

مقاله پژوهشی

طراحی و ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه طبیعی مبتنی بر نانوساختارهای اکسید روی

مهسا مهدوی نیا^۱، غلامرضا کیانی^{۱*} و ایوب کریم‌زاد قویدل^۲

۱- گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۳/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۶/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۷/۲۱

چکیده

در این تحقیق اثر استفاده از نانوساختارهای اکسید روی به عنوان فوتوآند و رنگدانه طبیعی به عنوان حساس کننده، بر عملکرد سلول خورشیدی مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور از سه رنگدانه حنا، شاه‌توت و پوست پیاز قرمز به عنوان حساس کننده استفاده گردید. نانوساختارهای اکسید روی با روش ابداعی رسوب‌دهی الکتروشیمیایی ایجاد شد و تاثیر مدت زمان تولید نانوساختارها بر عملکرد نهایی سلول خورشیدی مورد واکاوی قرار گرفت. روشی که برای تهیه بستر اکسید رسانای شفاف انتخاب شده است مبتنی بر فرآیند سل-ژل بوده و ساختار فوتوآند اکسید روی توسط رسوب‌دهی الکتروشیمیایی بر روی بستر اکسید روی دوپه شده با آلومینیوم تهیه گردید. همچنین تاثیر استفاده از صفحه گرافیتی به جای پلاتین در الکتروود مقابل، جهت تقلیل هزینه‌های تولید مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد کوتاه بودن زمان رسوب‌دهی الکتروشیمیایی برای رشد نانوساختارها، موجب تسریع انتقالات الکترونی و شکل‌گیری سریع تر نانوکره‌ها بر روی بستر می‌گردد. بررسی مورفولوژی مربوط به نانوساختارهای اکسید روی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. نتایج بدست آمده نشان داد پوست پیاز قرمز که حاوی رنگدانه سیانیدین می‌باشد، دارای بهترین عملکرد در مقایسه با سایر رنگدانه‌ها است. طیف فرابنفش-مرئی (UV-Vis) این رنگدانه نشان داد که پیک جذب در ۵۲۶ nm وجود دارد که در نزدیکی محدوده طیف پر توان خورشیدی است که به سطح زمین می‌رسد. مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی تهیه شده نیز نشان داد که نمونه تولید شده با رنگدانه طبیعی پوست پیاز قرمز، با زمان رسوب‌دهی ۱۵ دقیقه و راندمان تبدیل انرژی ۱/۱٪، عملکرد قابل قبولی را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. همچنین، جایگزین نمودن صفحه گرافیتی به جای الکتروود پلاتینی نیز با ارایه عملکردی رضایت‌بخش نشان می‌دهد که این روش موجب کاهش هزینه‌های تولید سلول‌های خورشیدی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سلول خورشیدی، نانوساختارهای اکسید روی، الکتروود گرافیتی، رنگدانه طبیعی.

۱- مقدمه

چالش‌های اصلی توسعه کشورها است [۱]. همین امر توجه پژوهشگران را به توسعه منابع انرژی تجدیدپذیر معطوف کرده است [۲]. طی سال‌های اخیر تلاش‌های موثری در جهت دستیابی به انرژی پاک به منظور کاهش آلودگی‌های

محدود بودن منابع سوخت‌های فسیلی و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از مصرف این سوخت‌ها، یکی از

* **عده‌دار مکاتبات:** غلامرضا کیانی

نشانی: گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تلفن: ۰۴۱-۳۳۲۶۷۱۱، دورنگار: ۰۴۱-۳۳۳۴۰۱۹۱، پست الکترونیکی: g.kiani@tabrizu.ac.ir

مختلف، کارایی سلول خورشیدی را افزایش دهند [۱۱، ۱۲]. به طوری که بتوان از آن به عنوان یک ماده فوتوآند موثر، جایگزین دی اکسید تیتانیوم استفاده نمود. با این حال، DSSC های مبتنی بر ZnO دارای راندمان نسبتاً پایینی هستند و این چنین تصور می شود که دلیل این امر، تشکیل یک لایه تجمع یافته از رنگ/ Zn^{2+} بر روی سطح ZnO باشد [۱۱]. بنابراین، بهبود عملکرد DSSC های ساخته شده با استفاده از فوتوآند های ZnO یک چالش بزرگ محسوب می گردد. از این رو، به منظور جلوگیری از تشکیل لایه تجمع یافته رنگ/ Zn^{2+} و نیز برای بهبود انتقال الکترون، یون های روی تا حدی با یون های فلزی مختلف دوپ می شوند [۱۲].

در حقیقت TiO_2 و ZnO دارای پیوندهای الکترونی یکسان و گاف انرژی تقریباً نزدیک به هم (به ترتیب ۳/۲ و ۳/۳ الکترون ولت) هستند، ولی ZnO سرعت انتشار و نفوذ الکترون بسیار بالاتری را نسبت به TiO_2 ارائه می دهد [۱۳]. بر این اساس، انتظار می رود که سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه مبتنی بر ZnO، در مقایسه با نوع حساس شده با رنگدانه مبتنی بر TiO_2 ، واکنش های نوترکیبی کمتری را نشان دهد [۱۴]. با توجه به گزارشات موجود در منابع علمی، حداکثر بهره وری سلول های خورشیدی مبتنی بر اکسید روی، ۴٪ است که در مقایسه با سلول های خورشیدی مبتنی بر دی اکسید تیتانیوم (حداکثر بهره وری ۱۰٪) بسیار اندک است [۱۵]. همچنین مشکل اصلی در DSSC چگالی جریان پایین و راندمان تبدیل توان، به ویژه در DSSC مبتنی بر اکسید روی (ZnO) است [۱۶]. مطالعات صورت گرفته نشان می دهد که علت این مساله عمدتاً بهینه سازی ناکارآمد سلول های مبتنی بر اکسید روی است [۱۷].

تحقیقات اخیر نشان می دهد که کنترل فرآیند رشد، تاثیر زیادی بر خواص نیمه هادی ها دارد. چندین تکنیک رسوب گذاری از جمله، رسوب دهی شیمیایی بخار (Chemical Vapor Deposition) [۱۸]، کندوپاش مگنترون فرکانس رادیویی (Radio Frequency Sputtering) [۱۹]، رسوب لیزر پالسی (Pulsed Laser Deposition) [۲۰]،

زیست محیطی و حفظ منابع انرژی های تجدیدناپذیر صورت گرفته است [۳، ۴]. در این میان، سلول های خورشیدی، به عنوان اجزای فتوولتائیک (Photovoltaic devices) که قادر به تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسته هستند، تحت مطالعه وسیعی قرار گرفته اند [۵، ۶]. در بین نسل های مختلف سلول های خورشیدی موجود، نوع حساس شده با رنگدانه طبیعی (Dye-sensitized solar cell)، به دلیل مزایایی همچون فناوری ساخت ساده، وزن سبک، صرفه اقتصادی و ویژگی های نوری قابل تنظیم، توجه محققین را به خود جلب نموده است [۲، ۷]. فوتوآند، رنگدانه، الکترولیت و الکتروود مقابل (Counter Electrode) اجزای اصلی تشکیل دهنده سلول های خورشیدی حساس شده با رنگدانه می باشند [۸]. اساس کار این سلول ها مبتنی بر فناوری نیمه رساناهاست که به واسطه حضور رنگدانه، به طیفی از نور حساس گردیده است [۲]. فوتوآند در سلول های خورشیدی، الکتروودی متشکل از نیمه هادی های اکسید فلزی است و به عنوان جزئی از سلول خورشیدی که در معرض نور خورشید قرار می گیرد، شناخته می شود [۹]. یک فوتوآند معمولی شامل یک اکسید فلزی نیمه هادی با شکاف باند نوری وسیع نظیر دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید روی (ZnO) و دی اکسید قلع (SnO_2) است که عموماً برای افزایش راندمان تبدیل توان سلول خورشیدی، مورد استفاده قرار می گیرند [۹]. این لایه بر روی یک بستر اکسید رسانای شفاف (TCO) پوشش داده شده و مولکول های رنگ در آن جذب می شوند. پر کاربردترین ماده نیمه هادی در این زمینه، فاز آاناتاز دی اکسید تیتانیوم می باشد که دارای باند انرژی ۳/۲ eV است [۱۰]. در بین سایر اکسید های فلزی موجود، اکسید روی نیز به دلیل پتانسیل قابل توجهی که در بسیاری از زمینه های کاربردی از جمله سلول های خورشیدی دارند، عمدتاً برای بهبود کارایی سلول های خورشیدی فتوولتائیک، به عنوان مطالعات پیشرو، مورد علاقه محققان قرار گرفته اند [۱۱].

