

Graphene-based Polyaniline Nanocomposites and their Applications in Organic Solar Cells

Farzaneh Alipour, Leila Naji*, Zahra Fakharan

Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413,
Tehran, Iran

Received: 27 January 2017, Accepted: 8 July 2017

Abstract

Carbon materials and specially graphene, due to their unique electrical, thermal, mechanical, optical and electrochemical properties have been very popular to combine with other materials and formation of nanocomposites in recent years. Graphene-based polymer nanocomposites are one of the most common polymer-based nanocomposites. They have much better thermal, electrical, mechanical, optical and electrochemical properties than pure substances i.e., polymer and graphene. Polyaniline is a useful conducting polymer that has been widely used in electronic devices, optical and electrochemical applications owing to its low cost, good environmental stability, interesting electroactivity, good electrical conductivity and easy preparation. Carbon-based polyaniline nanocomposites have attracted a great deal of interest due to their new properties or enhanced performance during the past few years. In recent years, synthesis and application of polyaniline/graphene nanocomposites is one of the most important strategies to improve organic solar cell functions. In this review, after a brief introduction on organic solar cells, the properties of polyaniline, carbon materials and graphene, references have been made to the most common types of carbon-based polyaniline nanocomposites, specially polyaniline/graphene. Some of the research done in the last few years is with the aim of designing organic solar cell in order to improve their performance in the past few years.

Key Words

organic solar cell,
polyaniline,
nanocomposite,
carbon based nanocomposite,
graphene

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leilanaji@aut.ac.ir

نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین پایه گرافنی و کاربرد آن‌ها در طراحی سلول‌های خورشیدی آلی

فرزانه علی‌پور، لیلا ناجی*، زهرا فخاران

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مستقل شیمی، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۸، پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۱۷

در سال‌های اخیر، مواد کربنی و به‌طور خاص گرافن با توجه به خواص الکتریکی، گرمایی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی منحصر به فرد برای ترکیب با سایر مواد مورد توجه بسیاری بوده‌اند. نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن از رایج‌ترین نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری هستند که در مقایسه با مواد خالص خواص گرمایی، الکتریکی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی بسیار بهتری دارند. پلی‌آنیلین با توجه به خواص بسیار گسترده آن، مانند هزینه تهیه کم، پایداری و ثبات زیست‌محیطی زیاد، فعالیت الکتروکاتالیزی منحصر به فرد، رسانندگی الکتریکی مناسب و آماده‌سازی آسان پلیمر رسانای مناسب برای کاربردهای الکترونیکی، نوری و الکتروشیمیایی است. طی چند سال گذشته، نانوکامپوزیت‌های کربنی پلی‌آنیلین با توجه به خواص جدید و کاربردهای بسیار متنوع آن‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. سنتز و استفاده از این نانوکامپوزیت‌های کربنی و به‌ویژه گرافن در سلول‌های خورشیدی آلی از راهکارهای ارائه شده برای بهبود خواص آن‌ها در سال‌های اخیر است. در این مقاله مروری، پس از بیان مقدمه‌ای در باره سلول‌های خورشیدی آلی، خواص پلی‌آنیلین، مواد کربنی و گرافن به انواعی از پرکاربردترین نانوکامپوزیت‌های کربنی پلی‌آنیلین و به‌ویژه گرافن-پلی‌آنیلین و برخی از پژوهش‌های انجام شده با هدف طراحی سلول‌های خورشیدی آلی در چند سال اخیر اشاره شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال هفتم، شماره ۴

