

سنتز نقاط کوانتومی و کاربرد آن در سلول های خورشیدی

محمد مهدی جعفری^۱، بهمن محمدیان^۲

چکیده

نقاط کوانتومی نیمه رسانا به دلیل ویژگی های منحصر به فرد خود مانند اثر کوانتومی توجه زیادی را برای تبدیل و ذخیره سازی انرژی به خود جلب کرده اند. از جمله خواص مانند اثر اندازه، اثر تولید اکسایتون چندگانه، نسبت سطح به حجم زیاد، چگالی بالای سایت های فعال و غیره. با این حال، به صورت جامع و سیستماتیک درک مکانیزم تبدیل انرژی و ذخیره سازی متمرکز بر QD ها در کاربردهای خاص هنوز وجود ندارد. در این تحقیق، یک مقدمه جامع شامل ترکیبی از این مواد خارق العاده صفر بعدی، به عنوان مثال، اکسید فلز، دی کالکوژنید فلز، هالیدهای فلزی، اکسیدهای چندگانه و QD های غیرفلزی ارائه شده است. در ادامه به بررسی روش های ساخت، طراحی منطقی و توسعه مواد مبتنی بر QDs پیشرفته برای کاربردهای مختلف در زمینه های مرتبط با تبدیل و ذخیره سازی انرژی، از جمله سلول های خورشیدی و در نهایت، چالش ها و دیدگاه های QD های نیمه رسانا برای تبدیل و ذخیره سازی انرژی به تفصیل پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: نقاط کوانتومی، مواد نیمه رسانا، سلول خورشیدی

^۱. مدرس گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه افسری امام علی (ع)، تهران، ایران

^۲. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه افسری امام علی (ع)، تهران، ایران

مقدمه

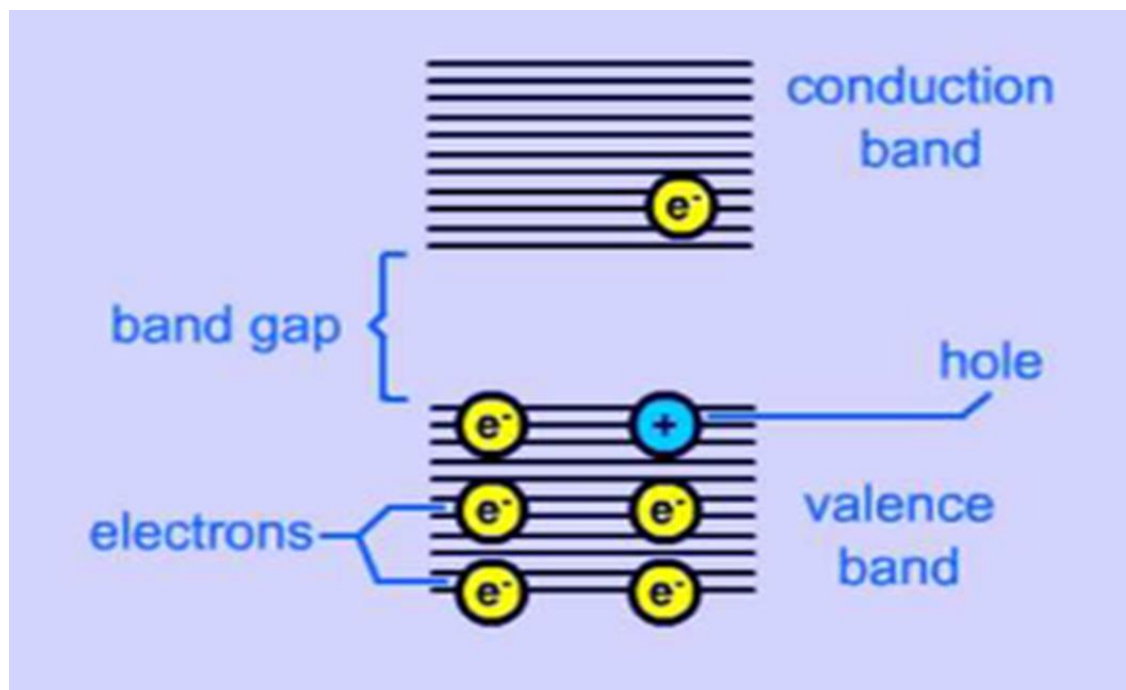
مواد نانوساختار، دسته جدیدی از مواد هستند که ابعاد آنها در محدوده ۱۰۰-۱ نانومتر است و میتوانند به صورت خوشه هایی از نانو ذرات با اشکال و اندازه های مختلف وجود داشته باشند که پتانسل بالایی در بهبود عملکرد محصولات در بخش های مختلف صنعت دارند. با توجه به شکل این مواد، می توان آنها را به سه دسته صفربعدی، یک بعدی و دوبعدی تقسیم کرد [۱]. نقاط کوانتومی، خوشه هایی اتمی در مقیاس نانو هستند که شامل چندصد، تا چند هزار اتم از یک ماده نیمه هادی می باشند. اندازه ذره این مواد صفربعدی در محدوده ۲۰-۱ نانومتر بوده و با توجه به اثر تحدید کوانتومی، خواص فتولومینسنس متفاوتی از خود نشان میدهند [۲،۳].

معرفی نقاط کوانتومی

نانوبلورهای نیمه رسانا با ابعاد $20=1$ نانومتر، نقاط کوانتومی نامیده میشوند. در این نانو ذرات، جریان الکتریکی توسط الکترون ها و حفره ها جا به جا می شود. این مواد یک نوار هدایت و یک نوار ظرفیت دارند که توسط یک شکاف انرژی از هم جدا میشوند. در حقیقت شکاف انرژی حداقل انرژی لازم برای انتقال الکترون از تراز ظرفیت به هدایت است. با انتقال این الکترون، یک حفره در تراز ظرفیت ایجاد می گردد که به این جفت الکترون-حفره، اگزایتون می گویند (شکل ۱) [۴]. تحدید کوانتومی منجر به بزرگ شدن شکاف انرژی با کاهش اندازه نقاط کوانتومی می گردد. بنابراین اگر شعاع نقاط کوانتومی به شعاع بوهر اگزایتون نزدیک شود (مساوی و یا کوچکتر)، حرکت الکترون ها و حفره ها به ابعاد نقاط کوانتومی محدود می شود که سبب افزایش انتقال انرژی اگزایتونی و مشاهده شیفیت آبی در شکاف انرژی و لومینسنس خواهد شد. در واقع شعاع بوهر یک مقدار بحرانی است که وقتی شعاع نقاط کوانتومی از آن کوچکتر شود، اثر تحدید اهمیت پیدا می کند [۲].