محققان تلاش کرده اند با بهینه سازی ریخت شناسی سطح، اندازه ذرات و ضخامت ZnO از طریق افزودن عناصر

فرآیند سل-ژل (Sol-gel) [۲۱] و پیرولیز اسپری اولتراسونیک (Hielscher Ultrasonic) [۲۲] برای رشد فیلم ZnO گزارش شده است. این روش‌ها اجازه می‌دهند که فیلم‌های خالص با کیفیت مطلوب و با نرخ بالا رسوب داده شوند [۱۲]. اکثر این روش‌ها به یک محیط کنترل شده نیاز دارند که پردازش آن را پیچیده و گران می‌کند. یکی از روش‌های امیدوارکننده برای رسوب‌گذاری فیلم، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی است. این تکنیک ساده و مقرون به صرفه بوده و آماده‌سازی آن، تک مرحله‌ای است [۱۲]. رسوب الکتروشیمیایی ویژگی‌های منحصربه‌فردی نظیر مقیاس‌پذیری، سهولت اجرا و کنترل دقیق ضخامت و مورفولوژی فیلم را ارائه می‌دهد [۲۳]. علاوه بر این، این روش رسوب‌دهی، دارای مزایای متعددی از جمله هزینه کم، راندمان مواد و بهره‌وری انرژی بالاست و یک تکنیک استاندارد در سراسر جهان بشمار می‌رود [۲۳]. علاوه بر این، تهیه لایه‌های نازک اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم با کریستالیزاسیون الکتروشیمیایی می‌تواند از نظر محیط‌زیست ایمن باشد و مواد شیمیایی غیرسمی را می‌توان در حمام‌های الکترولیتی استفاده کرد [۱۲]. آبکاری نیز یک روش ساده و آسان برای تولید لایه‌های اکسید فلزی با اشکال مورفولوژیکی مختلف است [۱۲].

ZnO بسته به ماده ناخالص می‌تواند از نوع n یا p باشد [۲۰]. بطور معمول، ناخالصی‌های نوع n عناصری از خانواده اسکاندیم، خانواده بور، کربن و هالوژن‌ها هستند. برای اکسیدهای رسانای شفاف مبتنی بر ZnO، فرآیند دوپینگ نوع n در مقیاسه با دوپینگ نوع p که از نظر فناوری چالش برانگیزتر است، آسان‌تر است [۲۲]. لذا برای کاربرد اکسیدهای رسانای شفاف (TCO)، عناصر گروه ۱۳ جدول تناوبی شامل بور، آلومینیوم، گالیم و ایندیم به عنوان عامل دوپینگ برای بهبود هدایت الکتروشیمیایی ZnO استفاده شدند [۱۱]. در میان این عناصر، آلومینیوم (Al) به دلیل هزینه کم، غیرسمی بودن، و مهمتر از همه شفافیت بالای آن در ناحیه طیفی مرئی و مادون قرمز نزدیک و همچنین مقاومت

الکتروشیمیایی پایین، مزایای برتری نسبت به سایر مواد مذکور دارد [۱۱]. ZnO دوپ شده با آلومینیوم، یک ماده جذاب کم هزینه برای کاربرد در TCO است و جایگزین بسیار خوبی برای اکسید ایندیم دوپ شده با قلع (ITO) است. براساس گزارشات موجود در منابع، مشخص شده است که خواص لایه نازک آلومینیوم دوپ شده بر روی اکسید روی، به توزیع آماری جهت‌گیری کریستالوگرافی آن بستگی دارد [۱۶، ۱۱]. علاوه بر این، تنظیم این جهت‌گیری‌ها به عنوان یک پارامتر حیاتی برای بدست آوردن ویژگی‌های مورد نظر لایه نازک ZnO برای کاربردهای تعیین شده است. همچنین اثبات شده است که با کنترل سطح محتوای دوپینگ Al، می‌توان خواص ویژه مورد نیاز لایه نازک ZnO مانند رسانایی و شفافیت را بهینه کرد [۱۱]. در واقع، افزایش سطح دوپینگ Al باعث تغییر خواص نوری و الکتروشیمیایی می‌شود [۹]. در یکی از پژوهش‌هایی که در این حوزه انجام شده، محققین توانستند فوتوآندهای اکسید روی دوپ شده با منیزیم را تهیه کنند که طبق بررسی‌های انجام شده در رابطه با تاثیر غلظت منیزیم بر انتقال الکترون و کاهش بازترکیبی، مشخص گردید که افزایش قابل توجهی در میزان ولتاژ مدار باز و بازده به میزان ۲/۵۳٪ مشاهده می‌شود [۲۴]. در تحقیقی دیگر، عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه طبیعی که از نانو ساختارهای اکسید روی به عنوان فوتوآنند بهره گرفته شده، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که استفاده از عصاره رنگ چغندر راندمان تبدیل انرژی را به میزان ۲/۶۵٪ بهبود می‌دهد [۲۵]. در تداوم تلاش پژوهش‌گران، یک گروه تحقیقاتی توانست سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه N719 را که از نانو ساختارهای اکسید روی با ریخت‌شناسی‌های مختلف در فوتوآنند تهیه کنند. یافته‌های این تحقیق نشان داد که عملکرد سلول خورشیدی تهیه شده مبتنی بر فوتوآنند اکسید روی، بالاترین راندمان تبدیل نوری ۲/۱۱٪ را برای ساختارهای شبه نانورس و به دنبال آن نانومشور ۱/۱۱٪ و نانومشور توخالی ۰/۱۸٪ دارد [۲۶]. در بررسی دیگر، محققان موفق شدند خواص

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق به منظور آماده‌سازی بستر شیشه‌ای و تنظیم pH محلول رنگدانه، از اسید سولفوریک ۹۸٪ و سدیم هیدروکسید (ساخت شرکت مجلی) استفاده شد. از استون، اتانول، متانول (ساخت شرکت مجلی)، ایزوپروپانول، آمیل الکل (ساخت شرکت مرک آلمان) به عنوان حلال بهره گرفته شد. جهت رشد نانو ساختارهای اکسید روی از استات روی دو آب، نترات روی شش آب و هگزا متیلن تترآمین (ساخت شرکت مرک آلمان) استفاده گردید. از پتاسیم یدید، اتیلن گلیکول و ید (ساخت شرکت مرک آلمان) به عنوان اجزای زوج اکسایش/کاهش در تهیه الکترولیت استفاده شد. همچنین از نترات آلومینوم نه آب (ساخت شرکت مرک آلمان) به عنوان عامل دوپ کننده اکسید روی و از اتانول آمین (ساخت چین) به عنوان پایدار کننده در تهیه سل استفاده گردید. جهت بررسی مورفولوژی نانو ساختار تهیه شده و آنالیز عنصری از FE-SEM مدل TESCAN-MIRA3 و دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Siemens D500 استفاده شد. همچنین به منظور شناسایی و مشخصه‌یابی عملکرد سلول خورشیدی، از منبع تغذیه سوئیچینگ Megatek-MP 3005D ۱۲ V (Switched mode power supply) و مولتی‌متر دیجیتال GDM-396 Modern Digital Multimeter بهره گرفته شد. به منظور آماده‌سازی بستر شیشه‌ای به عنوان فوتوآند، از شیشه اسلاید معمولی در ابعاد $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ استفاده شد. زدایش آلودگی‌ها و ناخالصی‌ها موجود روی بستر به ترتیب توسط شستشو با محلول‌های ۳٪ وزنی سدیم هیدروکسید و ۵٪ وزنی اسید سولفوریک انجام شد. سپس بسترهای شیشه‌ای توسط آب مقطر شستشو داده شده و به مدت ۳ دقیقه درون استون، تحت عملیات شستشوی تراسونیک قرار گرفتند.

