

## مقاله پژوهشی

# تاثیر استفاده توام از نانوذرات و نانوالیاف $TiO_2$ در الکتروکاتد بر بازدهی سلول خورشیدی حساس به رنگدانه طبیعی پوست انار سیاه

محمد حسین عباسپورفرد\* و شادمان منصوری

دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی بیوسیستم

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۳/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۵/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۶/۰۵

## چکیده

در این پژوهش با استفاده از رنگدانه پوست انار سیاه به عنوان حساس کننده و نانوالیاف و ترکیب نانوذرات و نانوالیاف به عنوان بستر رنگدانه در سلول خورشیدی حساس به رنگدانه، میزان بهبود عملکرد سلول مورد بررسی قرار گرفت. رنگدانه پوست انار سیاه به دلیل دارا بودن گروه عاملی کربونیل و کربوکسیل جذب مناسبی روی نانوساختار داشت. از طرفی رنگدانه پوست انار سیاه با گستره وسیع طیف جذب نور، موجب بهبود بازدهی سلول خورشیدی شد. این موارد در مورد رنگدانه با استفاده از آنالیزهای FTIR و UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. در قسمت نانوساختار با تغییر نانوذرات به نانوالیاف و در نهایت، استفاده توام نانوالیاف و نانوذرات  $TiO_2$  افزایش بازدهی قابل قبولی مشاهده شد. بطوری که بهترین عملکرد در سلول ساخته شده با ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات با بازدهی، ۲/۱۸ درصد، فاکتور پرشوندگی ۷۹/۶ درصد، چگالی جریان اتصال کوتاه ۲/۱۸ mA و ولتاژ مدار باز ۵/۰۳۲ V مشاهده شد. برای سایر سلول‌های ساخته شده با نانوذرات، نانوالیاف، ترکیب نانوالیاف و ۳۰ درصد نانوذرات و ترکیب نانوالیاف و ۴۰ درصد نانوذرات، بترتیب بازدهی ۱/۷۷، ۱/۸۴، ۰/۶۴ و ۰/۶۱ درصد بدست آمد برای توجیه و تفسیر نتایج عملکردی، آنالیزهای SEM، FESEM و TEM برای نانوساختارها و آنالیز J-PCE، I-V، UV-Vis و EIS برای سلول‌های خورشیدی انجام شد.

**واژه‌های کلیدی:** سلول خورشیدی، حساس به رنگدانه، نانوذرات، نانوالیاف، پوست انار سیاه،  $TiO_2$ .

## ۱- مقدمه

هستند [۱]. سلول خورشیدی حساس به مواد رنگدانه (Dye Sensitized Solar Cell: DSSC) در بین نسل‌های سلول خورشیدی به دلیل ساختار ساده، قیمت پایین، توان تولید الکتریسیته در هوای ابری و زیر نور مصنوعی و همچنین سازگاری با محیط زیست مورد توجه محققین است

انرژی‌های تجدیدپذیر توانایی تامین انرژی، بدون ایجاد آلودگی هوا و گازهای گلخانه‌ای را دارند. این منابع قابل اعتماد، مقرون به صرفه بوده و از نظر زیست‌محیطی مناسب

\* عهده‌دار مکاتبات: محمد حسین عباسپورفرد

نشانی: مشهد، میدان آزادی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی بیوسیستم

تلفن: ۰۵۱-۳۸۸۰۵۸۳۴، دورنگار: ۰۵۱-۳۸۸۰۵۸۳۴، پست الکترونیکی: abaspour@um.ac.ir

مصرف کننده منتقل شده و سپس به الکتروود شمارنده (Counter Electrode (CE)) می‌رسد. الکترون‌ها در نهایت به الکتروولیت منتقل می‌شوند که در آن رنگدانه اکسید شده یک الکترون از یون  $I^-$  گرفته و جایگزین الکتروود از دست رفته می‌شود و همچنین مولکول  $I^-$  به یون  $I_3^-$  اکسید می‌شود [۴]. در نهایت، احیای یون  $I_3^-$  در الکتروود کاتد صورت می‌گیرد و این چرخه کامل می‌شود.

سلول خورشیدی حساس به رنگدانه با وجود مزایایی بسیار زیادی که نسبت به سایر سلول‌های خورشیدی دارد ولی به دلیل بازهی پایین نتوانسه به خوبی جایگاه خود را در این صنعت بدست آورد. لذا محققین زیادی با مطالعه این نسل از سلول‌های خورشیدی درصدد افزایش بازدهی این سلول‌ها بوده‌اند پژوهش حاضر نیز این راستا انجام شد.

تابحال رنگدانه‌های متعددی به عنوان حساس کننده در DSSC استفاده شده و مشاهده شده است که DSSC با رنگدانه‌های مختلف، حساس شوندگی متفاوتی ایجاد می‌کنند. رنگدانه‌هایی با خاصیت تبدیل نور به الکتروولیت مناسب ترجیح داده می‌شوند [۵]. ملکول‌های رنگدانه موجود در عصاره استخراج شده باید سطح جذب نور مناسب و نقطه اتصال قوی با  $TiO_2$  را داشته باشند. این امر می‌تواند امکان انتقال بهتر الکترون از عصاره به سطح  $TiO_2$  را حاصل کند و در نتیجه بازدهی تبدیل انرژی DSSC را افزایش دهد [۶]. رنگدانه‌های شیمیایی بازدهی تبدیل انرژی بالایی را حاصل می‌کنند، ولی معمولاً گران، کمیاب و سمی می‌باشند [۳، ۶]. رنگدانه‌های طبیعی آلی مانند فتالوسیانین، سیانین، زانتن، کومارین و غیره حساس کننده‌های ضعیفی هستند که پیوند ضعیفی با لایه  $TiO_2$  برقرار می‌کنند. این رنگدانه‌ها انتقال شار پایین و جذب نور پایین در تمام نواحی نور مرئی دارند [۷]. رنگدانه‌های طبیعی استفاده شده در DSSC اغلب شامل رنگدانه‌های استخراج شده از محصولات گیاهی مانند: گل، میوه، برگ، ریشه و غیره هستند [۸]. ویژگی مثبت رنگدانه‌های طبیعی این است که برخلاف رنگدانه‌های مصنوعی و غیر آلی، آماده‌سازی ساده، قیمت پایین، دوستدار محیط زیست،

هستند [۲]. DSSC دستگاه نیمه رساناست که بر اساس تبدیل تشعشع آفتاب به انرژی الکتریکی کار می‌کند (شکل ۱).

این دستگاه شامل اجزای مختلفی بشرح زیر است [۳]:

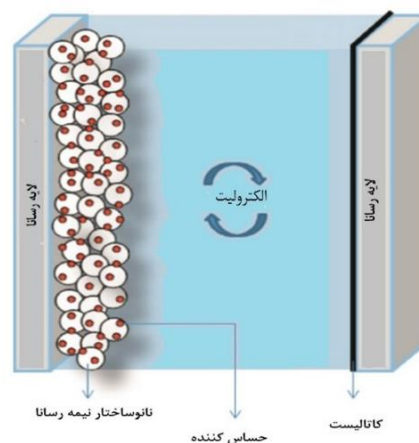
- اکسید شفاف رسانا (Transparent Conducting Oxide: TCO)، معمولاً از ماده فلئورین داپ شده با اکسید قلع FTO (Fluorine doped Tin Oxide) یا ایندیوم (Indium (ITO) doped Tin Oxide)

- لایه متخلخل از اکسید فلزی که به عنوان فوتوآند (معمولاً از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )) در سلول خورشیدی استفاده می‌شود.

- حساس کننده (مولکول‌های رنگدانه) که بر روی فوتوآند جذب می‌شوند.

- الکتروولیت، اکثراً الکتروولیت یدید-تری یدید که نقش بازتبدیل را ایفا می‌کند.

یک الکتروود شمارنده که بطور معمول از شیشه پوشانده شده با پلاتین استفاده می‌شود.



شکل ۱: ساختار و فرآیند کاری سلول خورشیدی DSSC.

در سلول‌های حساس به رنگدانه، مولکول‌های رنگدانه که بر روی سطح لایه متخلخل  $TiO_2$  جذب می‌شوند، فوتون‌های برخوردی را جذب می‌کنند و برانگیخته می‌شوند. مولکول‌های برانگیخته شده یک الکترون به باند رسانش شبکه متخلخل فوتوآند تزریق می‌کنند و خود دچار اکسایش می‌شود. الکترون‌های تزریق شده از طریق لایه  $TiO_2$  به

حساس کننده پیون قوی و جذب بالایی با نانوساختار  $\text{TiO}_2$  داشته بطوری که در بین حساس کننده‌های طبیعی جزء بهترین‌ها می‌باشد [۱۵].

از طرفی در مطالعات مختلف گزارش شده است که استفاده از نانوالیاف به جای نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به دلیل کاهش به دام‌اندازی الکترون افزایش بازدهی انتقال الکترون و در نهایت افزایش بازدهی سلول را به دنبال داشته است [۱۶]. اما نانوالیاف به دلیل کاهش سطح جذب رنگدانه حساس کننده توانایی کمتری در ایجاد بستر مناسب رنگدانه و بازدهی تبدیل نور به الکترون دارد در حالی که این موضوع در نانوذرات بیشتر است. در برخی گزارشات استفاده از نانوالیاف تاثیری منفی بر بهبود سلول داشته به همین دلیل با لایه‌نشانی لایه بسیار نازک نانوذرات بر روی نانوالیاف امکان جذب بیشتر رنگدانه و افزایش تبدیل فوتون به الکترون را می‌توان بدست آورد. پس می‌توان گفت استفاده از ترکیب نانوذرات و نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  این مشکل را حل می‌کند [۱۷].

بنابراین در این پژوهش استفاده از رنگدانه طبیعی پوست انار سیاه برای اولین بار در سلول حساس به رنگدانه بر پایه ترکیب نانوالیاف و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بکار رفته است. در این زمینه قبلاً منصوری و همکاران (۲۰۱۹) پژوهش‌هایی بر روی رنگدانه طبیعی و نانوالیاف انجام داده‌اند.