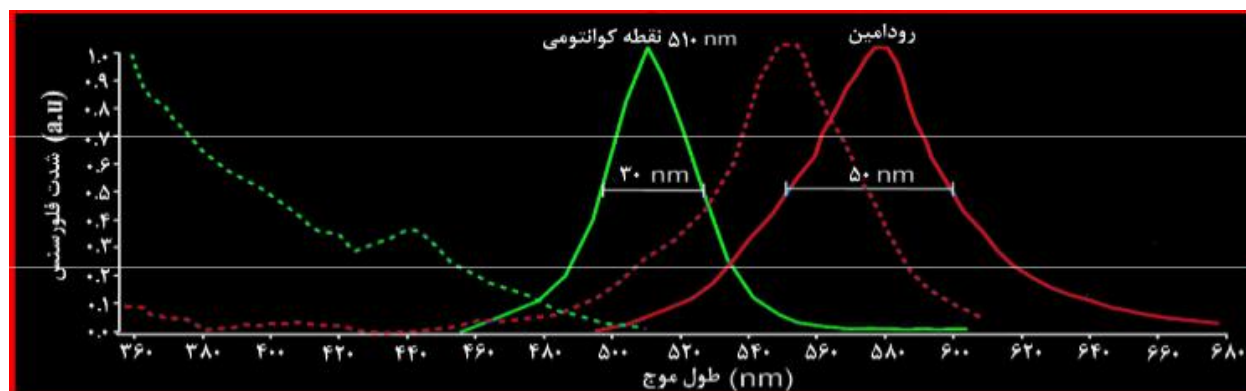
نقاط کوانتومی شامل عناصر گروه های ۲ الی ۶ جدول تناوبی می باشند. جهت حذف تله های انرژی الکترون ها و حفره ها و به تبع آن بهبود خواص نوری، معمولاً از پوسته ای که شکاف انرژی بزرگتری نسبت به هسته دارد استفاده می شود. جهت تنظیم و تغییر خواص نوری نانو بلورها مانند تغییر طول موج فلوروسنس، بازدهی کوانتومی و طول عمر، می توان از نیمه رسانای دیگری به عنوان پوشش بر روی آن استفاده کرد. در چنین نانوبلورهای هسته/پوسته، پوسته می تواند به عنوان یک مانع بین هسته که از نظر نوری بسیار فعال است و محیط اطراف عمل کند و از حساسیت نانوبلور نسبت به محیط اطراف و اکسیداسیون سطح آن بکاهد. همچنین پوسته می تواند با کاهش ترازهای معلق سطحی هسته که به عنوان تله های انرژی عمل می نمایند و انرژی را به صورت

غیر تشعشعی تلف می کنند، بازدهی فلوروسنسی را افزایش دهد و سبب بهبود خواص نوری گردد [۵]. اغلب قطر هسته در محدوده ۲ الی ۸ نانومتر و قطر پوسته بین ۱ الی ۴ نانومتر می باشد [۶].



شکل ۱. شکاف انرژی

با توجه به اینکه خواص نقاط کوانتومی به شدت، وابسته به اندازه ذره آنها می باشد، کنترل ذرات در این محدوده بسیار حائز اهمیت است. چرا که با افزایش اندازه نانو ذرات، شکاف انرژی کاهش یافته و طول موج انتشار یافته افزایش می یابد. در نتیجه با تغییر اندازه این نانوذرات می توان نشر رنگ در طول موج های مختلف را مشاهده کرد [۷]. این مواد در مقایسه با مواد رنگزای آلی مزایایی از قبیل طیف جذبی پهن، طیف نشر متقارن و بسیار باریک (۲۵-۴۰ نانومتر)، پایداری نوری بالا و غیره را دارند (شکل ۲). نقاط کوانتومی ۱۰ تا ۱۰۰ برابر درخشان تر از مواد رنگزای آلی هستند و ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر در مقابل فتوبلیچینگ پایدارترند. این نانوبلورها بازدهی کوانتومی بسیار بالا (تا ۹۰ درصد) و همچنین طول عمر فلوروسانس طولانی دارند (بیشتر از ۱۰ نانو ثانیه). در شکل ۲، طیف جذب و نشر یک نقطه کوانتومی با ماده رنگزای رودامین نشان داده شده است. طیف وسیع جذب مربوط به نقطه کوانتومی سبب می گردد که در محدوده بسیار بزرگتری امکان تهییج وجود داشته باشد. همچنین باریک تر بودن طیف نشر آن، سبب شناسایی دقیق تر شان می شود [۴،۶،۸].



شکل ۲. مقایسه طیف جذب (نقطه چین) و گسیل (خط) کوانتوم دات (سبز رنگ) و ماده رنگزای رودامین (قرمز رنگ).

انواع کوانتوم دات:

۱- اکسیدهای فلزی (MO_x): که در آن M به Zn, Ti, W یا Mo اشاره دارد، معمولاً به عنوان کاتالیزورهای نیمه هادی کارآمد به دلیل موقعیت باند مناسب استفاده می شوند. هنگامی که اندازه آنها به محدوده QD کاهش می یابد، برخی از مزایای آنها مانند اثر اندازه کوانتومی، اثر MEG، انتقال بار تسهیل شده و مکان فعال سطحی فراوان برای تبدیل و ذخیره انرژی مفید هستند. در میان آنها، TiO_2 ، ZnO و WO_3 نمونه های معمول هستند. به عنوان مثال، TiO_2 QDs بارگذاری شده روی لوله های کربنی به عنوان آند برای باتری های Li-ion استفاده شده است. QD های ZnO بر روی نانوصفحات پلی (تریازین ایمید) (PTI) برای تولید هیدروژن فوتوکاتالیستی تقویت شدند. علاوه بر این، طرح $ZnO-xWO_3$ QDs بارگذاری شده بر روی TiO_2 ، فرایند جداسازی حامل های بار کارآمد را نشان داد و بنابراین توانایی تکامل هیدروژن فوتوکاتالیستی را بهبود بخشید.

۲- کالکوژنیدهای فلزی: دی کالکوژنیدهای لایه ای فلزات واسطه (TMDs) به طور گسترده در زمینه مرتبط با انرژی استفاده می شوند. بیشتر TMD های نیمه هادی دارای شکاف های انرژی باریکی هستند که به آنها اجازه می دهد نور مرئی را جذب کنند. بر اساس تحقیقات قبلی، فرمول رایج TMD ها MD شامل (M به Cd, Mo, Bi, Pb, W, In, Ni, Ti، و غیره اشاره دارد؛ D به S, Se, Te اشاره دارد). رایج ترین آنها MoS_2 است، فرم QD آن اولین بار توسط کلمن و همکاران ساخته شد [۹]. در سال ۲۰۱۱. متعاقباً، آقای ژو و همکاران ساخت QD های لایه برداری شده MoS_2 با عیوب فراوان، که باعث می شود این QD ها دارای سایت های سطحی فراوانی برای خواص کاتالیزوری باشند را ارائه نمود [۱۰]. انواع دیگر TMD ها برای تبدیل انرژی به اندازه QD مانند CdSe و CdTe لایه برداری شده اند. اخیراً، آچاریا و همکارانش نانوکامپوزیت های $PbX\ QDs/TiO_2$ ($X =$

(S, Se, Te) با موفقیت برای برداشت کارآمد نور در سلول‌های خورشیدی ساخته اند [۱۱]. علاوه بر این، کالکوئیدهای فلزی (CuS QDs) نیز به عنوان الکتروود برای خازن با کارایی بالا استفاده می شوند.