در این تحقیق، از بین روش‌های متنوعی که برای پوشش‌دهی و ایجاد لایه نازک نانو ساختاری اکسید روی بر روی بستر شیشه‌ای وجود دارد، از روش سل-ژل استفاده گردید [۲۹].

نانومیله‌های اکسید روی دوپ‌شده با آلومینیوم به روش هیدروترمال را در کاربرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه N719 بهبود ببخشند [۱۶]. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که راندمان سلول خورشیدی تهیه شده با نانو ساختار اکسید روی دوپ‌شده با ۱٪ از آلومینیوم به میزان ۰/۲٪ است که بهبود ۲۰۰ برابری را نسبت به اکسید روی بدون دوپ است [۱۶]. در بررسی دیگر، فوتوآندهای اکسید روی از طریق رسوب الکترونیکی در پتانسیل‌های ۱-، ۱/۲- و ۱/۴ V- تهیه شدند. در نتایجی که از این تحقیق ارائه گردید، مشخص شد که سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه N719 با ساختار فوتوآند اکسید روی که به صورت الکتروشیمیایی در ولتاژ ۱/۴- رسوب کرده بود، بهترین راندمان را معادل ۰/۳۱٪ و ضریب پرشدگی ۰/۵۲ را عرضه می‌نماید [۲۷]. همچنین گروهی از محققین فوتوآندهای حاوی ساختارهای اکسید روی دوپ‌شده با آلومینیوم و مس را تهیه کردند که نتایج آنالیز این ساختارها در سلول خورشیدی منجر به راندمان ۰/۴۹٪ و ۰/۵۵٪ به ترتیب برای سلول‌های خورشیدی مبتنی بر Cu-ZnO و Al-ZnO شد [۲۸].

بر اساس مطالعات انجام شده، در زمینه کنترل رشد نانو ساختارها در فوتوآند تهیه شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی اکسید روی دوپ‌شده با آلومینیوم، تحقیقات جامعی صورت نگرفته است. لذا هدف از این تحقیق، بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه طبیعی از طریق بکارگیری نانو ساختارهای اکسید روی دوپ‌شده با آلومینیوم رشد یافته با روش ابداعی رسوب الکتروشیمیایی بر روی بستر فوتوآند برای نخستین بار می‌باشد. همچنین تاثیر رنگدانه‌های طبیعی پوست پیاز، حنا و شاه‌توت به عنوان حساس کننده در نانو ساختار فوتوآند اکسید روی مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین استفاده از صفحه گرافیتی به عنوان الکترود به جای نمونه‌های رایج پلاتینی جهت تقلیل هزینه‌ها و اقتصادی کردن سلول‌های تولیدی از سایر نوآوری‌های پژوهش کنونی است.

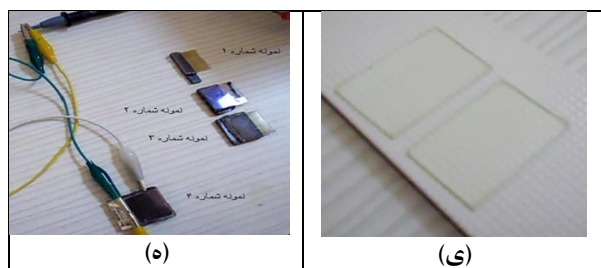
۳ g از پوست پیاز خرد شده به ۱۵۰ mL آب مقطر اضافه و به مدت ۶ ساعت در داخل حمام آب گرم با دمای 65°C قرار گرفت. پس از آن مخلوط صاف گردیده و در یخچال نگهداری گردید. رنگدانه حاصل به میزان اندکی اسیدی بوده و pH معادل ۶/۵ داشت. با توجه به اینکه pH ایده آل جهت حساس سازی اکسید روی بین ۵ تا ۷/۵ است [۳۰]. چنین به نظر می رسد که محلول بدست آمده به لحاظ اسیدیته مناسب می باشد. در حالی که این پنداشت اشتباه بود، زیرا تمامی ساختارهای حاصل از اکسید روی اعم از لایه نازک یا نانوساختار، تحت pH اسیدی به سرعت حل می شوند [۱۳]. از این رو در زمان حساس سازی باید pH خنثی باشد. بدین منظور قبل از اقدام به حساس سازی، محلول حاصل به اندازه نصف غلظت اولیه رقیق شده و در داخل حمام آب 60°C قرار گرفت و پس از آن بستر در داخل محلول رنگدانه غوطه ور گشته و با فواصل ۳ تا ۵ دقیقه توسط آب مقطر شسته و در دمای اتاق خشک گردید. برای تهیه رنگدانه شاه توت، ابتدا میوه در دمای 45°C با وزن ثابت خشک و سپس آسیاب و الک گردید و در نهایت ۰/۵ g از میوه خشک شده در ۵ mL آب مقطر سونیکیت گردید [۳۱].

رنگدانه حنا با استفاده از روش سوکسله، استخراج گردید. بدین ترتیب که ابتدا ۸ g از پودر حنا درون کاغذ صافی، در مخزن استخراج رنگدانه سوکسله قرار می گیرد. سپس ۱۰۰ mL اتانول به بالن سوکسله افزوده می شود. سوکسله مجهز به یک کندانسور می باشد که حلال در حین برگشت به پایین گرم شده و بخار حلال توسط بازوی تقطیر به سمت بالا منتقل می شود. حلال گرم محفظه حاوی ماده جامد را پر کرده و مقداری از ترکیب مورد نظر در حلال گرم حل می شود. زمانی که مخزن سوکسله به طور کامل پر شد این محفظه، به صورت خودکار تخلیه و حلال مجدداً به داخل محفظه تقطیر وارد می شود و این چرخه بارها تکرار گشته و در نهایت ماده مورد نظر در ظرف تقطیر تغلیظ می گردد. مزیت استفاده از این روش، صرفه جویی در مقدار حلال مصرفی می باشد [۳۲].

بدین منظور در فرآیند سل-ژل، از استات روی دو آبه، به همراه پایدارکننده اتانول آمین در حلال ایزوپروپانول بهره گرفته شد. نخست ۴/۶ mL از اتانول آمین به ۳۵ mL از حلال ایزوپروپانول افزوده شد. بعد از انحلال کامل اتانول آمین در حلال، به میزان ۸/۲ گرم استات روی دو آبه و ۰/۳ نیترات آلومینیوم نه آبه (معادل با ۲٪ مولی از Al نسبت به Zn)، به محلول فوق اضافه گردید. ترکیبات حاصل به منظور رسیدن به محلولی شفاف، به مدت ۱ ساعت در دمای 60°C تحت هم زدن قرار گرفتند. پوشش دهی توسط دستگاه پوشش دهی چرخشی (Spin Coating) با افزودن ۱ mL از محلول تهیه شده به صورت قطره به قطره انجام شد و پس از اتمام مراحل پوشش دهی، فیلم حاصل به مدت ۱ ساعت در داخل کوره با دمای 450°C قرار گرفت تا عمل پخت تکمیل گردد [۱۶].

