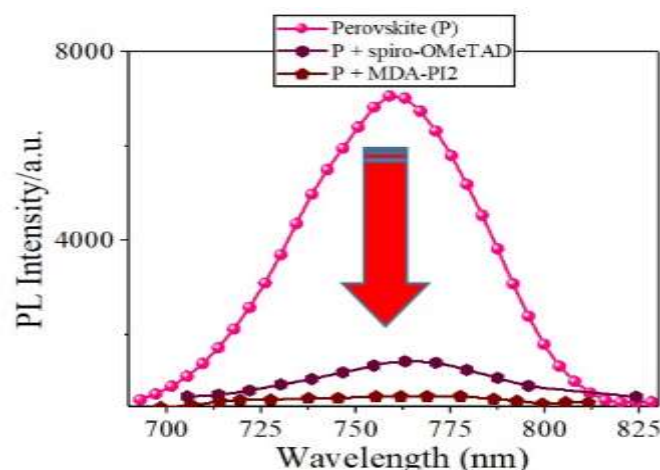
در مجموع، نتایج بدست آمده از شکل ۲ مشتمل بر طیف‌سنجی جذبی، آنالیز ولتامتری چرخه‌ای، اندازه‌گیری زاویه تماس آب و گرماسنجی تفاضلی نشان می‌دهد که انتقال‌دهنده حفره سنتز شده جدید، ویژگی‌های لازم برای استفاده در سلول خورشیدی پروسکایتی را دارا است.

### ۲-۳ بررسی عملکرد انتقال‌دهنده حفره MDA-PI2

یکی دیگر از ویژگی‌های اصلی یک انتقال‌دهنده حفره، توانایی دریافت حفره‌های لایه جاذب نور پروسکایتی و انتقال آن به الکتروود کاند می‌باشد. برای این منظور، لازم است که طیف نوری لایه پروسکایت در حضور انتقال‌دهنده حفره کاهش یابد، به این معنی که حفره‌ها از لایه پروسکایت به انتقال‌دهنده حفره به طور مؤثری منتقل و جابجا شده‌اند.

با توجه به شکل ۳، هدف از نشر حالت جامد پروسکایت و پروسکایت در حضور HTM، بررسی تاثیر وجود انتقال‌دهنده حفره بر روی لایه پروسکایت و میزان فرونشانی انتقال‌دهنده حفره جدید از پروسکایت می‌باشد. بدین منظور، عملکرد لایه پروسکایتی در غیاب HTM نیز مورد بررسی قرار گرفت. این طیف از طریق تهییج لیزر  $405$  نانومتر بر روی سلول خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر انتقال‌دهنده‌های حفره به دست آمد [۴۹].