۳-هالیدها: یکی از مواد معروف سری هالیدها، هالید پروسکایت است. فرمول جهانی برای پروسکایت هالید به عنوان ABX_3 تعریف شده است (X به Cl, Br, I یا مخلوط هالیدها اشاره دارد) [۱۲]. با توجه به برخی از مزایا مانند طیف وسیع جذب نوری و طول انتشار حامل بار طولانی، پروسکایت‌ها در زمینه فوتوکاتالیز، فوتوالکتروکاتالیز و سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته اند. از یک طرف، QD های پروسکایتی ممکن است به مواد امیدوارکننده ای برای فوتوکاتالیز تبدیل شوند، اگر بتوان پایداری آنها را افزایش داد. با کمال تعجب، آقای او و همکاران نشان دادند که QD های $CsPbBr_3$ هنگامی که بر روی نانوصفحات متخلخل غنی از NHx متصل بشوند، پایداری بی سابقه ای از خود نشان دادند [۱۳]. از سوی دیگر، راندمان تبدیل سلول‌های خورشیدی مبتنی بر QD های پروسکایتی در دهه گذشته بسیار افزایش یافته است و QD ها را به ستاره‌ای در حال ظهور در تبدیل فتوولتائیک تبدیل کرده است. در مجموع، هالید پروسکایت QD ها برای تبدیل انرژی امیدوار کننده هستند.

۴-اکسیدهای چندگانه: ترکیبات حاوی Bi^{3+} معمولاً دارای ساختار لایه‌ای هستند که از لایه‌های $(Bi_2O_2)^{2+}$ و آنیون‌ها یا گروه‌های آنیونی به صورت متناوب تشکیل شده‌اند. از این رو، اکسیدهای چندگانه حاوی Bi^{3+} را می توان به چهار نوع دسته بندی کرد که شامل $BiOX$ (که X به Cl, Br, I اشاره می کند)، غنی از Bi در $Bi_xO_yX_z$ (که X به Cl, Br و I اشاره دارد)، Bi_2OX_6 (که X اشاره به Mo و W دارد) و موارد دیگر دارد. برخی تحقیقات وجود دارد که QD های اکسیدهای چندگانه Bi را گزارش می کنند (به عنوان مثال، $BiOCl$ ، QDs ، $BiOI$ QDs، Bi_2MoO_6 ، Bi_2WO_6 QDs، $BiVO_4$ QDs، و غیره). به عنوان مثال، جیانگ و همکاران QD های Bi_2WO_6 را برای تبدیل فتوکاتالیستی CO_2 به متانول تهیه کردند [۱۴]، که در آن QD های Bi_2WO_6 با ساختار توخالی ظرفیت جذب CO_2 بیشتر و همچنین گپ باند وسیع تری نسبت به همتمای توده ای دارند. بنابراین، عملکرد کاهش نور CO_2 توسط Bi_2WO_6 QDs بهتر است.

۵-کوانتوم دات های بدون فلز: یک ورق تک لایه $g-C_3N_4$ (CN) را می توان به عنوان یک نانوصفحه گرافن جایگزین شده با N در نظر گرفت. علیرغم داشتن ساختار الکترونیکی مزدوج π کانجوگیشن، CN و گرافن دارای خواص فیزیکوشیمیایی قابل توجهی و همچنین اشکال QD خود هستند. CN QD ها دارای مقدار زیادی از گروه های اکسیژنه و آمین هستند که منجر به عملکرد آسان می شود و بنابراین CN QD ها مواد امیدوار کننده

ای برای کاربرد در تبدیل و ذخیره سازی انرژی هستند. علاوه بر این، فسفر دارای سه نوع شکل آلوتروپیک است، یعنی فسفر قرمز (RP)، فسفر سفید (WP) و فسفر سیاه (BP). در میان آنها، BP دارای بهترین پایداری در دمای محیط است. BP با ساختار دو بعدی یک نیمه هادی با ساختار لایه ای خاص است. برخی از تئوری ها نشان می دهد که BP QD ها دارای خاصیت مغناطیسی و الکترونیکی هستند، بنابراین با بررسی خواص منحصر به فرد BP QDs انتظار می رود که یک سری احتمالات را برای کاربردهای مرتبط با انرژی ایجاد کند. به عنوان مثال، لی و همکاران یک کامپوزیت 0D/2D BP QDs/g-C₃N₄ برای تولید فتوکاتالیستی H₂ تهیه کردند. علاوه بر این، منگ و همکاران یک کامپوزیت نانوصفحه BPQDs/Ti₃C₂ برای ذخیره سازی کارآمد لیتیوم و یون Na سنتز کرد.

۶-سایر: علاوه بر QD های نیمه هادی که بطور گسترده در بالا ذکر شد، سایر QD های نیمه رسانا، به عنوان مثال، QD چهارتایی Cu₂ZnSnS₄، Cu₂ZnSnSe₄ و ZnCuInSe نیز مورد بررسی قرار گرفته و به عنوان جزء فعال در سلول های خورشیدی حساس شده با QD مورد استفاده قرار گرفته اند. علاوه بر این، به عنوان یک نوع هیدروکسید فلزی معمولی، LDH یک جایگزین کاتالیزور پایدار جذاب است. در مقایسه با مواد عمده، QD های LDH بسیار کمتر مورد بررسی قرار می گیرند. به عنوان مثال، لیو و همکاران نشان دادند که LDH QD ها می توانند به عنوان جزء جداکننده برای ساخت باتری های Li-S کارآمد استفاده شوند. با این حال، برش LDH های عمده به اندازه QD هنوز چالش برانگیز است.

جدول ۱. برخی از انواع کوانتوم دات های نیمه هادی در فرایند تبدیل و ذخیره سازی انرژی.

Category	QD for energy conversion		QD for energy storage	
	Catalysis	Solar cells	Rechargeble batteries	Supercapacitor
Metal oxides	ZnO-WO ₃	---	TiO ₂ -SnO ₂	WO ₃
Metal chalcogenides	MoS ₂	PbS	MoS ₂ -SnSe ₂	CuS-CdS
Metal halides	CsPbBr ₃	CsPbI ₃	CsPbBr ₃	---
Multinary oxides	BiV ₄ O-Bi ₂ WO ₆	---	---	---
Nonmetal	BP	---	BP-RP	g-C ₃ N ₄
Others	InP	ZnCuInSe	LDH	FeOOH

روش های ساخت:

به منظور به دست آوردن QD های نیمه هادی، روش های مختلف سنتز توسعه داده شده است. این روش های سنتز را می توان به استراتژی های بالا به پایین و از پایین به بالا تقسیم کرد. استراتژی های بالا به پایین را می توان برای ساخت اکثر QD های نیمه رسانا، به دلیل روش های نسبتاً ساده شان، استفاده کرد و ممکن است برای تولید در مقیاس بزرگ مناسب باشد. در حالی که استراتژی های پایین به بالا دارای مزایای استفاده اتمی بالا و اندازه و ساختار قابل کنترل هستند. فرآیند مونتاژ در مسیر پایین به بالا را می توان برای کنترل فرآیند رشد QD ها تنظیم کرد، که دستیابی به تغییرات سطحی و ساخت ساختار هسته-پوسته را آسان تر می کند.