از روش الکتروشیمیایی، برای رشد نانوساختارهای اکسید روی بر روی بستر TCO استفاده گردید. فیلم اکسید روی ساخته شده به روش پوشش دهی چرخشی، پس از سپری شدن ۲۴ ساعت، جهت استفاده در فرآیند رسوب دهی الکتروشیمیایی (Electrochemical Deposition) مورد استفاده قرار گرفت. سل الکتروشیمیایی تهیه شده متشکل از دو الکتروود آند و کاتد می باشد که الکتروود آند، شامل فلز روی و الکتروود کاتد، شامل فیلم اکسید روی آلائیده شده با آلومینیوم است. همچنین از محلول حاوی 0.025 M نیترات روی ۶ آبه، به عنوان الکتروولیت در این سل استفاده شد. آند و کاتد به طور مورب در داخل الکتروولیت قرار گرفت و فرآیند رشد در ۱۰ الی ۲۰ دقیقه تکمیل شد. پس از آن الکتروود کاتد با آب مقطر شسته و خشک گردید و لایه ای خاکستری رنگ بر روی فیلم اکسید روی تشکیل شد. بستر حاصل از عمل الکتروشیمیایی، در کوره با دمای 340°C به مدت ۴۵ دقیقه نگهداری شد و پس از خروج از کوره و سرد شدن، آماده حساس سازی با رنگدانه گردید [۱۲].

به منظور حساس سازی فوتوآند اکسید روی از رنگدانه های طبیعی حنا، شاه توت و پوست پیاز قرمز استفاده شد. نخست



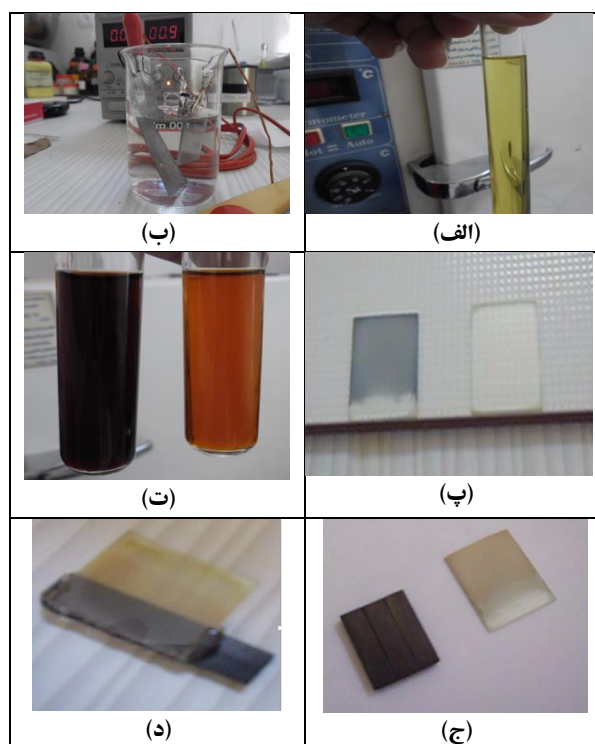
شکل ۱: مراحل آماده‌سازی سلول خورشیدی: الف) سل با شفافیت مطلوب جهت بکارگیری در فرآیند سل-ژل، ب) نحوه قرارگیری الکترودها در روش الکتروشیمیایی، پ) پوشش خاکستری ایجاد شده ناشی از واکنش الکتروشیمیایی، ت) محلولی از رنگینه‌های حنا (سمت راست) و پوست پیاز قرمز (سمت چپ)، ج) فوتوآند حساس شده با رنگینه (سمت راست تصویر) و کاتد گرافیتی (سمت چپ تصویر)، د) سل آماده تست با سطح تقریبی 1 cm^2 ، ی) فیلم اکسید روی دوپه شده با آلومینیوم پس از مرحله پخت، ه) نمونه‌هایی از سل‌های ساخته شده برای استخراج نتایج.

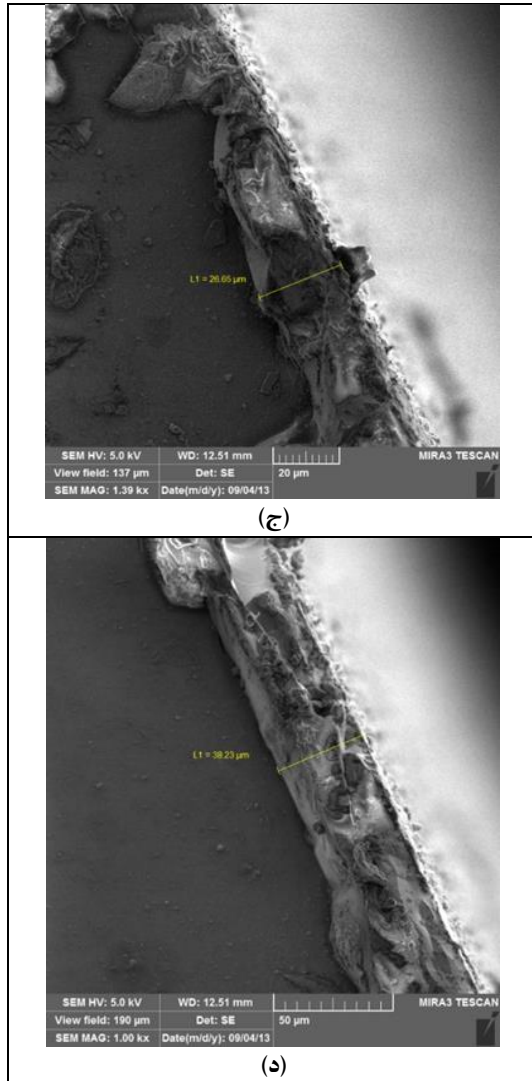
۳- نتایج و بحث

تعدادی از میکروگراف‌های بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲ آورده شده است. ریخت‌شناسی ساختارهای نانوکره اکسید روی رشد یافته بر روی فوتوآند که به روش سل-ژل و رشد الکتروشیمیایی تهیه شده است در این تصاویر قابل مشاهده است. این تصاویر در بزرگنمایی‌های ۴۵، ۷۰، ۱/۳۹ و 1 kX نشان داده شده‌اند. در شکل ۲ (الف) (ب)، اندازه میکروکره‌های اکسید روی حاصل، در محدوده $250\text{--}90 \text{ nm}$ می‌باشند که تاثیرات مثبتی در جذب پرتوهای نور دارند [۳۴]. این میکروکره‌ها متشکل از تعداد زیادی نانوکریستال در اندازه 20 nm هستند. مشاهده می‌شود که نانوکریستالیت‌ها با ساختار مزوپور، سطح داخلی بزرگی را به منظور جذب بیشتر رنگدانه فراهم می‌کنند [۱۴]. از سوی دیگر، میکروگراف‌های نانوساختار اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم، طبق مراجع تغییرات قابل توجهی در ریخت‌شناسی سطح نسبت به فیلم‌های اکسید روی دوپ نشده دارند که نشان‌دهنده ادغام موفقیت‌آمیز آلومینیوم به عنوان یک عامل

مابع الکترولیت با محلولی متشکل از حلال اتیلن گلیکول، با غلظت 0.5 M از پتاسیم یدید و 0.12 M از ید تهیه گردید. تهیه مواد مورد استفاده در الکتروود مقابل با توجه ویژگی اکسیدکنندگی الکترولیت یدید/تری یدید و شاخص فعالیت کاتالیزوری مواد، بسیار محدود می‌باشد [۳۳]. لازم به توضیح است مقادیر و غلظت‌های مواد اشاره شده در این بخش بر مبنای مراجع ذکر شده انتخاب شده است.