صفحه ۱۶-۴، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

چکیده



فرزانه علی‌پور



لیلا ناجی



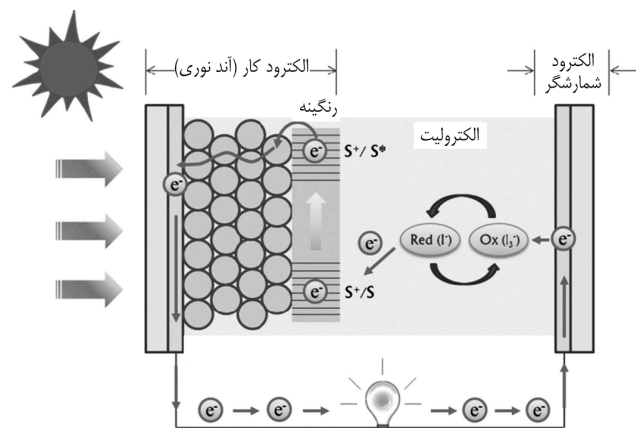
زهرا فخاران

واژگان کلیدی

سلول خورشیدی آلی،
پلی‌آنیلین،
نانوکامپوزیت،
نانوکامپوزیت پایه کربنی،
گرافن

مقدمه

در دهه اخیر، سلول‌های خورشیدی آلی به دلیل هزینه‌های ساخت و وزن کم، بازده تبدیل انرژی قابل قبول و داشتن ظرفیت لازم برای ساخت سلول‌های خورشیدی انعطاف‌پذیر مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند. مشکل عمده این سلول‌ها بازده و پایداری کم آن‌هاست. اما، با توجه به مزایای درخور توجه آن‌ها پژوهش‌های متعددی برای توسعه مواد کارآمد و لایه‌های کاربردی به منظور بهبود عملکرد و افزایش بازده سلول‌های خورشیدی انجام شده است. استفاده از پلیمرها در این دستگاه‌ها جایگاه ویژه‌ای دارد و عملکرد آن‌ها با طراحی‌های مولکولی، سنتز پلیمرهای جدید یا ترکیبات نیمه‌رسانای آلی قابل تغییر و افزایش است [۱]. سلول‌های خورشیدی پلیمری و انواع حساس به رنگینه (DSSCs) آن‌ها از انواع سلول‌های خورشیدی آلی هستند که لایه پلیمری نقش بسیار مهمی در عملکرد دستگاه ایفا می‌کند [۲]. اجزای تشکیل‌دهنده سلول خورشیدی حساس شده با رنگ شامل شیشه پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف، نانوذرات نیمه‌رسانا مانند TiO_2 ، رنگ‌های حساس به نور، الکترولیت‌های اکسایشی-کاهشی و الکتروکد شمارشگر (کاتد) است [۳]. سلول‌های خورشیدی حساس به رنگینه معایبی مانند بازده تبدیل انرژی و پایداری کم، کپسولی شدن و امکان نشت حلال را دارند که می‌توان با بهینه‌سازی هر جزء به بهبود کارایی آن‌ها کمک کرد [۴]. همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، در ساختار این دستگاه‌ها نور خورشید از الکتروکد شفاف عبور کرده و به وسیله رنگینه‌ها جذب می‌شود. جذب نور در رنگینه به تولید جفت الکترون-حفره منجر می‌شود که در سطح مشترک رنگ و نیمه‌رسانا تفکیک شده و الکترون و حفره آزاد تشکیل می‌شود. با اعمال مدار خارجی، الکترون‌ها در سلول الکتروشیمیایی طراحی شده به عنوان سلول خورشیدی به گردش درمی‌آیند. حفره



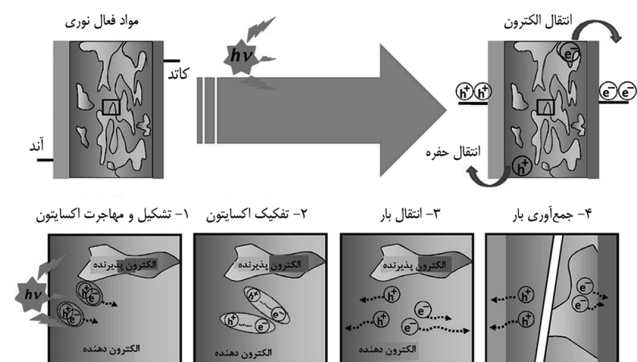
شکل ۱- سازوکار عملکرد سلول حساس به رنگینه [۵].

ایجاد شده در تراز بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده رنگینه با تبدلات یونی الکترولیت و تولید الکترون آزاد طی این تبدیل‌ها جبران می‌شود. بدین ترتیب، چرخه تولید جریان الکتریسیته ادامه می‌یابد [۵].

