

## سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ:

### زمان حال، چشم اندازها و پیشرفت‌ها در آینده

سمیه رجب زاده، محمد افتخاری، محدثه حسین پورزریابی\*

دانشکده شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۹/۳/۶

تاریخ پذیرش: ۱۹/۶/۲

#### چکیده:

سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ (DSSCs) به علت ساخت آسان آنها، کم هزینه و بهره‌وری تبدیل بالا ی آنها مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در مقایسه با سیستم‌های معمولی، در اینجا نیمه هادی جاذب نور یا انتقال بار به عنوان دو تابع جداگانه در نظر گرفته شده است. حساس کننده که به وسیله یک سطح از نیمه هادیها حساس شده است نور را جذب می‌کند. این مقاله در مورد نحوه عملکرد این دسته از سلول‌های خورشیدی و مفاهیم جدید و روند توسعه سلول‌های خورشیدی بحث می‌کند. همچنین سلول‌های خورشیدی به عنوان نماینده از نسل سوم این سلولها، پیشرفت‌ها و چالش‌های سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ نیز بررسی شد.

**واژگان کلیدی:** سل خورشیدی، پیشرفت، سل خورشیدی حساس شده با رنگ، حساس کننده، نیمه هادی.

#### مقدمه:

به منظور افزایش بازدهی تبدیل انرژی خورشید، روش‌ها و ابداعات جدیدی مورد نیاز است. سازمان ملل متحد آیین نامه‌ای را تحت عنوان تثبیت میزان غلظت گازهای گلخانه‌ای اتمسفر در حدی که بتواند از خطر آنیزوپوژنیک با سیستم آب وهوایی جلوگیری کند، به عنوان یکی از پیمان نامه‌های زیر ساختاری قرار داده است، این در حالی است که تا سال ۲۰۵۰

سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ...

میلاادی ده تریلیون وات (TW) انرژی بدون انتشار کربن باید تولید شود که تقریباً معادل همه انرژی‌های موجود تا به امروز است.

به منظور مواجه شدن با افزایش تقاضای انرژی در آینده نزدیک، چاره‌ای جز جستجوی منابع انرژی پاک که از نظر پسماند نیز مشکلی نداشته باشند، وجود ندارد. سوخت‌های فسیلی و مشتقات آن‌ها، سوخت‌های هسته‌ای و سوخت‌های تجدیدپذیر از اصلی‌ترین منابع تأمین‌کننده ده تریلیون وات انرژی در سال‌های آتی هستند.<sup>۱</sup>

در میان انرژی‌های تجدیدپذیر (مثل باد، آب، زمین‌گرمایی خورشید، انرژی خورشیدی به عنوان یک منبع انرژی تمام‌نشده‌ی یکی از قابل‌قبول‌ترین منابع برای دستیابی به این تقاضای انرژی در آینده است. فعلاً انرژی تولید شده از نور خورشید کمتر از ۰/۰۱ درصد تقاضای انرژی در جهان است. اگرچه انرژی خورشیدی و تشعشعات آن در مقالات و تحقیقات زیادی مورد بررسی قرار گرفته است ولی به منظور دستیابی به روش‌های اقتصادی‌تر و دارای راندمان بالا، برای جمع‌آوری‌های فوتون‌ها نوآوری‌هایی لازم است.<sup>۲</sup> سل‌های خورشیدی رنگی (حساس شده با رنگ-DSSC) دسته‌نسبتاً جدیدی از سل‌های خورشیدی ارزان‌قیمت و متعلق به گروه سل‌های خورشیدی لایه نازک می‌باشند. این سل‌ها یک سیستم فوتوالکتروشیمیایی متشکل از یک آند نیمه‌هادی حساس شده با رنگ و یک الکترولیت می‌باشد.<sup>۳</sup>

