

مروری بر روش‌های افزایش بازدهی سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ از طریق بهینه سازی فوتوالکترودهای دی اکسید تیتانیم

مهری مقصودی^۱، شاهین خامنه اصل^{۲*}، نعیمه سادات پیغمبردوست^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

۲- دانشیار، دانشکده مکانیک، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

* تبریز، ۱۴۷۶۶-۵۱۶۶۶، Khameneh@tabrizu.ac.ir

۳- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

چکیده

سلول‌های خورشیدی تجاری عمدتاً از ویفرهای تک بلوری یا چند بلوری سیلیکون ساخته می‌شوند. عیب اصلی این سلول‌ها هزینه‌های بالای مواد اولیه و روش ساخت است. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ (DSSC) با توجه به هزینه ساخت کم، سازگار با محیط‌زیست و عملکرد رقابتی، بطور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار می‌گیرند. اجزای تشکیل دهنده DSSC زمینه‌ی رسانا، رنگ، آند نوری، کاتالیست و الکترولیت است. هر جزء اهمیت خاص خود را دارد، اما از میان آنها آند نوری جزء اصلی است که بازده تبدیل انرژی را تعیین می‌کند.

تا به امروز، مواد مختلفی به عنوان آند نوری به کار رفته‌اند. در این میان، آندهای نوری نانوساختار با مساحت بزرگ، انتقال الکترون بالا و بازترکیب الکترونی کم، ساخت DSSC ای با بازده تبدیل انرژی بالا را تسهیل می‌کنند. بهبودهایی که در آندهای نوری صورت می‌گیرد، بطور مثال ساختار بلوری (با کنترل دمای آنیل)، ریخت‌شناسی لوله‌ای (با کنترل ولتاژ، دما و زمان اکسیداسیون آندی)، برای تحقق مواردی همچون سطح ویژه بالا، اثر پراکندگی نور بالا، افزایش کیفیت فصل مشترک، انتقال الکترون سریع و افزایش ظرفیت جمع‌آوری بار است.

کلید واژگان: سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ، آند نوری، بازده تبدیل انرژی



An overview of methods for increasing the efficiency of dye sensitive solar cells true titanium dioxide photoelectrodes optimaization

Mehri Maghsoodi¹, Shahin Khamaneh Asl^{2*}, Naeimeh-Sadat Peighambardoust³

¹-MSc Student, Materials Engineering, University of Tabriz

²-Associate Professor, Faculty of Mechanics, Materials Engineering, University of Tabriz

* 51666-14766 Tabriz, Iran, Khamaneh@tabrizu.ac.ir

³ - Ph.D. Student, Materials Engineering, University of Tabriz

Abstract

Commercial solar cells are mainly made of single-crystal or polycrystalline silicon wafers. The main disadvantages of these cells are the high cost of raw materials and manufacturing methods. Dye Sensitive Solar Cells (DSSCs) are widely studied due to the low cost fabrication method, environmentally friendly, and competitive performance. The components of DSSC are the conductive substrate, dye, photoanode, catalyst and electrolyte. Each component has its own special significance, but among them, photoanode is the main component which determines the energy conversion efficiency. To date, various materials have been used as photoanode. In the meantime, large surface area nanostructured photoanode, high electron transfer and low electron recombination facilitate the production of DSSCs with high energy conversion efficiency. Improvement of photoanodes, such as crystal structure (by controlling of annealing temperature), tube morphology (by controlling of voltage, temperature and time of anodizing), are needed to accomplish such things as high surface area, high light scattering effect, increased interfacial quality, fast electron transfer, and increased charge harvesting capacity.

Keywords: Dye Sensitive Solar Cells, Photoanode, Energy Conversion Efficiency



۱. مقدمه

تقاضای روزافزون در تامین انرژی باعث کاهش میزان سوخت فسیلی شده است. ترس از بین رفتن زود هنگام سوخت فسیلی، منجر به پیشرفت تکنولوژی‌های انرژی تجدیدپذیر شده است. از بین تمام فناوری‌های انرژی تجدیدپذیر، فناوری فتوولتائیک به ویژه برای تبدیل مستقیم نور خورشید به انرژی الکتریکی مورد توجه ویژه است. سلول‌های خورشیدی نسل اول بر پایه سیلیکون، سلول‌های خورشیدی متداول امروزی هستند. نسل دوم سلول‌های خورشیدی، به عنوان مثال سیلیکون آمورف، CIGS و CdTe بر پایه تکنولوژی لایه نازک بنا شده‌اند. مزیت‌های سلول‌های خورشیدی لایه نازک، سهولت ساخت و به تبع آن کاهش هزینه‌های ساخت، محدوده وسیعتر کاربرد و امکان استفاده از بسترهای انعطاف‌پذیر است. از عیوب این نسل از سلول‌های خورشیدی می‌توان به سمی بودن، فراوانی کم مواد و بازده‌های وابسته به دما اشاره کرد. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ (DSSC) در مقایسه با سلول‌های خورشیدی سیلیکون معمولی گران قیمت، به عنوان یک دستگاه فتوولتائیک با مواد ارزان قیمت و فرآیند ساخت ساده شناخته می‌شوند. از مزایای دیگر این سلول‌ها امکانات طراحی متنوع مانند شفافیت و امکان چندرنگی بودن (استفاده تزئینی در قسمت‌های مختلف ساختمان‌ها و...)، انعطاف‌پذیری و سبک وزنی و عملکرد رقابتی بهتر در کاربردهای درون ساختمانی است [۱]. اگر چه پژوهش‌های اصلی برای DSSCs در سال ۱۹۹۱ توسط آرگن^۲ و گرتزل^۴ آغاز شد، تحقیقات با سرعت در حال پیشرفت بوده و مقدار قابل توجهی از کارها برای بهبود عملکرد دستگاه از ۷/۱ درصد در سال ۱۹۹۱ به ۱۳ درصد در سال ۲۰۱۴ افزایش یافته است [۲]. عملکرد کلی DSSC را می‌توان بر اساس بازده تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی (η) ارزیابی کرد.

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \times 100\%$$

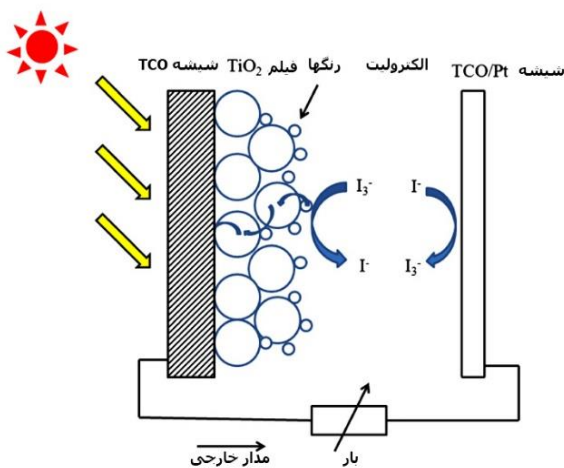
که V_{oc} ولتاژ مدار باز (V)، J_{sc} چگالی جریان مدار- کوتاه (mA cm^{-2})، FF فاکتور پرشدگی، P_{in} توان نور فرودی است. ولتاژ فتوولتائیک V_{oc} توسط اختلاف پتانسیل بین نوار فرمی الکترون‌ها در فیلم TiO_2 و پتانسیل کاهش- اکسایش الکتروولیت تعیین می‌شود. به طور مشابه، چگالی جریان مدار- کوتاه (J_{sc}) بر اساس بازده جمع‌آوری نور تابشی (LHE)^۵ بازده تزریق بار^۶ و بازده جمع‌آوری بار^۷ (η_{cc}) تعیین می‌شود. مقدار فاکتور