۱- روش های بالا به پایین:

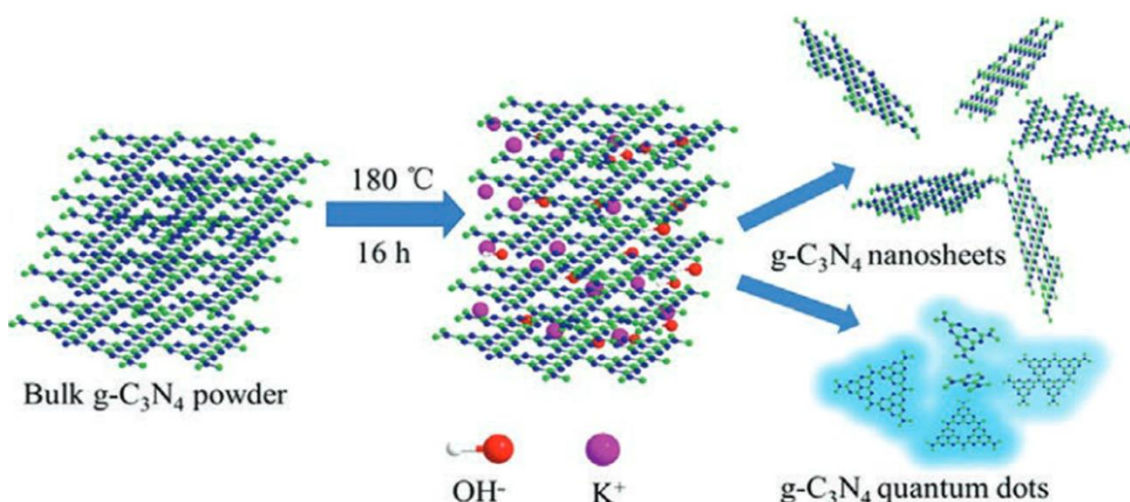
الف- روش اولتراسونیک:

امواج اولتراسونیک می توانند امواج فشاری را در محلول ایجاد کنند که منجر به تشکیل و ترکیدن حباب های خلاء ریز می شود. کاویتاسیون باعث ایجاد یک جت ضربه ای، یک نیروی برشی هیدرودینامیکی قدرتمند ایجاد می کند. بنابراین، انرژی اولتراسوند را می توان برای جدا کردن تدریجی نیمه هادی های حجیم در QD ها به کار برد. به عنوان مثال، فراصوت توده حجیم g-C₃N₄ (به دست آمده از کلسینه کردن دی سیاندی آمید) در محلول آب توسط وانگ و همکاران انجام شد [۱۵]. محصول بدست آمده کامپوزیت متشکل از g-C₃N₄QD و نانوصفحات g-C₃N₄ بود که در آن کوانتوم دات های صفر بعدی (زیر ۱۰ نانومتر) بر روی نانوصفحات کامپوزیت ساخته شده ۲ بعدی متصل شده بودند.

ب- روش هیدروترمال/حلول گرمایی:

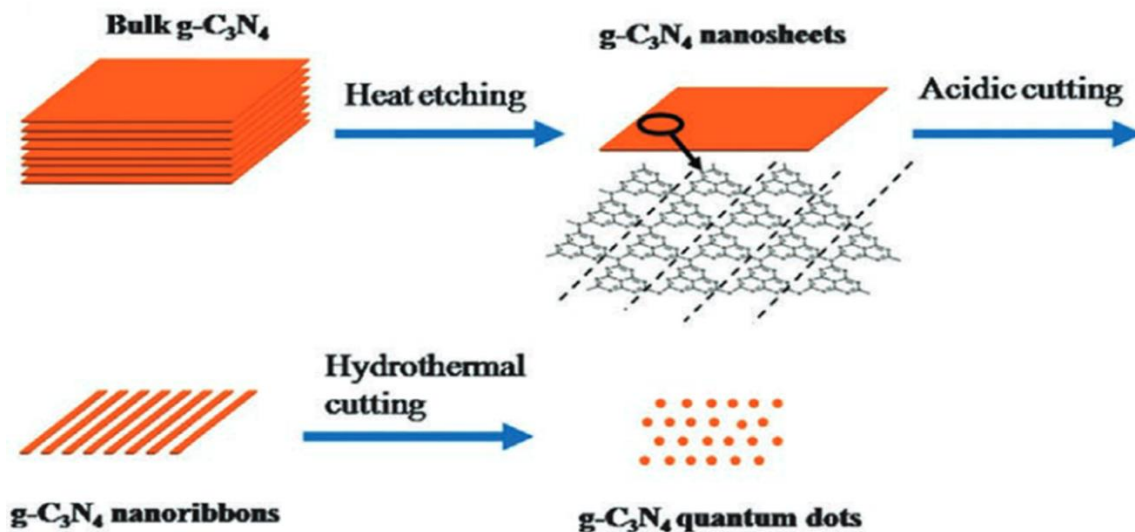
روش هیدروترمال یا حل گرمایی روشی آسان، غیر سمی و کم هزینه است که عموماً برای ساخت نانوذرات مختلف استفاده شده است [۱۶]. تحت نیروی برشی حرارتی، مواد چندبعدی با اندازه حجیم را می توان به صورت کوانتوم دات های صفر بعدی حکاکی یا لایه برداری کرد. روی و همکاران یک فرایند هیدروترمال برای ساخت هتروساختارهای تک لایه MoSe₂ QDs/MoS₂ یا MoSe₂ QDs/WSe₂ تک لایه گزارش کرده اند [۱۷]. علاوه بر این، ژان و همکاران [۱۸] گزارش روش ساخت هیدروترمال یک مرحله ای g-C₃N₄ QDs. ابتدا، توده g-C₃N₄ در یک محلول مخلوط (KOH و C₂H₅OH) پراکنده شدند، سپس محلول مخلوط به مدت ۱۶ ساعت

در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد به صورت حل گرمایی انجام شد (شکل ۳). $g-C_3N_4$ QD به دست آمده دارای یک قطر متوسط ۳/۳ نانومتر میباشد.