### تعریف سل خورشیدی

سل خورشیدی وسیله‌ای است که انرژی نور خورشید را از طریق اثر فوتولتائیک به طور مستقیم به الکتریسیته تبدیل می‌کند. تبدیل فوتولتائیک انرژی خورشید از طریق برخورد نور به مواد مناسب، باعث ایجاد ولتاژ می‌گردد که تأمین‌کننده قدرت اکثر سفینه‌های فضایی پرتاب شده توسط ممل مختلف می‌باشد.<sup>۴</sup> به جز برای کاربردهای خاص از آرایه‌های فوتولتائیک، به منظور جمع‌آوری انرژی خورشید استفاده می‌گردد، که در آن تعداد زیادی از سل‌های خورشیدی به صورت سری (برای تأمین ولتاژ مورد نظر) و یا موازی (به منظور تولید جریان بیشتر) به یکدیگر متصل می‌گردند.<sup>۴،۵</sup>

### تاریخچه سل‌های خورشیدی

اصطلاح فوتولتائیک از واژه یونانی phos به معنای نور و voltaic به معنای الکتریسیته می‌آید. ولتائیک از نام فیزیکدان ایتالیایی به نام ولتا گرفته شده است، و همچنین واژه فوتولتائیک از ۱۸۴۹ در علوم انگلیسی به کار گرفته شده است.

اثر فوتوولتائیک در سال ۱۸۳۹ کشف گردیده و اولین وسیله فوتوولتائیک در ۱۸۷۶ ساخته شد. به کارگیری این نگرش در حدود ۲۰ سال اخیر اهمیت بسزایی یافته است. کشف سایر مفاهیم سل‌های خورشیدی، از زمان کشف اثر فوتوولتائیک حدود ۱۰۰ سال به طول انجامید.<sup>۳،۴</sup>

### هدف از تحقیقات بر روی سیستم‌های فوتوولتائیک

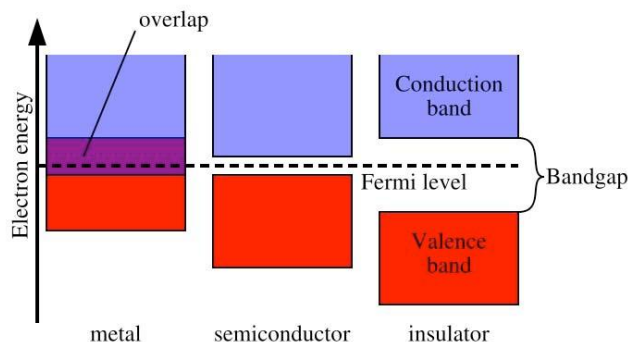
اصل راحتی تکنیک در به کارگیری تبدیل انرژی خورشیدی فوتوولتائیک به خوبی اثبات گردیده است، و کار کلیدی باقی مانده بدست آوردن راحتی اقتصادی در مقیاس‌های بالاست. به طور کلی این امر به معنی کاهش قیمت اولیه سیستم های فوتوولتائیک تا جایی است که در آن انرژی تولید شده، قابلیت رقابت با انرژی بدست آمده از منابع دیگر از قبیل سوخت های فسیلی یا هسته‌ای را داشته باشد. در حال حاضر تلاش‌های تحقیقاتی بر روی کاهش قیمت این سیستم ها متمرکز گردیده است.<sup>۳</sup>

### مروری بر تکنولوژی‌های پیش از سل های خورشیدی حساس شده با رنگ

#### سل های خورشیدی مبتنی بر نیمه هادی‌ها

#### توضیح ساده:

۱. فوتون‌های نور خورشید به صفحات سل خورشیدی برخورد می کند و بوسیله مواد نیمه‌هادی از قبیل سیلیکون جذب می‌گردند.
۲. انرژی فوتون به یک الکترون در شبکه داده می‌شود. الکترون‌ها از اتم‌هایشان سست شده و از باند والانس به باند هدایت منتقل می‌گردد، که این امر حرکت الکترون درون شبکه و ایجاد الکتروسیسته را میسر می‌سازد. به علت ترکیب خاص سل های خورشیدی الکترون ها اجازه دارند، تنها در یک جهت شارش یابند.
۳. یک آرایه از سل‌های خورشیدی، انرژی خورشید را به الکتروسیسته قابل کاربرد (جریان DC) تبدیل می‌نماید.