در پژوهش حاضر با توجه به مطالب گفته شده، هدف بهبود بازدهی سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه گیاهی می‌باشد. به همین منظور از دو عامل مهم و موثر در بازدهی سلول‌ها، یعنی حساس کننده و نانوساختار جاذب حساس کننده و انتقال دهنده الکترون استفاده می‌شود. در مرحله اول هدف یافتن حساس کننده مناسب است که بتواند طیف وسیع‌تری از طول موج نور را جذب کند و از طرف دیگر با گروه‌های عاملی موجود در خود پیوند مناسب و محکمی با لایه متخلخل نانوساختار برقرار کند. رنگدانه پوست انار سیاه به همین منظور انتخاب شده است تا موارد ذکر شده در مورد آن بررسی شود. لازم بذکر است رنگدانه طبیعی پوست انار سیاه برای اولین بار در سلول حساس به رنگدانه بکار برده

بطور وسیعی در دسترس و قابل تجزیه زیستی هستند [۳،۶،۷،۹]. از دیگر عوامل تاثیرگذار در بازدهی سلول‌های DSSC می‌توان به الکتروود نیمه رسانا اشاره کرد. در سیستم DSSC لایه متخلخل  $\text{TiO}_2$  سطح وسیعی برای جذب رنگدانه روی سطح الکتروود ایجاد می‌کند. معمولاً یک لایه متخلخل ۱۰-۲۰ میکرومتری با ذراتی به شعاع ۲۰ nm و تخلخل ۵۰ درصد می‌تواند نور برخوردی را جذب کند [۱۰]. از میان تمام اکسیدها،  $\text{TiO}_2$  ارزان‌تر، غیرسمی و پایدارتر می‌باشد. همچنین  $\text{TiO}_2$  میزان ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )، جریان اتصال کوتاه ( $I_{sc}$ )، بازدهی تبدیل فوتون برخوردی (Incident Photon to Current Efficiency (IPCE)) و بازدهی ( $\eta$ ) بالاتری را به عنوان الکتروود نیمه رسانا حاصل می‌کند [۱۱].

از طرفی فوتوآند‌های بر پایه نانوذرات، دارای مرزهای بین ذره‌ای بی‌شماری هستند که باعث کاهش در انتقال الکترون و طول عمر حامل‌ها می‌شود. در DSSC‌های بر پایه نانوذرات حامل‌های انتقال الکترون فرآیند تزریق را محدود می‌کنند که باعث کاهش عملکرد پخش الکترون و در نتیجه کاهش عملکرد سلول می‌شود [۱۲]. اخیراً نانوالیاف‌ها پتانسیل بالایی در دستیابی به ضریب پخش بالای الکترون در DSSC را از خود نشان داده‌اند. این به دلیل منحصر بفرود شدن مسیرهای انتقال الکترون و عدم تداخل و بازنشانی الکترون است [۱۳]. بر این اساس می‌توان گفت استفاده از نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  بجای نانوذرات می‌تواند موجب بهبود بازدهی سلول‌ها می‌شود.

بر اساس گزارشات DSSC حساس شده با آب میوه انار نیز با بازدهی ۱/۵ درصد گزارش شده است. آب میوه انار با دارا بودن فلاویلیوم (مشتقات سیانین) در pH طبیعی، دلیل پیوند خوب بین رنگدانه و  $\text{TiO}_2$  است. فلاویلیوم با رنگ قرمز و پیوند قوی با  $\text{Ti}^{4+}$  از طریق ملکول‌های آب باعث بازدهی بالا می‌شود [۱۴]. بازدهی ۱/۵ درصد در سال ۲۰۰۹ از آب انار حاوی فلاونول به عنوان یک رنگدانه‌ی مهم بدست آمد [۱۴] که نشان می‌دهد انار گزینه مناسبی برای حساس‌سازی سلول خورشیدی می‌باشد. در نتیجه‌ای مشابه انار به عنوان

## ۲-۱- سنتز نانوالیاف تیتانیوم دی اکسید

در این مرحله، نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم با استفاده از مواد اولیه مورد نیاز شامل: تیتانیوم ایزوپروپوکساید با خلوص ۹۷ درصد (شرکت سیگما آمریکا)، اتانول مطلق با خلوص ۹۹/۹ درصد (شرکت مرک)، استیک اسید گلاسیال با خلوص ۹۹/۸ درصد (شرکت مرک آلمان) و پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با وزن ملکولی ۱/۳۰۰/۰۰۰ دالتون (شرکت سیگما آمریکا)، در طی چند مرحله سنتز شد.

جهت تهیه محلول در گام اول ۰/۶ g از پلی وینیل پیرولیدن با جرم ملکولی ۱/۳۰۰/۰۰۰ دالتون در ۶ mL اتانول بدون آب در یک بشر مخلوط شد و سپس به مدت ۱۵ دقیقه تحت هم‌زنی شدید قرار گرفت. لازم بذکر است که عمل اضافه کردن پلیمر باید به تدریج صورت گیرد تا از کلوخه شدن پلیمر جلوگیری شود. به عبارتی اختلاط به صورت کامل انجام شود. در گام دوم، ۲ mL تیتانیوم ایزوپروپوکساید در ۲ mL اتانول مطلق و ۲ mL استیک اسید گلاسیال در یک بشر حل شدند. سپس محلول حاصل شده به مدت ۱۵ دقیقه تحت هم‌زنی شدید قرار گرفت. لازم بذکر است که مقدار مواد و زمان‌های بدست آمده از طریق مطالعه منابع متعدد [۱۱، ۱۷، ۱۸] و پس از تکرار بیش از ۵۰ نمونه بدست آمد که در نهایت منجر به سنتز نانوالیاف مناسب شد. در گام سوم محلول تهیه شده حاوی تیتانیوم ایزوپروپوکساید بصورت قطره‌قطره در محلول حاوی پلیمر اضافه شد. محلول نهایی به مدت ۴۵ دقیقه هم‌زنی شدید قرار گرفت. در نهایت یک محلول شفاف بدست آمد که پایه سنتز نانوالیاف است [۱۱].

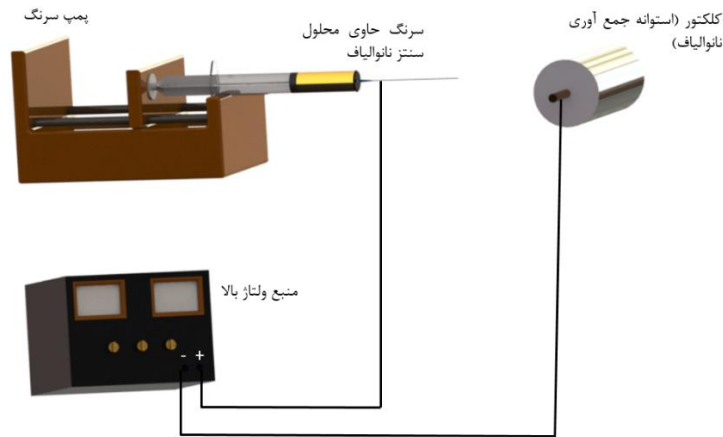
یکی از مشخصه‌های مهم محلول سنتز نانوالیاف غلظت آن است. از روش حرارت‌دهی برای کنترل و افزایش غلظت محلول سنتز استفاده می‌شود. زیرا غلظت پایین محلول باعث ایجاد کلوخه یا بید (Bead) (دانه‌های تشکیل شده در محلول که در میدان الکتریکی دستگاه الکتروریسی، الکتروریسی نشده و در میان الیاف ظاهر می‌شود) در هنگام شکل‌گیری نانوالیاف و یا حتی عدم تشکیل الیاف می‌شود.

شده است. در مرحله بعد با تغییر نانو ساختار متداول در سلول‌ها یعنی جایگزین کردن نانوذرات  $TiO_2$  با نانوالیاف  $TiO_2$  و ترکیب نانوذرات با نانوالیاف  $TiO_2$  مشکلات موجود در نانوذرات یعنی مرزهای بین ذرات، به دام‌اندازی الکترون و عدم انتقال موثر الکترون رفع شده و بهبود بازدهی سلول را با استفاده از نانوالیاف مورد بررسی قرار گیرد. در نهایت با استفاده از دو مورد ذکر شده یعنی رنگدانه پوست انار سیاه و نانوالیاف  $TiO_2$  میزان بهبود بازدهی در سلول‌ها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

در مقایسه با سایر پژوهش‌های صورت گرفته، در این پژوهش با توجه به توانایی حساس‌کنندگی که در اجزاء مختلف میوه انار وجود دارد، از پوست انار سیاه استفاده شده است. زیرا در مقایسه با دانه انار از ماده موثر بیشتری برخوردار است. از طرفی گروه عاملی‌های فراوان موجود در رنگدانه پوست انار پیوند مناسبی در مقایسه با سایر مطالعات گذشته با لایه نانو ساختار ایجاد کرد که در نهایت با توجه به آنالیزهای صورت گرفته این امر بصورت واضح مشاهده شد. همچنین ترکیب نانوذرات و نانوالیاف بصورت لایه لایه بر روی هم لایه‌نشانی شدند. این در حالی است که در سایر تحقیقات بصورت ترکیب این دو باهم در سلول بکار رفته است. روش استفاده شده در تحقیق حاضر باعث بهبود عملکرد سلول در مقایسه با سلول‌های با نانوذرات  $TiO_2$  و نانوالیاف بصورت تکی بوده است (با توجه به نتایج آنالیز مقاومت داخلی).

## ۲- فعالیت‌های تجربی

بطور کلی، ساخت سلول خورشیدی حساس به رنگدانه پوست انار سیاه بر پایه نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم دارای مراحل مختلفی از جمله: آماده‌سازی رنگدانه، سنتز نانوالیاف، مونتاژ (سرمه کردن) قسمت‌های مختلف سلول و در نهایت ساخت و تکمیل سلول می‌باشد.