در این تحقیق به جای استفاده از پلاتین، از صفحات گرافیتی به عنوان الکتروود مقابل استفاده شد که با توجه به ویژگی عدم جذب الکترولیت در گرافیت، باید دقت بسیاری منظور شود. در نهایت، دو قطعه آند و کاتد تهیه شده توسط چسب حرارتی به یکدیگر متصل گردیده و تزریق الکترولیت در آن‌ها صورت پذیرفت و سلول خورشیدی حساس شده به رنگدانه طبیعی تهیه گردید. در شکل ۱، مراحل آماده‌سازی سلول خورشیدی مذکور آورده شده است.



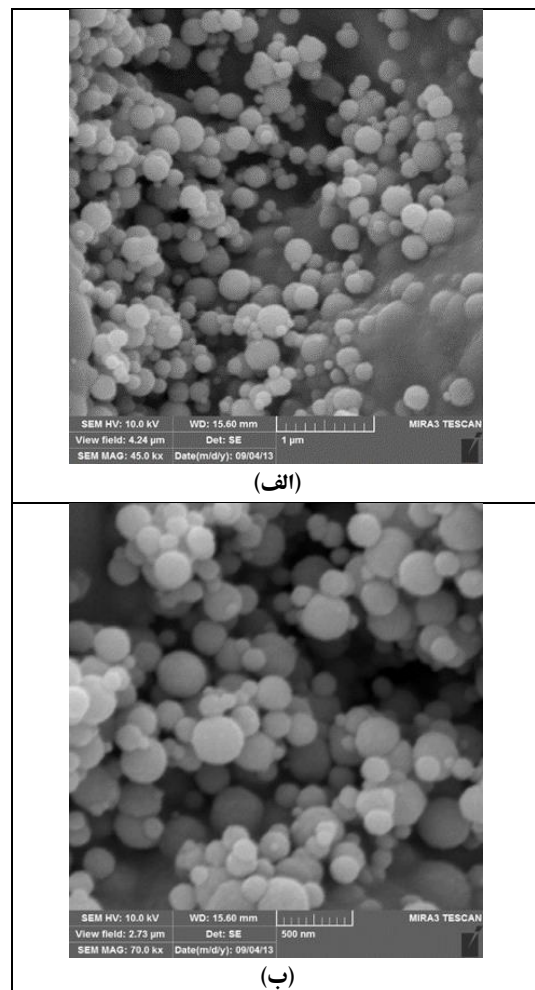


شکل ۲: تصاویر SEM ساختارهای نانوکره اکسید روی، الف و ب) نانوساختارهای اکسید روی رشد یافته بر روی فوتوآند، ج و د) ضخامت نانوساختار اکسید روی در فوتوآند.

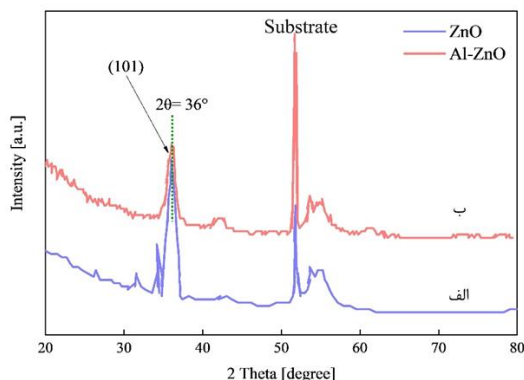
شکل ۳، نمودار توزیع اندازه هیدرودینامیکی نانوکره‌های اکسید روی را نشان می‌دهد که از آنالیز تصاویر SEM به کمک نرم‌افزار ImageJ 1.52V استخراج گردیده است. اندازه این دانه‌ها در گستره ۱۰۰ تا ۳۵۰ nm می‌باشد. مطابق با نمودار، میانگین اندازه ذرات ۱۸۰ nm و انحراف از معیار به میزان ± 45 nm می‌باشد. یافته‌های تصاویر SEM نیز نتایج این آنالیز را تایید می‌نماید که نشان از توزیع مناسب اندازه نانوذرات می‌باشد.

در شکل ۴، آنالیز عنصری نانوساختار اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم آورده شده است که آلومینیوم در ساختار اکسید

دوپ کننده می‌باشد [۲۸]. نتایج یافته‌های آنالیز XRD نیز این موضوع را تایید می‌کند [۲۸]. با بررسی نتایج حاصل از نمونه‌ها مشخص گردید با توجه به اینکه فرآیند ساخت برای کلیه نمونه‌ها یکسان بوده و تفاوت آن‌ها، تنها در مدت زمان واکنش الکتروشیمیایی برای رشد ساختار فوتوآند است. لذا چنین به نظر می‌رسد که افزایش ضخامت ساختار فوتوآند، نسبت به ضخامت بهینه، می‌تواند موجب کاهش شاخص‌های کیفی سلول خورشیدی گردد. به لحاظ اینکه نمونه فوتوآند آماده شده برای تصویربرداری SEM، به مدت ۱۵ دقیقه، تحت واکنش الکتروشیمیایی قرار گرفته، از این رو نتایج حاصل از SEM می‌تواند دلیلی بر خصوصیات فوتوآند نمونه تهیه شده با پوست پیاز قرمز باشد. در شکل ۲ (ج و د) ضخامت فوتوآند از ۲۶/۶۵ تا ۳۸/۲۳ μm برای نمونه فوق بدست آمده است که نشان‌دهنده ضخامت مطلوب می‌باشد.

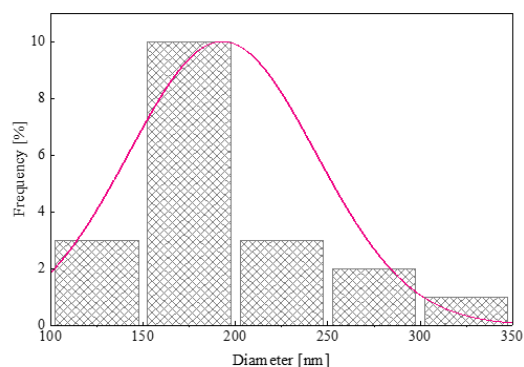


جایگزین Zn^{2+} در شبکه ZnO شود یا وارد ساختار ZnO شود [۱۶]، و یا در مقادیر کمتر از حد تشخیص دستگاه باشند.



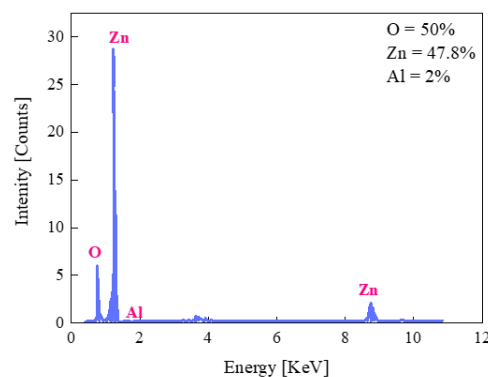
شکل ۵: طیف پراش اشعه X، الف) اکسید روی خالص، ب) اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم.