شکل ۳. روش هیدروترمال/حلول گرمایی

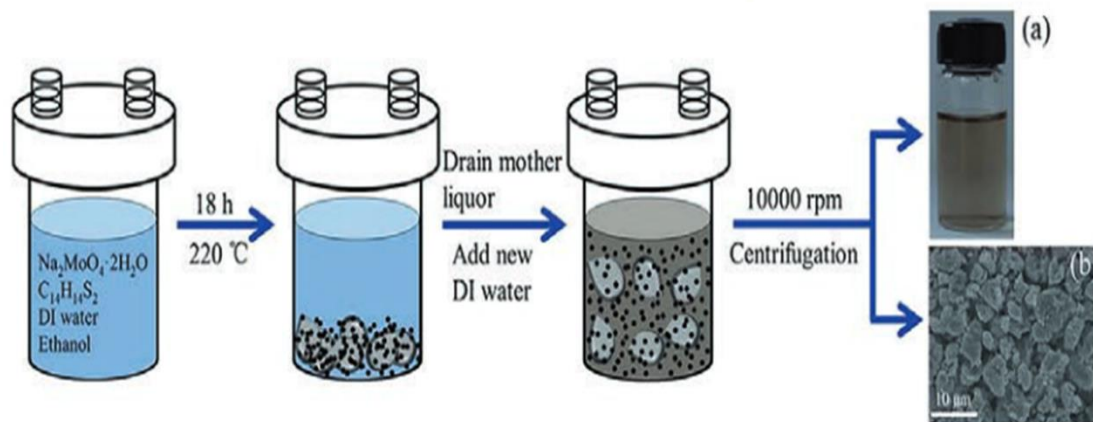
ج- روش حکاکی شیمیایی: فرایند حکاکی شیمیایی معمولاً برای ساخت انواع مختلف QD ها استفاده می شود. QD های نیمه هادی را می توان با اکسیداسیون پودر حجیم با استفاده از اکسیدان های شیمیایی (مانند H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) سنتز کرد. ولی افزودن اکسیدان های شیمیایی می تواند یک مشکل زیست محیطی ایجاد کند [۱۹]. بنابراین، استراتژی های ساخت سبتر برای تولید QDs بسیار مورد توجه قرار می گیرند و تولید و کاربرد QD های نیمه رسانا را افزایش می دهند. در سال ۲۰۲۰، بورا و همکاران [۲۰] از عملیات حکاکی شیمیایی با افزودن HCl در سیستم برای سنتز QD MoO_x ($x = 2, 3$) استفاده کرد. اندازه متوسط MoO_x کروی $\approx 4/5$ نانومتر است. علاوه بر این، وانگ و همکاران گزارش دادند که $g-C_3N_4$ QDs از همتای توده ای با استفاده از روش حکاکی حرارتی - شیمیایی تهیه شد (شکل ۴). ابتدا نانوروبان های $g-C_3N_4$ را از طریق گرما و حکاکی اسیدی (H_2SO_4 و HNO_3) تهیه کردند و سپس QDs $g-C_3N_4$ با اندازه متوسط ۶/۷ نانومتر پس از عملیات هیدروترمال نانوروبان های $g-C_3N_4$ به دست آمد. این نمونه ها نشان دادند که QD هایی با پراکندگی یکنواخت را می توان از طریق حکاکی کردن شیمیایی قابل کنترل به دست آورد.



شکل ۴. روش حکاکی شیمیایی

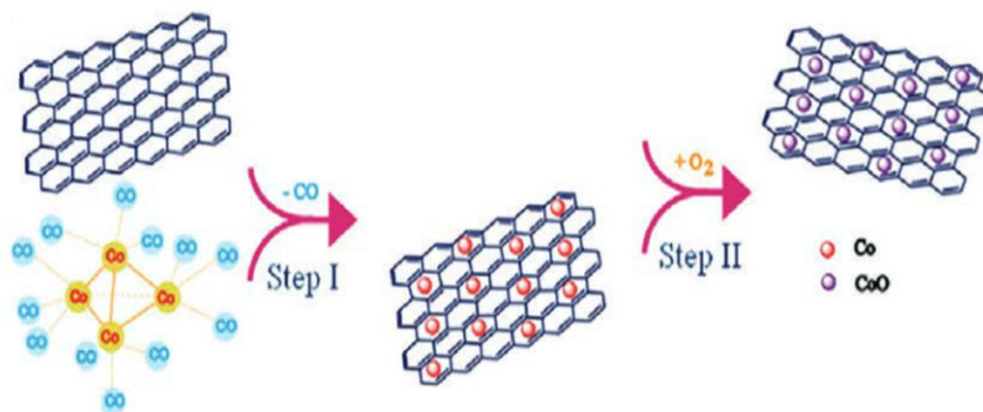
۲- روش های پایین به بالا:

الف- روش هیدروترمال/حلول گرمایی: به عنوان یک رویکرد قابل توجه از پایین به بالا، فرآیند هیدروترمال/حلول گرمایی استفاده از واحدهای ساختاری کوچک را برای سنتز محصولات QD از طریق برهمکنش ضعیف می کند. اپی فانی و همکاران گزارش ساخت QD های مونوکلینیک WO₃ توسط فرایند حل گرمایی با اندازه QD متوسط ۴ نانومتر را ارائه دادند. به طور مشابه، رن و همکاران QD های MoS₂ را با عملیات هیدروترمال ساخته اند (شکل ۵). اندازه گیری های TEM و AFM نشان داد که محصولات به دست آمده دارای ویژگی تک لایه ای هستند و MoS₂ QDs فعالیت الکتروکاتالیستی برتر HER را نشان می دهند [۲۳].



شکل ۵. روش هیدروترمال/حلول گرمایی

ب-روش سونوشیمیایی: روش اولتراسونیک نیز یک مسیر موثر از پایین به بالا برای تهیه مواد مبتنی بر QD است. به عنوان مثال، پنگ و همکاران یک روش اولتراسونیک برای ساخت CoO QD بر روی گرافن دو بعدی با استفاده از پیش ساز $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ گزارش کرد. این کامپوزیت عملکرد خوبی به عنوان ماده آند برای باتری های یون لیتیوم از خود نشان داد. علاوه بر این، چن و همکاران [۲۴] با اضافه کردن $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به عنوان پیش ماده در دمای اتاق برای ساخت کامپوزیت های SnO_2 QD/graphene به صورت فراصوت بر روی نانوصفحات گرافن را بارگذاری کرد. گرافن به طور یکنواخت با SnO_2 QD تزئین شده بود و اندازه $\text{QD} \approx 4.8$ نانومتر بود. این روش اولتراسونیک همچنین ثابت کرد که تزئین SnO_2 QDs می تواند به طور موثری از تجمع گرافن در طول فرآیند کاهش جلوگیری کند.