شکل ۲: شماتیک فرآیند الکتروروسی نانوالیاف و تجهیزات مورد نیاز.

در یک پلیت تمیز قرار گرفت. الیاف جهت کلسینه کردن یا به عبارت دیگر کریستالی کردن ساختار الیاف و همچنین حذف و سوزاندن پلیمر، در کوره قرار داده شد تا به مدت ۲ ساعت تحت حرارت  $500^{\circ}\text{C}$  در حضور هوا قرار گیرد. در نهایت پودر کریستالی از نانوالیاف بدست آمد که در ساخت سلول خورشیدی حساس به رنگدانه مورد استفاده قرار گرفت.

نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با قطر متوسط  $20\text{ nm}$  با برند P25 از شرکت نانوتک ایتالیا تهیه شد. در این پژوهش برای استفاده توام نانوذرات و نانو الیاف در سلول خورشیدی، بر روی لایه نانوالیاف لایه‌ای از نانوذرات لایه‌نشانی شد. این لایه‌ها در سه مقدار ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد بر روی سطح نانوالیاف لایه‌نشانی شد و تاثیر آن مورد بررسی قرار گرفت.

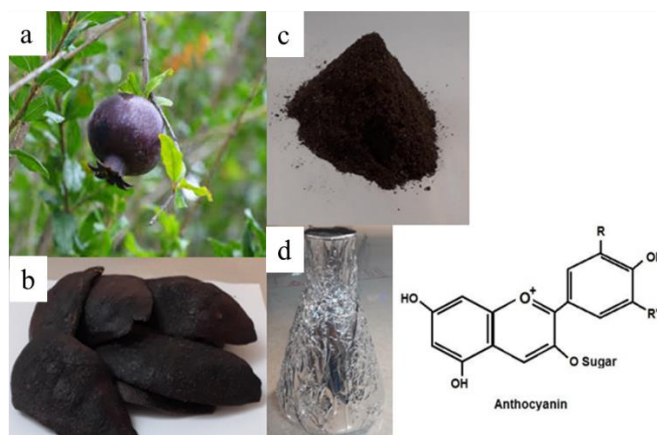
## ۲-۲- آمادگی رنگدانه

انار سیاه از منطقه اورامان کردستان جمع‌آوری و تمیز شد (شکل ۳a). پوست رویی انار سیاه بدون قسمت سفید رنگ حاوی رنگدانه آن با دقت از سایر قسمت‌های پوست انار جدا و سپس در آب دی یونیزه شستشو و تمیزکاری شد. پوست نازک سیاه رنگ انار تمیز در سایه به مدت ۳ روز به دور از نور آفتاب قرار گرفته و خشک شدند (شکل ۳b). مقداری از پوست خشک شده با آسیاب کامل خرد شد و به حالت پودری درآمد (شکل ۳c).

لازم بذکر است که PVP به عنوان پلیمر پایه به دلیل انحلال‌پذیری خوب در الکل‌ها و اسید استیک و همچنین سازگاری آن با برخی از پیش‌سازهای تیتانیا انتخاب شده است. از طرف دیگر استیک اسید جهت تثبیت محلول و کنترل واکنش هیدرولیز پیش ماده حلال اضافه شد [۱۸].

روش‌های متعددی برای سنتز نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  مانند سل-ژل، الکتروروسی و غیره وجود دارد. اما روش الکتروروسی به دلیل قیمت مناسب، تنوع، فرآیند ساده و کوتاه بسیار مورد توجه است. همچنین با استفاده از این روش می‌توان قطرهای مختلف نانوالیاف را با دقت خوبی تولید کرد [۱۷، ۱۱]. شماتیک تجهیزات فرآیند الکتروروسی در شکل ۲ نشان داده شده است.

برای انجام فرآیند الکتروروسی، محلول سنتز بلافاصله بعد از هم‌زنی در سرنگ کشیده شد. سوزن سرنگ G21 (قطر داخلی  $0.514\text{ mm}$  و قطر خارجی  $0.8192\text{ mm}$  میلی‌متر) بر روی سرنگ قرار گرفت. سرنگ کامل در پمپ سرنگ نصب و محکم شد و نرخ تزریق آن بر روی  $0.4\text{ mL}$  بر ساعت تنظیم گردید. الکتروود مثبت به سوزن و الکتروود منفی در قسمت جمع‌کننده نانوالیاف نصب شد. قسمت جمع‌کننده با فویل پوشش داده شد و سرعت آن روی  $500\text{ rpm}$  قرار گرفت. سپس ولتاژ روی  $25\text{ kV}$  تنظیم شد. پس از راه‌اندازی دستگاه الکتروروسی، الیاف بر روی کلکتور (جمع‌کننده) شروع به شکل‌گیری کردند. الیاف جمع‌آوری شده



شکل ۳: استخراج رنگدانه پوست انار سیاه حاوی انتوسیانین (a) جمع آوری انار سیاه، (b) جداسازی قسمت سیاه پوست، (c) آسیاب کردن پوست خشک شده و (d) استخراج رنگدانه.

نانوالیاف سنتز شده بعد از کلسینه شدن در هوای آزاد قرار گرفت تا سرد شود. سپس الیاف از فویل جدا شده و در محلول آبی  $0.05 \text{ mol/L}$  از  $\text{TiCl}_4$  غوطه‌ور شد. محلول آبی  $\text{TiCl}_4$  با ترکیب آب دی یونیزه و حاصل می‌شود که در آن  $\text{TiCl}_4$  بصورت قطره‌قطره به آب دی یونیزه اضافه می‌شود. لازم بذکر است که بخارات حاصل از  $\text{TiCl}_4$  بسیار سمی بوده و باید زیر هود استفاده شود و در دمای زیر صفر درجه سانتیگراد نگهداری شود [۲۰].

پس از آن شیشه FTO روی سطحی صاف قرار گرفت و خمیر نانوالیاف روی آن ریخته شد. عمل لایه‌نشانی به روش دکتر بیلد انجام شد [۲۱]. با استفاده از کاردک پلاستیکی یا میله شیشه‌ای خمیر بطور یکنواخت پخش شد و به ضخامت مورد نظر (چند میکرومتر) رسید. بعد از آماده شدن نانوالیاف لایه‌نشانی شده روی FTO، جهت بهبود چسبندگی و ارتباط الکتریکی بین آن‌ها باید حرارت داده شود. برای این کار FTO لایه‌نشانی شده به مدت ۳ دقیقه در دمای اتاق استراحت داده شد، سپس در آون به مدت ۶ min تحت دمای  $125^\circ\text{C}$  قرار گرفت. پس از حرارت‌دهی در دمای  $125^\circ\text{C}$  می‌توان لایه دیگر از نانو ساختار را لایه‌نشانی کرد. برای تثبیت لایه نانوالیاف بر روی FTO و فعال‌سازی الکتریکی نانو ساختار و ایجاد یک لایه متخلخل مناسب، در کوره و با جریان هوا

پودر حاصله در محلول اتانول و آب با نسبت ۱:۱ ریخته شد. به دلیل اثر نامطلوب تابش مستقیم نور خورشید بر محلول رنگدانه، باید ظرف حاوی محلول به مدت یک هفته در شرایط تاریک، جهت عملکرد بهتر نگه داشته شود تا رنگدانه‌ی آن کاملاً استخراج شود (شکل ۳d). بعد از یک هفته مخلوط جهت جداسازی فازها از کاغذ صافی واتمن شماره ۱ عبور داده شد محلول نهایی جهت حساس‌سازی سلول خورشیدی استفاده شد [۱۱].

### ۲-۳- ساخت سلول

لایه بستر استفاده شده در این پژوهش اکسید قلع داپ شده با فلئورین (FTO) با ضخامت ۲/۲ میلی‌متر می‌باشد. مقاومت لایه FTO تقریباً  $2/15 \text{ ohm/m}^2$  است و توانایی انتقال بالای ۸۰ درصد برای نور با طول موج ۴۰۰ nm تا ۷۰۰ nm را دارد. قبل از استفاده از شیشه FTO باید اول با آب مقطر و محلول  $0.1 \text{ mol/L}$  HCl در اتانول برای حذف محتوای آهن شسته شود. شیشه FTO با استون به مدت ۱۵ دقیقه، با متانول به مدت ۱۵ دقیقه و در نهایت با آب دی یونیزه و متانول شسته شد. استفاده از التراسونیک عمل تمیزکاری را بهبود می‌بخشد. در مرحله آخر تمیز کاری شیشه FTO به مدت ۱۸ دقیقه در سیستم  $\text{UV-O}_3$  تحت تیمار قرار گرفت [۱۹].

تحت تیمار حرارتی ۳۲۵، ۳۷۵، ۴۵۰ و ۵۰۰ °C به ترتیب به مدت ۵، ۵، ۱۵ و ۱۵ دقیقه قرار گرفت [۲۰].

در مرحله نهایی لایه با محلول ۴۰ mmol/L  $TiCl_4$  تیمار شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۵۰۰ °C قرار گرفت [۱۹]. تیمار  $TiCl_4$  سبب افزایش راندمان سلول از طریق جلوگیری از به دام افتادن الکترون یا به عبارتی جلوگیری از باز ترکیب الکترون می شود [۲۲].

لازم بذکر است که بعد از حرارت دهی الکتروود ساخته شده باید به آرامی سرد شود تا از جداسدن و ترک خوردن لایه نانوالیاف جلوگیری به عمل آید. سپس می توان لایه نانوالیاف را برش زد تا به مساحت و شکل خاص و مورد نظر در آید. ضخامت لایه  $TiO_2$  لایه نشانی شده بطور میانگین در حدود ۸  $\mu m$  بود. برای اضافه کردن لایه نانوذرات بر روی نانوالیاف لایه نشانی شده بر روی FTO تمامی مراحل فوق که در مورد نانوالیاف صورت گرفته تکرار شد. همچنین فرایند لایه نشانی نانوذرات بر روی FTO هم به روش مشابه انجام شد.