پرشدگی نشان دهنده نسبت حداکثر توان قابل دریافت به حاصلضرب ولتاژ مدار باز (V_{oc}) و جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) است. بازده سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ به عملکرد تک تک اجزا بستگی دارد. از اینرو بهبود در هر یک از این اجزا، منجر به افزایش در بازده کل DSSC خواهد شد. آند نوری نه تنها بعنوان بستری برای بارگذاری مولکول‌های رنگ است بلکه جهت انتقال الکترون‌های تحریک شده با نور از حساس کننده به مدار خارجی نیز بکار می‌رود. برای اطمینان از بارگذاری بالای رنگ بر روی آند نوری اکسید تیتانیوم، مساحت سطح بزرگ ضروری است. همچنین برای تضمین بازده جمع‌آوری الکترون بالا نیاز به سرعت انتقال بار بالاست. این دو خصوصیت ویژگی‌های اصلی یک آند نوری ایده‌آل است [۳].

در این مقاله مروری ابتدا اجزا و اصول عملکردی DSSC و در ادامه پیشرفت‌های اخیر آندهای نوری بمنظور افزایش بازده و کارایی DSSC ها خلاصه شده است. در این مقاله تاثیر نوع مواد نیمه‌رسانا، ریخت‌شناسی، ساختار آند نوری بصورت نانوذرات، نانولوله، کامپوزیت ذره‌ای/ الیافی و یا ساختار تریبی، اثر لایه‌ی متراکم و پراکندگی نوری بر بازده و عملکرد سلول‌های فتوولتائیک DSSC بررسی شده است.

۲- اجزای سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ

نمایش طرح‌وار از DSSCs در شکل ۱ نشان داده شده است [۴]. این سامانه از چهار مولفه اصلی تشکیل شده است:



شکل ۱: تصویر طرح‌وار سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ [۴].

^۵Light Harvesting Efficiency

^۶Charge-injection

^۷Charge-Collection

^۱ Copper Indium Gallium di Selenide

Dye-Sensitized solar Cells^۲

Oregan^۳

Gratzel^۴

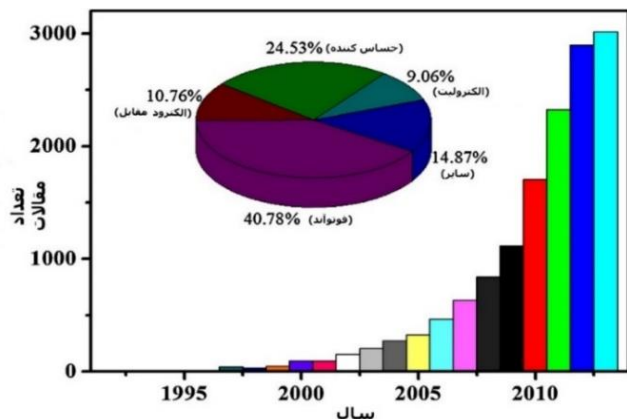
۴. روش‌های افزایش بازده سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ از طريق بهبود آند نوري

در سال‌های گذشته تقريباً تمام تلاش‌های تحقیقاتی بر اصلاح هر یک از اجزا بويژه آند نوري برای کاربردهای عملی متمرکز شده است (شکل ۲) [۶]. هدف این مقاله، ارائه بهبودهای انجام گرفته برای آند نوري و درنهایت افزایش بازده DSSC خواهد بود.

۴-۱ بهبود در ساختار و مورفولوژی آند نوري

برای بهبود عملکرد فتوولتائیک DSSC ها، انواع ریخت‌شناسی‌ها از جمله نانوذرات، نانو میله، نانوالیاف، نانولوله‌ها، نانوساختار ترتیبی و نانوکره و بسیاری از سیستم‌های اکسیدی مانند TiO_2 ، ZnO ، SnO_2 و Nb_2O_5 مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۷].

آندهای نوري بر مبنای نانوذرات TiO_2 رایج‌ترین آندهای نوري DSSC هستند، اما آنها نیز محدودیت‌هایی دارند، بعنوان مثال دارای مرز دانه زیادی هستند که منجر به باز ترکیب الکترون می‌شود، یا اینکه در محدوده فرسرخ بازده خوبی ندارند. اگرچه لایه‌های نانوذره‌ای در تولید DSSC ها گزینه‌ی خوبی هستند اما ساختار ایده‌آلی برای انتقال الکترون نیستند. به این دلیل توسعه‌های اخیر در الکترودهای نانوساختاری مانند نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها پیشنهاد شده‌اند. این ساختارهای ۱ بعدی در مقایسه با ساختارهای ۳ بعدی فیلم‌های شامل نانو ذرات می‌توانند مسیر مستقیمی برای انتقال الکترون در DSSC داشته باشند [۷].



شکل ۲: ارزیابی تعداد مقالات چاپ شده برای "سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ" و توزیع مقالات برای هر جزء [۶].

۱. آند نوري ساخته شده از یک لایه اکسید مزومتخلخل (به طور معمول TiO_2) رسوب داده شده بر روی بستر شیشه‌ای شفاف رسانا.

۲. تک لایه‌ی حساس شده با رنگ که به صورت کووالانسی به سطح لایه TiO_2 بمنظور جمع‌آوری نور و ایجاد الکترون‌های تحریک شده از فوتون متصل شده است.

۳. الکترولیت حاوی زوج کاهش-اکسایش (به طور معمول، I^-/I_3^-) در حلال آلی برای جمع‌آوری الکترون‌ها در الکتروتود مقابل و بازتثکیل موثر رنگ.

۴. الکتروتود مقابل ساخته شده از یک زیرلایه شیشه‌ای رسانا پوشش داده شده با پلاتین [۴].