<sup>16</sup> Differential scanning calorimetry

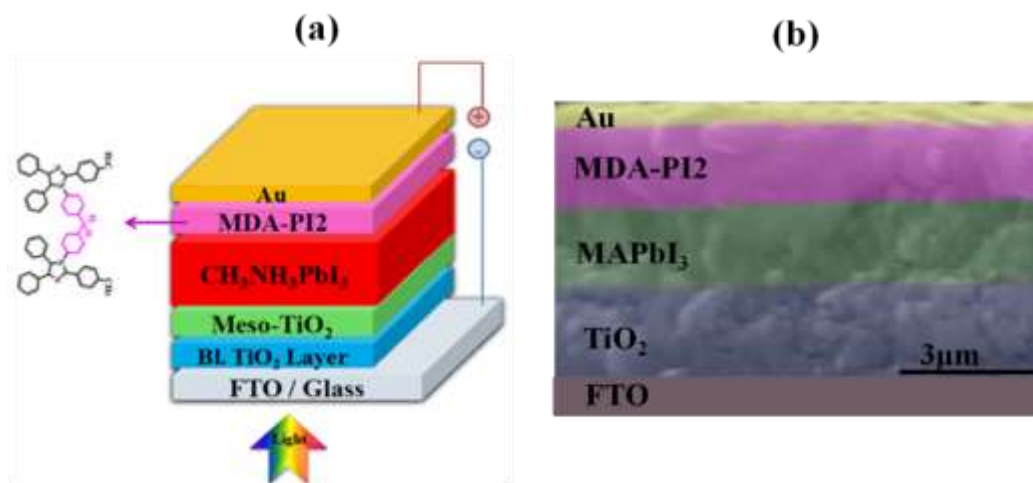


شکل ۳- طیف‌های فوتولومینسانس جامد پروسکایت در حضور و غیاب spiro-OMeTAD و MDA-PI2.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، میزان فرونشانی نثری پروسکایت در حضور انتقال‌دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2 به میزان چشم‌گیری کاهش یافته است. در واقع، این ترکیب توانسته است که تمامی حفره‌ها را، به‌طور کامل، از لایه پروسکایت منتقل کند.

### ۲-۳- بررسی ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر انتقال‌دهنده حفره دوهسته‌ای جدید MDA-PI2

شکل ۴ (a) چیدمان لایه‌های مختلف تشکیل‌دهنده سلول خورشیدی پروسکایتی برپایه انتقال‌دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2 که در این مقاله ساخته شده و مورد استفاده قرار گرفته است را نشان می‌دهد.



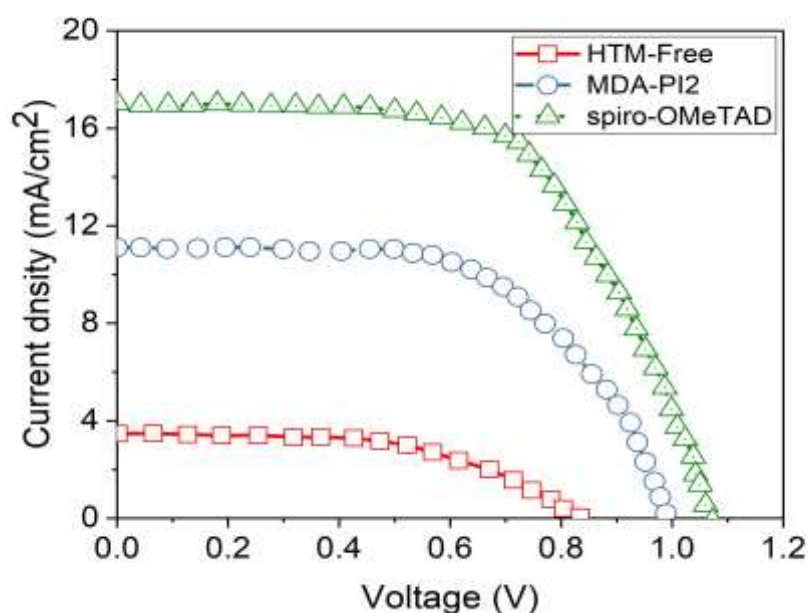
شکل ۴- (a) ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر انتقال‌دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2 و (b) تصویر SEM مقطعی عرضی از سلول خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر انتقال‌دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2.

برای اطمینان از قرارگیری لایه‌های مختلف سلول خورشیدی پروسکایتی بر روی هم‌دیگر، از نمونه مورد نظر، تصویر SEM مقطعی گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۴ (b) نشان داده شده است، تصویر SEM پنج لایه FTO،  $\text{TiO}_2$  به ضخامت تقریبی

۵۰۰ نانومتر، پروسکایت به ضخامت تقریبی ۷۰۰ نانومتر، انتقال دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2 به ضخامت تقریبی ۹۰۰ نانومتر و الکتروود طلا به ضخامت تقریبی ۴۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد [۵۰]. وضوح تصویر ۳ میکرومتر است. تصویر SEM گویای این مطلب است که لایه‌ها به خوبی و به‌طور یکنواخت بر روی هم قرار گرفته‌اند و اتصال کوتاه در بین لایه‌ها صورت نگرفته است.