محلول رنگدانه به نسبت ۱:۱ اتانول و رنگدانه آماده شده و آنند (FTO پوشش داده شده با نانو ساختار) جهت حساس سازی در آن قرار گرفت. آنند در محلول رنگدانه به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. این عمل باعث می شود تا ملکول های رنگدانه فرصت کافی برای جذب روی نانوالیاف و نانوذرات را داشته باشند. پس از ۲۴ ساعت فوتو آنند با اتانول شسته شد تا رنگدانه های اضافی که با سطح نانومواد پیوند برقرار نکرده اند از سطح آن جدا شوند. برای الکتروود کاتد نیز از بستر FTO استفاده شد. قبل از تمیز کاری کاتد با استفاده از دریل مجهز به مته سر الماس دو سوراخ کوچک با قطر چند دهم میلی متر و از سمت رسانا در آن ایجاد شد. از این سوراخ ها جهت تزریق الکتروولیت استفاده شد. بعد از سوراخ کاری مانند آنند باید FTO تمیز کاری شود.

بعد از آماده سازی کاتد چند قطره از خمیر Pt (خمیر تهیه شده از محلول ۵ میلی مولار  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  و ایزوپروپیل الکل [۲۳]. بر روی شیشه FTO لایه نشانی شد. در نهایت

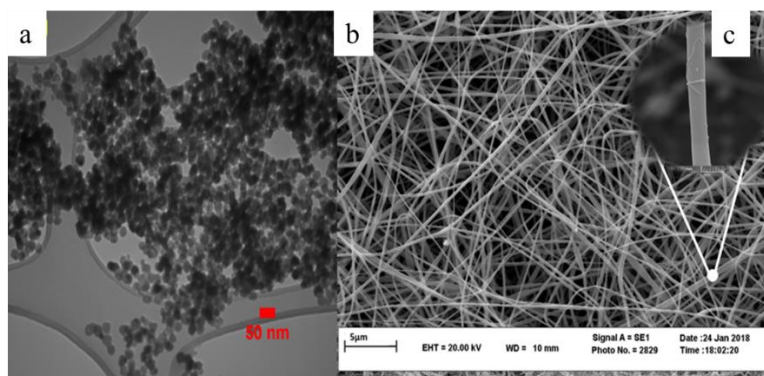
شیشه FTO با لایه Pt تحت دمای ۴۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت [۱۹]. همانند آنند باید عمل سرد کردن به آرامی صورت گیرد. تا از ترک خوردن و شکستن FTO جلوگیری شود.

فوتو آنند حاوی نانومواد (نانوالیاف و یا نانوذرات  $TiO_2$ ) حساس شده به رنگدانه و الکتروود کاتد Pt بر روی همدیگر قرار گرفتند. ولی برای چسبیدن محکم دو لایه و عدم نشی و تبخیر الکتروولیت باید بطور کامل عایق شوند. به همین دلیل از یک ماده پلیمری به نام سولارینکس استفاده شد. پلیمر به اندازه مناسب بریده شد و در بین دو لایه قرار گرفت تا از نشی الکتروولیت جلوگیری به عمل آید. حال الکتروولیت که همان الکتروولیت دید-تری یدید است از طریق سوراخ ایجاد شده به مقدار ۲ قطره در الکتروود کاتد (کاتد) تزریق شد. در نهایت سوراخ ها با استفاده از تکه ای کوچک سولارینکس پوشانده می شود.

برای بررسی عملکرد سلول های ساخته شده آنالیزهای IPCE، I-V برای سلول خورشیدی، آنالیزهای UV-Vis و FTIR برای رنگدانه و آنالیزهای SEM، FESEM، XRD و TEM برای نانوذرات و نانوالیاف انجام گرفت و نتایج گزارش شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۴a، نانوذرات  $TiO_2$  استفاده شده در این تحقیق را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود شبکه بسیار متخلخل از نانوذرات کروی با قطری حدود ۲۵ نانومتر بصورت یکدست می باشند که قطر رایج نانوذرات قابل استفاده در سلول های خورشیدی DSSC در گزارشات مختلف است. این نانوذرات از شرکت نانوتک ایتالیا تهیه شد. تخلخل بوجود آمده توسط نانوذرات باعث ایجاد مساحت سطح بزرگتری جهت جذب رنگدانه و در نهایت افزایش سطح موثر جذب نور توسط رنگدانه می شود. مشخصه های مهم نانوالیاف شکل، قطر و ویژگی های سطحی (موفولوژی) الیاف می باشد.



شکل ۴: (a) بررسی ویژگی‌های سطحی نانوساختارها، (b) تصویر SEM از نانوالیاف الکترونیسی شده و (c) تصویر FESEM از نانوالیاف بکار رفته در این پژوهش.

جدول ۱: پارامترهای دخیل در فرآیند سنتز نانوالیاف  $TiO_2$ .

نوع کلکتور (گرد یا مسطح)	سرعت کلکتور (rpm)	نرخ تزریق (mL/h)	فاصله TCD (mm)	ولتاژ (kV)	مقدار TIPP (mL)	مقدار PVP (g)
گرد	۵۰۰	۰/۴	۱۵۰	۲۵	۴	۱/۲

تغییر داد. براساس روش ذکر شده تمام پارامترهای عنوان شده جهت سنتز نانوالیاف صورت گرفت که در جدول ۱ ارائه شده است.

همانطور که در شکل ۴c مشاهده می‌شود، الیاف تولید شده دارای سطحی ناهموار و متخلخل (برای وضوح بهتر به شکل ۴b مراجعه شود) هستند که عامل مهم جذب ذرات رنگدانه و پیوند مناسب با آن است. همچنین نانوالیاف تولید شده دارای قطر کمتر به دلیل تراکم بیشتر امکان جذب بیشتر رنگدانه را فراهم می‌آورد و از طرفی تراکم خوب به دلیل قطر کم نانوالیاف با افزایش رنگدانه بیشتر موجب افزایش جذب نور می‌شود. نانوالیاف الکترونیسی شده بدون تیمار حرارتی (کلسینه کردن) دارای سطحی تقریباً صاف هستند. وقتی این الیاف تحت تیمار حرارتی قرار می‌گیرند به حالت کریستالی با سطح متخلخل درمی‌آیند که باعث افزایش سطح موثر جذب رنگدانه و در نتیجه افزایش جذب نور و افزایش بازدهی سلول می‌شود. همچنین با افزایش حرارت کلسینه کردن، رشد ساختاری الیاف  $TiO_2$  نیز بیشتر می‌شود [۲۴].

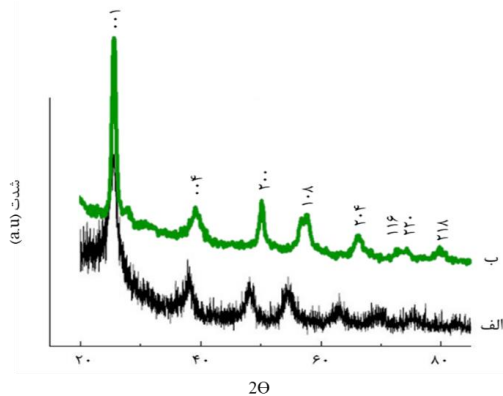
این پارامترها را می‌توان با میکروسکوپ الکترون روبشی (شکل ۴b) و میکروسکوپ الکترون روبشی میدان پراکنش (Field emission scanning electron microscope: FESEM) (شکل ۴c) مشخص نمود. البته این کار بوسیله FESEM با وضوح و قدرت بیشتر انجام می‌شود که به روشنی مشاهده می‌شود. این عکس یکی از چندین نمونه نانوالیاف سنتز شده می‌باشد.

هنگامی که غلظت محلول (میزان پلیمر) و TIPP موجود در آن مناسب باشد الیاف یک دست، بدون بید (دانه) و قطر در مقیاس نانو حاصل می‌شود.

در هنگام الکترونیسی با تغییر در پارامترهای مختلف محلول و دستگاه الکترونیسی از جمله: مقدار پلیمر PVP و تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TIPP) در محلول، ولتاژ بین نوک سوزن و کلکتور نانوالیاف، تغییر فاصله بین نوک سرنگ و سطح کلکتور (TCD)، نرخ تزریق محلول با استفاده از پمپ سرنگ، تغییر سرعت چرخش کلکتور و حتی نوع کلکتور در دستگاه الکترونیسی، می‌توان قطر و طول نانوالیاف را



مقدار خود کاهش پیدا کند [۲۳]. دلیل اهمیت فاز آاناتاز، ساختار پایدار آن [۲۵] و همچنین انتقال الکترون موثرتر و بهبود کارایی DSSC است [۲۴]. شکل ۵، الگوی پراش پرتو ایکس نانوالیاف سنتز شده را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش XRD، این دما برای الیاف سنتز شده  $510^{\circ}\text{C}$  بوده است.



شکل ۵: الگوی XRD، الف) نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و ب) نانوالیاف  $\text{TiO}_2$ .

همانطور که از این شکل مشاهده می‌شود پیک‌های پراکنش بصورت عمده فقط حاوی یک فاز کریستالی هستند. که به فاز آاناتاز ساختار کریستالی نانوالیاف اشاره دارد. همچنین از پیک‌ها مشاهده می‌شود که ساختار نانوالیاف با شدت زیادی کریستالی شده‌اند و دارای هیچ نوع ناخالصی کریستالی (فاز روتایل) در ساختار خود نیستند. ساختار کریستالی نانوالیاف سطح موثر بیشتر جذب رنگدانه را به دلیل ساختار بسیار متخلخل خود بوجود می‌آورند و از طرفی فاز آاناتاز خالص باعث پایداری بیش تر سلول می‌شود.