سلول‌های خورشیدی پلیمری نسل دیگری از سلول‌های خورشیدی آلی هستند که امروزه توسعه فراوانی یافته‌اند. لایه فعال سلول‌های خورشیدی آلی از دو ترکیب آلی الکترون‌دهنده و الکترون‌پذیرنده تشکیل شده که بین یک اتصال نیمه‌رسانای نیمه‌شفاف مانند ایندیم قلع اکسید (ITO) کارآمد برای جمع‌کردن حفره‌ها و یک اتصال فلزی با عملکرد کم مانند Ca ، Al و Mg ساندویچ شده است [۶]. اساس کار سلول‌های خورشیدی پلیمری بر پایه استفاده از ترکیبات پلیمری مزدوج در لایه فعال استوار است. براساس موقعیت، ترازهای انرژی بالاترین اوربیتال‌های مولکولی پرشده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال‌های مولکولی پرشده (LUMO) برخی از پلیمرهای مزدوج در لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری به عنوان دهنده الکترون و برخی دیگر به عنوان پذیرنده الکترون به کار گرفته می‌شوند.

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، سازوکار عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری شامل ۴ مرحله جذب نور خورشید به وسیله لایه فعال (ترکیب پذیرنده الکترون)، تشکیل اکسایتون (جفت الکترون-حفره)، نفوذ اکسایتون در لایه پلیمری دهنده الکترون تا رسیدن به فصل مشترک دو ترکیب دهنده و پذیرنده الکترون، تفکیک اکسایتون، انتقال و سرانجام جمع‌آوری بار است [۱].

همان‌طور که گفته شد، با طراحی مولکولی نوین و نیز توسعه و سنتز مواد جدید در ساختار سلول‌های خورشیدی آلی می‌توان به بازدهی و کارایی بیشتری در این فناوری دست پیدا کرد. در سال‌های گذشته، مطالعات گسترده‌ای درباره پلی‌آنیلین به عنوان یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا به منظور کاربرد در سلول‌های

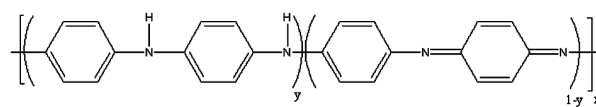


شکل ۲- سازوکار عملکرد سلول خورشیدی پلیمری [۱].

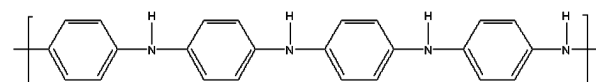
خورشیدی آلی انجام شده است. اما مشکل اصلی آن، انحلال‌پذیری کم در حلال‌های رایج مانند آب است. استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین (PANI) از راهکارهای ارائه شده در سال‌های اخیر برای بهبود خواص آن از جمله انحلال‌پذیری بوده است. در ادامه پس از معرفی و بیان خواص پلی‌آنیلین و مواد کربنی و پایه‌گرافنی، به مرور انواعی از پرکاربردترین نانوکامپوزیت‌های کربنی پلی‌آنیلین مانند گرافن-پلی‌آنیلین و برخی از پژوهش‌های انجام شده با هدف طراحی سلول‌های خورشیدی آلی در چند سال اخیر پرداخته می‌شود.

خواص و ساختارهای پلی‌آنیلین

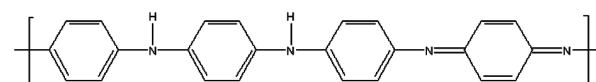
پلیمرهای رسانای مزدوج، خواص مطلوب فلزات مانند رسانندگی الکتریکی زیاد، ظرفیت یونش کم، الکترون‌خواهی زیاد و خواص خوب پلیمرها از قبیل انعطاف‌پذیری، پایداری، فرایندپذیری را به طور هم‌زمان دارند [۷]. پلی‌آنیلین، از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا و از خانواده پلیمرهای نیمه‌انعطاف‌پذیر میله‌ای است که در سال ۱۸۳۴ از پلیمر شدن آنیلین کشف شد. در ساختار پلی‌آنیلین، وجود گروه‌های NH واکنش‌پذیر در زنجیر پلیمری که از دوسو با گروه‌های فنیلین نگه‌داری می‌شود، خواص ویژه‌ای مانند فعالیت الکتروکاتالیزی خوب، رسانندگی زیاد، آماده‌سازی آسان و ثبات زیست‌محیطی به‌وجود آورده است [۸]. در سال‌های گذشته، مطالعات گسترده‌ای در باره این پلیمر به منظور کاربرد در دستگاه‌های الکتروکرومی، باتری‌های پرشدنی، حسگرهای شیمیایی و زیستی و سلول‌های



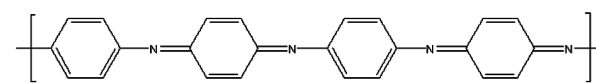
شکل کلی



لوکومارالدین پایه



امرالدین پایه



پرینگرآنیلین پایه

شکل ۳- ساختار پایه و ساختارهای اکسایشی مختلف پلی‌آنیلین [۱۰، ۱۲].

نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌آنیلین

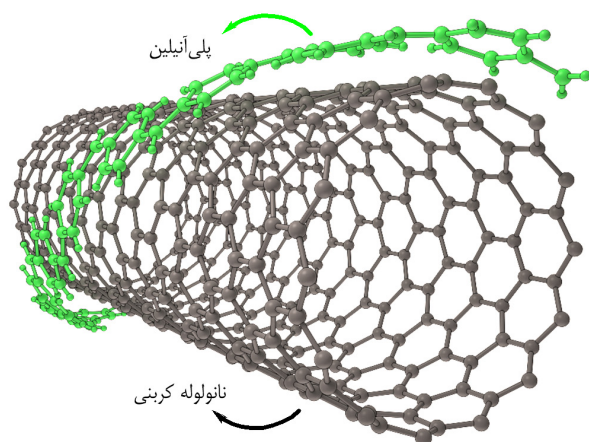
بسیاری از پژوهشگران بر این باورند که با طراحی و ساخت مواد پلیمری رسانای جدید می‌توان بازده تبدیل انرژی را از راه تولید بیشتر جفت الکترون-حفره‌ها به‌واسطه کاربرد مواد سازگار در لایه فعال، مواد با جذب نوری بیشتر یا شرایط انتقال بار بهتر، افزایش داد [۱۳]. سنتز و استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری با توجه به

الکترولیت اکسایشی، به‌عنوان الکتروود شمارنده در این دستگاه‌ها استفاده می‌شود. اما وظیفه این الکتروود که انتقال الکترون از مدار خارجی به الکترولیت اکسایشی و سرعت‌دهی کاهش I^{-3} به I^{-} است، با نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین و مواد کربنی که در ادامه معرفی شده‌اند، نیز به‌خوبی انجام می‌شود [۱۷].

نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین - نانولوله‌های کربنی

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین - نانولوله‌های کربنی از پرکاربردترین ترکیبات پایه کربنی در سلول‌های خورشیدی آلی بوده‌اند. از زمان کشف نانولوله‌های کربنی (CNT) توسط Iijima در سال ۱۹۹۱ تاکنون طیف گسترده‌ای از نانو ساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های تک‌دیواره (SWNT)، دودیواره (DWNT) و چنددیواره (MWNT)، نانوالیاف گرافیتی، نانوفنرهای کربنی و نانوشاخ‌های کربنی کشف شده‌اند. ساختار اتمی و الکترونی نانولوله‌های کربنی باعث ایجاد خواص گرمایی، الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردی همچون وزن کم و سختی زیاد می‌شود که امروزه توجه بسیاری از دانشمندان را جلب کرده است. ترکیب پلی‌آنیلین و نانولوله‌های کربنی به تشکیل کامپوزیت‌هایی با خواص بسیار بهتر نسبت به اجزای خالص منجر می‌شود [۱۵].

در شکل ۴ نمایی از نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین و نانولوله‌های کربنی نشان داده شده است [۱۸]. Bedeloglu و همکاران در سال ۲۰۱۰ کامپوزیت محلول در آب پلی‌آنیلین-نانولوله‌های کربنی (CNT:PANI) را با روش پلیمرشدن درجا سنتز و با PEDOT:PSS ترکیب کردند و آن را در دو ساختار سلول خورشیدی پلیمری استفاده کردند. یک ساختار شامل آند ITO روی بستر شیشه‌ای، ترکیب CNT:PANI و PEDOT:PSS به‌عنوان لایه انتقال حفره،



شکل ۴- نمایی از نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین و نانولوله‌های کربنی [۱۸].