۳- اصول عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ

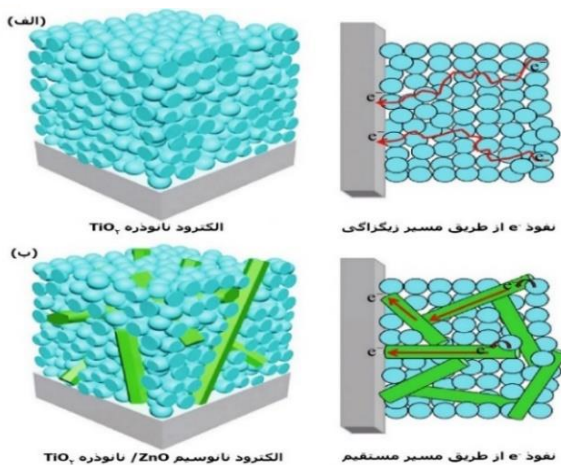
در قلب دستگاه لایه اکسیدی نیمه متخلخل متشکل از شبکه نانوذرات TiO_2 قرار دارد که این ذرات جهت ایجاد هدایت الکترونی به همدیگر تفجوشی شده‌اند. فرآیند تفجوشی جهت چسبیدن ذرات اکسید تیتانیم به یکدیگر از طریق ذوب سطحی بر اثر حرارت بکار می‌رود. اساس کار این روش کاهش انرژی آزاد سطحی ذرات در اثر چسبیدن به یکدیگر است. معمولاً ضخامت لایه حدود ۱۰ میکرومتر و قطر نانوذرات ۱۰-۳۰ نانومتر است. تخلخل لایه حدود ۵۰-۶۰٪ است که این لایه نیمه متخلخل بر روی اکسید رسانای شفاف (TCO) واقع بر شیشه یا بستر پلاستیکی رسوب داده شده است. متداول‌ترین بستر مورد استفاده شیشه پوشش‌داده شده با اکسیدقلع آلاییده شده با فلورین (FTO) است. بر روی سطح لایه نانوکریستالی تک‌لایه‌ای از رنگ حامل بار نشانده شده است. برانگیختگی نوري این لایه رنگی باعث تزریق الکترون به نوار رسانش اکسید می‌شود و سبب تبدیل رنگ به حالت اکسید شده می‌شود. رنگ اکسید شده با انتقال الکترون از الکترولیت که معمولاً حلال آلی حاوی سیستم اکسایش/کاهش یدید/تری‌یدید، به حالت زمینه خود برمی‌گردد. احیای دوباره رنگ حساس‌کننده توسط یدید، از بازپس‌گیری الکترون نوار هدایت به وسیله رنگ اکسید شده جلوگیری می‌کند. یون‌های I_3^- ایجاد شده توسط اکسیداسیون I^- فاصله کوتاهی (کمتر از ۵۰ میکرومتر) را در الکترولیت به سمت کاتد که با لایه نازکی از کاتالیزور پلاتین پوشانده شده، نفوذ می‌کند. برای تکمیل چرخه انتقال الکترون، فرآیند کاهش I_3^- به I^- انجام می‌شود [۵].

ساختارهای ترتیبی که دو یا چند نانوساختار را ترکیب می‌کنند، مزایای هر نانوساختار مجزا را در بر می‌گیرند. رایج‌ترین ساختار ترتیبی برای DSSCs ترکیبی از نانوذرات و نانومواد یک بعدی است. نانومواد یک بعدی مسیری برای انتقال الکترون ایجاد می‌کنند، در حالی که نانوذرات سطح را افزایش می‌دهند. ترکیبی از سطح بزرگ نانوذرات و انتقال موثر الکترون نانومواد یک بعدی عملکرد DSSC را بهبود خواهند بخشید. یک لایه هیبریدی با مخلوط کردن نانوبلور ZnO با نانوذرات TiO_2 بوسیله بای^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۲ تهیه شد و به دنبال آن نانوبلورها را از طریق هیدروترمال به نانوسیم‌های ZnO تبدیل کردند. نانوسیم‌های ZnO نقش مهمی در بهبود جمع‌آوری نور و کوتاه کردن مسیر انتقال الکترون داشته اند (شکل ۴). بازده دستگاه DSSC دارای این نوع آند کامپوزیتی ۸/۴۴ درصد گزارش شد [۸].

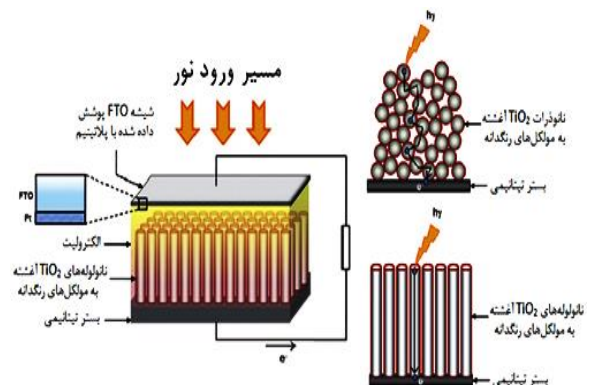
عبدی‌زاده و همکاران در سال ۲۰۱۴، در پژوهش خود نانولوله‌های کربنی را در آند نوری اکسیدتیتانیم با ساختاری متخلخل، که توسط جداسازی فازی کنترل شده سنتز کرده بودند، با موفقیت شبیه‌سازی کردند. نتایج مقاومت سری کمتر، مقاومت تزریق بار کمتر و طول عمر الکترون بالاتری نشان داد. نمونه‌های دارای نانولوله‌های کربنی دارای بازده بالاتر (۳/۸۵ درصد) و چگالی جریان بالاتر (۹/۶۹) بودند (شکل ۵) [۹].

بازده جمع‌آوری بار یک فاکتور مهم حاکم بر بازده کلی تبدیل فوتون سلول خورشیدی است. بررسی‌های گوناگون نشان می‌دهد، ریخت-شناسی نانوذره‌ای TiO_2 بلورین دارای چگالی عیوب بالا است، که منجر به اتلاف الکترونی از طریق بازترکیب و نهایتاً باعث کاهش بازده جمع‌آوری الکترون می‌شود. حرکت تصادفی در ساختار نانوذره‌ای و وجود نقص‌ها و تله‌های سطحی^۱ و نیز وجود مرزدهانه‌های زیاد در مسیر انتقال الکترون، سبب پراکندگی الکترون‌ها و در نتیجه کاهش بازده جمع‌آوری الکترون در سلول می‌شود. وجود عیوب، تحرک الکترون‌ها را کاهش داده و لذا بازترکیب را افزایش می‌دهد، که نتیجه آن کاهش عملکرد سلول است (شکل ۳) [۷].

روش‌های ساختی که در نهایت منجر به تولید نانوساختارهای یک بعدی جهت‌دار می‌شوند، بیشتر مورد توجه قرار گرفتند. این روش‌ها شامل سل ژل، هیدروترمال، اکسیداسیون آندی، الکترواسپینینگ، رسوب لایه اتمی هستند. در این میان روش اکسایش آندی که به صورت خودسازمانده سبب تولید آرایه‌های منظم نانولوله‌ای تیتانیوم دی‌اکسید می‌شوند نسبت به سایر روش‌ها مورد توجه بسیار بیشتری قرار گرفته است. به طور کلی نانولوله‌ها نسبت به ساختارهای نانوسیم و نانومیله دارای برتری هستند زیرا علاوه بر سطح داخلی آن‌ها برای پوشش دادن با رنگدانه، امکان استفاده از سطح خارجی نیز وجود دارد [۷].



شکل ۴: الگوی انتقال الکترون در (الف) الکتروده نانوذره معمولی و (ب) الکتروده شبکه‌ای نانوذره/نانوسیم [۸].

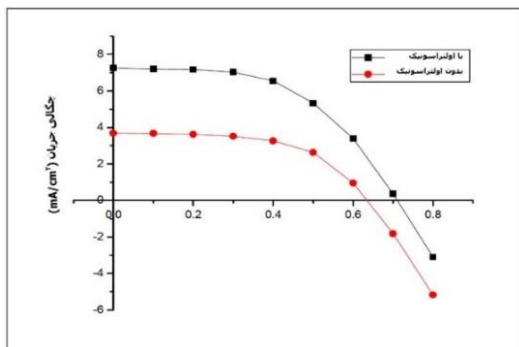


شکل ۳: مقایسه ساختار نانولوله‌ای و نانوذره‌ای و تاثیر آن در افزایش بازده جمع‌آوری الکترون [۷].