در این پژوهش آنالیز ساختار کریستالی نمونه‌های آماده شده بوسیله گسیل اشعه ایکس با استفاده از تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1/154.05\text{ nm}$ ) در محدوده  $2\theta$  و بازه  $20^{\circ}$  تا  $80^{\circ}$  انجام شد. شکل ۵، الگوی پراکنش XRD پراکنش فاز خالص آاناتاز نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  را در نقطه اوج‌های مختلف نشان می‌دهد. این نقطه اوج‌ها (پیک‌ها) در  $25.3^{\circ}$ ،  $38.1^{\circ}$ ،  $48.1^{\circ}$ ،  $54.9^{\circ}$ ،  $62.7^{\circ}$ ،  $69.3^{\circ}$  و  $70.1^{\circ}$  به ترتیب با عنوان پراکنش  $(101)$ ،  $(004)$ ،  $(200)$ ،  $(105)$ ،  $(211)$ ،  $(204)$ ،  $(116)$ ،  $(220)$  و  $(215)$  سطوح آاناتاز  $\text{TiO}_2$  هستند. فاز دیگری در نتیجه

علاوه بر این نانوالیاف تولید شده قبل از تیمار حرارتی دارای قطر بیشتری بوده‌اند ( $435\text{ nm}$ ) ولی بعد از تیمار حرارتی قطر نانوالیاف ( $315\text{ nm}$ ) کاهش یافت. علت کاهش قطر نانوالیاف می‌تواند مربوط به سوخته شدن ترکیبات آلی و پلیمر PVP باشد. زیرا با افزایش دما ترکیبات آلی و پلیمر PVP سوخته و از بین می‌روند [۲۵]. همچنین سوزاندن پلیمر باعث می‌شود پلیمر داخل متخلخل سطح نانوالیاف از بین برود و سطح متخلخلی در الیاف بوجود آید که عامل مهمی در افزایش بازدهی سلول می‌باشد.

عموماً آنالیز XRD جهت بررسی ساختار کریستالی و تعیین فاز نانوالیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در بررسی XRD ساختار کریستالی نانوالیاف  $\text{TiO}_2$ ، دو فاز روتایل و آاناتاز آن دارای اهمیت است. به عبارت دیگر نتیجه اعمال تیمار حرارتی را مشخص می‌کند [۲۴].

بطور کلی نانوالیاف سنتز شده علاوه بر الیاف خالص نیمه‌رسانا حاوی ناخالصی پلیمر (PVP) و مواد آلی می‌باشد. از این جهت باید خالص سازی شوند؛ یعنی پلیمر و مواد آلی آن‌ها حذف گردد. بنابراین نانوالیاف سنتز شده  $\text{PVP-TiO}_2$  به مدت ۲ ساعت در هوای داغ تحت تیمار حرارتی  $510^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. برای بررسی رفتار حرارتی  $\text{PVP-TiO}_2$ ، پراش پرتو ایکس نانوالیاف‌ها بررسی شد (شکل ۵). لازم بذکر است که تیمار حرارتی تا دمای  $510^{\circ}\text{C}$  سبب کریستالی شدن ساختار الیاف و کاهش وزن می‌شود. کاهش وزن با حذف مواد آلی و کریستالی شدن نانوالیاف قابل توجه است. دما در تیمار حرارتی باید به حدی برسد که ساختار کریستالی نانوالیاف به فاز آاناتاز (در فاز آاناتاز یا کریستالی اتم‌ها به صورت مرتب و با نظم مشخصی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. بنابراین نیرویی که اجزای آن را در کنار هم نگه می‌دارد همان نیروی یکنواخت بین مولکولی و اتمی است که ساختار پایداری را داراست) کامل برسد. به عبارت دیگر فاز روتایل (ساختار روتایل یا آمورف به صورت آرایه‌های منظم در کنار هم مرتب نشده‌اند و نظم خاصی ندارند؛ بنابراین ساختار پایداری ندارند) که مدنظر نیست به کمترین

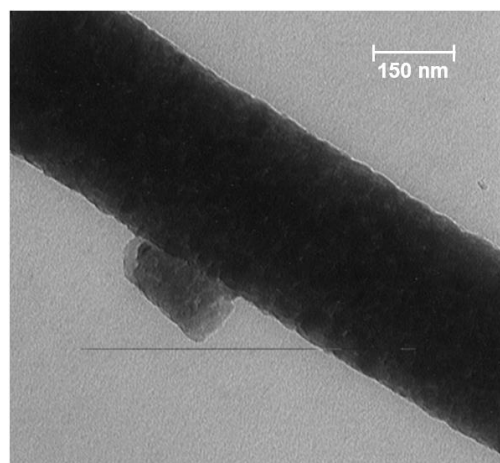
خورشیدی DSSC می‌باشد. همچنین در عکس TEM نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  مطابق با مواردی که در آنالیز XRD بیان شد دارای ساختار کریستالی هستند.

آنتوسیانین‌ها (آنتوسیانین از ترکیب آنتوسیانیدین و قند تشکیل می‌شود) ترکیبات ابتدایی برخی از رنگدانه‌های گیاهان در طبیعت هستند و غالباً در میوه‌ها، ساقه‌ها، گل‌ها و برگ درختان یافت می‌شود. با توجه به اینکه آنتوسیانین رنگ‌های قابل دید را در محدوده قرمز تا آبی از خود نشان داده است، حساس کننده‌هایی با بازده بالا برای نیمه رساناهایی با گاف انرژی بالا شناخته شده‌اند [۲۶].

جذب شیمیایی رنگدانه‌ها بر روی سطح نانو ساختارهای  $\text{TiO}_2$  به واسطه وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل ( $-\text{OH}$ )، استرها و گروه‌های کربونیل ( $\text{C}=\text{O}$ ) در رنگدانه گیاهان اتفاق می‌افتد [۲۷]. رنگدانه گیاهان غالباً آنتوسیانین و کلروفیل هستند که فوتون‌های تابیده شده از نور خورشید را جذب و الکترون‌های خود را از حالت پایین‌ترین اوربیتال خالی (LUMO) به حالت بالاترین اوربیتال خالی (HOMO) تهیج می‌کنند و گروه‌های عاملی، الکترون را به باند انرژی  $\text{TiO}_2$  تزریق می‌کنند [۲۸]. آنالیز FTIR، جهت بررسی وجود این گروه‌های عاملی موثر در جذب رنگدانه روی فیلم  $\text{TiO}_2$ ، انجام شد. نانوالیاف و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  خالص دو پیک جذب در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۲۳۶۰ و  $\text{cm}^{-1}$  ۷۲۴ را نشان می‌دهد [۲۹]. با توجه به شکل ۷ که مربوط به رنگدانه استخراج شده از پوست انار سیاه می‌باشد، در طیف مزبور رنگدانه باند پهن در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۲۸۰۰-۳۵۰۰، پیک نشان دهنده گروه عاملی هیدروکسیل (OH) ساختار آنتوسیانیدین و قند متصل به آن می‌باشد که به وضوح این باند در طیف نانوالیاف‌هایی که دارای رنگدانه هستند مشاهده می‌شود (شکل ۷).

باند  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۰۰ در طیف رنگدانه مربوط به گروه کربونیل در ساختار آنتوسیانین است که در طیف نانوالیاف‌های رنگدانه‌دار نیز مشاهده می‌شود که تاییدی بر اتصال رنگدانه به سطح نانوالیاف می‌باشد. علاوه بر این پیک‌های ظاهر شده در طیف FTIR در بازه  $\text{cm}^{-1}$  ۲۸۰۰-۳۵۰۰، مربوط به گروه

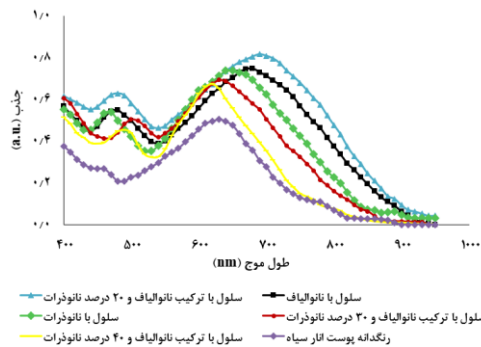
آنالیز نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  مشاهده نشد. همچنین از نتایج آنالیز XRD مشخص است که با افزایش در میزان نرخ تزریق یا به عبارتی قطر نانوالیاف ساختار کریستالی بهبود پیدا می‌کند. از طرفی با افزایش نرخ تزریق به دلیل مقدار بیشتری از TIPPO در هوا (واکنش با رطوبت) ساختار بلندتر و با تخلخل بیشتر شکل می‌گیرد زیرا نظم در تشکیل الیاف کمتر در نهایت ساختار متخلخل تری رو بدست می‌دهد که عامل موثری در افزایش راندمان سلول است.



شکل ۶: تصویر TEM نانوالیاف الکترونیسی شده  $\text{TiO}_2$ .

شکل ۶ تصویر TEM از نانوالیاف سنتز شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، الیاف کاملاً یکدست و با طول مناسب سنتز شده‌اند. همچنین تاییدی بر آنالیز SEM و FESEM در مورد قطر و یکنواختی در سطح الیاف می‌باشد. بر اساس این شکل می‌توان دریافت که ساختار الیاف بصورت بلورهای بهم چسبیده هستند که در یک ساختار میله‌ای کنار هم دیگر قرار گرفته‌اند. به عبارتی می‌توان گفت این عکس مرتب‌سازی دوره‌ای اتم جهت تشکیل یک نقشه اتمی دارای ساختار کریستالی خوب از نانوالیاف را نشان می‌دهد. از طرفی مورفولوژی یا ناهمواری در سطح الیاف در این عکس کاملاً واضح بوده و تاییدی بر آنالیز FESEM در سطح الیاف می‌باشد. این ساختار متخلخل عامل مناسبی در جذب موثر رنگدانه بر روی نانوالیاف می‌باشد. همچنین عامل موثری در افزایش سطح جذب نور و افزایش بازدهی سلول

را ایجاد کرده و در نهایت بهبود چشم گیری در جذب نور موثر داشته است. به عبارت دیگر می تواند نقش موثری در عملکرد بهتر سلول داشته باشد.