شکل ۶. روش سونوشیمیایی

جدول ۲. استراتژیهای سنتز کوانتوم دات های نیمه هادی

	Method	Material	QD dimension	Size	Applications
Top-down method	Ultrasonication method	g-C ₃ N ₄ QDs-g-C ₃ N ₄ /Sb ₂ S ₃	0D	≈10 nm	Photocatalytic pollutant conversion
	Solvothermal method	MoSe ₂ QDs	0D	≈4 nm	N/A
	Solvothermal method	g-C ₃ N ₄ QD	2D	Lateral size: ≈3.3 nm; thickness: below 2 nm	Bioimaging
	Chemical etching	MoO _x (x = 2, 3) QDs	0D	≈4.5 nm	N/A
	Thermal-chemical etching	g-C ₃ N ₄ QDs	0D	≈6.7 nm	Photocatalytic H ₂ evolution
	Lithium intercalation	MoS ₂ QDs	2D	Lateral size: ≈3 nm; thickness: ≈1 nm	N/A
	Microwave irradiation	Co ₃ O ₄ QDs/graphene	0D	4–6 nm	Li-ion battery
	Microwave irradiation	BP QDs	0D	Lateral size: 2.95 nm; thickness: 3.59 nm	Electrocatalytic OER
	Electro-Fenton reaction method	MoS ₂ QDs	2D	Lateral size: 5 nm; thickness: 0.7 nm	N/A
Bottom-up method	Solvothermal method	WO ₃ QDs	0D	4 nm	N/A
	Hydrothermal method	MoS ₂ QDs	2D	Lateral size: ≈3.6 nm; thickness: ≈0.7 nm	Electrocatalytic H ₂ evolution
	Chemical vapor deposition	ZnO QDs	0D	≈7 nm	N/A
	Chemical vapor deposition	g-C ₃ N ₄ QDs/TiO ₂ nanotube arrays	0D	≈2.4 nm	Photoelectrocatalytic H ₂ evolution
	Precipitation method	Nickel-hybrid CdS QDs	0D	≈2.8 nm	Photocatalytic H ₂ evolution
	Ultrasonic method	CoO QDs/graphene nanosheet	0D	≈5 nm	Lithium-ion batteries
	Ultrasonic method	SnO ₂ QDs/graphene nanosheets	0D	≈4.8 nm	N/A
	Solid-phase method	g-C ₃ N ₄ QDs	2D	Lateral size: ≈4.3 nm; thickness: 1.5–2.5 nm	Fluorescent emission
	Wetness impregnation method	MoS ₂ QDs/g-C ₃ N ₄	0D	≈10 nm	Photocatalytic H ₂ evolution
	Sol-gel method	ZnO QDs	0D	≈4.0 nm	N/A
	Epitaxial growth	BP QDs/Si substrates	2D	Lateral size: ≈27.5 nm; thickness: ≈3.1 nm	N/A
	Epitaxial growth	PbSe QDs/MoS ₂ nanosheets	0D	5.7 nm	N/A
	Hot injection	CsPbBr ₃ QDs/Bi ₂ WO ₆ nanosheets	0D	≈7 nm	Photocatalytic CO ₂ reduction

کاربردها:

QD های نیمه هادی برای تبدیل انرژی

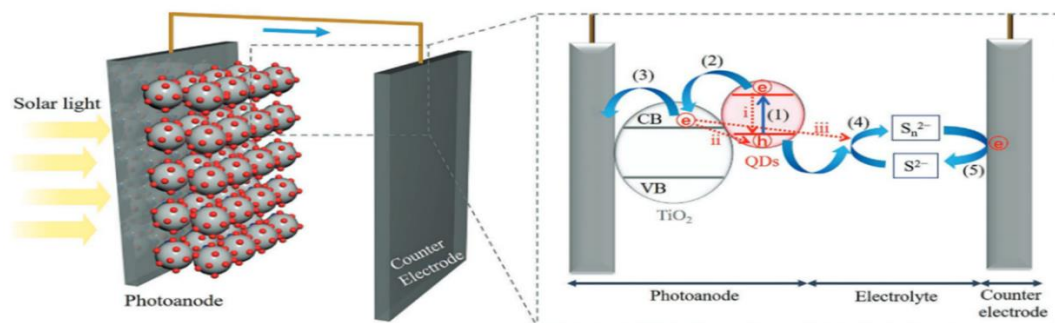
-سلول خورشیدی:

سیستم سلول خورشیدی (SC) می تواند انرژی خورشیدی را از طریق اثر فتوولتائیک به انرژی الکتریکی تبدیل کند و این یکی از بهترین مسیرها برای استفاده انسان از انرژی پاک است. بر اساس ساختار دو نسل قبلی SCها (SC های مبتنی بر سیلیکون و SC های لایه نازک)، SCهای نسل سوم، مواد آلی و نانومواد را معرفی کردند و از ویژگی های مواد در مقیاس میکرو برای کاهش هزینه سنتز و بهبود فوتوالکتریک استفاده کردند. اگرچه راندمان کلی SC های نسل سوم هنوز کمتر از نسل اول و نسل دوم است، اما به سرعت در حال توسعه است و پتانسیل بالایی دارد. نماینده نسل سوم SC ها سلول های خورشیدی حساس به رنگ (DSSCs) و سلول های خورشیدی پروسکایت (PSCs) هستند. با این حال، DSSC ها دارای مشکلاتی مانند پایداری نور ضعیف، جذب منفرد و از

دست دادن فوتون هستند که توسعه آنها را محدود می کند، در حالی که PSC ها به دلیل خواص ذاتی پروسکایت از پایداری ضعیف و پوسیدگی سریع کارایی با زمان اجرا رنج می برند. با کمال تعجب، سلول های خورشیدی نقطه کوانتومی (QDSCs) دارای ضرایب انقراض و طیف جذب قابل تنظیم، اثرات اکسایتون متعدد، پایداری شیمیایی بالا، و ساختار سلولی متنوع هستند که باعث می شود این نوع SC ها دارای راندمان تبدیل فوتوالکتریک بالاتر از نظر تئوری باشند. همراه با هزینه آماده سازی کم و ساخت آسان، QDSC ها دارای چشم اندازهای کاربردی درخشان در آینده هستند. QDSC ها شامل سلول های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی (QDsSCs)، سلول های خورشیدی شاتکی (SSCs)، سلول های خورشیدی ناهمگون (DHSCs) و سلول های خورشیدی پلیمری ترکیبی (HPSCs) میباشند [۲۵].

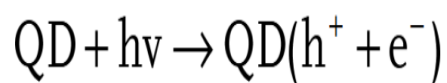
سلول های خورشیدی حساس شده به نقاط کوانتومی:

QDSSC ها سومین نسل از سلول های خورشیدی هستند که بر اساس DSSCs ساخته شده اند، در حالی که از QDs به جای رنگ به عنوان حساس کننده نور استفاده می کنند. با توسعه روش های مصنوعی QD ها در QDSSC ها، بهبود مستمر از فوتوآند و الکترود ضد، و همچنین مطالعه عمیق QDSSC ها، انتقال حامل بار QDSSC PCE ها از ۱۵٪ فراتر رفته است که برای آینده بسیار امیدوارکننده است. متأسفانه، راندمان سلولی QDSSC ها هنوز بسیار کمتر از مقدار بازده نظری آن یعنی ۴۴ درصد است [۲۶] و همچنین به خوبی سایر SC های نسل سوم، به عنوان مثال، DSSC ها و SC های پروسکایتی نیست. بنابراین، هنوز هم برای آینده افزایش عملکرد QDSSC ها چالش برانگیز است. QDSSC های حساس به نور تشکیل شده از QD (به عنوان مثال، SnO_2 , ZnO , TiO_2 , CuInS_2 , PbS , CdTe , CdSe , CdS و غیره)، فوتوآند اکسید فلز (به عنوان مثال، SnO_2 , ZnO , TiO_2 ، و غیره)، الکترولیت پلی سولفید، و غیره) و شمارنده الکترود (به عنوان مثال، CuS , C , Cu_2S ، و غیره) تشکیل شده اند. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، زمانی که نور خورشید به QDSSC ها تابش می کند، توسط QD ها جذب می شوند و منجر به تولید انرژی فوتومولد و حفره های فوتونی میشود (معادله ۱). الکترون ها به سرعت به CB اکسیدهای فلزی فوتوآند (معادله ۲) و سپس الکترون ها مهاجرت می کنند. از طریق مدار خارجی به الکترود شمارنده منتقل می شوند (معادله ۳). در همین حال حفره های VB کوانتوم دات در الکترولیت توسط S^{2-} کاهش پیدا میکنند (معادله ۴). و SX^{2-} توسط الکترون های انباشته شده در الکترود شمارنده کاهش میابد (معادله ۵). بنابراین به یک فرایند تبدیل فتوالکتریک دست میابد.