ارزیابی های اولیه نشان داد که رنگدانه استخراج شده از پوست پیاز قرمز عملکرد مطلوب تری را نسبت به سایر رنگدانه ها از خود نشان می دهد، لذا طیف جذبی مربوط به این رنگدانه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ الف، نشان دهنده طیف جذبی رنگدانه های طبیعی می باشد [۳۵]. از آن جایی که رنگدانه پوست پیاز قرمز، حاوی ساختارهای سیانیدین دارای گروه های هیدروکسیل به عنوان اهداکننده الکترون می باشد [۳۶]. که این گروه ها قادر هستند به دلیل وجود جفت الکترون ناپیوندی روی اکسیژن، اثرات رزونانسی قوی تری برقرار کرده و موجب بهبود رسانایی سیستم شوند و نیز به جهت دارا بودن هیدروژن اسیدی، برهمکنش موثرتری با سطح نیمه رسانا برقرار کرده و سبب تسریع انتقال الکترونی شوند [۱۴]. بنابراین مشاهده می شود که ناحیه طیف جذبی آن جهت استفاده در سلول خورشیدی مطلوب بوده و دارای پیک جذب ۵۲۶ nm در ناحیه مرئی می باشد. با توجه به اینکه بخش عمده ای از نور خورشید در طیف ۵۴۰ nm به سطح زمین می رسد [۳۷]. به نظر می رسد که نزدیکی پیک جذب بدست آمده با این پیک موجب بهبود راندمان سل گردد. همچنین با توجه به شکل، مشخص می گردد که عصاره حنا، دارای بیشینه جذب ۲۸۰ nm در



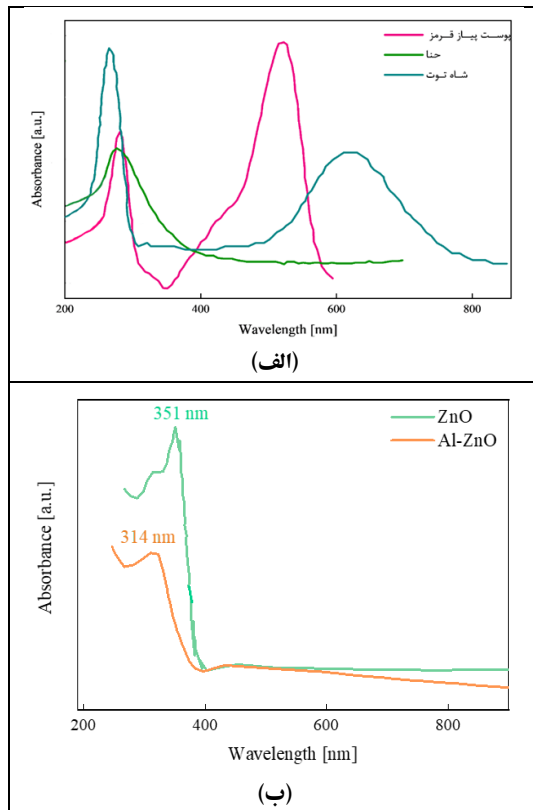
شکل ۳: نمودار توزیع اندازه هیدرودینامیکی نانو ساختار اکسید روی.

روی با تغییرات غلظت ۰/۲٪ می باشد که روند صحیح فرآیند دوپ شدن اکسید روی را تصدیق می کند. همچنین غلظت بالای Al سبب تحریک کمتر الکترون ها شده و همان طور که از تصاویر FESEM و EDS نیز مشهود است، افزایش غلظت منجر به افزایش قطر نانوکره ها با چگالی کم می شود. به طوری که می تواند بر مقدار کارایی سلول خورشید تاثیر گذارد [۱۶].



شکل ۴: میکروگراف EDS نانو ساختار اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم.

شکل ۵، الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) لایه های اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم و اکسید روی بدون دوپ را نشان می دهد. قله های پراش قوی در محدوده $2\theta = 36-36/5^\circ$ مرتبط با صفحه (۱۰۱)، نشان دهنده ویژگی پلی کریستالی فیلم های رسوب شده با ساختار ورتزیت (wurtzite) است [14]. با توجه به الگوهای پراش، قله ای برای اکسیدهای آلومینیوم مشاهده نمی گردد، زیرا آلومینیوم می تواند



شکل ۶: طیف جذبی فرابنفش-مرئی، (الف) طیف جذبی رنگدانه‌های طبیعی حنا، شاه‌توت و پوست پیاز قرمز، (ب) طیف جذبی نانوساختار اکسید روی خالص و دوپ شده با آلومینیوم.

عملکرد رنگدانه‌های طبیعی و نیز نانوساختارهای اکسید روی در سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه توسط پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی نظیر فاکتور پرشدگی، جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز و راندمان تبدیل انرژی مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق، به تعداد ۳ عدد سل خورشیدی با فرآیند ساخت یکسان برای تمام نمونه‌ها تهیه گردید که تنها تفاوت آن‌ها در مدت زمان واکنش الکتروشیمیایی برای رشد نانوساختارهای اکسید روی بود. در فوتوآنند حساس شده با رنگدانه پوست پیاز قرمز (نمونه ۱) مدت زمان رشد نانوساختارها ۱۵ دقیقه و در سایر نمونه‌ها ۲۰ دقیقه است. منحنی‌های چگالی جریان-ولتاژ مربوط به این نمونه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است و پارامترهای فوتوالکتریک مربوط به سلول خورشیدی رنگدانه‌ای در جدول ۱ فهرست

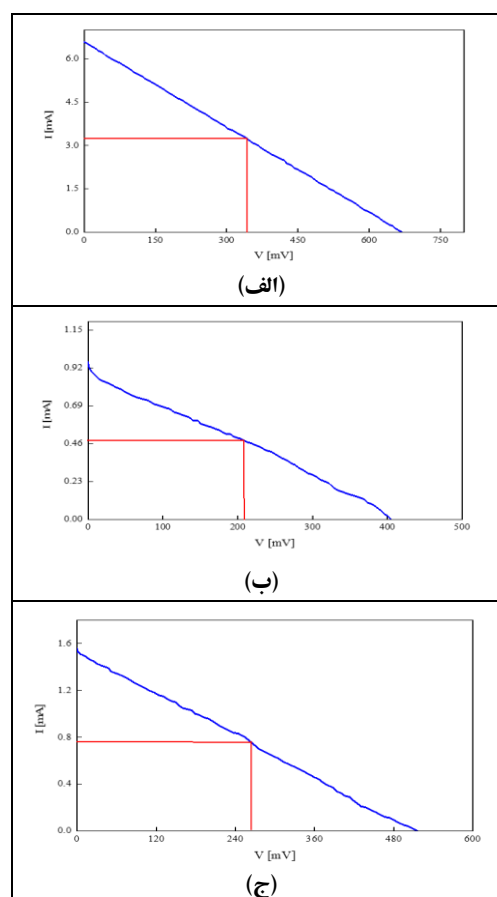
ناحیه مرئی می‌باشد، از این رو راندمان برداشت نور در پوست پیاز بیشتر از حنا می‌باشد به طوری که غلظت عصاره حنا به میزان قابل توجهی بر میزان جریان نوری تاثیر گذار بوده و باعث بروز یک سری مقاومت می‌شود که در نهایت موجب کاهش جریان نوری جمع‌آوری شده و افت کارایی سلول خورشیدی می‌شود [۳۲]. شاه‌توت منبع غنی از رنگدانه‌های آنتوسیانین می‌باشد که بیشینه طیف جذبی برای این رنگدانه در ۲۵۰ nm می‌باشد. بنابراین با توجه به بالا بودن میزان طیف جذبی در رنگدانه پوست پیاز قرمز، این رنگدانه عملکرد مطلوب‌تری را نسبت به سایر رنگدانه‌ها در بهبود کارایی سلول خورشیدی داشته است.