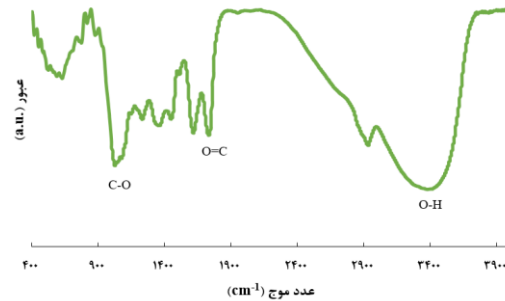


شکل ۸: نمودار جذب طیف نور رنگدانه، رنگدانه جذب شده بر روی نانوذرات، جذب شده بر نانوالیاف و ترکیب نانوالیاف و نانوذرات.

شکل ۹ طیف IPCE مربوط به رنگدانه پوست انار سیاه جذب شده بر روی نانوذرات و نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  می باشد. سلول خورشیدی حساس به رنگدانه پوست انار سیاه میزان جذب بیشینه حدود  $480 \text{ nm}$  نانومتر را برای تمامی سلول های بر پایه نانوذرات و نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  نشان می دهد که در اثر جذب موثر رنگدانه اتفاق می افتد. نتیجه حاصل از IPCE در این آزمایش تاییدی بر توانایی جذب فوق العاده نور توسط فوتوآند بر پایه ترکیب نانوالیاف و  $20\%$  درصد نانوذرات  $\text{TiO}_2$  می باشد.

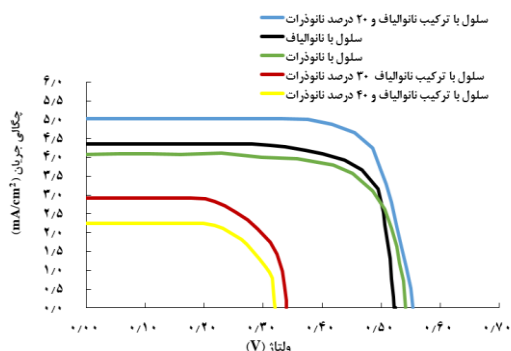
در این آزمایش همانطور که از شکل ۹ مشاهده می شود سلول DSSC ساخته شده بر پایه نانوالیاف و  $20\%$  درصد نانوذرات بیشینه پیک تبدیل فوتون به الکترون را دارا می باشد. این در حالیست که سلول بر پایه نانوالیاف  $40\%$  درصد نانوذرات مقدار بیشینه بسیار کمتری نسبت به دیگر سلول ها از خود نشان داده است. به عبارتی می توان گفت تغییر نانو ساختار سلول از نانوذرات به نانوالیاف و همچنین ترکیب نانوالیاف با نانوذرات تاثیر بسزایی در بازده تبدیل فوتون (IPCE) دارد و این به دلیل سطح جذب رنگدانه و ایجاد پیوند محکم بین نانو ساختار و ملکول های رنگدانه می باشد.

عاملی  $\text{C}=\text{O}$  در حدود  $3500 \text{ cm}^{-1}$  و گروه عاملی متیل  $(\text{CH}_3)$  در  $3500 \text{ cm}^{-1}$  می باشد [۳۰].



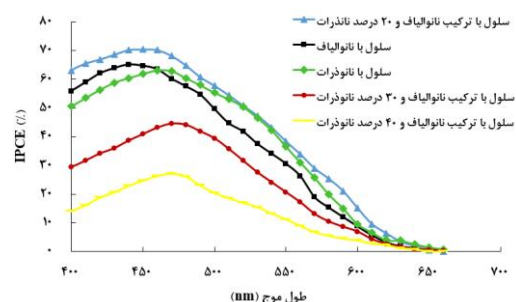
شکل ۷: طیف FTIR مربوط به رنگدانه پوست انار سیاه.

شکل ۸ طیف جذبی رنگدانه، رنگدانه جذب شده توسط نانوذرات و نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  لایه نشانی شده بر روی فوتوآند، در نمونه های مختلف را نشان می دهد. همانطور که از نمودار شکل ۸ مشخص است رنگدانه پوست انار سیاه در بازه  $400$  تا  $900 \text{ nm}$  جذب نور دارد که اوج جذب نور در محدوده  $450$  تا  $760 \text{ nm}$  در نمودار جذب همه نمونه ها کاملاً واضح می باشد. این جذب قوی در این محدوده نشان دهنده باند تهیج رنگدانه پوست انار سیاه و تاییدی بر نتایج حاصل از داده های IPCE است. اوج جذب فوتوآند با ترکیب نانوالیاف و  $20\%$  درصد نانوذرات بهبود چشمگیری نسبت به سایر نمونه ها داشته است. در طی این تحقیقات مقدار رنگدانه جذب شده روی فوتوآند نیز مورد بررسی قرار گرفت. الکتروود P25 (حاوی نانوذرات) مقدار جذب رنگدانه  $89 \text{ mg/cm}^2$  را داشته است. این در حالیست که فوتوآند های بر پایه نانوالیاف  $\text{TiO}_2$  و ترکیب نانوالیاف با نانوذرات از  $0/4$  تا  $40\%$  درصد بترتیب مقدار جذب رنگدانه  $92 \text{ mg/cm}^2$ ،  $106 \text{ mg/cm}^2$  و  $86 \text{ mg/cm}^2$  را داشته اند. براساس نتایج به دست آمده واضح است که فوتوآند ها در حد مناسبی رنگدانه را بطور موثر جذب کرده اند. فوتوآند آماده شده با ترکیب نانوالیاف و  $20\%$  درصد نانوذرات به دلیل تخلخل بیشتر جذب رنگدانه بیشتر، سطح جذب نور بیشتری



شکل ۱۰: نمودار جریان-ولتاژ پنج نمونه سلول ساخته شده با نانوذرات، نانوالیاف و ترکیب نانوالیاف و نانوذرات.

سلول خورشیدی DSSC ساخته شده با نانوذرات ۲۵ نانومتری چگالی جریان اتصال کوتاه  $4/08 \text{ mA/cm}^2$  ولتاژ مدار باز  $0/541 \text{ V}$ ، فاکتور پرشوندگی ۷۷ درصد و بازدهی تبدیل انرژی ۱/۷۷ درصد را از خود نشان داد. از طرفی سلول خورشیدی DSSC ساخته شده با نانوالیاف  $300 \text{ nm}$  نانومتر بازدهی  $1/84$  درصد، جریان اتصال کوتاه  $4/347 \text{ mA/cm}^2$ ، ولتاژ مدار باز  $0/522 \text{ V}$  و فاکتور پرشوندگی ۸۱ درصد را حاصل کرد. همانطور که ملاحظه می شود نمونه تهیه شده از ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات به ترتیب دارای بازدهی تبدیل انرژی، فاکتور پرشوندگی، چگالی جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز به ترتیب  $2/18$  درصد،  $79/6$  درصد،  $0/544 \text{ V}$  و  $5/032 \text{ mA/cm}^2$  بود. این نتایج برای نمونه با ترکیب نانوالیاف و ۳۰ درصد نانوذرات به ترتیب برابر  $0/64$  درصد،  $82$  درصد،  $2/914 \text{ mA/cm}^2$  و  $0/339 \text{ V}$  بود. در نهایت ویژگی نمونه با ترکیب نانوالیاف و ۴۰ درصد نانوذرات، بازدهی تبدیل انرژی  $0/64$  درصد، فاکتور پرشوندگی  $82$  درصد، جریان اتصال کوتاه  $2/245 \text{ mA/cm}^2$  و ولتاژ  $0/320 \text{ V}$  بود. از نتایج حاصل شده می توان دریافت که سلول ساخته شده بر پایه ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات با بازدهی  $2/18$  درصد بیشترین بازدهی تبدیل انرژی را دارد.



شکل ۹: بازدهی تبدیل فوتون به الکترون (IPCE) برای ۵ نوع سلول ساخته شده بر پایه نانوذرات، نانوالیاف و ترکیب نانوالیاف و نانوذرات.

مقدار طول موج بیشینه برای تمام سلولها در حدود  $450-650 \text{ nm}$  بود. واضح است که IPCE متأثر از نور برخوردی یا شدت و گاف انرژی نور برخوردیست. اگر شدت بالا و انرژی نامتناسب نور جذب شود (همانند طول موج  $470 \text{ nm}$  برای ترکیب نانوالیاف و ۴۰ درصد نانوذرات) بازده تبدیل فوتون به جریان سلول خورشیدی بیشترین مقدار نخواهد بود. همچنین اگر نور برخوردی دارای انرژی مناسب با شدت قابل قبول باشد (همانند طول موج  $460 \text{ nm}$  برای ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات) بیشترین بازدهی تبدیل فوتون به جریان اتفاق می افتد [۳۱].

مقدار بیشینه بازدهی فوتون به الکترون سلولهای بر پایه نانوذرات P25، نانوالیاف و ترکیب نانوالیاف و نانوذرات  $0/4$  تا  $40$  درصد بترتیب برابر  $70/41$ ،  $65/10$ ،  $62/86$ ،  $44/49$  و  $27/14$  درصد بدست آمدند.

سلولهای ساخته شده با استفاده از نانو ساختارهای  $\text{TiO}_2$  و رنگدانه پوست اثار سیاه به عنوان حساس کننده در دستگاه شبیه ساز خورشیدی در شرایط استاندارد با تابش  $100 \text{ mV}$  میلی وات بر سانتیمتر مربع مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۱۰ نمودار ولتاژ-جریان سلولهای بر پایه نانوذرات با قطر  $25$  نانومتر و نانوالیاف با قطر حدود  $300 \text{ nm}$  و ترکیب نانوالیاف و نانوذرات را نشان می دهد. همچنین داده های فتوولتاییک سلولهای ساخته شده در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: مشخصات فتوولتائیک سلول‌های ساخته شده در این تحقیق.

