

مروری بر نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیم مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا

مژگان حسین‌نژاد^{۱*}، مهدی قهاری^۲

۱- استادیار، الف) گروه مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

۲- دانشیار، گروه نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۶/۱۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۸/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۸/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۸/۰۹/۱۰

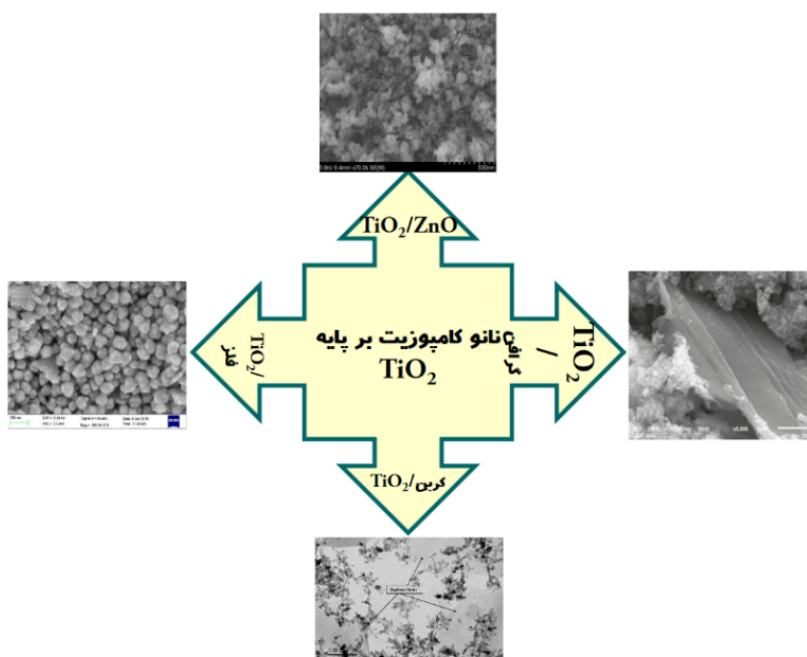
چکیده

تقاضای انرژی در قرن حاضر، دائما در حال افزایش است. تامین انرژی به ویژه در کشورهای در حال توسعه، برای بهبود شرایط زندگی به دلیل رشد جمعیت شهری، ضروری می‌باشد. سوخت‌های فسیلی که امروزه برای تولید انرژی استفاده می‌شود، دارای منابع محدودی بوده و دارای مشکلات زیست‌محیطی متعددی نیز است. در دو دهه گذشته، سلول‌های خورشیدی به عنوان یک جایگزین برای تولید انرژی تجدیدپذیر، پایدار و سبز معرفی شده است. تحقیقات نشان می‌دهد که استفاده از یک فوتون کارآمد می‌تواند تاثیر بسزایی در بازده سلول خورشیدی داشته باشد و عملکرد سلول‌های خورشیدی با استفاده از نانوکامپوزیت‌ها افزایش چشمگیری می‌یابد. در این مقاله، انواع نانوکامپوزیت‌های بر پایه دی‌اکسید تیتانیم مورد استفاده در سلول خورشیدی بررسی شده است. انواع نانوکامپوزیت‌های بر پایه دی‌اکسید تیتانیم مورد استفاده در سلول خورشیدی عبارتند از: نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/اکسید روی، دی‌اکسید تیتانیم/گرافن، دی‌اکسید تیتانیم/کربن و دی‌اکسید تیتانیم/فلزات بی‌اثر. این ترکیبات دارای سرعت انتقال الکترون سریع‌تر، سرعت باز ترکیب کمتر و مساحت سطح بالاتری نسبت به دی‌اکسید تیتانیم یگانه هستند.

واژه‌های کلیدی

سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، دی‌اکسید تیتانیم، نانوکامپوزیت، گرافن، اکسید روی.

چکیده تصویری





Review of TiO₂ Nanocomposite for Dye-Sensitized Solar Cells Application

Mozhgan Hosseinezhad^{1*}, Mehdi Ghahari²

1. a) Department of Organic Colorants, b) Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P. O. Box. 16765-654.
2. Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P. O. Box. 16765-654.

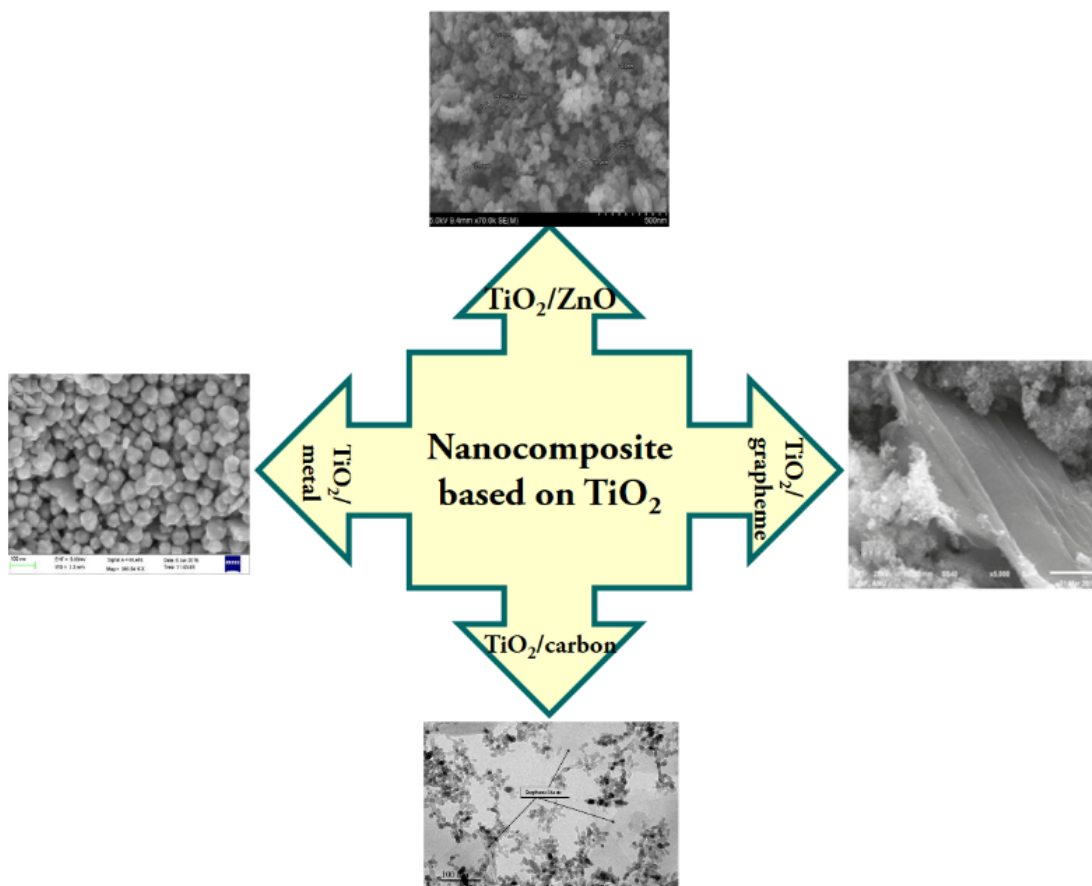
Abstract

The energy demand is ever increasing to fulfill the energy requirement in this century. High energy supply is required especially in the developing countries to sustain the lifestyle due to the growth in the world's population and techno-economic city. In fact, the sources of fossil fuel based energy are limited and the use of fossil fuels can lead to the environmental pollution problem. It results in an efficient photoanode which further leads to the improvement in DSSC. The DSSCs performance is further enhanced using engineered nano-composite photoanode. The present study reviews the nano-composite based on TiO₂ for dye-sensitized solar cells. Nano-composite based on titanium dioxide used in dye-sensitized solar cells include TiO₂/ZnO, TiO₂/grapheme, TiO₂/carbon and TiO₂/ noble metal. Thus they result in rapid electron transfer rate, slower charge recombination rate and higher surface area.