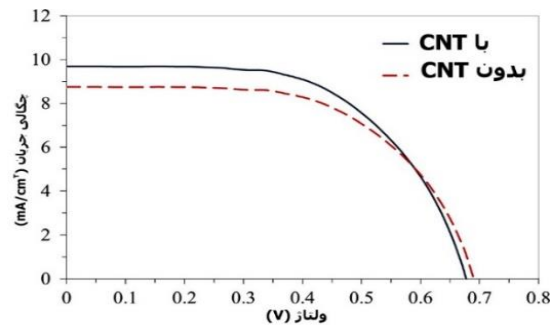
با اين حال، به علت ماهيت بسيار متخلخل لايه TiO_2 ، امکان اتصال الكتريكي كوتاهي بين الكتروليت مایع و اكسيد رسانا شفاف (TCO) وجود دارد. براي جلوگیری از اين مشكل، فرایند سل-ژل TiO_2 با اندازه ذرات ۱۰-۵ نانومتر به عنوان يك لايه متراكم در DSSCs استفاده می شود [۱۱]. اخيراً، فيلم‌های TiO_2 كندوپاش شده فرکانس راديويی^۳ به عنوان جایگزینی برای روش سل ژل اكسيد تیتانیوم گزارش شده‌است. بهبودهای عمده‌ای که در لايه بذري صورت گرفته، به شرح زیر است:

سردی^۴ و همكاران در سال ۲۰۱۳ دو آند نوري تک‌لایه‌ای با اولتراسونيك و بدون اولتراسونيك TiO_2 را برای پارامترهای مختلف مقایسه و بررسی کردند. آند نوري TiO_2 توسط مخلوط کردن پودر اكسيد تیتانیوم تجاری P-25 با سل ژل تیتانیوم تهیه شد. به منظور بهبود شرایط مخلوط کردن، خمیر تحت عملیات اولتراسونيك قرار گرفته است. از نتایج مشخص شد که عملیات اولتراسونيك در بدست آوردن اندازه ذرات كوچكتر كمك کرده و منجر به افزایش دو برابری در بازده شده است (شكل ۷) [۱۲].

كيم^۵ و همكاران در سال ۲۰۱۴ DSSC ای با فيلم اكسيد تیتانیوم-گرافن توسط اسپری سینتیک مافوق صوت، شناخته شده به عنوان رسوب آئروسول^۶ ساختند. برای بررسی اثر غلظت گرافن بر بازده تبدیل انرژی، غلظت گرافن را برای ساختن فيلم $G-TiO_2$ بصورت ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ درصد وزنی تغییر دادند. بررسی‌ها نشان داد که مورد ۰/۳ درصد وزنی بیشترین بازده تبدیل معادل ۵/۰۲٪ را دارد [۱۳].



شكل ۷: منحنی‌های I-V، DSSC با و بدون عملیات اولتراسونيك [۱۲].

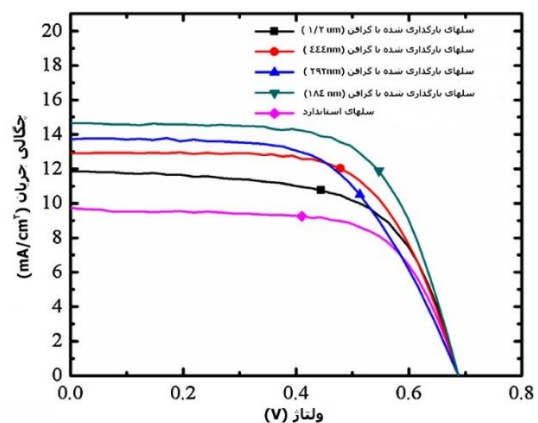


شكل ۸: منحنی‌های مشخصه J-V نمونه‌های بدون CNT و با Wt % CNT ۰/۳۲ [۹].

در روش نوآورانه دیگری ساتاپثی^۱ و همكاران در سال ۲۰۱۴ DSSC هایی با استفاده از آندهای نوري ساخته شده از نانوكامپوزيت گرافن-اكسيد تیتانیوم تهیه کردند. رابطه بين اندازه ورقه‌های گرافن و عملکرد سلولي مورد بررسی قرار گرفته است. مشاهده شد سلول‌هایی که با ورقه-های گرافنی كوچكتر (۱۸۴ nm) بارگذاری شده‌اند، افزایش بازده بیشتری داشته‌اند (۶/۶۲ درصد) و ورقه‌های گرافنی كوچكتر جذب رنگ را بهبود بخشیده و بازده را افزایش می‌دهند (شكل ۶) [۱۰].

۴-۲ بهبود با لايه بذري و روش‌های آماده سازی

اكسيد تیتانیوم مزومتخلخل در DSSCs رایج است تا چگالی بالایی از مولكول‌های رنگی روی سطح TiO_2 قرارگیرد که به بهبود روند جذب نور كمك می‌کند.



شكل ۹: منحنی‌های I-V DSSC ساخته شده با گرافن در اندازه‌های متفاوت [۱۰].

^۴Saurdi

^۵Kim

^۶Aerosol deposition

^۱Satapathi

^۲Seed layer

^۳Radio Frequency sputtered

۴-۳ بهبود با مواد نیمه رسانا

هنگامی که ماده نیمه‌رسانایی با گاف انرژی محدود به الکترود مزومتخلخل TiO_2 اضافه می‌شود، جذب نور در ناحیه مرئی و به تبع آن بازده جمع‌آوری نور DSSC ها نیز افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، نیمه‌رساناهای کالکوژنید فلزی مانند سولفید کادمیوم (CdS)، سلنید کادمیوم (CdSe)، سولفید سرب (PbS) برای ساخت سلول‌های خورشیدی مبتنی بر نقاط کوانتومی استفاده شده است. چو^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۴ روش هیدرولیز ساده‌ای برای ساخت خانواده‌ای از کامپوزیت‌های TiO_2 شبه هسته-پوسته (هیدرولیز) / PbS برای الکترودهای کاری پیشنهاد کردند. جابجایی در طیف جذب از محدوده UV به محدوده مرئی مشاهده شد [۱۴].

قنبری نیایی و همکاران در سال ۲۰۱۴ برای بهبود بازده سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ، روش جدیدی بر مبنای فیلم دو لایه‌ای جدید آلیاژ شده با یون های Zn، با ریخت‌شناسی‌ها و آرایش فازی مختلف مطرح کردند. گاف انرژی نور کمی موجب افزایش جذب نور و پراکندگی نور می‌شود. پارامترهای فتوولتائیک DSSC های TiO_2 تک‌لایه و دولایه‌ای آلیاژ شده با درصد اتمی مختلف ذرات Zn در جدول ۱ نشان داده شده‌است. ترکیبات مختلف لایه شفاف (به عنوان زیرلایه) و لایه پراکنده ساز نور (به عنوان لایه رویی) برای به دست آوردن ترکیب مطلوب آزمایش شدند. مشاهده شد که نمونه ZT^{50}/NM^{50} با ۶/۵۸ درصد بیشترین بازده را داشته است [۱۵].