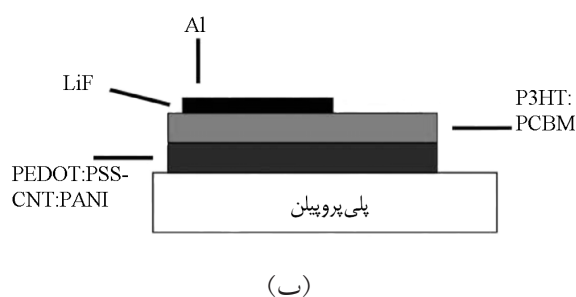
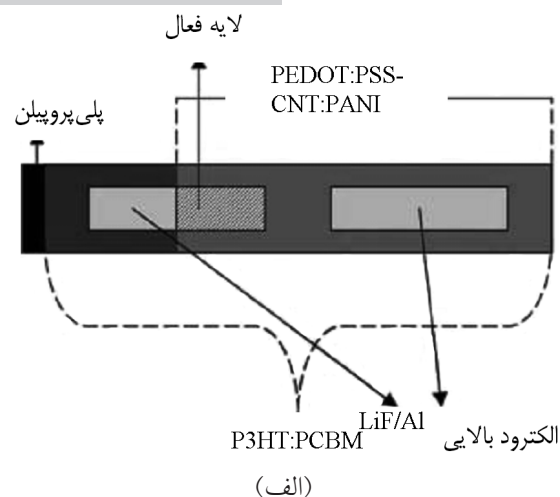
مزایایی همچون وزن کم، استحکام ویژه زیاد و ارزانی، از روش‌های مناسب برای بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی در سال‌های گذشته بوده است. به‌طور ویژه، کاربرد نانوکامپوزیت پلیمرهایی مانند پلی‌آنیلین در سلول‌های خورشیدی آلی در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری بوده است [۱۴].

اجزای نانوکامپوزیت به اشکال مختلفی می‌توانند با یکدیگر ترکیب شوند. در سنتز نانوکامپوزیت‌های برپایه پلی‌آنیلین، ماده ترکیبی معمولاً در مدت پلیمرشدن پلی‌آنیلین به آن اضافه می‌شود و بقیه مراحل مانند سنتز این پلیمر است. این سنتز به دو روش اکسایش شیمیایی و اکسایش الکتروشیمیایی انجام می‌شود. شرایط واکنش از قبیل مقدار نسبت اکسند به مونومر، نوع اکسند، نوع حلال و اسید، دما و pH محلول بر خواص نانوکامپوزیت پلیمری تهیه شده از قبیل رسانایی و شکل‌شناسی آن اثر بسزایی دارد. از روش‌های سنتز شیمیایی می‌توان به استفاده از مولکول الگو مانند مواد فعال در سطح، روش بین‌سطحی، روش هسته‌گذاری، واکنش مخلوط‌کردن سریع و روش مخلوط‌کردن آهسته اشاره کرد [۱۵].

در طول چند سال گذشته، نانوکامپوزیت‌های کربنی پلی‌آنیلین مانند گرافن-پلی‌آنیلین با توجه به خواص جدید و کاربردهای بسیار متنوع آن‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلیمر و ماده کربنی به‌تنهایی، خواص بهتری نشان می‌دهند که در ادامه به معرفی آن‌ها پرداخته می‌شود.

نانوکامپوزیت‌های پایه کربنی پلی‌آنیلین

خانواده مواد کربنی شامل فولرن به‌عنوان نانوماده صفربعدی، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوماده یک‌بعدی، گرافن به‌عنوان نانوماده دوبعدی و گرافیت به‌عنوان ماده سه‌بعدی هستند. با توجه به خواص الکتریکی، گرمایی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی منحصر به فرد نانو ساختارهای کربنی، این مواد به‌عنوان ماده ترکیب‌شونده با انواع مختلف مواد مانند نانوذرات فلزی، پلیمرها و ترکیبات آلی فلزی استفاده می‌شوند. از رایج‌ترین نانوکامپوزیت‌های کربنی، نانوکامپوزیت‌های پلیمری هستند. این نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلیمر و ماده کربنی به‌تنهایی، خواص بهتری نشان می‌دهند [۱۶]. در سال‌های اخیر، مواد الکتروودی بر پایه پلی‌آنیلین و ترکیبات کربنی با پایداری مناسب و قیمت کم برای جایگزینی الکتروود گران‌قیمت پلاتین در نقش الکتروود شمارنده (CE) در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگینه مورد توجه بسیاری بوده است. معمولاً فلز پلاتین به‌دلیل فعالیت کاتالیزگری بسیار خوب و مقاومت در برابر خوردگی به‌وسیله یون‌های یدید موجود در