Keywords

Dye-sensitized solar cells, Titanium dioxide, Nanocomposite, Zin oxide, Graphene.

Graphical abstract



۱- مقدمه

انرژی خورشیدی یک موهبت طبیعی برای تمام موجودات زنده سیاره زمین بوده که از زمان باستان با روش‌های مختلف مورد استفاده بشر می‌باشد. با توسعه فناوری، دانش و جنبه‌های کاربردی انرژی خورشیدی با سرعت زیادی در حال رشد و توسعه است. یکی از روش‌های استفاده از انرژی خورشیدی، تولید انرژی الکتریکی از طریق افزاره‌های فوتولتائیک می‌باشد [۱، ۲]. برای اولین بار در سال ۱۹۹۱ گراتزل و همکارانش موفق به معرفی یک سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا (DSSCs) گردیدند. این افزاره دارای ویژگی‌های منحصر به فردی بود که عبارتند از: هزینه کم، انعطاف‌پذیری، سهولت ساخت، عدم حساسیت به تغییرات دمایی [۳، ۴]. از آن پس توسعه فناوری DSSCs توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است.

اجزا اصلی سلول خورشیدی عبارتند از: لایه نیمه‌رسانا از انواع اکسید فلزی، ماده رنگزا، الکترولیت و الکتروود مقابل [۵، ۶] (شکل ۱). نقش اصلی لایه نیمه‌رسانا دریافت الکترون تولید شده توسط ماده رنگزا است. کارایی و عملکرد سلول‌های خورشیدی بسیار تحت تاثیر انتقال الکترون است. تحقیقات نشان می‌دهد که تغییر بلورینگی، ریخت و مساحت سطح نیمه‌رسانا تاثیر مستقیمی بر بازده نهایی سلول خورشیدی دارد [۷]. در مجموع، بازده سلول‌های خورشیدی به سه روش افزایش می‌یابد که عبارتند از: (۱) افزایش طیف جذبی مواد حساس کننده از طریق اصلاح ساختار و یا استفاده از ترکیب آن‌ها، (۲) استفاده از نانوکامپوزیت‌ها در بخش نیمه‌رسانا و (۳) استفاده از لایه اکسید فلزی نیمه‌رسانا چندگانه [۸]. علاوه بر بازده بالا، ثبات خوب و سهولت ساخت افزاره، نقش تعیین کننده‌ای در تجاری سازی و گسترش بهره‌وری آن‌ها دارد [۹]. در این میان، استفاده از کامپوزیت‌های اکسید فلزی می‌تواند بسیار راه‌گشا باشد.

هدف این مقاله ارائه آخرین یافته‌های پژوهشگران درباره کاربرد انواع کامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم است. از آنجا که پژوهشگران زیادی

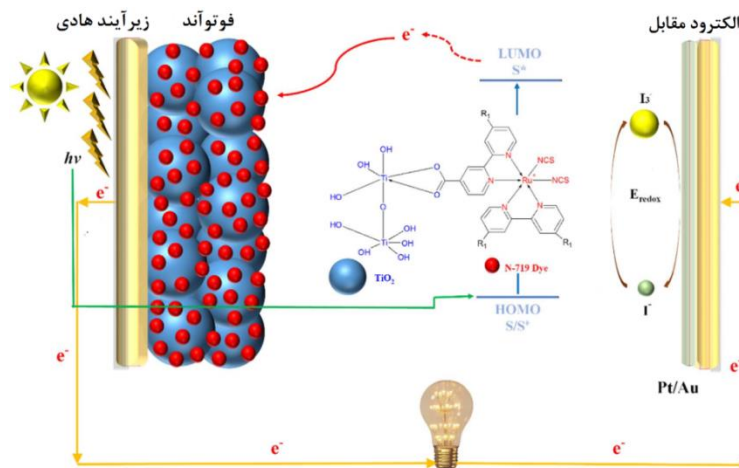
در حال تحقیق بر روی این موضوع بوده و کاربردهای جدید متنوعی برای انواع کامپوزیت‌ها معرفی شده، در این مقاله تمرکز بر روی کامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم و کاربرد آن‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا است.

۲- فوتوالکتروود بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم

پیوند والانس در دی‌اکسید تیتانیوم از هیبریداسیون اوربیتال‌های 3d تیتانیوم و 2d اکسیژن تشکیل می‌شود. دی‌اکسید تیتانیوم دارای ویژگی‌های جالب و منحصر به فردی می‌باشد که عبارتند از: ثبات شیمیایی خوب، سازگاری زیست‌محیطی، عدم سمیت و قیمت پایین. دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل لبه باند هدایت بزرگ، مساحت سطح کافی برای بارگیری حساس کننده، باز ترکیب عالی با حداقل تخریب و آرایش بلوری، بهترین گزینه برای کاربرد در سلول خورشیدی است. تحقیقات نشان می‌دهد که رایج‌ترین فوتوآند نانو ساختار برای کاربرد در سلول خورشیدی دی‌اکسید تیتانیوم بوده که بالاترین بازده عملکرد گزارش شده برای سلول خورشیدی مبتنی بر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حدود ۱۴ درصد می‌باشد. به علاوه دی‌اکسید تیتانیوم، توانایی تشکیل آرایش‌های متنوع مناسب برای فوتوالکتروود را دارد که عبارتند از: آرایش صفر بعدی (نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم)، یک بعدی (نانولیف‌ها، نانومیله‌ها، نانوتیوپ‌ها) و سه بعدی (نانوکامپوزیت‌ها). بر همین اساس، آرایش‌های مختلف دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از روش‌های مختلف، به منظور بهبود خواص بلوری، افزایش امکان بارگیری حساس کننده و کاهش پدیده باز ترکیب سنتز می‌گردند [۱۱-۱۳].

۳- نانوکامپوزیت

مواد نانوکامپوزیت دارای خواص بهبود یافته‌ای نسبت به نانوذرات فلزی یگانه داشته و توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند. نانوکامپوزیت‌ها، ترکیب یا بستری از مواد مختلف هستند که برای کسب خواص جدید با یکدیگر ترکیب شده‌اند.



شکل ۱- ساختار و اجزا سلول خورشیدی [۱۰].

³ Nanocomposite (NC)

¹ Dye Sensitized Solar Cells

² Multi-structured semiconductor metal oxide

دوبعدی، سه‌بعدی و هیبریدی [۱۶]. در جدول ۱ خلاصه‌ای از ساختارهای مختلف نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/اکسید روی به کار رفته در ساختار سلول خورشیدی آورده شده است [۳]. لاو^۱ و همکارانش، نانوسیم اکسید روی پوشش داده شده با پوسته نازکی از دی‌اکسید تیتانیم را توسط روش رسوب لایه اتمی تهیه و در ساختار سلول خورشیدی اعمال نمودند. ضخامت پوسته دی‌اکسید تیتانیم ۲۵-۱۰ نانومتر بود که کاربرد این ساختار در فوتوالکتروود، سبب افزایش ۲/۲۵ درصدی بازده تبدیل افزاره گردید (شکل ۲) [۱۷].