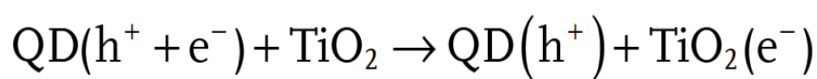


شکل ۷. ساختار شماتیک سلول خورشیدی حساس شده با کوانتوم دات

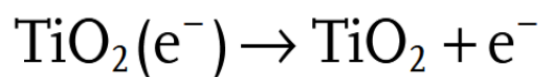
معادله ۱:



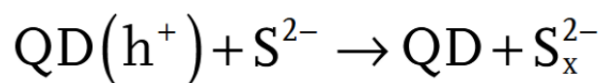
معادله ۲:



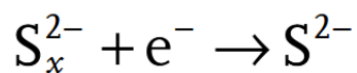
معادله ۳:



معادله ۴:



معادله ۵:



نتیجه گیری:

به طور خلاصه، ابتدا معرفی مختصری از QD نیمه هادی ارائه شد. پس از آن دسته بندی ها و روش های آماده سازی QD نیمه هادی ارائه گردید. همچنین، مزایای QD های نیمه هادی به طور سیستماتیک معرفی شدند که عمدتاً شامل مزیت QD های اعمال شده در زمینه تبدیل انرژی و میدان ذخیره انرژی است. در نهایت، کاربردهای مرتبط با انرژی با استفاده از QD های نیمه رسانا، به طور عمده شامل فوتوکاتالیز، الکتروکاتالیز، فوتوالکتروکاتالیز، سلول های خورشیدی، باتری های قابل شارژ و ابرخازن ها معرفی گردیدند. تا به حال، اگرچه پیشرفت های هیجان انگیزی در زمینه QD های نیمه هادی حاصل شده است، هنوز تحقیقات بیشتری مورد نیاز است. در نهایت نتایج مطالعه فوق به شرح ذیل بیان می گردند:

۱- ساخت فتوسیستم های کارآمد غیر از QDs Cd/Pb: تاکنون، بسیاری از سیستم های تبدیل انرژی QD بر پایه Cd/Pb-QD هستند که کارایی بالایی از خود نشان می دهند. با این حال، QD های حاوی Cd/Pb برای حفاظت از محیط زیست و پایداری ایده آل نیستند. خوشبختانه، QD های نیمه هادی بدون Cd/Pb مختلفی مانند ZnCuInSe و CuInS_2 ، ZnSe ، MoS_2 ، یا حتی QD های بدون فلز $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، BP، سنتز و بررسی شده اند. با این حال، راندمان تبدیل انرژی خورشیدی و پایداری آنها بسیار کمتر از استانداردهای کاربردی است. علاوه بر این، مسیرهای سنتز آنها ناپایدار است. از این رو، مطالعات بیشتر در مورد QD های نیمه هادی بدون Cd/Pb باید بر روی این جنبه ها تمرکز کنند: اول، تأثیر ترکیب، نقص، و لیگاند بر QD ها باید بیشتر مورد مطالعه قرار گیرد تا کارایی و پایداری آنها بهبود یابد. دوم، مسیرهای سنتز ساده تر و مؤثر برای بهبود در دسترس بودن QD های عاری از فلزات سنگین بسیار مورد نیاز است. در نهایت، انواع جدیدی از QD های بدون فلزات سنگین برای تبدیل انرژی خورشیدی نیاز به توسعه یافتن می باشد.

۲- کاوش روش جدید اصلاح QD برای تبدیل انرژی خورشیدی کارآمد. یکی از موثرترین راه ها ترکیب QD ها با اجزای دیگر، به عنوان مثال، نیمه هادی ها، ماتریس کربن یا کوکاتالیست ها است. کامپوزیت تشکیل شده می تواند بازده تبدیل را از جنبه های بهبود جذب نوری، افزایش جداسازی بار افزایش دهد و همچنین سینتیک واکنش سطحی را تقویت کند. علاوه بر این، معرفی کوکاتالیست ها می تواند بازده تبدیل و انتخاب پذیری سیستم های QD را افزایش دهد. بنابراین، انتخاب یک قطعه مناسب با هزینه کم و ساخت آسان و همچنین تعامل قوی با QD ها، مهم است.

۳- بهبود گزینش پذیری محصول از تبدیل انرژی به سوخت. کاهش نور یا کاهش الکتریکی CO_2 می تواند از طریق مسیرهای مختلف برای تولید محصولات متنوع بسته به خواص کاتالیزور و شرایط واکنش از نظر تئوری، محصولات کاهش CO_2 را می توان از طریق طراحی مناسب سیستم کاتالیزور انتخاب کرد. اما در حال حاضر CO و HCOOH محصولات اولیه مقدار زیادی از سیستم های کاهش نور CO_2 از طریق یک مسیر کاهش دو الکترونی هستند. اگر چه مسیرهای چند الکترونی (به عنوان مثال CH_4) در چند سیستم فتوسیستم QD تحقق یافته است، اما کارایی و انتخاب پذیری به دلیل مکانیسم پیچیده هنوز پایین است. بنابراین، به دست آوردن محصولات کاهش CO_2 از طریق مسیرهای الکترونی متعدد به طور موثر و انتخابی بسیار مورد توجه است. خوشبختانه، ویژگی های متمایز QD ها، مانند استفاده کارآمد از نور، افزایش تفکیک بار، و همچنین مکان های فعال فراوان ممکن است به دستیابی به این هدف کمک کند.

۴- برای باتری های قابل شارژ، کاهش اندازه مواد الکتروود به محدوده QD می تواند استرس ناشی از انبساط حجم را کاهش دهد، سینتیک آند را افزایش دهد و همچنین فاصله مهاجرت یون قلبی-فلز را کوتاه کند. در حالی که سطح ویژه مواد الکتروود با وجود QD های نیمه رسانا افزایش می یابد و در نتیجه سطح وسیعی از سطوح فعال برای تشکیل SEI ایجاد می شود. به همین دلیل است که باتری در چرخه اول از راندمان کولمبی پایین رنج می برد. باید تلاش بیشتری برای رفع این مشکل صورت گیرد.