علاوه بر این، خواص نوری نانوساختارهای مبتنی بر ZnO دوپ شده و بدون دوپ آماده شده از طریق طیف‌سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. طیف حاصل برای هر دو نمونه ZnO خالص و ZnO آلائیده شده با Al، در شکل ۵ ب، نشان داده شده است. یک پیک جذب قوی در ۳۱۴ nm برای نانوذرات اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که این پیک به طور قابل توجهی به سمت رنگ آبی (هرگونه کاهش در طول موج، با افزایش متناظر در فرکانس یک موج الکترومغناطیسی) تغییر می‌کند که مربوط به پیک نانوذرات اکسید روی خالص (۳۵۱ nm) است. این جابه‌جایی به سمت محدوده آبی به اثر بورستین موس (Burstein-Moss) نسبت داده می‌شود که افزودن مقداری دوپ‌کننده منجر به تغییر در فاصله بین نوار هدایت و ظرفیت شده و در پی آن انرژی انتقال برای فوتون را به همراه خواهد داشت. این امر منجر به حرکت سطح فرمی به سمت نوار رسانایی به دلیل افزایش غلظت الکترون از یون‌های Al می‌شود. دوپینگ یون‌های آلومینیوم (نوع n) با افزودن سطوح انرژی الکترون در نزدیکی نوار رسانایی، سبب افزایش رسانایی نیمه‌هادی ذاتی می‌گردد و الکترون در این سطوح انرژی می‌تواند به راحتی به نوار رسانایی برانگیخته شود [۳۸].

افزایش تحرک الکترون‌ها شده و افزایش در میزان ولتاژ مدار باز را به همراه دارد [۱۶].

در بررسی و مقایسه نتایج حاصل از این تحقیق با منابع دیگر در جدول ۱، مشاهده می‌گردد که ولتاژ مدار باز در نمونه ۱ در این تحقیق، $6/7 \text{ mV}$ و پارامتر یاد شده در تحقیقات ژانگ و همکارانش [۳۴] $6/3 \text{ mV}$ می‌باشد که نشان‌دهنده عملکرد مناسب نمونه ۱ می‌باشد ولی به لحاظ شدت جریان، نتایج نمونه ۱ بسیار اندک از نمونه تهیه شده در مرجع [۳۴] می‌باشد. توجه این موضوع به تفاوت در ساختار فیزیکی بستر فوتوآند مرتبط می‌باشد. از آنجایی که بستر نمونه مرجع [۳۴] شیشه FTO می‌باشد که هدایت غیرقابل قیاسی با بستر اکسید روی آلاییده شده با آلومینیوم دارد، چنین به نظر می‌رسد که اختلاف نسبتاً شدیدی ما بین شدت‌های جریان اتصال کوتاه ناشی از هدایت بستر آند باشد که با بررسی نتایج مشخص می‌گردد که تفاوت نسبتاً بارزی در نمونه ۱ با سایر نمونه‌های دیگر وجود دارد. همچنین در جدول ۲، به مقایسه پارامترهای موثر در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای تهیه شده با سایر مراجع پرداخته شده است. از بررسی و مقایسه نتایج چنین استنباط می‌شود که تهیه نانو ساختارهای اکسید روی با روش رسوب الکتروشیمیایی، راندمان و فاکتور پرشدگی بالایی را نسبت به نمونه‌های مشابه داشته و به میزان ۵/۵ برابر بهبود در میزان راندمان نمونه‌های تهیه شده بدون روش رسوب الکتروشیمیایی حاصل شده است. همچنین بهبود ۳۵ برابری در نمونه تهیه شده با روش رسوب الکتروشیمیایی بدون به کارگیری دوپ‌کننده مشاهده شده است. دلیل تفاوت در نتایج برخی نمونه‌ها را می‌توان به پایین بودن ولتاژ مدار باز و جریان اتصال کوتاه رنگدانه‌های طبیعی نسبت داد که افت بازده سلول خورشیدی را به همراه خواهد داشت. لذا می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از رنگدانه‌های آلی می‌تواند عملکرد مطلوب‌تری را به دنبال داشته باشد، اما به منظور تقلیل هزینه‌ها در تهیه سلول خورشیدی استفاده از رنگدانه‌های طبیعی علی‌رغم کاهش جزئی راندمان توصیه می‌گردد.

گردیده است. با توجه به شکل ۷ الف، که مربوط به نمونه ۱ می‌باشد مشاهده می‌گردد که این نمونه عملکرد مطلوبی را از نظر راندمان و فاکتور پرشدگی نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد. دلیل این امر تفاوت در زمان واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد که برای نمونه ۱ این مدت زمان کمتر است. از این رو، کوتاه بودن زمان رسوب‌دهی الکتروشیمیایی برای رشد نانو ساختارها در فوتوآند، موجب تسریع انتقالات الکترونی و شکل‌گیری سریع‌تر نانو کره‌ها بر روی بستر می‌گردد. و از طرفی، اکسید روی به دلیل نقص ذاتی در ساختار کریستالی و مورفولوژی خاص، نقش بسزائی را در ممانعت از باز ترکیب جفت الکترون-حفره دارا بوده و موجب افزایش سطح رنگدانه و جذب پرتوهای نور می‌شود [۱۳]. همچنین افزودن آلومینیوم در ساختار اکسید روی سبب



شکل ۷: منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه طبیعی، الف) نمونه ۱، ب) نمونه ۲، ج) نمونه ۳.

جدول ۱: مقایسه نتایج پارامترهای فتوالکتریک سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه طبیعی.

سل خورشیدی	جریان مدار کوتاه (mA cm^{-2})	ولتاژ مدار باز (mV)	بیشینه شدت جریان	بیشینه ولتاژ	بیشینه توان خروجی	فاکتور پرشدگی	راندمان (%)
نمونه ۱	۰/۶۷۵	۶/۷	۳/۲۲	۰/۳۴۳	۱/۱۰	۲۵	۱/۱
نمونه ۲	۰/۴۰۵	۱	۰/۴۸	۰/۲۰۵	۰/۱۲	۲۴	۰/۳۳
نمونه ۳	۰/۵۲۰	۱/۶	۰/۷۸	۰/۲۶۲	۰/۲۰	۲۵	۰/۷

نمونه ۱: فوتوآند حساس شده با رنگدانه پوست پیاز قرمز
نمونه ۲: فوتوآند حساس شده با رنگدانه حنا
نمونه ۳: فوتوآند حساس شده با شاه توت

جدول ۲: جدول مقایسه مشخصه های سلول خورشیدی رنگدانه ای ساخته شده با مراجع دیگر.

انواع سلول های خورشیدی	نوع رنگدانه	ولتاژ مدار باز (V)	بیشینه ولتاژ (V)	جریان اتصال کوتاه (mA)	بیشینه شدت جریان (mA)	فاکتور پرشدگی	راندمان %	مراجع
نانوساختار اکسید روی دوپ شده با ۱٪ از آلومینیوم	N719	۰/۵۶	-	۱/۲۴	-	۰/۳	۰/۲	[۱۶]
اکسید روی با ساختار نانورس	N719	۰/۵۲	۰/۳۶	۵/۸۹	۴/۳۶	۰/۵۲	۲/۱	[۲۶]
ساختارهای اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم و مس	N719	۰/۵۴۷	-	۱/۵۳	-	۱۷/۱۸	۰/۴۹	[۲۸]
اکسید روی تهیه شده به صورت الکتروشیمیایی	N719	۰/۴۷	-	۰/۱۳	-	۰/۵۲	۰/۰۳۱	[۲۷]
نانوساختار اکسید روی بدون دوپ کننده		۶/۳	-	۱۸/۷	-	۴۵/۱	۵/۴	[۳۴]
کار پژوهشی حاضر	پوست پیاز قرمز	۶/۷	۰/۳۴۳	۰/۶۷۵	۳/۲۲	۲۵	۱/۱	-

۴- نتیجه گیری

ثانویه بررسی گردید. نتایج مهم بدست آمده از این تحقیق را می توان بصورت زیر خلاصه نمود:

استفاده از روش رسوب الکتروشیمیایی (ED) به عنوان روشی ابداعی برای رشد نانوساختارهای اکسید روی، تاثیر مثبتی بر عملکرد سل خورشیدی دارد. رنگدانه استخراج شده از پوست پیاز قرمز، با زمان رسوب دهی الکتروشیمیایی کمتر (۱۵ min) و پارامترهایی نظیر ولتاژ مدار