کیم^۲ و همکارانش سطح نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم را توسط پوشش لایه نازکی از اکسید روی به ضخامت ۰/۵ نانومتر آمایش کردند. این ساختار در سلول خورشیدی اعمال گردید و نتایج نشان داد که پدیده بازترکیب کاهش یافته و بازده افزاره از ۰/۷۱ به ۱/۲۱ درصد افزایش یافت [۱۸]. پروین^۳ و همکارانش با استفاده از روش سل ژل، نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/اکسید روی را سنتز نمودند و صحت ساخت آن را با استفاده از روش‌های دستگاهی XRD، EDAX و FESM مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت موردنظر با اندازه ذره ۲۲ نانومتر به درستی سنتز شده است. این ترکیب به عنوان فوتوالکتروود در ساختار سلول خورشیدی اعمال گردید و بازده تبدیل ۶/۷۴ درصد برای آن به دست آمد. این محققان اثر حضور آلومینیم در این نانوکامپوزیت را بررسی نمودند و متوجه شدند که بازده به دلیل افزایش پدیده بازترکیب کمی کاهش یافته و در حدود ۶/۵۳ درصد است [۱۹].

۲-۲- نانوکامپوزیت‌های گرافن/TiO₂

براساس تعریف اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC)، گرافن یک ساختار گرافیتی تک لایه است و به عبارت دیگر به صورت یک هیدروکربن آروماتیک چندحلقه‌ای با ابعاد شبه بی‌نهایت در نظر گرفته می‌شود. با این وجود واژه گرافن در مقالات نشان دهنده اکسید گرافن است.

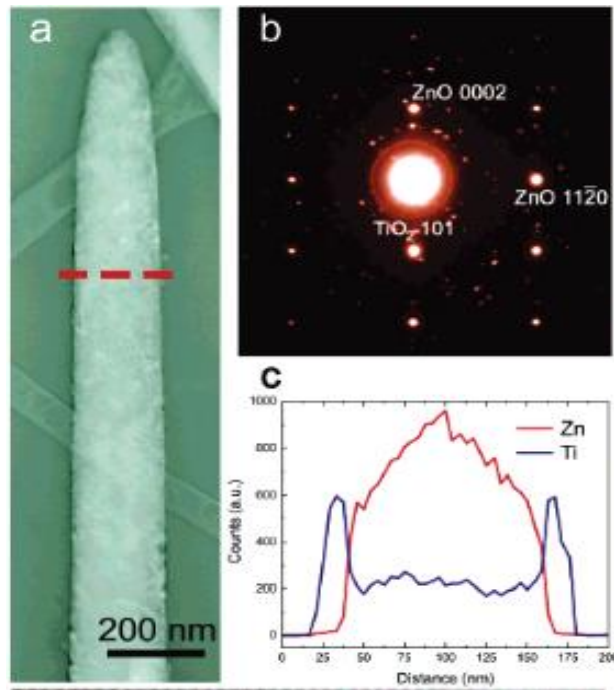
در این حالت، حداقل اندازه یکی از مواد باید ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. از این رو در نانوکامپوزیت‌ها دو فاز وجود دارد که عبارتند از: فاز پیوسته و فاز تقویت کننده. نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان از ترکیبی از مواد مختلف شامل فلزات، سرامیک‌ها و پلیمرها تهیه نمود. بنابراین نانوکامپوزیت‌ها، ترکیبی از خواص مکانیکی، الکتروشیمیایی، الکتریکی، کاتالیزوری، حرارتی و نوری مواد تشکیل دهنده را ارائه می‌دهند. فازهای نانوکامپوزیت‌ها به صورت صفربعدی (پوسته-هسته)، یک بعدی (نانوسیم، نانولوله)، دوبعدی (لایه‌ای) و سه‌بعدی (کامپوزیت بستر فلزی) طبقه‌بندی می‌شوند. براساس مشخصات ساختاری، این مواد به صورت کامپوزیت‌های نانولایه‌ای، کامپوزیت‌های نانورشته‌ای و کامپوزیت‌های نانوذره‌ای دسته‌بندی می‌شوند. علاوه بر افزایش روزافزون مقالات منتشر شده در حوزه نانوکامپوزیت‌ها در نشریات مختلف، این ترکیبات به عنوان مواد قرن ۲۱ که سبب پیشرفت فناوری‌های جدید و توسعه کسب و کار شده‌اند، شناخته می‌شوند [۱۴، ۱۵]. تمرکز اصلی این مقاله بر روی معرفی انواع نانوکامپوزیت‌های بر پایه دی‌اکسید تیتانیم قابل استفاده در کاربردهای فوتوولتائیک و بهبود عملکرد این افزاره‌ها است.

۳-۱- نانوکامپوزیت‌های TiO₂/ZnO

یکی از اکسیدهای فلزی مورد استفاده در ساختار سلول خورشیدی اکسید روی است که دارای ویژگی‌های جالبی نیز می‌باشد. این خواص عبارتند از: تحرک پذیری بالا، سهولت سنتز، غیرسمی بودن، امکان جذب بالای مواد رنگزا. اما پایداری شیمیایی اکسید روی نسبت به دی‌اکسید تیتانیم پایین‌تر و همچنین باند گپ آن نیز بیشتر است، در نتیجه بازده تبدیل اکسید روی در ساختار سلول خورشیدی پایین‌تر از دی‌اکسید تیتانیم خواهد بود. راه کارهای مختلفی برای استفاده از مزایای اکسید روی و رفع نواقص آن مطرح شده که موثرترین آنها تهیه کامپوزیت اکسید روی/دی‌اکسید تیتانیم است. تحقیقات نشان می‌دهد که کاربرد این نانوکامپوزیت، جدایش انتقال بار را در سلول خورشیدی تسهیل کرده و سبب افزایش بازده تبدیل افزاره می‌گردد. این ترکیب قابلیت تولید انواع فرم‌های نانوساختاری هتروژنیک مختلف، مانند نانوذره، نانوکامپوزیت، نانوتیوپ، نانومیل، نانوسیم و یا ساختارهای ترکیبی را دارد. دسته‌بندی دیگری برای این نانوکامپوزیت وجود دارد که عبارتند از: یک‌بعدی،

جدول ۱- ویژگی‌های فوتوولتائیک سلول‌های خورشیدی بر پایه ساختارهای مختلف نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/اکسید روی [۳].

| η (%) | Jsc (mAcm ⁻²) | Voc (V) | مواد | ساختار نانوکامپوزیت |
|-------|---------------------------|---------|--|---------------------|
| ۵/۸ | ۱۱/۴ | ۰/۷۶ | دی‌اکسید تیتانیم/اکسید روی | نانوذره |
| ۳/۹۴ | ۶/۹۷ | ۰/۹۴ | نانولوله اکسید روی پوشش داده شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم | نانولوله |
| ۳/۱۷ | ۶/۷۷ | ۰/۷۲ | نانوذرات اکسید روی آرایه شده با نانولوله دی‌اکسید تیتانیم | نانولوله |
| ۳/۷۵ | ۵/۹۶ | ۰/۸۹۵ | نانو لوله دی‌اکسید تیتانیم/نانولوله اکسید روی | نانوکامپوزیت |
| ۲/۲۵ | ۴/۵ | ۰/۸۲ | نانوسیم اکسید روی پوشش داده شده با لایه نازکی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به عنوان پوسته | نانوسیم |
| ۵/۶۵ | ۱۲/۲ | ۰/۷۸۸ | دی‌اکسید تیتانیم پوشش داده شده با نانو سیم اکسید روی | هیبرید |
| ۴/۸۹ | ۸/۷۸ | ۰/۷۷ | دی‌اکسید تیتانیم پوشش داده شده با اکسید روی | هیبرید |
| ۶/۶۲ | ۱۳/۴۶ | ۰/۷۵ | اکسید روی پوشش داده شده با دی‌اکسید تیتانیم | هیبرید |



شکل ۲- شناسایی نانوکامپوزیت پوسته-هسته دی‌اکسید تیتانیوم/اکسید روی (a) تصویر TEM، (b) الگوی پراش الکترونی و (c) پروفایل EDS در امتداد خط کشیده شده در تصویر a [۱۷].