۵- مواد QD در مقایسه با فرم های حجیم خود ناپایدار هستند. شرایطی مانند تجمع، واکنش های جانبی و همجوشی الکتروشیمیایی در طول چرخه الکتروشیمیایی اتفاق می افتد، بنابراین بهبود پایداری هنگام استفاده از الکتروودهای مبتنی بر QD برای ذخیره سازی انرژی بسیار مهم است. خوشبختانه، معرفی نانومواد مبتنی بر کربن به QD ها، به عنوان مثال، نانولوله کربنی یا گرافن، می تواند رشد QD ها را تعدیل کند و در نتیجه پایداری QD ها را افزایش دهد. گرافن همچنین می تواند مسیر انتقال الکترون را فراهم کند، بنابراین به چرخه پایداری بالایی دست می یابد. برخی دیگر از مصالح ساختاری لایه ای مانند نانوصفحات MoS_2 نیز اثر مشابهی دارند.

۶- چگالی انرژی ناکافی مانع از توسعه ابرخازن ها می شود. یک روش ضروری برای افزایش چگالی انرژی ابرخازن ها با بهبود ظرفیت خازن یا پنجره ولتاژ و لثاژ عملیات مواد ثابت شده است. ولتاژ عملکرد را می توان با استفاده از الکتروودهای مختلف در یک خازن مانند ساخت ابرخازن هیبریدی بهبود بخشید. بنابراین، یکی از الکتروودها توسط یک ماده مبتنی بر کربن تشکیل شده است، در حالی که الکتروود دیگر با QD های نیمه هادی تزئین شده است و ممکن است نویدبخش به دست آوردن ابرخازن هایی با چگالی انرژی بالا باشد.

منابع و مآخذ:

- 1- X. ang, T. hai, "ZnS nanostructures: From synthesis to applications", Prog. ater. Sci., 56,175-287, 2011.
- 2- A. Kitai, "Luminescent Material and Applications", Ontario, McMaster University, 2008.
- 3- H. Li, "Synthesis and Characterization of Aqueous Quantum Dots for Biomedical Applications", PhD, Philadelphia, Drexel University, 2008.
- 4- R. E. Galian, "The use of quantum dots in organic chemistry", Trend Anal Chem., 28, 3, 2009.
- 5- P. Reiss, M. Protie`re, L. Li, "Core/shell semiconductor nanocrystals", small, 5, 2, 154-168, 2009.
- 6- Z. Jin, N. Hildebrandt, "Semiconductor quantum dots for in vitro diagnostics and cellular imaging", Trends Biotechnol., 30, 7, 2012
- 7- O. Khani, H. Rajabi, "Synthesis and characterizations of ultrasmall ZnS and Zn (1-x) Fe x S quantum dots in aqueous media and spectroscopic study of their interactions with bovineserum albumin", Spectrochim. Acta A, 79, 361-369, 2011.
- 8- F. Pinaud, X. Michalet, "Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes", Biomater., 27, 1679-1687, 2006.
- 9- J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, et al., Science 2011, 331, 568.
- 10- S. Xu, D. Li, P. Wu, Adv. Funct. Mater. 2015, 25, 1127.
- 11- K. P. Acharya, E. Khon, T. O'Conner, I. Nemitz, A. Klinkova, R. S. Khnayzer, P. Anzenbacher, M. Zamkov, ACS Nano 2011, 5, 4953.
- 12- J. Yuan, A. Hazarika, Q. Zhao, X. Ling, T. Moot, W. Ma, J. M. Luther, Joule 2020, 4, 1160.
- 13- M. Ou, W. Tu, S. Yin, W. Xing, S. Wu, H. Wang, S. Wan, Q. Zhong, R. Xu, Angew. Chem., Int. Ed. 2018, 57, 13570.
- 14- Z. Jiang, X. Liang, H. Zheng, Y. Liu, Z. Wang, P. Wang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, M.-H. Whangbo, B. Huang, Appl. Catal., B2017, 219, 209.
- 15- H. Wang, X. Yuan, H. Wang, X. Chen, Z. Wu, L. Jiang, W. Xiong, G. Zeng, Appl. Catal., B 2016, 193, 36.

- 16- X. Chen, Q. Liu, Q. Wu, P. Du, J. Zhu, S. Dai, S. Yang, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 1719.
- 17- S. Roy, G. P. Neupane, K. P. Dhakal, J. Lee, S. J. Yun, G. H. Han, J. Kim, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 1997.
- 18- Y. Zhan, Z. Liu, Q. Liu, D. Huang, Y. Wei, Y. Hu, X. Lian, C. Hu, *New J. Chem.* 2017, 41, 3930.
- 19- D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano* 2010, 4, 4806.
- 20- D. J. Borah, A. T. T. Mostako, A. T. Borgogoi, P. K. Saikia, A. Malakar, *RSC Adv.* 2020, 10, 3105.
- 21- W. Qiao, S. Yan, X. Song, X. Zhang, X. He, W. Zhong, Y. Du, *Appl. Surf. Sci.* 2015, 359, 130.
- 22- X. Zhou, J. Shi, Y. Liu, Q. Su, J. Zhang, G. Du, *Electrochim. Acta* 2014, 143, 175.
- 23- X. Ren, L. Pang, Y. Zhang, X. Ren, H. Fan, S. Liu, *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 10693.
- 24- C. Chen, L. Wang, Y. Liu, Z. Chen, D. Pan, Z. Li, Z. Jiao, P. Hu, C.-H. Shek, C. M. L. Wu, J. K. L. Lai, M. Wu, *Langmuir* 2013, 29, 4111.
- 25- J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017, 68, 234.
- 26- J. Duan, H. Zhang, Q. Tang, B. He, L. Yu, *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 17497.
- 27- M. Winter, B. Barnett, K. Xu, *Chem. Rev.* 2018, 118, 11433.
- 28- R. Mo, Z. Lei, K. Sun, D. Rooney, *Adv. Mater.* 2014, 26, 2084.

Quantum Dot Synthesis and Its Application in Solar Cells

Mohammad Mehdi Jafari 1, Bahman Mohammadian 2

1. Lecturer in Chemistry Department, Faculty of Basic Sciences, Imam Ali Military University, Tehran, Iran

2. Assistant Professor in Chemistry Department, Faculty of Basic Sciences, Imam Ali (AS) Military University, Tehran, Iran

Abstract

Semiconductor quantum dots have attracted much attention for energy conversion and storage due to their unique properties such as quantum effect. Including properties such as size effect, multiple exciton generation effect, large surface-to-volume ratio, high density of active sites, etc. However, a comprehensive and systematic understanding of the energy conversion and storage mechanism focused on QDs in specific applications is still lacking. In this study, a comprehensive introduction is provided including a combination of these extraordinary zero-dimensional materials, e.g., metal oxide, metal dichalcogenide, metal halides, multiple oxides and non-metallic QDs. The following is a detailed review of the fabrication methods, rational design, and development of advanced QDs-based materials for various applications in fields related to energy conversion and storage, including solar cells, and finally, the challenges and perspectives of semiconductor QDs for energy conversion and storage are discussed in detail.

Keywords: Quantum dots, semiconductor materials, solar cell