شکل ۱: نمایش ترازهای انرژی مواد جامد مختلف [۲].

### جداسازی حامل‌های بار (الکترون و حفره ایجاد شده)

حامل‌های بار در سل‌های خورشیدی به دو روش از یکدیگر جدا می‌گردند:

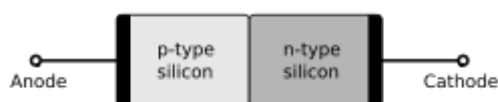
۱. انحراف بارها (جدا شدن آن‌ها) در اثر میدان الکتریکی بوجود آمده در عرض وسیله.

۲. نفوذ حامل‌ها از نواحی با غلظت بالا به نواحی با غلظت پایین (به دنبال یک شیب پتانسل شیمیایی).

در سل‌های خورشیدی مبتنی بر نیمه‌هادی‌ها (p-n junction ها) مد غالب برای جداسازی حامل‌های بار بوسیله انحراف بار است، اما در سل‌های خورشیدی بدون p-n junction (سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ یا سل‌های خورشیدی رنگی) عدم وجود میدان الکتروستاتیکی تأیید گردیده و مد غالب، جداسازی از طریق نفوذ حامل‌های بار است. [۲، ۴]

### p-n junction

سل‌های خورشیدی سنتی، اتصال نیمه‌هادی‌های p-n می‌باشند که تحت تابش قرار می‌گیرند. در نوع n الکترون‌ها آزاد بوده و چون منبع الکترون هستند، کاتد می‌باشند و آند ماده نوع P است، زیرا مقصد الکترون‌هاست (شکل ۲). هنگامی یک مدار خارجی ببندیم الکترون‌ها به صورت طبیعی جریان می‌یابند.



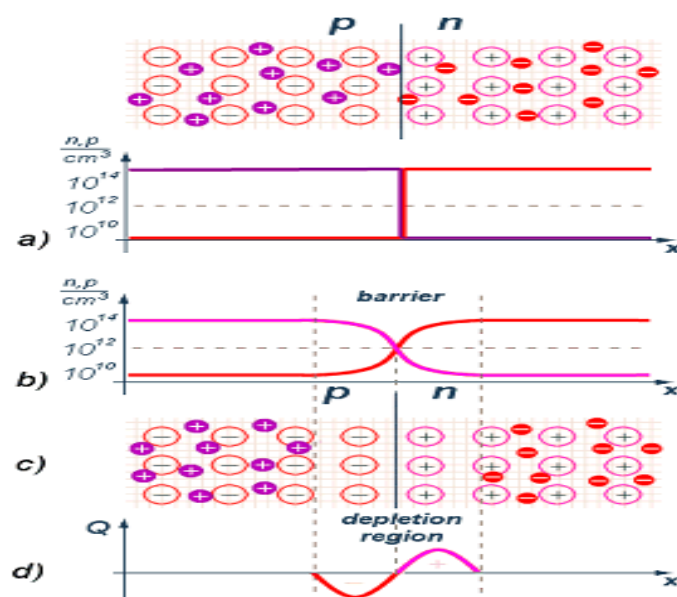
شکل ۲: p-n junction سیلیکونی [۶].

### خصوصیات p-n junction

هنگامی یک نیمه هادی نوع p را به یک نیمه هادی سیلیکون مشابه از نوع n پیوند دهیم یک p-n junction ساخته ایم. این وسایل خواص بسیار مفیدی را در الکترونیک به عنوان دایود دارا هستند. دایودها وسایلی، حاصل به هم پیوستن دو نیمه هادی مختلف می باشند. اگرچه مواد نوع n دارای الکترون های اضافی هستند، اما هنوز از نظر الکتریکی خنثی می باشند. این امر به این خاطر است که اتم های دهنده با بار مثبت هنوز در شبکه نیمه هادی حضور داشته و تعداد آن ها دقیقاً برابر با تعداد الکترون ها می باشد. در مواد نوع p نیز به همان صورت بار خالصشان صفر می باشد، زیرا حفره های اضافی دقیقاً با تعداد الکترون ها برابرند. اما این الکترون ها و حفره ها به دلیل پیوند سستی که با اتم های والد خود دارند می توانند درون ماده حرکت نمایند.