کاهش کلوخه شدن دی‌اکسید تیتانیوم نیز می‌گردد [۸]. علاوه بر قیمت پایین و دوباره تولید بالا کامپوزیت گرافن/دی‌اکسید تیتانیوم، تماس سطحی بالا و افزایش ویژگی‌های فوتوکاتالیستی از دیگر ویژگی‌های منحصربه‌فرد این نانوکامپوزیت می‌باشد. برای تشکیل نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/گرافن دو فرایند فاز مایع و گاز وجود دارد. در تولید با استفاده از خمیر نانوکامپوزیت (فرایند مایع) از روش‌های پوشانش چرخشی^۱، غوطه‌وری، دکتر بلید^۲، چاپ اسکرین استفاده می‌شود. اما در فرآیند فاز بخار از روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی، لایه نشانی افشانشی گرمایی^۳ و لایه نشانی الکتروپوشانش استفاده می‌شود [۲۳].

کازمی^۴ و همکارانش اثر حضور غلظت‌های مختلف گرافن در کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/گرافن بر روی عملکرد سلول خورشیدی را مورد ارزیابی قرار دادند. غلظت‌های گرافن مورد استفاده در این پژوهش ۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ درصد وزنی بود. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت گرافن، باند گپ کامپوزیت تهیه شده از ۳/۱۶ eV به ۲/۲ eV کاهش می‌یابد و در نتیجه هدایت الکتریکی آن افزایش می‌یابد. نانوکامپوزیت تهیه شده در ساختار سلول خورشیدی اعمال گردید و بازده ۷/۶۸-۴/۹۸ درصد برای افزاره‌های تهیه شده، گزارش شد. نتایج نشان داد که غلظت بهینه برای کسب بیشینه هدایت و بالاترین بازده ۳ درصد وزنی از گرافن می‌باشد. نمودار فوتوجریان-فوتولتاژ افزاره تهیه شده و تصویر SEM کامپوزیت تهیه شده با غلظت بهینه گرافن در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۴].

در دو دهه گذشته، گرافن به دلیل هدایت الکتریکی فوق‌العاده، هدایت حرارتی خوب و خواص مکانیکی بهتر نسبت به مواد مشابه، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. با این وجود، گرافن اولین ماده کربنی نیست که خصوصیات استثنایی در سلول خورشیدی نشان می‌دهد. گرافیت به جای پلاتین در الکترومد مقابل، عملکرد مناسبی دارد. اما گرافن، به دلیل باندگپ قابل تنظیم، جذب فوتون، امکان عبور نور مرئی و تحرک باری فوق‌العاده سریع، برای کاربرد در فوتوالکترومد سلول خورشیدی یک گزینه بسیار مناسب است. برای تولید گرافن سه روش اصلی وجود دارد که عبارتند از: رسوب بخار شیمیایی، پلاسما و لایه نشانی مکانیکی. این روش‌ها به دلیل سهولت کاربرد، هزینه کم و همچنین تولید گرافن با کیفیت بالا به صورت گسترده مورد استفاده هستند. روش رسوب بخار شیمیایی بهترین روش برای تولید گرافن در اندازه نیمه‌صنعتی و صنعتی است [۲۱، ۲۲].

بر اساس تحقیقات انجام شده، فیلم گرافن یک گزینه مناسب برای بهبود بازده سلول خورشیدی است، اگرچه تاکنون بیشتر تحقیقات بر روی کاربرد آن در الکترومد مقابل متمرکز شده است. توجه به این نکته ضروری است که لایه گرافنی تنها می‌تواند ۲/۳ درصد از نور فرودی را جذب کند. بنابراین فیلم نانوغرافن حدود ۹۰ درصد عبور نور را فراهم می‌کند. بنابراین فیلم گرافن یک ماده واسط و پشتیبان برای کاهش سرعت انتقال بار در مدار داخلی سلول خورشیدی و یکی از بهترین گزینه‌ها برای ترکیب با دی‌اکسید تیتانیوم و تهیه یک فوتوالکترومد بهینه است. بنابراین کاربرد کامپوزیت گرافن/دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان فوتوالکترومد در سلول خورشیدی، با کاهش پدیده باز ترکیب، سبب افزایش بازده افزاره می‌شود. از طرف دیگر، حضور اکسید گرافن به دلیل استتار کامل الکترون آزاد در منطقه فعال توسط پیوند کربن-کربن، سبب

¹ Spin coating

² Doctor blading

³ Spray Pyrolysis Coating

⁴ Kazmi

مقاله

سطح انرژی باند هدایت فیلم دی‌اکسید تیتانیم/کربن می‌گردد. به عبارت دیگر کاربرد دی‌اکسید تیتانیم/کربن به عنوان فوتوالکتروُد سبب کسب ولتاژ خروجی بالا می‌گردد (شکل ۴) [۲۷]. تینگ^۱ و چاو^۲ یک سلول خورشیدی با استفاده از کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/کربن تهیه کردند. نتایج نشان داد که ولتاژ مدار باز از ۰/۵ ولت برای سلول خورشیدی تهیه شده بر پایه دی‌اکسید تیتانیم یگانه به ۰/۶ ولت برای سلول خورشیدی تهیه شده بر پایه کامپوزیت افزایش یافته که در نهایت بازده نیز بالاتر رفته است [۲۸]. کانگ و همکارانش از کربن سیاه اصلاح سطحی شده برای تهیه نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/کربن استفاده کردند و فیلم نازک تهیه شده را در ساختار سلول خورشیدی اعمال نمودند. نتایج نشان داد که بازده سلول خورشیدی به میزان ۳۱ درصد افزایش یافت. کیم و همکارانش با استفاده از روش هیدروترمال، نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/کربن را تهیه نموده و در ساختار سلول خورشیدی اعمال نمودند. بازده به دست آمده، ۳/۴ درصد که بالاتر از بازده سلول تهیه شده بر پایه دی‌اکسید تیتانیم خالص (۲/۵۴ درصد) می‌باشد. جانگ و همکارانش کربن بر پایه گلوکز را در ساختار کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/کربن اعمال نمودند. سلول خورشیدی تهیه شده با استفاده از این فیلم، بازده‌ای در حدود ۱۱/۶ درصد نشان داد [۲۷]. پدیده باز ترکیب در فصل مشترک دی‌اکسید تیتانیم/ماده رنگزا و دی‌اکسید تیتانیم/الکترولیت روی می‌دهد. فوتوالکترودهای با ساختارهای یک‌بعدی برای حداقل رساندن این واکنش برای کاربرد در ساختار سلول خورشیدی پیشنهاد می‌شوند. یکی از گزینه‌های امیدوارکننده، نانولوله‌های کربنی هستند که به دلیل تحرک الکترونی و هدایت بالا و فراهم کردن مسیر انتقال الکترون موثر، مورد توجه هستند.