جدول ۱: پارامترهای فوتوولتائیک برای DSSC های تک‌لایه و دولایه [۱۵]

نمونه	درصد اتمی Zn	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF	$\eta(\%)$
ZT^{20}	0.1 ± 0.1	۱۲/۷۴	۰/۶۹	۰/۶۰	۵/۳۲
ZT^{50}	0.1 ± 0.1	۱۴/۲۹	۰/۶۶	۰/۶۰	۵/۷۳
ZT^{70}	0.1 ± 0.1	۱۳/۹۵	۰/۶۵	۰/۵۹	۵/۴۵
ZT^{50}/N^{50}	0.1 ± 0.1	۱۳/۴۸	۰/۶۷	۰/۶۰	۵/۵۰
ZT^{50}/NM^{50}	0.1 ± 0.1	۱۶/۰۲	۰/۶۸	۰/۶۰	۶/۵۸
ZT^{50}/NM^{50}	0.1 ± 0.1	۱۴/۶۱	۰/۶۶	۰/۵۹	۵/۸۵

۴-۴ بهبود با افزایش پراکندگی نوری

یک روش برای بهبود بهره‌وری، افزایش طول مسیر نور با افزایش پراکندگی نور در فیلم‌های TiO_2 است.

اوسامی^۲ در سال ۲۰۰۰ بررسی اثر پراکندگی نور ناشی از ذرات زیرمیکرون TiO_2 را با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو^۳ انجام داده‌است [۱۶]. یکی از راه‌های افزایش پراکندگی نور این است که ذرات بزرگتر به عنوان پراکنده‌سازهای موثر نور ترکیب شوند. فربر^۴ و همکاران در سال ۱۹۹۸ بر اساس نظریه مای و شبیه‌سازی کامپیوتری، مشاهده کردند که مخلوط مناسبی از ذرات کوچک (قطر ۲۰ نانومتر) و ذرات بزرگتر (قطر ۲۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر) می‌تواند بر افزایش مساحت سطح تاثیر گذاشته و پراکندگی موثر نور را افزایش دهد. نتایج شبیه‌سازی شده نشان داد که با استفاده از مخلوط ذرات، جذب فوتون برای فیلم ضخیم ۱۰ میلیمتری ۳۳٪ افزایش می‌یابد [۱۷].

پوشش یک لایه پراکنده‌کننده در بالای لایه فعال، راه دیگری است که می‌تواند پراکندگی نور را افزایش دهد. تاثیر لایه‌های پراکنده‌کننده بر بازده سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ، توسط هور^۵ و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. افزودن لایه پراکنده‌کننده نور متشکل از اکسید تیتانیوم روتایل و ZrO_2 به نسبت ۳:۱، بازده سل را از ۳/۸ درصد تا ۶/۸ درصد بهبود داده است [۱۸]. چانگ^۶ و همکاران در سال ۲۰۱۳ نشان دادند که ساختار TiO_2 چندلایه، بهبود قابل ملاحظه‌ای در بازده کلی DSSC نشان می‌دهد: بازده ۱۱/۴۳ درصد برای ساختار چندلایه در مقایسه با بازده ۸/۱۵ درصد برای تک‌لایه TiO_2 نانوکریستال، مشاهده شده است (شکل ۸) [۱۹].



شکل ۸: ساختار TiO_2 چندلایه [۱۹]

^۴Ferber

^۵Hore

^۶Chang

^۱Chou

^۲Usami

^۳Monte Carlo simulation

۴-۵ بهبود با افزودن لایه متراکم

سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ شامل مجموعه‌ای از فرایندهای انتقال بار در فصل مشترک‌ها هستند. انرژی‌های فصل مشترک و سینتیک در DSSC‌ها بسیار مهم‌تر از سلول‌های خورشیدی معمولی هستند، به این دلیل که آند نانومتخلخل اکسید تیتانیوم با الکترولیت سطح داخلی بزرگی دارد. دو فصل مشترک موجود در DSSC یعنی آند نوری TiO_2 / الکترولیت و زمینه FTO / الکترولیت بر نرخ بازترکیب الکترون تاثیر می‌گذارند. در شدت نور کم، تحت شرایط حداکثر توان یا مدار باز، دومین فصل مشترک روش غالب برای بازترکیب الکترون با تری یدید در الکترولیت است [۲۳]. روش رایج برای جلوگیری از بازترکیب الکترون در فصل مشترک زمینه FTO / الکترولیت، استفاده از لایه نازک و متراکم TiO_2 است، تا سطح در معرض FTO که توسط فیلم نانومتخلخل TiO_2 پوشیده نشده، را کاهش دهد.

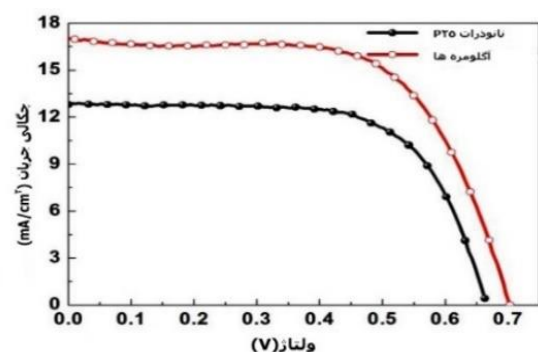
یوآ و همکاران در سال ۲۰۰۹ لایه متراکم و نازک TiO_2 (۱۰۰ nm) را به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری بر شیشه FTO پوشش دادند. لایه بطور موثری چسبندگی TiO_2 به سطح FTO را بهبود بخشیده و مساحت بزرگی در اتصال FTO/TiO_2 فراهم می‌کند. با مسدود کردن اتصال مستقیم میان الکترولیت و زمینه FTO رسانا، بازترکیب الکترون کاهش می‌یابد [۲۴].

هوانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ نیز تاثیرات میان لایه فشرده ZnO و عملیات $TiCl_4$ را بر DSSC‌های برپایه TiO_2 بررسی کردند. عملیات $TiCl_4$ لایه فشرده ZnO را به لایه دوامی تبدیل می‌کند: آن نه تنها از بازگشت الکترون از FTO به الکترولیت جلوگیری می‌کند و مقاومت فصل مشترک FTO/TiO_2 را کاهش می‌دهد، بلکه عنصر Zn را به میزان زیادی در پوشش TiO_2 پراکنده می‌سازد تا انتقال الکترون در لایه TiO_2 آسان شود [۲۵]. روی و همکارانش در سال ۲۰۰۹ اثر عملیات $TiCl_4$ را بر بازده نانو-لوله‌های TiO_2 بررسی کردند. بر روی دیواره‌ی داخلی و خارجی نانولوله‌های TiO_2 با عملیات $TiCl_4$ لایه‌ای از نانوذرات ۳ نانومتری TiO_2 به ضخامت نزدیک به ۲۵ نانومتر تشکیل شده‌است. این افزایش ضخامت منجر به افزایش سطح و به دنبال آن منجر به افزایش جذب رنگدانه و در نهایت باعث افزایش بازده DSSC‌های نانولوله‌ای می‌شود [۲۶].