#### ۲-۴ بررسی عملکرد فوتوولتائیک سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه MDA-PI2

در شکل ۵ چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر انتقال دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2 و سلول خورشیدی پروسکایتی بدون انتقال دهنده حفره با هم مقایسه شده‌اند. لایه‌بندی و ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مذکور، در بخش‌های گذشته، به تفصیل، بازگو شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، جریان مدار کوتاه  $J_{sc}$  سلول ساخته شده در حضور MDA-PI2 برابر با  $11/10 \text{ mA/cm}^2$  است که بالاتر از  $J_{sc}$  سلول خورشیدی ساخته شده بدون HTM است که برابر با  $3/47 \text{ mA/cm}^2$  می‌باشد. از اینجا می‌توان نتیجه گرفت که  $J_{sc}$  بالای MDA-PI2 سبب افزایش PCE آن شده است که برابر با ۶/۶۰ درصد می‌باشد. پارامترهای فوتوولتائیکی محاسبه شده برای سلول‌های خورشیدی بر پایه انتقال دهنده حفره جدید، بدون انتقال دهنده حفره و انتقال دهنده حفره مرجع spiro-OMeTAD در جدول ۱ به‌طور خلاصه آورده شده است. در نهایت، نتایج فوتوولتائیک سلول خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر انتقال دهنده حفره جدید نشان می‌دهد که انتقال حفره نسبت به زمانی که از انتقال دهنده حفره در سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده نشده است، کارایی بسیار بیشتری از خود نشان داده و انتقال حفره به‌طور مؤثری صورت گرفته است.



شکل ۵- نمودار جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر انتقال دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2.

جدول ۱- داده‌های فوتوولتائیک سلول خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر انتقال دهنده حفره دوهسته‌ای MDA-PI2.

بازده (درصد)	فاکتور پرکنندگی (درصد)	ولتاژ مدار باز (mV)	جریان مدار کوتاه (mA/Cm <sup>2</sup> )	انتقال دهنده حفره
۱۱/۱۷	۰/۶۱	۱/۰۷	۱۷/۰۳	Spiro-OMeTAD
۶/۶۰	۰/۶۰	۰/۹۸	۱۱/۱۰	MDA-PI2
۱/۵۷	۰/۵۴	۰/۸۳	۳/۴۷	بدون انتقال دهنده حفره

یکی از ویژگی‌های برجسته انتقال دهنده حفره جدید تعداد مراحل و قیمت مواد اولیه مصرفی و حذف کاتالیست‌های گران قیمت است. مطابق محاسبات انجام شده، سنتز MDA-PI2 تک مرحله‌ای بوده در حالیکه برای تهیه Spiro-OMeTAD، شش مرحله پشت سر هم مورد نیاز است. علاوه بر این قیمت مواد اولیه برای تهیه یک گرم از MDA-PI2 حدود ۶۰ دلار تخمین زده می‌شود، در حالیکه برای تهیه همین مقدار از Spiro-OMeTAD بیش از ۹۰ دلار هزینه مورد نیاز است. علاوه بر این در سنتز انتقال دهنده حفره جدید نیاز به استفاده از کاتالیست‌های گران قیمت و آسیب رسان به محیط زیست حذف شده است.

### ۳- نتیجه گیری

در این مقاله، نسل جدیدی از انتقال دهنده حفره آلی بر پایه بنزیل‌ایمیدازول سنتز و مورد شناسایی قرار گرفت. در ادامه، سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه انتقال دهنده حفره جدید ساخته شد و عملکرد آن در مقایسه با سلولهای خورشیدی پروسکایتی بدون حضور انتقال دهنده حفره و انتقال دهنده حفره مرجع Spiro-OMeTAD مورد بررسی قرار گرفت. در تصاویر SEM مشخص شد که HTM به دست آمده دارای اندازه ۹۰۰ نانومتر است و با بررسی زاویه تماس آب این HTM، نتیجه حاصل شد که خاصیت آب‌گریزی مطلوبی داشته و در برابر رطوبت مقاوم است. علاوه بر این، مقایسه نتایج به دست آمده از نمودار ولتاژ-جریان نشان می‌دهد که سلول خورشیدی دارای MDA-PI2 بازدهی بسیار بالاتری از سلول خورشیدی بدون HTM دارد. در مجموع، می‌توان عنوان کرد که استفاده از MDA-PI2، گزینه مناسبی به‌عنوان یک HTM ارزان قیمت در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی می‌باشد.

### ۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از گروه‌های شیمی و فیزیک دانشگاه زنجان برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی ابراز می‌دارند.

### ۵- مراجع

- [1] E. W. Ernst and H. VonFoerster, *J. Appl. Phys.*, **25**, no. 5 (1954) 674.
- [2] B. Balaji S. Srinivas, Babu M. Nagendra and Y. S. Reddy, *Int. J. Eng. Res. Online*, **3** (2015) 178.
- [3] B. Askari Mohammad, V. Mirzaei Mahmoud Abadi and M. Mirhabibi, *Am. J. Opt. Photonics*, **3**, no. 5 (2015) 94.

- [4] A. McEvoy and T. Markvart, *Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation*, Academic Press (2012).
- [5] S. Sharma, K. K. Jain and A. Sharma, *Mater. Sci. Appl.*, **6**, no. 12 (2015) 1145.
- [6] T. Saga *NPG Asia Mater.*, **2**, no. 3 (2010) 96.
- [7] K. L. Chopra, P. D. Paulson and V. Dutta, *Prog. Photovoltaics: Research and applications*, **12**, no. 2-3 (2004) 69.
- [8] B. Pashaei, H. Shahroosvand, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, *Chem. Rev.*, **116**, no. 16 (2016)9485.
- [9] P. M. Sirimanne and V. P. S. Perera, *Phys. Status Solidi B*, **245**, no. 9 (2008) 1828.
- [10] D. Eder and A. H. Windle, *Adv. Mater.*, **20**, no. 9 (2008) 1787.
- [11] B. Pashaei, H. Shahroosvand, M. Ameri, E. Mohajerani and M. K. Nazeeruddin, *J. Mater. Chem. A*, **7**, no. 38 (2019) 21867.
- [12] R. Sommayeh, E. Mohammad, H. Mohadeseh, *J. Of Applied Chemistry*. **15** (1389) 19 .in Persian.
- [13] B. Davar, B. Mahdi, *J. Of Applied Chemistry*, **14** (1389) 74. In Persian.
- [14] Wei E. I. Sha, X. Ren, L. Chen and W. C. H. Choy, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, no.22 (2015) 221104.
- [16] T. Tinoco, C. Rincón, M. Quintero, and G. S. Pérez, *Phys. status solidi A*, **124**, no. 2 (1991) 427.
- [16] Z. Yu and L. Sun, *Adv. Energy Mater.*, **5**, no. 12 (2015) 1500213.
- [17] Jeffrey A. Christians, Raymond C. M. Fung and Prashant V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, no.2 (2013) 758.
- [18] Z. Yu and L. Sun, *Small Methods*, **2**, no. 2 (2017) 1700280
- [19] S. Chavhan, O. Miguel, H. J. Grande, V. G. Pedro, R. S. Sánchez, E. M. Barea, I. M. Seró and R. T. Zaera, *J. Mater. Chem. A*, **2**, no. 32 (2014) 12754.
- [20] D. Bi, C. Yi, J. Luo, J. D. Décoppet, F. Zhang, S. M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeldt and M. Grätzel. *Nat. Energy*, **1**, no. 10 (2016) 16142.
- [21] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel and S. Ahmad, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **55**, no. 47 (2016) 14522.
- [22] X. Y. Li, L. P. Zhang, F. Tang, Z. M. Bao, J. Lin, Y. Q. Li, L. Chen, and C. Q. Ma, *RSC Adv.*, **6** (2016) 24501.
- [23] S. Zhang, Z. Yu, P. Li, B. Li, F. H. Isikgor, D. Du, K. Sun, Y. Xia and J. Ouyang, *Org. Electron*, **32** (2016) 149.
- [24] 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 and S. I. Seok, *Science*, **356**, no. 6345 (2017) 1376.
- [25] L. Kegelmann, P. Tockhorn, C. M. Wolff, J. A. Márquez, S. Caicedo-Dávila, L. Korte, T. Unold, W. Lövenich, D. Neher, B. Rech and S. Albrecht, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (2019)9172.