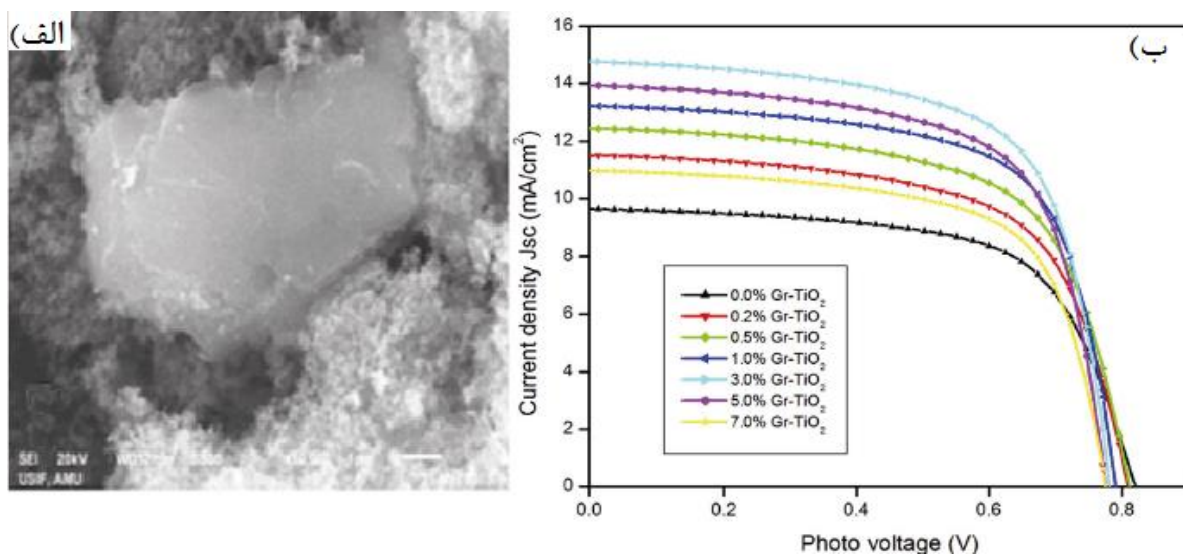
محمود و همکارانش اثر حضور غلظت‌های مختلف گرافن (۰/۲-۰/۵ درصد) در کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/گرافن و کاربرد مخلوط مواد رنگزا را بر روی عملکرد سلول خورشیدی بررسی نمودند. نتایج نشان داد که سلول خورشیدی تهیه شده از نانودی‌اکسید تیتانیم به عنوان فوتوالکتروُد حساس شده با ماده رنگزای N719 و یک ماده رنگزای آلی بر پایه ایندولین به ترتیب ۶/۵۴ و ۵/۶۹ درصد است. بازده سلول خورشیدی تهیه شده حساس شده با مخلوط ۰/۲ mM از N719 و ۰/۳ mM از ماده رنگزای آلی، ۸/۴۵ درصد است. در ادامه نانوکامپوزیت با غلظت‌های مختلف از گرافن تهیه و در سلول خورشیدی اعمال گردید. نتایج نشان داد که غلظت بهینه گرافن ۰/۱ درصد و سلول تهیه شده با این ترکیب در فوتوالکتروُد و حساس شده با مخلوط مواد رنگزا، ۹/۴۵ درصد می‌باشد. بنابراین بازده سلول خورشیدی، در حضور نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/گرافن در شرایط مشابه یک درصد بیشتر از کاربرد دی‌اکسید تیتانیم یگانه در فوتوالکتروُد است [۲۵].

۳-۳- نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیم/کربن

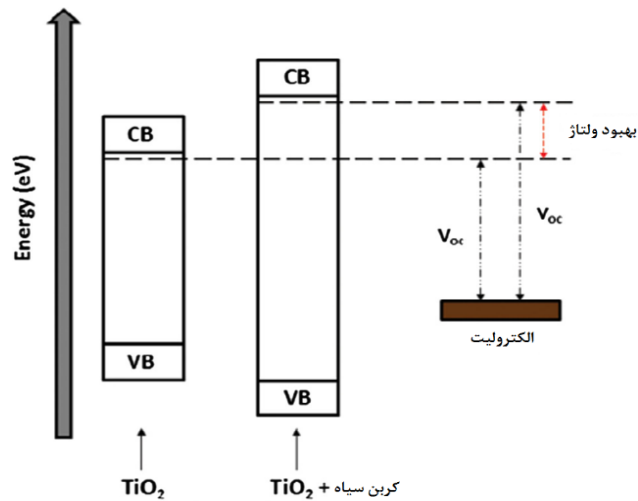
آلوتروپ‌های کربن دارای هدایت الکتریکی خوب، تحرک الکتریکی بالا و پایداری خوبی در برابر الکترولیت‌ها هستند، در نتیجه به عنوان یک گزینه مناسب برای ترکیب با دی‌اکسید تیتانیم و کاربرد در سلول خورشیدی می‌باشند. به ویژه، نانولوله‌های کربنی به دلیل تحرک الکترونی بالا و خواص برداشت نور عالی، به عنوان یک پرکننده، گزینه مناسبی برای تهیه کامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیم/کربن هستند [۲۶]. کربن در تهیه کامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیم/کربن با دو شکل نانوذرات و نانوتیوپ استفاده می‌شود که در ادامه توضیح داده می‌شود. کربن سیاه به ندرت در تهیه فوتوالکتروُد سلول خورشیدی استفاده می‌شود. اضافه کردن کربن سیاه به عنوان ناخالصی در فیلم نانوپروس دی‌اکسید تیتانیم می‌تواند به عنوان یک لایه نیمه‌هادی خارجی در نظر گرفته شود. باند هدایت کربن سیاه بالاتر از دی‌اکسید تیتانیم است که سبب افزایش

¹ Ting

² Chao



شکل ۳- الف) تصویر SEM نانوکامپوزیت با غلظت ۳٪ گرافن و ب) نمودار فوتوجریان-فوتولتاژ سلول خورشیدی تهیه شده با غلظت‌های مختلف از گرافن در نانوکامپوزیت [۲۴].



شکل ۴- سازوکار افزایش ولتاژ در حضور کربن در بخش فوتوالکتروود سلول خورشیدی [۲۷].

و برعکس در مقایسه با سایر اصلاحات سطحی بسیار بالاتر است. حضور فلز در کامپوزیت سبب کاهش پدیده بازترکیب در سلول خورشیدی می‌گردد. حضور فلزات نجیب، ساختار و میکروساختار دی‌اکسید تیتانیم را تحت تاثیر چندانی قرار نمی‌دهد. اگرچه تغییرات حاشیه‌ای در سطح و قطر منافذ، روی می‌دهد اما این تغییرات به اندازه کافی شاخص نیستند که بتوانند بر روی تصاویر میکروسکوپی تاثیر بسزایی بگذارند. خواص جذبی دی‌اکسید تیتانیم فلزدار شده به ویژگی‌های نوری فلز رسوب داده شده، بستر و میزان حجم فلز در مخلوط کامپوزیت وابسته است. انتخاب فلزات نجیب برای تهیه کامپوزیت‌های فلزی برپایه دی‌اکسید تیتانیم وابسته به عملکرد، اندازه و شکل آن است که در هر صورت، ویژگی‌های نوری دی‌اکسید تیتانیم را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۳۰]. محققان فلزات متعددی مانند مس، طلا، پالادیم و نقره را برای تهیه کامپوزیت‌های فلزی دی‌اکسید تیتانیم مورد استفاده قرار داده‌اند که هر یک دارای مزایا و محدودیت‌های مخصوص به خود هستند.

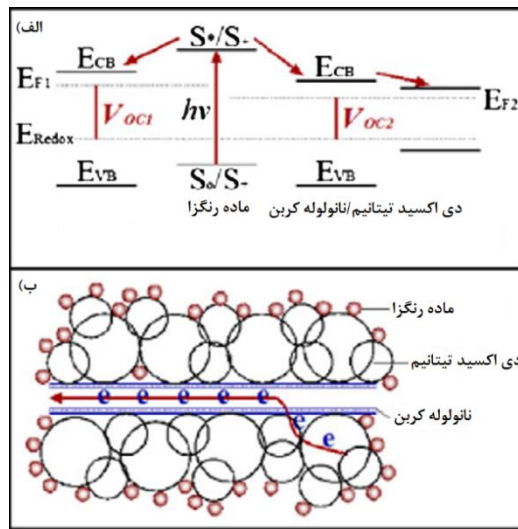
نانوذرات طلا از طریق سنتز سبز با استفاده از عصاره آبی برگ‌های فیلانوس بدون هیچ عامل فعال سطح یا تثبیت کننده شیمیایی توسط سولایامال^۱ سنتز گردید. نانوذرات طلا سنتز شده در دوغاب دی‌اکسید تیتانیم، مخلوط شد تا نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/طلا به منظور استفاده در سلول خورشیدی تهیه شود. سلول خورشیدی تهیه شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/طلا به ترتیب بازده ۵/۲ و ۸/۶ درصد را نشان می‌دهند. به عبارت دیگر کاربرد نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/طلا سبب بهبود ۶۵ درصدی بازده سلول خورشیدی گردید [۳۱]. فیلم‌های جدید دولایه با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم صنعتی و فلزات نقره و طلا در دو شکل نانوذره و نانو سیم برای کاربرد به عنوان فوتوآند سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا سنتز شدند.