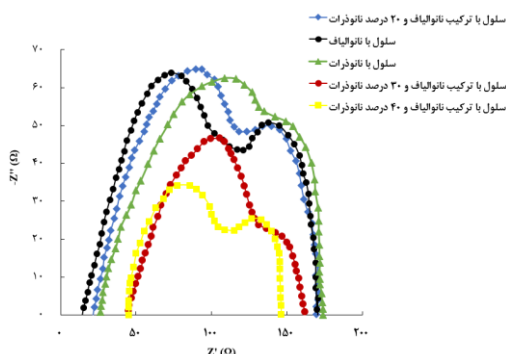
ردیف	سلول با نانوساختار	ولتاژ مدار باز (V)	جریان اتصال کوتاه (mA/cm <sup>2</sup> )	فاکتور پرشوندگی (%)	بازدهی (%)
۱	نانوذرات P25	۰/۵۴۱	۴/۰۸	۷۷	۱/۷۷
۲	نانوالیاف ۳۰۰ نانومتر	۰/۵۲۲	۴/۳۴۷	۸۱	۱/۸۴
۳	ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات	۰/۵۴۴	۵/۰۳۲	۷۹/۶	۲/۱۸
۴	ترکیب نانوالیاف و ۳۰ درصد نانوذرات	۰/۳۳۹	۲/۹۱۴	۸۲	۰/۶۴
۵	ترکیب نانوالیاف و ۴۰ درصد نانوذرات	۰/۳۲۰	۲/۲۴۸	۷۹	۰/۶۱

این موضوع بطور دقیق به وسیله‌ی آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance Spectroscopy) بررسی شد. آنالیز EIS در شرایط تاریک انجام گرفت. داده‌های آنالیز و نتایج برازش شده به صورت خلاصه در جدول ۳ و شکل ۱۱ مشاهده می‌شوند. عموماً EIS مربوط به سلول خورشیدی از سه گراف شبه دایره‌ای که از فرکانس کم تا فرکانس زیاد ظاهر می‌شوند تشکیل می‌شود (شکل ۱۱).

این شبه دایره‌ها به مقاومت انتقال بار الکتروود آند و الکتروولت ( $R_1$ )، مقاومت انتقال بار در الکتروولت-رنگدانه-نانوذرات  $TiO_2$  ( $R_2$ ) و مقاومت سری دستگاه ساخته شده از  $TiO_2$ -رنگدانه و الکتروود ( $R_s$ ) مربوط می‌شود. شبه دایره در ناحیه فرکانس بالا (۲۰ تا ۱۰۰ Hz) به مقاومت انتقال بار  $R_1$  و خازن  $CPE_1$  در الکتروولت-الکتروود ارتباط دارد. شبه دایره در ناحیه با فرکانس متوسط (۱ تا ۱۰ kHz) به مقاومت انتقال بار  $R_2$ ، بازنشانی الکترون و ظرفیت شیمیایی رنگدانه- $TiO_2$  مربوط می‌شود. مقاومت انتقال بار و بازنشانی الکترون ( $R_1$ ) و ظرفیت شیمیایی ( $CPE_1$ ) در رنگدانه- $TiO_2$  به طول عمر e در  $TiO_2$  مرتبط است. فرکانس‌های بزرگتر از ۱۰۰ MHz می‌تواند با مقاومت عمومی ( $R_s$ ) ربط داشته باشد [۲۳].

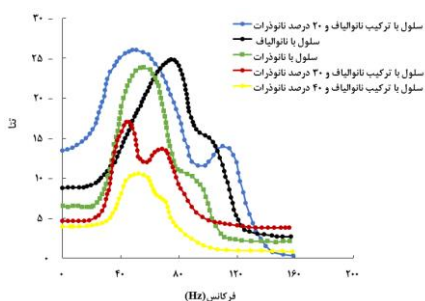
این بهبود در بازدهی سلول فوق‌الذکر نسبت به سایر سلول‌های ساخته شده با نانوالیاف و نانوذرات را می‌توان با نتایج حاصل از IPCE توجیه نمود. در واقع می‌توان گفت سلول با ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات بیشترین مقدار جذب رنگدانه بر روی سطح سلول توسط نانوذرات و بیشترین مقدار جذب نور یعنی بیشترین مقدار تبدیل فوتون به الکترون حاصل کرده است و از طرفی کمترین مقاومت در انتقال الکترون را به دلیل ضخامت کم نانوذرات بر روی نانوالیاف و انتقال راحت الکترون را به نانوالیاف داشته است. در واقع می‌توان گفت سلول حساس شده با رنگدانه پوست انار سیاه بیشترین مقدار پیوند موثر با نانوساختار (ذرات و الیاف) بر روی سطح سلول و بیشترین مقدار جذب نور یعنی بیشترین مقدار تبدیل فوتون به الکترون را حاصل کرده است. البته در بررسی  $V_{oc}$  می‌توان گفت که تفاوت در مقدار  $V_{oc}$  متاثر از مقاومت در انتقال الکترون در الکتروولت اتفاق می‌افتد که باعث افزایش مقاومت در سلول، افزایش به دام افتادن الکترون و در نهایت کاهش بازدهی سلول می‌شود [۳۲]. به عبارتی می‌توان اظهار کرد که مقاومت داخلی سلول حساس به رنگدانه پوست انار سیاه بر پایه ترکیب نانوالیاف و ۲۰٪ نانوذرات نسبت به سایر سلول‌ها کمترین مقدار می‌باشد.

با نانوذرات و مقاومت آن است. از طرفی مقدار  $R_2$  بالا مقدار  $J_{SC}$  پایین تری را حاصل می‌کند و باعث کاهش بازدهی سلول می‌شود که این مورد در سلول حساس به رنگدانه پوست انار سیاه نمود پیدا می‌کند. بنابراین وجود گروه عاملی COOH و بهینه‌سازی رنگدانه طبیعی در جهت ارتقاء بازدهی سلول‌های DSSC بسیار لازم و ضرور است.



شکل ۱۱: طیف آمپدانس الکتروشیمیایی سلول‌های DSSC ساخته شده.

شکل ۱۲ نمودارهای فازی سلول‌های ساخته شده را در بازه صفر تا ۲۰۰ Hz نشان می‌دهد که به طول عمر مفید الکترون روی فوتوآند  $TiO_2$  مرتبط است. پیک فرکانس روی هر منحنی به طول عمر الکترون در ارتباط است [۳۴]. ویژگی‌های پیک در عبور از فرکانس پایین به فرکانس بالا براساس سلول‌های ساخته شده قابل مقایسه است.  $۷۶/۰۸$ ،  $۱۰/۴۹$  و  $۲۴/۱۲$  Hz به ترتیب برای سلول‌های حساس به رنگدانه پوست انار بر پایه نانوذرات، نانوالیاف و ترکیب نانوالیاف با ۲۰ درصد نانوذرات نشان داده شده‌اند.



شکل ۱۲: نمودار فازی سلول‌های ساخته شده: محور افقی نمودار فرکانس و محور عمودی مقدار فاز  $\theta$  (Theta) را نشان می‌دهد.

جدول ۳: پارامترهای آمپدانس (اهم) سلول‌های ساخته شده.

نوع نانومواد در سلول	بازدهی (%)	$R_1$	$R_2$	$R_3$
نانوذرات	۱/۷۰	۲۸/۵۸	۱۶۲/۰۰	۷۲/۰
نانوالیاف	۱/۸۴	۲۷/۱۲	۱۵۹/۵۷	۶۹/۰
ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات	۲/۱۸	۲۷/۶۸	۱۶۴/۶۴	۶۷/۰
ترکیب نانوالیاف و ۳۰ درصد نانوذرات	۰/۶۴	۳۱/۲۰	۱۶۵/۵۰	۷۸/۰
ترکیب نانوالیاف و ۴۰ درصد نانوذرات	۰/۶۱	۳۰/۷۵	۱۶۶/۲۵	۸۱/۰

برای پنج نمونه سلول حساس به رنگدانه پوست انار سیاه بر پایه نانوذرات، نانوالیاف و ترکیب نانوالیاف و نانوذرات از ۰/۴ تا ۴۰ درصد بترتیب مقاومت انتقال بار  $R_1$  برابر با ۲۸/۵۸، ۲۷/۱۲، ۲۷/۶۸، ۳۱/۲۰ و ۳۰/۷۵ ohm، انتقال بار الکترولیت-رنگدانه-نانوساختار  $TiO_2$  ( $R_2$ ) نیز بترتیب برابر ۱۶۲/۰۰، ۱۵۹/۵۷، ۱۶۴/۶۴، ۱۶۵/۵۰ و ۱۶۶/۲۵ ohm می‌باشد که در جدول ۳ نشان داده شده است. مقادیر  $R_1$  و  $R_2$  برای سلول‌های با رنگدانه مختلف متفاوت هستند که دلیل آن پیوند ملکول‌های رنگدانه با نانوساختار  $TiO_2$  می‌باشد. مقادیر کوچک تر  $R_1$  و  $R_2$  باعث افزایش مقاومت الکترولیت- $TiO_2$  می‌شود که بدلیل بازنشانی الکترون در سلول می‌باشد [۲۳]. مقایسه سلول‌های ساخته شده نشان می‌دهد که سلول حساس به رنگدانه پوست انار سیاه بر پایه ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات کمترین مقدار بازنشانی الکترون و بالاترین بازدهی بود که با نتایج حاصل از آنالیز I-V هم‌خوانی کامل دارد. البته در مقایسه با رنگدانه‌های سنتزی (شیمیایی) همانطور که موکرجی و همکاران [۳۳] عنوان کردند، رنگدانه N719 مقدار بسیار کمی بازنشانی الکترون دارد که دلیل بازدهی بالای آن است. این بازدهی بالا و کم بودن بازنشانی الکترون در رنگدانه N719 بخاطر ایجاد پیوند قوی

مقدار جذب رنگدانه و میزان انتقال الکترون در نانوساختار دانست. به عبارتی با افزایش مقدار نانوذرات مقاومت داخلی سلول اضافه شده و به دام اندازی الکترون بیشتری اتفاق می افتد که سبب کاهش بازدهی می شود. سلول با ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات هم دارای مقاومت داخلی کمتری بوده و هم جذب موثر نور را به خوبی انجام داده است. دلیل این مورد را می توان افزایش تخلخل در ترکیب نانوذرات و نانوالیاف دانست که باعث جذب بیشتر رنگدانه می شود و استفاده از ترکیب دو نانوساختار موجب ایجاد بستر مناسب برای جذب الکترون با نانوذرات و افزایش انتقال موثر الکترون بوسیله نانوالیاف دانست.