هنگامی که دو ماده p و n را به هم متصل می کنیم، به نظر می رسد تمام الکترون ها و حفره ها در دو جهت مخالف حرکت، و با یکدیگر جفت می گردند، اما این اتفاق نمی افتد. الکترون ها در ماده n از میان اتصال به سمت ماده p نفوذ کرده و برخی حفره ها را پر می نمایند و در همان زمان حفره ها در ماده p از میان اتصال به درون ماده n نفوذ و برخی الکترون های ماده n را خنثی می نمایند. این فرایند ترکیب مجدد اتصال نامیده می شود. به این ترتیب تعداد الکترون و حفره در مجاورت اتصال کاهش می یابد و به دلیل فقدان و کم شدن برخی حامل های بار در این ناحیه، آن را ناحیه حذف شدگی نامیده اند. همانطور که در شکل ۳ نیز ملاحظه می گردد در این حالت در محل اتصال ناحیه ای با یون های مثبت و منفی بوجود می آید که جای این یون ها در شبکه ثابت بوده و قادر به حرکت نمی باشند. در محل اتصال یک میدان الکتریکی نیز تشکیل شده است که با نفوذ حامل های بار قوی تر می شود تا جایی که الکترون ها و حفره ها انرژی کافی برای غلبه بر میدان را ندارند. این نقطه تعادل است که حرکت بارها متوقف می گردد ( در این نقطه سطح انرژی فرمی در دو ماده نیز برابر می گردد). به همین دلیل به آن مانع گفته می شود. بنابراین نیمه هادی نوع n و p هر دو نسبتاً هادی هستند اما محل اتصال آن ها هادی نمی باشد.<sup>۶</sup>

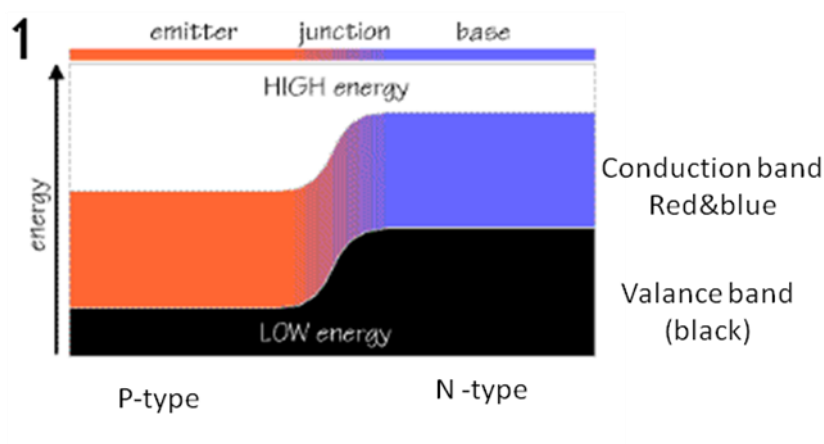
سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ ....



شکل ۳: دایود [۴].

### اتصال به یک مدار خارجی

هنگامی که دایود در مقابل نور قرار می‌گیرد، در هر دو سمت الکترون‌ها از لایه والانس به لایه هدایت منتقل می‌شوند، و در هر دو سمت جفت لکترون-حفره تشکیل می‌گردد. الکترون‌ها از سمت راست به سمت انرژی کمتر (نوع P) جریان می‌یابند و حفره‌ها از سمت چپ نیز به سمت نوع n شارش می‌کنند. به تدریج تابش نور یک بار منفی در نوع P و یک بار مثبت در نوع n ایجاد می‌شود، حال اگر دو نیمه هادی با یک مدار خارجی به هم متصل گردند، الکترون‌ها به بیرون لود شده و یک جریان الکتریکی تولید می‌گردد (شکل ۴).



شکل ۴: سطوح انرژی در یک سل خورشیدی p-n junction [۶].