تولید یک دیسپرسیون مناسب از نانولوله کربن/دی‌اکسید تیتانیم، برای ایجاد یک لایه یکنواخت و کسب بازده بالا در سلول خورشیدی، اهمیت زیادی دارد. به همین منظور استفاده از حلال‌هایی مانند آب یا اتانل به دلیل عدم وجود گروه‌های هیدروفیل، مناسب نیستند. ترکیب نانوکامپوزیت برپایه نانولوله دارای رفتار هدایتی متفاوتی در دو جهت است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که هدایت در جهت موازی بالاتر از هدایت در جهت عمود است [۲۷]. سازوکار کاهش پدیده بازترکیب می‌تواند به این صورت توضیح داده شود که باند هدایت نانولوله‌های کربنی، صفر الکترون ولت بوده و پایین‌تر از باند هدایت دی‌اکسید تیتانیم (۰/۵- الکترون ولت) است و ترکیب آن‌ها سطح فرمی کامپوزیت را به سمت مثبت‌تر جابجا می‌کند (شکل ۵ الف) [۲۹]. تغییر به سمت پتانسل مثبت وابسته به درصد نانولوله کربن است. میزان تزریق شارژ به دلیل مثبت‌تر شدن سطح فرمی، با افزایش درصد نانوکربن در کامپوزیت، زیاد می‌شود. هدایت الکتریکی فوتوآند به عنوان یک عامل مهم تحت تاثیر انتقال بار می‌باشد. حضور نانولوله کربن به دلیل ایجاد یک مسیر انتقال موثر برای حرکت الکترون‌ها، سبب افزایش هدایت الکتریکی فوتوآند می‌گردد. به علاوه انتقال سریع الکترون‌ها از ایجاد پدیده بازترکیب ممانعت می‌کند (شکل ۵ ب). کاهش پدیده بازترکیب، میزان سطح موثر سلول خورشیدی را افزایش داده و سبب افزایش بازده افزاره می‌گردد [۲۷].

۳-۴- نانوکامپوزیت‌های فلزی بر پایه دی‌اکسید تیتانیم

نانو کامپوزیت‌های فلزی یک گزینه مناسب برای ایجاد ویژگی‌های منحصربه‌فرد فیزیکی-شیمیایی برای کاربردهای خاص به ویژه در ابزارهای نوری هستند. نانوذرات فلزات نجیب هنگام رسوب دادن روی سطح نیمه‌رسانا دارای خواص نوری و کاتالیزوری متمایزی هستند که معمولاً در بالک فلزات دیده نمی‌شود. رسوب نانوفلزات بی‌اثر بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیم می‌تواند سبب افزایش ویژگی‌های کاتالیزورنوری شود زیرا سرعت انتقال الکترون بین فازی از نیمه‌هادی به رسوبات فلزی

¹ Solaiyammal



شکل ۵- اثر نانولوله کربنی در الف) جابجایی سطح انرژی و ب) بهبود هدایت الکتریکی کامپوزیت [۲۹].

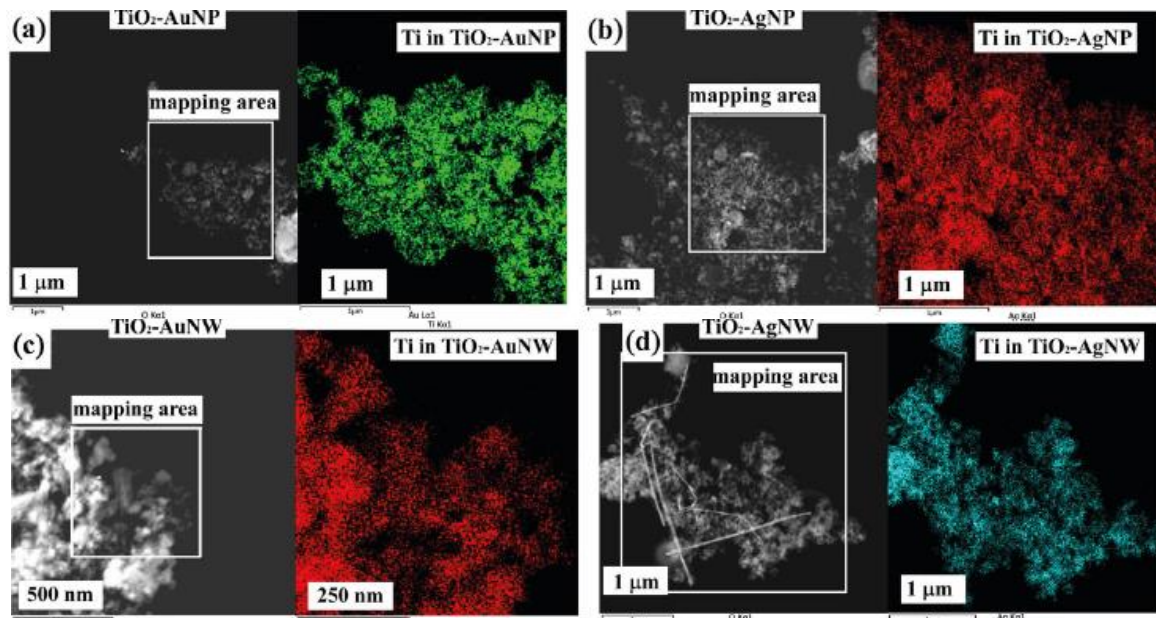
محدودیت‌هایی مانند پیوند ضعیف با ماده رنگزا، پاسخگویی ضعیف نوری و غیره، مانع از تجاری شدن آن گردید. نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم نیز به دلیل پیچیدگی‌های تولید و اعمال، برای تجاری شدن کمتر مورد توجه قرار گرفتند. امروزه، مواد جدید مانند پروسکایت‌ها در مرکز توجه هستند. از سال ۲۰۰۹ پروسکایت‌های آلی حاوی سرب/هالید برای استفاده در سلول خورشیدی معرفی شدند. سپس در سال ۲۰۱۲، اولین سلول خورشیدی پروسکایت حالت جامد با بازده قابل قبول ارائه گردید. از آن زمان بازده سلول‌های خورشیدی درحال افزایش قابل توجهی می‌باشد. بالاترین بازده در اندازه آزمایشگاهی ۲۹٪ برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی گزارش شده است. علاوه بر فناوری‌های جدید برای کسب بازده بالا، عواملی مانند تابش نور خورشید؛ به حداقل رساندن میزان تخریب سیستم و ثبات درازمدت آن و از همه مهمتر کاهش هزینه‌های تولید، نقش تعیین کننده‌ای در تجاری‌سازی این فناوری دارد. این عوامل و شرایط نیاز به مطالعه و تحقیقات بیشتری دارد [۳۳، ۳۴].