در این تحقیق، سل خورشیدی مبتنی بر نانوساختارهای اکسید روی، حساس شده با رنگدانه طبیعی تهیه شده از پوست پیاز، حنا و شاه توت تهیه و مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه بر بررسی تاثیر رنگدانه ها، تاثیر مدت زمان رشد نانوساختارهای اکسید روی بر عملکرد سلول خورشیدی به عنوان فاکتور

- باز $6/6 \text{ mV}$ ، جریان مدار کوتاه $0/67 \text{ mA cm}^{-2}$ و در نهایت راندمان $1/1\%$ ، عملکرد مطلوب تری را نسبت به سایر رنگدانه‌ها از خود نشان داد.
- با توجه به اینکه روند حساس سازی ZnO با رنگدانه، مستلزم انحلال اکسید روی و تشکیل کمپلکس روی با رنگدانه است، لذا لازم است تا قبل از عملیات حساس سازی به روش شبه غوطه‌وری pH محلول حساس کننده در ۷ تثبیت شود. همچنین کنترل دما و زمان در محدوده $55-60^\circ \text{C}$ و ۲۰ دقیقه به عنوان فاکتورهای حین فرآیندی مطلوب برای حساس سازی اش شناسایی گردید.
- انتخاب گرافیت به عنوان الکتروُد، به جای پلاتین نشان داد به دلیل فعالیت کاتالیزوری مناسب در گرافیت، در صورت انتخاب گرافیتی خاص که مانع نفوذ الکترولیت مایع در آن شود، و به عنوان انتقال دهنده سریع الکترون، کارکرد قابل قبولی را می‌توان استحصالی نمود و نیز موجب صرفه اقتصادی در تهیه سل خورشیدی می‌گردد.
- ## مراجع
- [1] M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Gratzel, *Solar Energy*, **85**, 2011, 1172.
 - [2] S. Sharma, B. Siwach, S. Ghoshal, D. Mohan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **70**, 2017, 529.
 - [3] A. Andualem, S. Demiss, *Edelweiss Applied Science and Technology*, **2**, 2018, 145.
 - [4] M. Kokkonen, P. Talebi, J. Zhou, S. Asgari, S.A. Soomro, F. Elsehrawy, J. Halme, S. Ahmad, A. Hagfeldt, S.G. Hashmi, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 2021, 10527.
 - [5] O. Dupre, R. Vaillon, M.A. Green, *Physics and Engineering*, **10**, 2017, 978.
 - [6] محمدحسین عباسپور فرد، شادمان منصوری، "تاثیر استفاده توام از نانوذرات و نانوالیاف TiO_2 در الکتروُد کاتد بر بازدهی سلول خورشیدی حساس به رنگدانه طبیعی پوست انار سیاه"، نشریه نانومواد، شماره ۴۳، ۱۳۹۹، ۲۰۱.
 - [7] K. Sharma, V. Sharma, S. Sharma, *Nanoscale Research Letters*, **13**, 2018, 1.
 - [8] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **68**, 2017, 234.
 - [9] H. Esgin, Y. Caglar, M. Caglar, *Journal of Alloys and Compounds*, **890**, 2022, 161848.
 - [10] H. Ennaceri, A. Taleb, M. Boujnah, A. Khaldoun, J. Ebothe, A. Ennaoui, A. Benyoussef, *Journal of Computational Electronics*, **20**, 2021, 1948.
 - [11] S.I. Kunya, Y. Abdu, M.K. Mustafa, M.K. Ahmad, *Journal of Chemistry Studies*, **1**, 2022, 17.
 - [12] N.A. Martynova, V.N. Svishchev, L.S. Lepnev, S.P. Alieva, E.G. Chertorylskaya, *International Journal of Photoenergy*, **1**, 2019, 2019.
 - [13] R. Vittal, K.C. Ho, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **70**, 2017, 920.
 - [14] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Advanced Materials*, **21**, 2009, 4087.
 - [15] R. Shashanka, H. Esgin, V.M. Yilmaz, Y. Caglar, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **5**, 2020, 185.
 - [16] T.T. Saputrina, I. Iwantono, A. Awitdrus, A.A. Umar, *Science, Technology & Communication Journal*, **1**, 2020, 1.
 - [17] D. De, M. Sreevidhya, C.K. De, *Advances in Sustainability Science and Technology: Springer*, **4**, 2021, 81.
 - [18] T. Park, B. Kong, H.K. Cho, D. Park, J. Lee, *Physica B: Condensed Matter*, **376**, 2006, 735.
 - [19] A. Ghosh, N. Kumari, A. Bhattacharjee, *Pramana*, **84**, 2015, 621.
 - [20] W. Yang, Z. Liu, D.L. Peng, F. Zhang, H. Huang, Y. Xie, Z. Wu, *Applied Surface Science*, **255**, 2009, 5669.
 - [21] J.I. Nomoto, T. Hirano, T. Miyata, T. Minami, *Thin Solid Films*, **520**, 2011, 1400.
 - [22] J.H. Sun, S.Y. Dong, J.L. Feng, X.J. Yin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **335**, 2011, 145.
 - [23] T. Pauporte, I. Jirka, *Electrochimica Acta*, **54**, 2009, 7558.
 - [24] A. Ringleb, R. Ruess, N. Hofeditz, W. Heimbrot, T. Yoshida, D. Schlettwein, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, 2021, 8393.
 - [25] A.N. Ossai, A.B. Alabi, S.C. Ezike, A.O. Aina, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, **3**, 2020, 100043.
 - [26] A.H. Javed, N. Shahzad, M.A. Khan, M. Ayub, N. Iqbal, M. Hassan, M.I. Shahzad, *Solar Energy*, **230**, 2021, 492.
 - [27] V.F. Nunes, A.P.S. Souza, F. Lima, G. Oliveira, F.N. Freire, A.F. Almeida, *Materials Research*, **7**, 2018, 21.
 - [28] M.W. Alam, M.Z. Ansari, M. Aamir, M. Waheed-Ur-Rehman, N. Parveen, S.A. Ansari, *Crystals*, **12**, 2022, 128.
 - [29] G.M. Nam, M.S. Kwon, *Journal of Information Display*, **10**, 2009, 24.
 - [30] A. Shetty, K.K. Nanda, *Applied Physics A*, **109**, 2012, 151.
 - [31] J. Leyrer, M. Rubilar, E. Morales, B. Pavez, E. Leal, R. Hunter, *Journal of Electronic Materials*, **47**, 2018, 6136.
 - [32] K.E. Jasim, S. Al-Dallal, A.M. Hassan, *Journal of Nanotechnology*, **1**, 2012, 20.
 - [33] F.I. Chowdhury, J. Islam, A. Arof, M. Khandaker, H.M. Zayed, I. Khalil, M. Rahman, S. Islam, R. Karim, J. Uddin, *RSC Advances*, **11**, 2021, 22937.
 - [34] Q. Zhang, K. Park, G. Cao, *Material Matters*, **5**, 2010, 32.
 - [35] N.Y. Amogne, D.W. Ayele, Y.A. Tsigie, *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, **9**, 2020, 1.
 - [36] S. Haid, M. Marszalek, A. Mishra, M. Wielopolski, J. Teuscher, J.E. Moser, R. Baker, S. Zakeeruddin, M. Gratzel, P. Bauerle, *Advanced Functional Materials*, **22**, 2012, 1291.
 - [37] G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, B. Gupta, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **69**, 2017, 705.
 - [38] M.J. Akhtar, H.A. Alhadlaq, A. Alshamsan, M. Khan, M. Ahamed, *Scientific Reports*, **5**, 2015, 1.