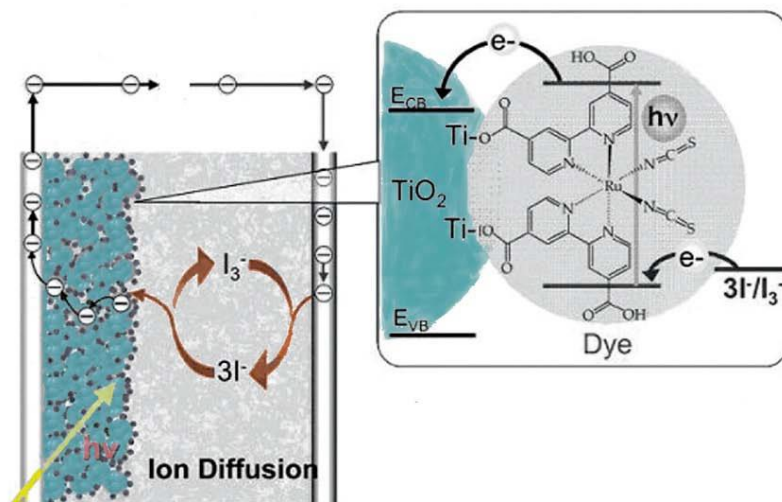
### ارزیابی سل های خورشیدی سنتی

در هر نیمه هادی یک شکاف انرژی وجود دارد و این به این معنی است که تنها فوتون های با آن مقدار انرژی و یا بیشتر در تولید جریان سهم خواهند داشت. در مورد سیلیکون اکثریت نور مرئی از قرمز تا بنفش انرژی کافی برای ایجاد این رویداد را دارا هستند. متأسفانه این مسئله نیز وجود دارد که فوتون های با انرژی بیشتر در طیف آبی یا انتهای بنفش، انرژی بیشتر از مقدار لازم داشته و سهم وسیعی از آن به صورت گرما هدر می رود.

مسئله دیگر برای داشتن شانس مناسب برای جذب نور این است که از لایه ضخیمی از نیمه هادی نوع n استفاده گردد، زیرا به این ترتیب می توان به راندمان های بالاتری از تبدیل انرژی دست یافت. بزرگترین مشکل در این نگرش های سنتی قیمت است. سل های خورشیدی به لایه ضخیمی از سیلیکون تقویت شده نیاز دارند و فرایند تهیه آن ها گران است.<sup>۳</sup>

### اصول عملکردی DSSC

شماتیک نمایش داده شده در شکل ۵، اصول عملکردی DSSC را نمایش می دهد. در قلب سیستم یک لایه اکسید مزوپوروس متشکل از ذرات با سایز نانو قرار دارد که یک تکه بوده و هدایت الکتریکی را امکان پذیر می سازد. ماده انتخابی  $\text{TiO}_2$  است، اگرچه مواد با شکاف انرژی وسیع مانند  $[\text{V}] \text{ZnO}$  و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>۴</sup> نیز مورد مطالعه قرار گرفته اند. نور خورشید از طریق لایه شفاف اکسید قلع تقویت شده با فلوراید، به سل وارد می گردد. فوتون ها توسط ملکول های رنگ جذب شده و به حالت برانگیخته تبدیل می شوند. الکترون تهییج شده به باند هدایت  $\text{TiO}_2$  تزریق شده، و از آن جا به آند شفاف در سمت چپ (در نتیجه شیب غلظتی الکترون) حرکت می کند.



شکل ۵: اصول عملکردی و شماتیک سطوح انرژی DSSC [۳].

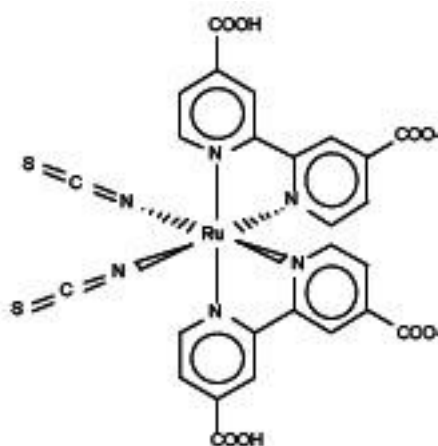
سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ...