هدف نهایی از تولید سلول‌های خورشیدی، دستیابی به سطح هزینه برحسب وات قابل قبول بوده که در مقابل فناوری‌های فسیلی قابل رقابت باشد. در دهه گذشته سلول‌های خورشیدی سیلیکونی توسعه چشمگیری داشته‌اند و هزینه تولید آن‌ها بر حسب یک وات برق تولیدی از ۴ دلار به ۰/۶۶ دلار کاهش یافته است. افزاره‌های تهیه شده با این فناوری حداقل دارای بازده ۱۰٪ و عمر تضمین شده ۲۵ سال هستند. با این وجود، هزینه تولید برق با استفاده از این فناوری همچنان بسیار بالاتر از سوخت‌های فسیلی است. هزینه‌های اعلام شده توسط گراتزل و همکارانش برای تولید سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزای مایع در حدود ۹۰ دلار برای هر متر مربع و در حدود ۰/۵ دلار برای هر وات برق تولیدی است. سهم عمده (۵۰ تا ۶۰ درصد) از هزینه تولید سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزای مایع مربوط به ماده رنگزا، الکتروود مقابل و زیرآیند است و تنها ۲۷٪ از هزینه‌ها مربوط به فرایند آب‌بندی افزاره است [۳۵].

نتایج تحقیقات نشان داد که محدوده و شدت جذب نور خورشید، قابلیت حبس فوتون برای مولکول ماده رنگزای لایه‌نشانی شده بر روی کامپوزیت، افزایش یافته، در نتیجه بازده سلول خورشیدی بهبود یافته است. این افزایش بازده سلول خورشیدی ناشی از تسهیل انتقال الکترون از نانوفلز نجیب و بهبود جذب نور به دلیل اثر رزونانس پلاسمونیک سطح است. تصویر TEM نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در شکل ۶ نشان داده شده است. بازده سلول خورشیدی بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم خالص، نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نانوذرات طلا، نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نانوذرات نقره، نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نانوسیم طلا و نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نانوسیم نقره به ترتیب ۴/۷۶، ۴/۵۸، ۴/۸۱، ۵/۱۰، ۵/۷۴ درصد است. افزایش بازده نانوسیم نسبت به نانوذرات، به دلیل ایجاد یک مسیر انتقال الکترون ویژه است [۳۲].

۴- چالش‌ها و چشم‌اندازهای پیش‌رو

تجاری‌سازی سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا با چالش‌هایی در مرحله ساخت، بازده و ثبات مواجه است. بهینه‌سازی مناسب هریک از اجزا سلول خورشیدی، تاثیر بسزایی در بازده نهایی دارد. به منظور بهبود قابل توجه در کل سیستم، حداقل یکی از اجزا اصلی باید تغییر اساسی داشته باشد. فوتوآند یکی از اجزا اصلی سلول خورشیدی است که عملکرد دستگاه را تعیین می‌کند. مواد مورد مصرف در فوتوآند شامل اکسید فلزی نیمه‌هادی یا فیلم نیمه‌هادی نانو ساختار است که به عنوان ستون فقرات سلول خورشیدی عمل می‌کند. ماده رنگزا بر روی فوتوآند لایه‌نشانی می‌شود و الکترون‌های تهییج یافته از ماده رنگزا را دریافت می‌کند. بنابراین ضروری است که فوتوآند مساحت سطح وسیع و توانایی زیاد جمع‌آوری الکترون‌های تولیدی را داشته باشد. به منظور افزایش این ویژگی‌ها، نانوذرات مختلف با شکل‌ها و ساختارهای متنوع از انواع ترکیبات مورد بررسی قرار گرفتند. اگرچه بیشترین بازده برای دی‌اکسید تیتانیوم در بخش فوتوآند، به دست آمد، اما به دلیل



شکل ۶- تصویر TEM نانوکامپوزیت‌های سنتز شده بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم/طلا یا نقره [۳۲].

ماده رنگزا به سطح نیمه‌هادی، عملکرد بهتری نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم یگانه دارند. یکی از معروف‌ترین این ترکیبات، کامپوزیت اکسید روی/دی‌اکسید تیتانیوم بوده که سبب تسهیل جدایش انتقال بار در سلول خورشیدی و افزایش بازده افزاره می‌گردد. این ترکیب قابلیت تولید انواع فرم‌های نانو ساختاری هتروژنیک، مانند نانوذره، نانوکامپوزیت، نانولوله، نانومیل، نانوسیم و یا ساختارهای ترکیبی را دارد. کامپوزیت گرافن/دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان فوتوالکتروود در سلول خورشیدی، با کاهش پدیده باز ترکیب سبب افزایش بازده افزاره می‌شود. از طرف دیگر، حضور اکسید گرافن به دلیل استتار کامل الکترون آزاد در منطقه فعال توسط پیوند کربن-کربن، سبب کاهش کلوخه شدن دی‌اکسید تیتانیوم نیز می‌گردد. آلوتروپ‌های کربن دارای هدایت الکتریکی خوب، تحرک الکتریکی بالا و پایداری خوبی در برابر الکترولیت‌ها هستند، در نتیجه به عنوان یک گزینه مناسب برای ترکیب با دی‌اکسید تیتانیوم و کاربرد در سلول خورشیدی هستند. نانو کامپوزیت‌های فلزی یک گزینه مناسب برای ایجاد ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی-شیمیایی برای کاربردهای خاص به ویژه در ابزارهای نوری می‌باشند. محققان فلزات متعددی مانند مس، طلا، پالادیم، نقره را برای تهیه کامپوزیت‌های فلزی دی‌اکسید تیتانیوم مورد استفاده قرار داده‌اند که هر یک دارای مزایا و محدودیت‌های مخصوص به خود هستند.

تحقیقات نشان می‌دهد که با جایگزینی مواد گران قیمت، مانند استفاده از فولاد ضد زنگ به جای زیرآیند FTO و استفاده از کامپوزیت‌های تیتانیوم می‌توان تا ۹ درصد در هزینه‌های تولید افزاره صرفه جویی نمود. علاوه بر این تولید سلول‌های خورشیدی حالت جامد، مشکلات مربوط به آب‌بندی را به صورت چشمگیری کاهش می‌دهد [۳۵، ۳۶].

۵- نتیجه‌گیری

یکی از منابع اصلی تولید انرژی تجدیدپذیر، خورشید بوده که بدون هزینه در اختیار بشر می‌باشد. تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی از طریق سلول‌های خورشیدی انجام می‌شود. اجزا اصلی سلول خورشیدی عبارتند از: لایه نیمه‌رسانا از انواع اکسیدهای فلزی، ماده رنگزا، الکترولیت و الکترود مقابل. نقش اصلی لایه نیمه‌رسانا دریافت الکترون تولید شده توسط ماده رنگزا است. کارایی و عملکرد سلول‌های خورشیدی بسیار تحت تاثیر انتقال الکترون است. تحقیقات نشان می‌دهد که رایج‌ترین فوتوآند نانو ساختار برای کاربرد در سلول خورشیدی دی‌اکسید تیتانیوم است. بالاترین بازده عملکرد گزارش شده برای سلول خورشیدی مبتنی بر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حدود ۱۴ درصد می‌باشد. از طرف دیگر، نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل ویژگی‌های سطحی بالاتر و توانایی موثرتر انتقال الکترون تهییج یافته از

۶- مراجع

1. L. E. Chaar, L. A. Iamont, N. E. Zein, "Review of photovoltaic technologies", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 2165-2175, **2011**.
۲. ش. کاظمی‌فرد، ل. ناجی، ف. افشار طارمی، "مروری بر مواد رنگزا: انواع، پیشرفت و سازوکار عملکرد آن‌ها به منظور کاربرد در سلول‌های خورشیدی آلی"، نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۷، ۶۹-۵۵، **۱۳۹۶**.
3. B. Boro, B. Gogoi, B. M. Rajbongshi, A. Ramchiarya, "Nano-structured TiO₂/ZnO nanocomposite for dye-sensitized solar cells application: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81, 2264-2270, **2018**.
4. A. Ashtiani Abdi, F. Nourmohamadian, Y. Mohammadi, M.R. Saeb, "Control over power conversion efficiency of BHJ solar