با مقایسه عملکرد سلول های ساخته شده در این تحقیق با مطالعات گذشته می توان عنوان کرد که در تحقیقی که با استفاده از عصاره انار به عنوان حساس کننده و بر پایه نانوذرات  $TiO_2$  توانستند بازدهی ۰/۵ درصد را بدست آوردند [۳۶]. سینگ و همکاران نیز با استفاده از عصاره انار به عنوان حساس کننده و نانوذرات  $TiO_2$  به عنوان پایه در سلول خورشیدی حساس به رنگدانه توانستند به بازدهی ۱/۱۲ درصد دست یابند [۳۷]. این در حالیست در پژوهش حاضر بهبود بازدهی بسیار مناسبی (۲/۱۸ درصد) در سلول حاصل شده است و حتی در مقایسه با تحقیق بازرگان و همکاران که بازدهی ۱/۵ درصد را بدست آوردند بهبود بهتری در بازدهی حاصل شد [۱۴]. همچنین در گزارشی از ترکیب نانوذرات و نانوالیاف  $TiO_2$  در مقایسه با نانوذرات  $TiO_2$  توانستند بازدهی سلول را در بهترین حالت ۱۷ درصد ارتقا دهند [۳۸]. این در حالی است که افزایش راندمان در این پژوهش به مراتب بیشتر از این مقدار است

### سپاسگزاری

کلیه حمایت های مادی و معنوی این پژوهش در قالب طرح پژوهشی به کد ۲/۴۶۵۴۲ بوسیله دانشگاه فردوسی مشهد تامین شد.

بر اساس فرمول و محاسبات موجود در پژوهش بشار و همکاران [۳۵]. طول عمر الکترون در سلول های ساخته شده با رنگدانه پوست انار سیاه بر پایه نانوذرات، نانوالیاف و ترکیب نانوالیاف و نانوذرات بین ۴/۱۱ تا ۱۸/۹۳ ms می باشد که برای سلول حساس به رنگدانه پوست انار سیاه بر پایه ترکیب نانوالیاف و ۲۰ درصد نانوذرات بیشترین مقدار و بین ۱۴/۰۲ تا ۱۸/۹۳ ms است. این سلول دارای کمترین میزان بازنشانی الکترون و بیشترین طول عمر الکترون می باشد. ضمن اینکه نتایج حاصل از نمودار فازی با نتایج I-V نیز همخوانی دارد.

### ۴- نتیجه گیری

سلول های خورشیدی حساس به رنگدانه دارای دو قسمت بسیار مهم رنگدانه و لایه نانوساختار هستند که در این پژوهش تلاش برای بهبود در سلول بیشتر در این دو قسمت متمرکز شده است. در این پژوهش رنگدانه پوست انار سیاه با طیف جذبی وسیع و دارا بودن گروه عاملی مناسب بر روس سطح نانوساختار تاثیر به سزایی در بازه سلول داشت. از طرف دیگر نانوساختار جذب رنگدانه نیز بسیار موثر است چون عمده تلفات الکترون تهییج شده در این قسمت رخ می دهد. در این پژوهش این قسمت نیز مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا از نانوذرات  $TiO_2$  استفاده شد که بازده بسیار خوب ۱/۷۷ را از خود نشان داد. با تغییر نانوذرات به نانوالیاف بازدهی سلول به ۱/۸۴ درصد رسید که در مقایسه با نانوذرات بهبود بازدهی حاصل شد. اما در مرحله بعد با تغییر نانوساختار به ترکیب نانوالیاف با نانوذرات مشاهدات بسیار جذابی رخ داد. در این مشاهدات مقدار نانوذرات بسیار تاثیرگذار بود بطوری که از یک حدی باعث کاهش و در مقدار مناسب باعث افزایش چشمگیری در بازدهی سلول شد. بطوری که در ۲۰ درصد نانوذرات  $TiO_2$  بازدهی ۲/۱۸ مشاهده شد که چشمگیر بود. اما در سایر موارد کاهش بازدهی را داشتیم. علت این تغییرات در بازدهی را می توان به

## مراجع

- [19] S. Ito, T.N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, *Thin solid films*, **516**, 2008, 4613.
- [20] J. Li, X. Chen, N. Ai, J. Hao, G. Chen, S. Strauf, *Chemical Physics Letters*, **514**, 2011, 141.
- [21] K. Hemalatha, S. Karthick, C.J. Raj, N.Y. Hong, S.K. Kim, H.J. Kim, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **96**, 2012, 305.
- [22] B.C. O'Regan, J.R. Durrant, P.M. Sommeling, N.J. Bakker *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 2007, 14001.
- [23] B. Cerda, R. Sivakumar, M. Paulraj, Natural dyes as sensitizers to increase the efficiency in sensitized solar cells, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2016.
- [24] Z.S. Tang, N. Bolong, I. Saad, J.L. Ayog, The morphology of electrospun titanium dioxide nanofibers and its influencing factors, *MATEC Web of Conferences*, EDP Sciences, 2016.
- [25] M. Hu, M. Fang, C. Tang, T. Yang, Z. Huang, Y. Liu, *Nanoscale research letters*, **8**, 2013, 548.
- [26] G. Sun, L. Sun, H. Xie, J. Liu, *Nanomaterials*, **6**, 2016, 129.
- [27] D. Ganta, J. Jara, R. Villanueva, *Chemical Physics Letters*, **679**, 2017, 97.
- [28] I.C. Maurya, A.K. Gupta, P. Srivastava, L. Bahadur, *Optical Materials*, **60**, 2016, 270.
- [29] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, *Journal of Alloys and Compounds*, **550**, 2013, 63.
- [30] L.K. Singh, T. Karlo, A. Pandey, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **118**, 2014, 938.
- [31] M. Roy, P. Balraju, M. Kumar, G. Sharma, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**, 2008, 909.
- [32] V.D. Dao, S.H. Kim, H.S. Choi, J.H. Kim, H.O. Park, J.K. Lee, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 2011, 25529.
- [33] K. Mukherjee, T.H. Teng, R. Jose, S. Ramakrishna, *Applied Physics Letters*, **95**, 2009, 012101.
- [34] Y. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 2009, 1167.
- [35] H. Bashar, M. Bhuiyan, M. Hossain, F. Kabir, M. Rahaman, M. Manir, *Optik*, **185**, 2019, 620.
- [36] R.C. Amaral, D.R. Barbosa, K.P. Zannoni, N.Y.M. Iha, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **346**, 2017, 144.
- [37] L.K. Singh, B. Koiry, *Materials Today: Proceedings*, **5**, 2018, 2112.
- [38] G. Anjusree, T. Deepak, S.V. Nair, A.S. Nair, *Journal of Energy Chemistry*, **24**, 2015, 762.
- [1] H.L. Jia, S.S. Li, Z.J. Peng, J. Zhao, B.Q. Gong, M.Y. Guan, *Dyes and Pigments*, **180**, 2020, 108454.
- [2] K. Hosseinpanahi, M.H. Abbaspour-Fard, J. Feizy, M. Reza-Golzarian, *Journal of Solar Energy Engineering*, **139**, 2017, 021009.
- [3] S. Shalini, S. Prasanna, T.K. Mallick, S. Senthilarasu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **51**, 2015, 1306.
- [4] N. Kumara, A. Lim, C.M. Lim, M.I. Petra, P. Ekanayake, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **78**, 2017, 301.
- [5] F. Kabir, M. Bhuiyan, M. Hossain, H. Bashar, M. Rahaman, M. Manir, *Comptes Rendus Chimie*, **22**, 2019, 659.
- [6] M. Golshan, S. Osfour, R. Azin, T. Jalali, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **388**, 2020, 112191.
- [7] A. Orona-Navar, I. Aguilar-Hernandez, T. Lopez-Luke, I. Zarazua, V. Romero-Arellano, J. Guerrero, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **388**, 2020, 112216.
- [8] S. Singh, P.K. Singh, S. Kakroo, D.M. Hachim, P.S. Dhapola, Eco-friendly dye sensitized solar cell using natural dye with solid polymer electrolyte as hole transport material, *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- [9] K. Mensah-Darkwa, F.O. Agyemang, D. Yeboah, S. Akromah, Dye-sensitized solar cells based on graphene oxide and natural plant dye extract, *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- [10] A. Aboulouard, B. Gultekin, M. Can, M. Erol, A. Jouaiti, *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, 2019, 1.
- [11] S. Mansouri, M.H. Abbaspour-Fard, A. Meshkini, *Optik*, **202**, 2020, 163710.
- [12] F. Zheng, Z. Zhu, *Materials Chemistry and Physics*, **208**, 2018, 35.
- [13] X. Yang, L. Zhao, K. Lv, B. Dong, S. Wang, *Applied Surface Science*, **469**, 2019, 821.
- [14] M.H. Bazargan, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **4**, 2009, 723.
- [15] O. Adedokun, Y.K. Sanusi, A.O. Awodugba, *Optik*, **174**, 2018, 497.
- [16] N.A. Karim, U. Mehmood, H.F. Zahid, T. Asif, *Solar Energy*, **185**, 2019, 165.
- [17] S.S. Mali, C.S. Shim, H. Kim, J.V. Patil, D.H. Ahn, P.S. Patil, *Electrochimica Acta*, **166**, 2015, 356.
- [18] J.Y. Park, I.H. Lee, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **10**, 2010, 3402.