الکترون از دست رفته از ملکول رنگ در صورتی که تهیه نگردد، ملکول رنگ تجزیه خواهد شد. رنگ بلافاصله یک الکترون از یدید در الکترولیت می‌گیرد و آن را به تری یدی اکسید می‌نماید. این کاهش کاملاً سریع اتفاق می‌افتد و از ترکیب مجدد ملکول رنگ با الکترون تزریق شده جلوگیری می‌گردد. تری یدی الکترون از دست رفته خود را با نفوذ به سمت پایین سل، از طریق الکتروود مقابل که الکترون‌ها را پس از شارش در مدار خارجی دوباره به محلول بر می‌گرداند دریافت می‌نماید.<sup>۳</sup>

### تحقیقات اخیر و پیشرفت‌ها در DSSC:

#### رنگ:

رنگ به عنوان جاذب نور در DSSC در نظر گرفته می‌شود و خصوصیات آن توانایی ایجاد الکترون‌ها و راندمان تبدیل فوتوولتائیک را تعیین می‌نماید. به عنوان مهم‌ترین بخش در DSSC به ذکر برخی خصوصیات رنگ می‌پردازیم. برای دستیابی به جریان نوری بالا، طیف جذبی رنگ بایستی به اندازه کافی وسیع باشد، همچنین بایستی به صورت محکم به سطح اکسید فلزی بچسبد و الکترون‌ها را با یک راندمان کوانتومی بالا به باند هدایت بفرستد. به علاوه رنگ بایستی در معرض تابش نور ثابت از پایداری بسیار بالایی برخوردار باشد. تاکنون بهترین عملکرد فوتوولتائیک بر اساس هم راندمان تبدیل و پایداری طولانی مدت با کمپلکس‌های پلی پیریدیل روتنیوم بدست آمده است. حساس کننده‌ها دارای ساختار کلی  $ML_2(X)_2$  می‌باشند، که در آن L،  $-2,2-$  بی پیریدیل -  $4,4-$  دی کربوکسیلیک اسید و M روتنیوم بوده و X نیز یک هالید، سیانید، تیوسیانات، استیل استونات، تیوکاربامات یا آب می‌باشد. به عنوان نمونه کمپلکس  $cis-RuL_2(NCS)_2$  مشهور به رنگ  $N_3$  در شکل ۶ نشان داده شده است.<sup>۹</sup>

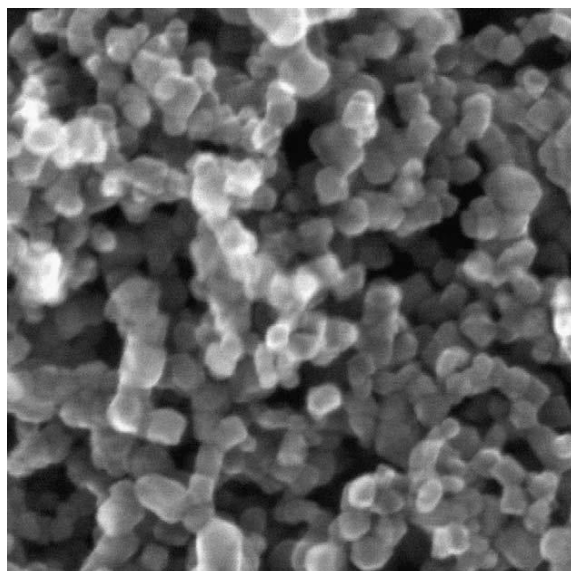


شکل ۶: ساختار شیمیایی کمپلکس روتنیوم  $N_3$  به کار رفته به عنوان حساس کننده انتقال بار در سل‌های خورشیدی رنگی