- cells: learn more from less, with artificial intelligence", *Prog. Color Colorants Coat.* 12, 1-14, **2019**.
۵. ج محمدیان، ب شیرکوند، "سامانه‌های متمرکز کننده در سلول خورشیدی"، نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۷، ۴۷-۵۴، **۱۳۹۶**.
6. J. Movahedi, M. Hosseinnazhad, H. Haratizadeh, N. Falah, "Synthesis and investigation of photovoltaic properties of new organic dye in solar cells devices", *Prog. Color Colorants Coat.* 12, 33-38, **2019**.
۷. S. Suhaimi, M. M. Shahimin, Z. A. Alahmed, J. Chysky, A. H. Reshak, "Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: electrochemical application", *Int. J. Electrochem. Sci.* 10, 2859-2871, **2015**.
8. J. A. Anta, "Electron transfer in nanostructured metal oxide semiconductors", *Current Opinion Colloid Interface Sci.* 17, 124-131, **2012**.
9. J. K. Koh, J. Kim, B. Kim, J. H. Kim, E. Kim, "Highly efficient, iodine-free dye-sensitized solar cells with solid-state synthesis of conducting polymers", *Adv. Mater.*, 23, 1641-1646, **2011**.
10. F. Wah Low, C. W. Lai, "Nanocomposites: Synthesis, Characterization and their Applications", *Sci. Appl. Tailored Nanostruct.* 29, 239-256, **2015**.
11. J. Wang, K. Tapio, A. Habert, S. Sorgues, C. Colbeau-Justin, B. Ratier, "Influence of nitrogen doping on device operation for TiO₂-based solid-state dye-sensitized solar cells: photo-physics from materials to devices", *Nanomaterials.* 6, 35-48, **2016**.
12. Q. Wen, J. Yu, X. Sun, J. Zhuang, Q. He, X. You, "Hydrothermal treatment of a TiO₂ film by hydrochloric acid for efficient dye-sensitized solar cells", *New J. Chem.* 40, 3233-3237, **2016**.
۱۳. ا. وکیلی تجربه، ح. گنجی دوست، ب. آیتی، "حذف کاتالیزوری ماده رنگزای آزوپی قرمز ۴۱ از آب به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی TiO₂/Fe₃O₄/CNT"، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۳، ۸۷-۷۵، **۱۳۹۸**.
14. A. Lateef, R. Nazir, "Recent developments of graphene-TiO₂ composite nanomaterials as efficient photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 103-125, **2018**.
۱۵. خ. دیده‌بان، ف. کرمانجی، "حذف ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت هیدروژلی سنتز شده"، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۳، ۱۳۰-۱۱۹، **۱۳۹۸**.
16. S.P. Lim, Y.S. Lim, A. Pandikumar, H.N. Lim, Y.H. Ng, R. Ramaraj, D.C.S. Bien, O.K. Abou-Zied, N.M. Huang, "Gold-silver@TiO₂ nanocomposite-modified plasmonic photoanodes for higher efficiency dye-sensitized solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 1395-1407, **2017**.
17. M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang, "ZnO-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ core-shell nanowire dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. B.* 110, 22652-22663, **2006**.
18. S.S. Kim, J.H. Yum, Y.E. Sung, "Flexible dye-sensitized solar cells using ZnO coated TiO₂ nanoparticles", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 171, 269-273, **2005**.
19. B. Praveen, K. Pugazhendhi, J. Sahaya Selva Mary, S. Padmaja, E. Merlin Arnold, J. Madhavan, J. Merlin Shyla, "Plasmon (Al) Impregnated SnO₂/TiO₂ and ZnO/TiO₂ Nanocomposites as Efficient Photoelectrodes for DSSCs-a Relative Analysis", *Mater. Today*, 8, 239-244, **2019**.
20. S.W. Chong, C.W. Lai, S.B.A. Hamid, "Green preparation of reduced graphene oxide using a natural reducing agent", *Ceram. Int.* 41, 9505-9513, **2015**.
21. E. Haratian Nezhad, H. Haratizadeh, B. Mohammad Kari, "Influence of thickness and number of silver layers in the electrical and optical properties of ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnO ultra-thin films deposited on the glass for low-emissivity applications", *Prog. Color Colorants Coat.* 12, 83-91, **2019**.
۲۲. م. مقصودی، ش. خامنه اصل، "مروری بر روش‌های بهبود نانولوله‌های TiO₂ استفاده در تجزیه فوتوکاتالیستی مواد رنگزا"، نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۹، ۲۹-۲۱، **۱۳۹۸**.
23. D. Eli, J.A. Owolabi, G.O. Olowomofe, E. Jonathan, "Plasmon-enhanced efficiency in dye sensitized solar cells decorated with size-controlled silver nanoparticles based on anthocyanins as light harvesting pigment", *J. Photon. Mater. Technol.* 2, 6-13, **2016**.
24. S. A. Kazmi, S. Hameed, A. S. Ahmed, M. Arshad, A. Azam, "Electrical and optical properties of graphene-TiO₂ nanocomposite and its applications in dye sensitized solar cells (DSSC)", *J. Alloy Comp.* 691, 659-665, **2017**.
25. U. Mehmooda, S. H. Ali Ahmad, A. Ul-Haq Khan, A. A. Qaiser, "Co-sensitization of graphene/TiO₂ nanocomposite thin films with ruthenizer and metal free organic photosensitizers for improving the power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSCs)", *Sol. Energy.* 170, 47-55, **2018**.
26. F.W. Low, C.W. Lai, "Recent developments of graphene-TiO₂ composite nanomaterials as efficient photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: a review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 103-125, **2018**.
27. N. Abdul Karim, U. Mehmood, H. Fizza Zahid, T. Asif, "Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs)", *Sol. Energy.* 185, 165-188, **2019**.
28. C.C. Ting, W.S. Chao, "Efficiency improvement of the DSSCs by building the carbon black as bridge in photoelectrode", *Appl. Energy.* 87, 2500-2505, **2010**.
29. P. Du, L. Song, J. Xiong, N. Li, L. Wang, Z. Xi, N. Wang, L. Gao, H. Zhu, "Dye sensitized solar cells based on anatase TiO₂/multi-walled carbon nanotubes composite nanofibers photoanode", *Electrochim. Acta.* 87, 651-656, **2013**.
30. L. Gomathi Devi, R. Kavitha, "A review on plasmonic metal-TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system", *Appl. Surface Sci.* 360, 601-622, **2016**.
31. T. Solaiyammal, P. Murugakoothan, "Green synthesis of Au and the impact of Au on the efficiency of TiO₂ based dye sensitized solar cell", *Mater. Sci. Energy Technol.* 2, 171-180, **2019**.
32. H. Ran, J. Fan, X. Zhang, J. Mao, G. Shao, "Enhanced performances of dye-sensitized solar cells based on Au-TiO₂ and Ag-TiO₂ plasmonic hybrid nanocomposites", *Appl. Surf. Sci.*, 430, 415-423, **2018**.
33. S. Suhaimi, M.M. Shahimin, Z.A. Alahmed, J. Chysky, A.H. Reshak, "Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: electrochemical application", *Int. J. Electrochem. Sci.* 10, 2859-2871, **2015**.
34. A. Jena, S.P. Mohanty, P. Kumar, J. Naduvath, V. Gondane, P. Lekha, J. Das, H.K. Narula, S. Mallick, P. Bhargava, "Dye sensitized solar cells: a review", *Trans. Indian. Ceram. Soc.*, 71, 1-6, **2012**.
35. S. Mozafari, M.R. Nateghi, M. Borhani Zarandi, "An overview of the challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71, 675-686, **2017**.
36. A. Fakharuddin, R. Jose, T.M. Brown, F. Santiago, J. Bisquert, "A perspective on the production of dye sensitized solar modules", *Energy Environ. Sci.* 7, 3952-3981, **2014**.