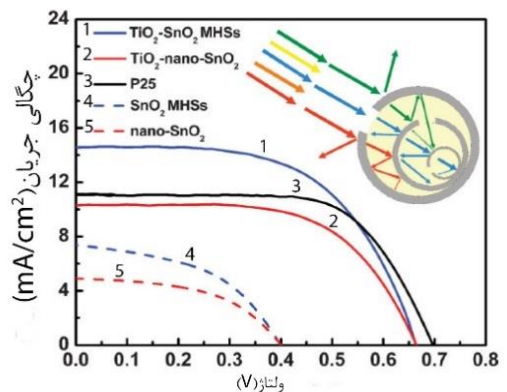
در فصل مشترک آند نوری TiO_2 / الکترولیت، پوششی از لایه‌های عایق (همانند ZrO_2 ، Al_2O_3 ، SiO_2) بر فیلم TiO_2 کاهش در بازترکیب نشان می‌دهد. مهم است که نوار رسانش این اکسیدهای فلزی در مقایسه با نوار

اخیرا، نانوساختارهای سه‌بعدی اکسید تیتانیوم مانند شبکه‌های نانوالیاف، آرایه‌های نانولوله‌ای، کره‌های توخالی با اندازه زیرمیکرون و آگلومرها بمنظور افزایش پراکندگی نور توسعه یافته‌اند. این ساختارها می‌توانند موثرتر باشند، در صورتیکه سطح داخلی بزرگتری برای بارگذاری موثر رنگ فراهم سازند، یا ساختار هسته-پوسته برای کاهش بازترکیب بار شکل دهند [۲۰]. در پژوهش انجام گرفته توسط وانگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲ (شکل ۹) مشاهده شد، آگلومرها نسبت به نانوذرات $P25$ چگالی جریان و بازده بالاتری دارند [۲۱].

گیان^۲ و همکاران در سال ۲۰۰۹ میکروکره‌های توخالی SnO_2 پوشش داده شده با TiO_2 چندلایه‌ای سنتز کردند که بازده تبدیل نور بالاتری (۵/۶۵ درصد) نسبت به فیلم $SnO_2 - TiO_2$ نانو نشان داد (شکل ۱۰) [۲۲].



شکل ۹: منحنی‌های $I-V$ ، DSSC‌های با آندهای نوری متفاوت [۲۱].



شکل ۱۰: منحنی‌های $I-V$ ، DSSC‌های با آندهای نوری میکروکره‌های توخالی چندلایه $SnO_2 - TiO_2$ ، TiO_2 ، $P25$ ، میکروکره‌های توخالی چندلایه SnO_2 ، SnO_2 نانو [۲۲].

Huang^۴

Roy^۵

Wang^۱

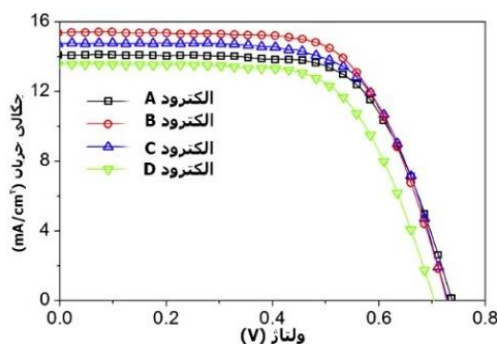
Qian^۲

Yu^۳

عملیات اسیدی پروتون (H^+) را وارد سطح TiO_2 می‌کند. فرآیند پروتون‌دهی ریخت‌شناسی سطحی TiO_2 را تغییر می‌دهد، نوار رسانش را جابجا کرده و اتصال الکترونی میان رنگ‌ها را افزایش می‌دهد. گواهی و همکاران در سال ۲۰۱۳ سطح لایه متراکم TiO_2 را تحت عملیات اسید H_2SO_4 قرار دادند، مشاهده شد که سطح زبرتر شده و گروه‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد (شکل ۱۲). سطح زبر مساحت سطح را افزایش داده و گروه‌های هیدروکسیل منجر به شکل‌گیری پیوندهای Ti-O-Ti می‌شوند که چسبندگی لایه متراکم را به فیلم TiO_2 مزومتخلخل افزایش می‌دهند [۳۰].

۴-۷ بهبود با عملیات پلاسما

جای خالی اکسیژن در TiO_2 موجب ایجاد حالت‌های نقص سطحی و کاهش سرعت انتقال الکترون در شبکه TiO_2 می‌شود، زیرا این عیوب به عنوان تله‌هایی برای الکترون عمل می‌کنند. علاوه بر این، تراز جاهای خالی اکسیژنی که در حدود ۰/۷۵-۱/۱۸ eV زیر نوار رسانش TiO_2 قرار دارند، باعث جذب نوری می‌شوند که به جریان فوتونی در DSSC کمک نمی‌کند. اگر فیلم TiO_2 در معرض اتمسفر O_2 قرار داده شود، جاهای خالی اکسیژن در فیلم TiO_2 کاهش می‌یابد. عملیات پلاسما O_2 دما پایین توسط کیم^۶ و همکاران در سال ۲۰۰۸ بر روی فیلم TiO_2 انجام شد و بهبودی در عملکرد DSSC گزارش شده است (شکل ۱۳) [۳۱].



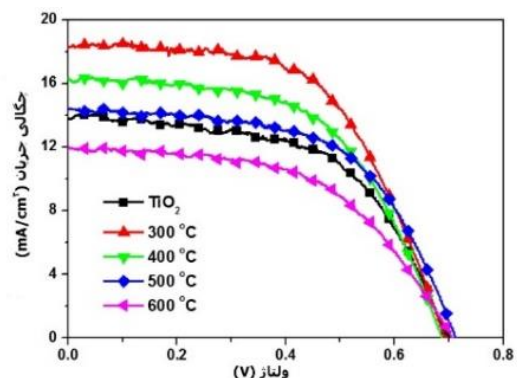
شکل ۱۲: منحنی‌های $J-V$ دس‌سی‌های با آندهای نوری A) لایه متراکم TiO_2 بدون عملیات، B) لایه متراکم TiO_2 با عملیات H_2SO_4 ، C) لایه متراکم TiO_2 با عملیات (HCl)، D) (بدون لایه متراکم) [۳۰].

رسانش TiO_2 و پتانسیل اکسیداسیون حالت تحریک شده رنگ، منفی‌تر باشد. اخیراً الهی^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۵ گزارش کردند که لایه عایق پنتواکسید وانادیوم (V_2O_5) در DSSC ها منجر به افزایش قابل ملاحظه‌ای در بازده از ۸/۷۸٪ به ۹/۶۵٪ می‌شود [۲۷].

۴-۶ بهبود با هیدروژن دهی و پروتون دهی

هیدروژن دهی به عنوان روش جدیدی به منظور بهبود خواص الکترونی و فوتوکاتالیستی TiO_2 بکار می‌رود. نانوبلورهای دی اکسید تیتانیوم هیدروژن دهی شده سیاه در ابتدا توسط چن^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۱ تهیه شد. مشاهده شد که هیدروژن دهی باعث بی نظمی شبکه‌ای در لایه‌های سطحی TiO_2 نانوفاز شده و حالات الکترونی بین گاف^۳ ایجاد کرده و گاف انرژی را کاهش می‌دهد [۲۸].

در ادامه، سو^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۵ بررسی‌هایی بر روی نانو بلورهای اکسید تیتانیوم هیدروژن دهی شده ($H-TiO_2$) انجام دادند. آندهای نوری $H-TiO_2$ از طریق آنیل TiO_2 در مخلوط گازی N_2/H_2 در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس تهیه شدند. آندهای نوری با نانوبلورهای $H-TiO_2$ که در دمای ۳۰۰ درجه هیدروژن دهی شده‌اند، در مقایسه با TiO_2 خالص بیشترین درصد افزایش را در J_{sc} (۲۷٪) و η (۲۸٪) نشان دادند. این افزایش را عمدتاً به چگالی دهنده بالا، گاف انرژی محدود و جابجایی مثبت انرژی باند مسطح $H-TiO_2$ نسبت می‌دهند که نیروی لازم جهت تزریق الکترون را افزایش می‌دهد (شکل ۱۱) [۲۹]. به غیر از هیدروژن-دهی، عملیات اسیدی روش دیگری برای افزایش عملکرد DSSC است.