**فوتوآند:**

مواد فوتوآند، ملکول های رنگ و فوتوالکترون های هادی را جذب می نماید.  $TiO_2$  با یک شکاف انرژی بالا، از پرکاربردترین مواد فوتوآند به کار برده شده می باشد. شکل ۷ تصویر SEM یک فیلم  $TiO_2$  نوعی قرار گرفته بر روی یک صفحه شیشه هادی را نمایش می دهد. فیلم نازک فوتوآند تیتانیا (به عنوان جمع کننده جریان) بایستی مساحت زیادی داشته باشد، به این ترتیب مقدار زیادی رنگ را جذب نموده و همینطور اطمینان از نفوذ الکترون ها قبل از ترکیب دوباره حاصل می گردد. در سال های حاضر آرایه های نانوتیوب<sup>۱۰</sup> و نانوسیم ها<sup>۱۱</sup> به دلیل پتانسیل آن ها جهت افزایش عمر الکترون و کاهش ترکیب دوباره، به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته اند. عملکرد DSSC از طریق استفاده از آرایه های نانوسیم ها دارای راندمان ۱۷٪ بوده و نسبت به DSSC سنتی با استفاده از نانو ذرات تجاری فراتر رفته است.



شکل ۷: تصویر SEM فیلم نانوکریستال  $TiO_2$  (آناستات) به کار رفته در سل خورشیدی رنگی.

استفاده از پوشش ها به عنوان ماده فوتوآند نیز مزایای چشم گیری را نشان داده اند.  $TiO_2$  پوشیده شده با  $CaCO_3$  راندمان را از ۷/۸۴٪ به ۹/۶۸٪ افزایش داد.<sup>۱۲</sup> به جز  $TiO_2$ ،  $ZnO$ <sup>۱۳</sup>،  $Nb_2O_5$ <sup>۱۴</sup>،  $SnO_2$ <sup>۱۵،۱۶</sup> و سایر نیمه هادی ها با شکاف انرژی وسیع نیز مورد توجه قرار گرفته اند.

**الکترولیت:**

الکترولیت رنگ اکسید شده را کاهش می دهد و حفره ها در DSSC را هدایت می نماید، که تعیین کننده پایداری DSSC می باشند. علی رغم راندمان های تبدیل بالای بدست آمده با الکترولیت مایع، چندین عیب نیز دارد:<sup>۱۷-۲۲</sup>

۱. تکنیک های مشکل به منظور نفوذناپذیر کردن سل خورشیدی و اجتناب از تبخیر الکترولیت بایستی به کار برده شود.

سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ... .

۲. برای سلامتی انسان مضر هستند.

۳. می‌توانند منجر به واجذب رنگ گردند.

۴- با مواد نفوذ ناپذیرکننده سل واکنش می‌دهند.

تمامی این فاکتورها بر روی عمر DSSC اثر گذاشته و عملکرد طولانی مدت و کاربردهای عملی این سل‌ها را محدود کرده است. به همین دلیل الکترولیت‌های جامد و شبه جامد برای حل مشکل پایداری به گرفته شده اند. الکترولیت‌های شبه جامد (ژلی) بوسیله افزودن مواد نانو معدنی، ژل ملکولی آلی یا پلیمر به درون الکترولیت مایع تهیه می‌شود و الکترولیت مایع در یک شبکه سه بعدی جامد می‌گردد. ژل‌های متداول امروزی شامل  $\text{SiO}_2$  ،  $\text{TiO}_2$  ، نانوتیوب‌های کربنی، فایبرهای کربنی و غیره می‌باشد.<sup>۲۳-۲۸</sup>

### مزایای سل‌های خورشیدی رنگی:

DSSC نوع جدیدی از سل‌های خورشیدی می‌باشد که در آن، واکنش‌های دمایی بالا، تجهیزات پیشرفته، خلأ بالا و مواد فوق العاده خالص نیاز نمی‌باشد. در نتیجه قیمت آن  $\frac{1}{3}$  تا  $\frac{1}{5}$  قیمت سل‌های خورشیدی سیلیکون است. به علاوه DSSC برخی خصوصیات راکه سیلیکون ندارد، دارا می‌باشد.