- [26] Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng and L. Han, *Energy Environ. Sci.*, **7**, no. 9 (2014) 2934.
- [27] F. J. Ramos, K. Rakstys, S. Kazim, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin and S. Ahmad, *RSC Adv.*, **5**, no. 66 (2015) 53426.
- [28] K. Rakstys, A. Abate, M. I. Dar, P. Gao, V. Jankauskas, G. Jacopin, E. Kamarauskas, S. Kazim, S. Ahmad, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, no. 51 (2015) 16172.
- [29] B. Eftekhari-Sis, *J. Of Applied Chemistry*, **8** (2014) 11.
- [30] M. Ichikawa, K. Hibino, N. Yokoyama, T. Miki, T. Koyama and Y. Taniguchi, *Synth. Met.*, **156**, no. 21 (2006) 1383.
- [31] J. Jayabharathi, P. Ramanathan, C. Karunakaran and V. Thanikachalam, *J. Fluoresc.*, **26**, no. 1 (2016) 307.
- [32] J. Jayabharathi, V. Thanikachalam, M. V. Perumal and N. Srinivasan, *J. Fluoresc.*, **22**, no. 1 (2012) 409.
- [33] Y. Zhang, S. L. Lai, Q. X. Tong, M. F. Lo, T. W. Ng, M.Y. Chan, Z. C. Wen, J. He, K. S. Jeff, X. L. Tang, W. M. Liu, C. C. Ko, P. F. Wang and C. S. Lee, *Chem. Mater.*, **24** no. 1 (2011) 61.
- [34] J. Jayabharathi, V. Thanikachalam, and M. V. Perumal, *Spectrochim. Acta, Part A*, **79**, no. 3 (2011) 502.
- [35] N. Nagarajan, A. Prakash, G. Velmurugan, N. Shakti, M. Katiyar, P. Venuvanalingam, and R. Renganathan, *Dyes Pigm.*, **102** (2014) 180.
- [36] A. Yella, L. P. Heiniger, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nano Lett.*, **14**, no. 5 (2014) 2591.
- [37] K. Wojciechowski, M. Saliba, T. Leijtens, A. Abate and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, **7**, no. 3 (2014) 1142.
- [38] H. Zhou, Y. Shi, Q. Dong, H. Zhang, Y. Xing, K. Wang, Y. Du and T. Ma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, no. 18 (2014) 3241.
- [39] X. Wang, Y. Fang, L. He, Q. Wang and T. Wu, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **27**, (2014) 569.
- [40] M. Shahbazi and H. Wang, *Sol. Energy*, **123** (2016) 74.
- [41] Y. Ma, L. Zheng, Y. H. Chung, S. Chu, L. Xiao, Z. Chen, S. Wang, B. Qu, Q. Gong, Z. Wu and X. Hou, *Chem. Commun.*, **50**, no. 83 (2014) 12458.
- [42] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. J. Kim, A. Sarkar and M. K. Nazeeruddin, *Nat. Photonics*, **7**, no. 6, (2013) 486.
- [43] M. D'Alessandro, M. Aschi, C. Mazzuca, A. Palleschi and A. Amadei, *J. Chem. Phys.*, **139** no. 11 (2013) 114102.
- [44] I. J. Bigio and J. R. Mourant, *Phys. Med. Biol.*, **42**, no. 5 (1997) 803.
- [45] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Vol. 2. New York: wiley (1980).

- 
- [46] R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, no. 4 (1964) 706.
- [47] J. Heinze, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, no. 11 (1984) 831.
- [48] W. J. Lyons, *Text. Res. J.*, **33**, no. 7 (1963) 580.
- [49] J. H. Kim, P. W. Liang, S. T. Williams, N. Cho, C. C. Chueh, M. S. Glaz, D. S. Ginger and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **27**, no.4 (2015) 695.
- [50] M. Liu, M. B. Johnston and H. J. Snaith, *Nature*, **501** no. 7467 (2013) 395.