شکل ۱۱: منحنی‌های $J-V$ دس‌سی‌های با TiO_2 و $H-TiO_2$ در دماهای ۳۰۰-۶۰۰ [۲۹].

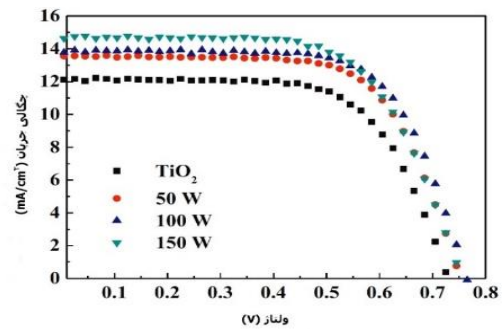
Su^۴
Guai^۵
Kim^۶

Elboby^۱
Chen^۲
Mid-gap electronic states^۳

۵- نتیجه گیری

سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ نسبت به سلول‌های رایج سیلیکونی بازده پایین‌تری نشان می‌دهند که لازم است بطور قابل توجهی بهبود داده شوند. برای رسیدن به این هدف باید هریک از اجزای DSSC بهینه‌سازی شود. روش‌های افزایش بازده فوتوولتائیک DSSC از طریق بهبود آند نوری به شرح زیر است.

- ۱- یکی از مهم‌ترین روش‌ها، بهبود در ساختار و ریخت‌شناسی آند نوری است. TiO_2 نانوساختار رایج‌ترین آند نوری است. در بین انواع ساختارهای آندهای نوری، ساختارهای ترتیبی، که متشکل از دو نانوساختار مثلاً نانوذره و نانومواد یک بعدی هستند، عملکرد فوتوولتائیک بهتری دارند.
- ۲- ورود نانومواد کربنی همانند گرافن به ساختار TiO_2 انتقال الکترون را بهبود بخشیده و بازترکیب الکترون را کاهش می‌دهد. امروزه آندهای نوری بر مبنای گرافن از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است و به‌صورت گسترده مورد مطالعه قرار می‌گیرد.
- ۳- یکی دیگر از روش‌های موثر، استفاده از لایه بذری است. آزمایش با لایه بذری نشان داد که ساخت DSSC با فیلم اکسید تیتانیم- گرافن بازده قابل توجهی در محدوده ۳-۵ درصدی نشان می‌دهد.
- ۴- استفاده از مواد نیمه‌رسانا نیز منجر به افزایش جذب در ناحیه مرئی و بازده می‌شود.
- ۵- یک روش موثر جهت افزایش بازده DSSC که می‌تواند جذب نوری فوتوالکتروود را افزایش دهد، پراکندگی نوری است. بعنوان مثال ساختار چندلایه‌ای TiO_2 (پراکنده‌کننده نور) دارای بازده ۱۱/۴۳ درصدی است.
- ۶- یکی دیگر از روش‌های افزایش بازده DSSC استفاده از لایه متراکم است تا از بازترکیب الکترون در فصل مشترک‌های DSSC جلوگیری کند.
- ۷- آرایش با یون و آرایش با فلزات نجیب نیز منجر به افزایش طول عمر الکترون‌های حاصل از نور و افزایش طول مسیر نوری و کاهش بازترکیب می‌شوند. این روش‌ها با بهبود پراکندگی نور، انتقال الکترون و محدود کردن واکنش‌های بازترکیب منجر به بهبود عملکرد DSSC می‌شوند.



شکل ۱۳: منحنی‌های I-V، DSSC‌های با آندهای نوری TiO_2 بدون و با عملیات پلاسما با توان‌های RF مختلف [۳۱].

به غیر از اتمسفر غنی شده با اکسیژن، عملیات پلاسما با مواد دیگر به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. کیم^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲ عملیات پلاسمایی هیدروژن را بوسیله سیستم رسوب‌دهی شیمیایی بخار به کمک پلاسما RF دما پایین بر فیلم نانوساختار TiO_2 انجام دادند که منجر به افزایش بازده تا ۲۱ درصد شده است. این بهبود را می‌توان به افزایش خاصیت آب‌دوستی نسبت داد که الکترون‌های اضافی ایجاد کرده و باعث جذب رنگ بر سطح TiO_2 می‌شود [۳۲].

۸-۴ بهبود از طریق آرایش با یون و آرایش با فلزات نجیب

آرایش با یون به طور گسترده‌ای برای تنظیم موقعیت نوار رسانش یا نوار ظرفیت مواد نیمه‌رسانا برای کاربردهای فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای DSSCs، آرایش با یون غیرفلزی و فلزی (به عنوان مثال Cu، Nb، Mg، I، F) انجام می‌گیرد، تا مقاومت بازترکیب کاهش و طول عمر الکترون در فوتوالکتروود افزایش یابد [۳۳].

دوان^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۲ سلول‌های خورشیدی بر پایه TiO_2 آلائیده شده با Sn تهیه کرده و بازده ۸/۳۱ درصدی گزارش کردند که افزایش ۱۲/۱ درصدی نسبت به نمونه آلائیده نشده داشته است [۳۴].

کوندو^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۷ نیز از طریق اصلاح آند نوری TiO_2 با آرایش هم‌زمان N، F و S بازده ۱۱/۷ درصدی گزارش کردند [۳۵]. گارسبیا^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۳ تشدید پلاسمون سطحی ثنائوذرات فلز نجیب (به عنوان مثال Ag، Au) را برای متمرکز کردن نور تابشی و افزایش طول مسیر نوری انجام دادند. این عمل منجر به افزایش میزان جمع‌آوری نور شد [۳۶].

Garcia^۴

^۲ Surface Plasmon Resonance (SPR)