بر اساس شرایط تهیه، این سل‌ها می‌توانند حالت شفاف یا رنگی را ایجاد و همچنین به عنوان یک سل خورشیدی انعطاف پذیر نیز به کار می‌رود. رکورد جهانی راندمان برای DSSC تا ۱۱٪ افزایش یافته است که نسبت به سل خورشیدی سیلیکون آمورف بیشتر می‌باشد<sup>۳۰،۳۱</sup>. از زمان تولد DSSC، این سل‌ها نه تنها توجه محققین، بلکه شرکت‌های سراسر جهان را به خود جلب نموده اند. پیش بینی شده است که تا سال ۲۰۳۰ سل‌های خورشیدی نسل سوم بیشتر از  $\frac{1}{3}$  سهم بازار را به خود اختصاص می‌دهند.

### نتیجه گیری:

مفاهیم جدید سل‌های خورشیدی و مواد آن‌ها شاخه‌های توسعه سل‌های خورشیدی را تعیین می‌نماید. DSSC به عنوان سومین نسل سل خورشیدی در زمینه تحقیقاتی و صنعتی توجه زیادی را به خود جلب نموده است. پس از تست پایداری DSSC نقش مهمی را در بازار فوتوولتائیک (PV) ایفا خواهد نمود.

## مراجع:

- 1- P. V. Kamat. *Nanotoday*, 2006, **1**, 20.
- 2- Encyclopedia of chemical technology. Third edition.1978.Volume 21. P:294.
- 3- M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, **4**, 145.
- 4- M. Wolf, photovoltaic solar energy conversion systems, university of Pensilvania, Philadelphia.
- 5- <http://www.Wikipedia.com>.
- 6- <http://www.Radartutorial.eu>.
- 7- K. Tennakone, G. R. R. Kumara, I.R.M. Kottegoda and V.S.P. Perera, *Chem. Commun.* 1999, 15.
- 8- K. Sayama, H. Suguhara and H. Arakawa, *Chem. Mater.* 1998, **10**, 3825.
- 9- M. Graetzel . *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2006, **14**, 429.
- 10-D. B. Kuang. *ACS Nano*. 2008, **2** ,1113.
- 11- P. D. Yang. *Nature Materials*. 2005, **4** , 455.
- 12-S. W. Lee , J. Y. Kim and S. H. Youn, et al. *Langmuir*. 2007, **23**,11907.
- 13-K. Kakiuchi , E. Hosono and S. Fujihara . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006, **179**, 81.
- 14-P. Guo and M. A. Aegerter. *Thin Solid Films*. 1999, **351** , 290.
- 15-S. Ferrere, A. Zaban and B. A. Gregg. *The Journal of Physical Chemistry B* 101. 1997, 4490.
- 16-S. Gubbala, V. Chakrapani, M. K. Sunkara. *Advanced Functional Materials*. 2008, **18**, 2411.
- 17-H. L. An, B. F. Xue and D. M. Li, et al. *Progress in Natural Science*. 2006, **16**, 679.
- 18-S. L. Lu, R. Koepe and S. Gunes, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007, **91**,1081.
- 19-K. Tennakone, V. P. Perera and I. R. Kottegoda, et al. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1999, **32**, 374.
- 20-K. Haraa, T. Horiguchib, T. Kinoshitab, K. Sayamaa and H. Arakawa, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2001, **70**, 151.
- 21-S. Anandan, S. Pitchumani, B. Muthuraaman and P. Maruthamuthu, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006, **90**, 1715,.
- 22-J. Hwan Koh, J. wanKoh , N. G. Park and J. H. Kim , *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2010, **94**, 436.
- 23- J. GALE and J. DUBOW, *Solar Energy Materials*.1981, **4**, 135.
- 24-T. Stergiopoulos , I.M. Arabatzis , H. Cachet and P. Falaras, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, **155**, 63.
- 25-Y. Wang, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009, **93**,1167.
- 26-P. Wang, S. M. Zakeeruddin and P. Comte, et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2003,**125**, 1166.

- 27-H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004, **164**, 97.
- 28-W. Kub , S.Kambe and S. Nakade, et al. *The Journal of Physical Chemistry B* . 2003, **107**, 4374.
- 29-A. F. Nogueira, P. M. De. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000, **61**, 135.
- 30-P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel , et al. *Nature Material*. 2003, **2**, 402.
- 31-F. Sauvage, D. Chen and P. Comte, et al. *Acs Nano*, 2010..