Kim^۱

Duan^۲

Kundu^۳

۶- منابع

- [۱۷] J. Ferber and J. Luther, "Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 54, pp. 265-۲۷۵, ۱۹۹۸.
- [۱۸] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, and A. Hinsch, "Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, pp. 1176-1188, 2006.
- [۱۹] Y.-J. Chang, E.-H. Kong, Y.-C. Park, and H. M. Jang, "Broadband light confinement using a hierarchically structured TiO₂ multi-layer for dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. ۹۷۰۷-۹۷۱۳, ۲۰۱۳.
- [۲۰] Q. Zhang, D. Myers, J. Lan, S. A. Jenekhe, and G. Cao, "Applications of light scattering in dye-sensitized solar cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 14982-14998, 2012.
- [۲۱] X. Wang, J. Tian, C. Fei, L. Lv, Y. Wang, and G. Cao, "Rapid construction of TiO₂ aggregates using microwave assisted synthesis and its application for dye-sensitized solar cells," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 8622-۸۶۲۹, ۲۰۱۲.
- [۲۲] J. Qian, P. Liu, Y. Xiao, Y. Jiang, Y. Cao, X. Ai, et al., "TiO₂-coated multilayered SnO₂ hollow microspheres for dye-sensitized solar cells," *Advanced Materials*, vol. ۲۱, pp. ۳۶۶۳-۳۶۶۷, ۲۰۰۹.
- [۲۳] P. J. Cameron and L. M. Peter, "How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells?," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. ۱۰۹, pp. 7392-7398, 2005.
- [۲۴] H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, G. Will, and P. Liu, "An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 1319-1324, 2009.
- [۲۵] N. Huang, Y. Liu, T. Peng, X. Sun, B. Sebo, Q. Tai, et al., "Synergistic effects of ZnO compact layer and TiCl₄ post-treatment for dye-sensitized solar cells," *Journal of Power Sources*, vol. 204, pp. 257-264, 2012.
- [۲۶] P. Roy, D. Kim, I. Paramasivam, and P. Schmuki, "Improved efficiency of TiO₂ nanotubes in dye sensitized solar cells by decoration with TiO₂ nanoparticles," *Electrochemistry communications*, vol. ۱۱, pp. ۱۰۰۱-۱۰۰۴, ۲۰۰۹.
- [۲۷] H. Elbohy, A. Thapa, P. Poudel, N. Adhikary, S. Venkatesan, and Q. Qiao, "Vanadium oxide as new charge recombination blocking layer for high efficiency dye-sensitized solar cells," *Nano Energy*, vol. 13, pp. ۳۶۸-۳۷۵, ۲۰۱۵.
- [۲۸] X. Chen, L. Liu, Y. Y. Peter, and S. S. Mao, "Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals," *Science*, vol. 331, pp. 746-750, 2011.
- [۲۹] T. Su, Y. Yang, Y. Na, R. Fan, L. Li, L. Wei, et al., "An insight into the role of oxygen vacancy in hydrogenated TiO₂ nanocrystals in the performance of dye-sensitized solar cells," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, pp. 3754-3763, 2015.
- [۳۰] G. H. Guai, Q. L. Song, Z. S. Lu, C. M. Ng, and C. M. Li, "Tailor and functionalize TiO₂ compact layer by acid treatment for high performance dye-sensitized solar cell and its enhancement mechanism," *Renewable Energy*, vol. 51, pp. 29-35, 2013.
- [۳۱] Y. Kim, B. J. Yoo, R. Vittal, Y. Lee, N.-G. Park, and K.-J. Kim, "Low-temperature oxygen plasma treatment of TiO₂ film for enhanced performance of dye-sensitized solar cells," *Journal of Power Sources*, vol. 175, pp. 914-۹۱۹, ۲۰۰۸.
- [۳۲] H. J. Kim, J. Kim, and B. Hong, "Effect of hydrogen plasma treatment on nano-structured TiO₂ films for the
- [۱] J. H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Recent Developments in Solid- State Dye- Sensitized Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 699-707, 2008.
- [۲] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. Curchod, N. Ashari-Astani, et al., "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers," *Nature chemistry*, vol. 6, p. 242, 2014.
- [۳] V. Sugathan, E. John, and K. Sudhakar, "Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 52, pp. 54-64, 2015.
- [۴] J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 5848-5860, 2012.
- [۵] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells," *Chemical reviews*, vol. 110, pp. 6595-6663, 2010.
- [۶] T. R. Source: ISI Web of Science .
- [۷] M. Dubey and H. He, "Morphological and Photovoltaic Studies of TiO₂ NTs for High Efficiency Solar Cells," in *Scanning Electron Microscopy*, ed: InTech, 2012.
- [۸] Y. Bai, H. Yu, Z. Li, R. Amal, G. Q. M. Lu, and L. Wang, "In Situ Growth of a ZnO Nanowire Network within a TiO₂ Nanoparticle Film for Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell Performance," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 5850-5856, 2012.
- [۹] M. R. Golobostanfard and H. Abdizadeh, "Hierarchical porous titania/carbon nanotube nanocomposite photoanode synthesized by controlled phase separation for dye sensitized solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 295-302, 2014.
- [۱۰] S. Satapathi, H. S. Gill, S. Das, L. Li, L. Samuelson, M. J. Green, et al., "Performance enhancement of dye-sensitized solar cells by incorporating graphene sheets of various sizes," *Applied Surface Science*, vol. 314, pp. ۶۳۸-۶۴۱, ۲۰۱۴.
- [۱۱] C. Karthikeyan, M. Thelakkat, and M. Willert-Porada, "Different mesoporous titania films for solid-state dye sensitised solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 511, pp. ۱۸۷-۱۹۴, ۲۰۰۶.
- [۱۲] I. Saurdi, M. Mamat, M. Musa, M. Amalina, M. Abdullah, and M. Rusop, "Photoanode of nanostructured TiO₂ prepared by ultrasonic irradiation assisted of sol-gel with P-25 for dye-sensitized Solar Cells," in *Micro and Nanoelectronics (RSM), 2013 IEEE Regional Symposium on*, 2013, pp. 258-261.
- [۱۳] D.-Y. Kim, B. N. Joshi, J.-J. Park, J.-G. Lee, Y.-H. Cha, T.-Y. Seong, et al., "Graphene-titania films by supersonic kinetic spraying for enhanced performance of dye-sensitized solar cells," *Ceramics International*, vol. ۴۰, pp. ۱۱۰۸۹-۱۱۰۹۷, ۲۰۱۴.
- [۱۴] C.-S. Chou, F.-C. Chou, F.-C. Su, and P. Wu, "Design and development of electronic-and micro-structures for multi-functional working electrodes in dye-sensitized solar cells," *Advanced Powder Technology*, vol. 25, pp. ۱۶۷۹-۱۶۸۷, ۲۰۱۴.
- [۱۵] A. G. Niaki, A. Bakhshayesh, and M. Mohammadi, "Double-layer dye-sensitized solar cells based on Zn-doped TiO₂ transparent and light scattering layers: Improving electron injection and light scattering effect," *Solar Energy*, vol. 103, pp. 210-222, 2014.
- [۱۶] A. Usami, "Theoretical simulations of optical confinement in dye-sensitized nanocrystalline solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 64, pp. 73-83, 2000.



- enhanced performance of dye-sensitized solar cell," *Applied Surface Science*, vol. 274, pp. 171-1.۲۰۱۳, ۷۵
- [۳۳] P. Das, D. Sengupta, B. Mondal, and K. Mukherjee, "A review on metallic ion and non-metal doped titania and zinc oxide photo-anodes for dye sensitized solar cells," *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, vol. 4, pp. 271-290, 2015.
- [۳۴] Y. Duan, N. Fu, Q. Liu, Y. Fang, X. Zhou, J. Zhang, *et al.*, "Sn-doped TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 8888-8893, 2012.
- [۳۵] S. Kundu, P. Sarojinijeeva, R. Karthick, G. Anantharaj, G. Saritha, R. Bera, *et al.*, "Enhancing the Efficiency of DSSCs by the Modification of TiO₂ Photoanodes using N, F and S, co-doped Graphene Quantum Dots," *Electrochimica Acta*, vol. 242, pp. 337-343, 2017.
- [۳۶] F. P. García de Arquer, A. Mihi, D. Kufer, and G. Konstantatos, "Photoelectric energy conversion of plasmon-generated hot carriers in metal-insulator-semiconductor structures," *ACS nano*, vol. 7, pp. 3581-3588, 2013.