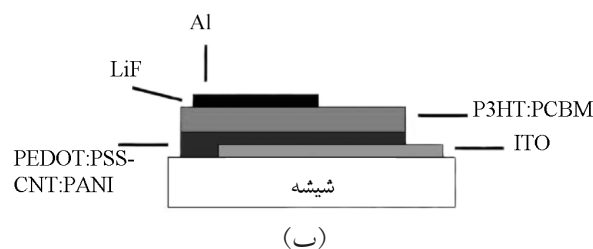
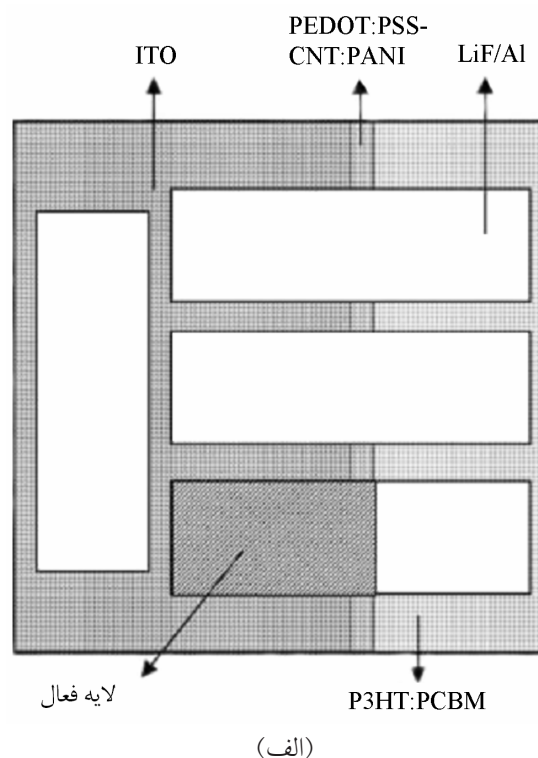
شکل ۶- نمایی از سلول خورشیدی دارای آند جایگزین ITO روی نوار انعطاف پذیر پلی پروپیلن: (الف) نمای بالا و (ب) نمای کناری [۱۴].

(EB)، نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs)، رنگ آلی رودامین بی، روی اکسید و ایندیم قلع اکسید (ITO) توسط ابراهیم و همکاران تهیه شد. بازده این سلول خورشیدی ۰/۲۲۴٪ گزارش شد [۱۹].

نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین-فولرن

فولرن‌ها دسته دیگری از مواد کربنی و نخستین مولکول کربنی کروی شناخته شده هستند. در ساختار این مواد مجموعه‌ای از شش ضلعی و پنج ضلعی منظم وجود دارد که به طور یک در میان در کنار هم قرار گرفته و کره فولرن را تشکیل داده‌اند. این مواد مانند سایر مواد کربنی الکترون‌خواهی و رسانندگی الکتریکی زیاد، استحکام مکانیکی، حساسیت در برابر نور و زیست سازگاری مناسبی دارند. فولرن‌ها دارای تعداد اتم‌های کربن متفاوتی هستند که از میان آن‌ها C_{60} و C_{70} و گونه‌های بین آن‌ها کاربرد بیشتری دارند. این مواد مانند سایر گونه‌های پذیرنده الکترون انحلال پذیری کمی دارند. برای رفع این مشکل به آن‌ها مشتق بوتیریک اسید متیل استر و فنیل اضافه می‌شود تا انحلال پذیری آن‌ها افزایش یابد. معمولاً از

لایه P3HT:PCBM به عنوان لایه فعال، LiF به عنوان لایه انتقال الکترون و کاتد Al و ساختار دیگر شامل CNT:PANI به عنوان آند جایگزین ITO روی بستری از جنس پلی پروپیلن، PEDOT:PSS به عنوان لایه انتقال حفره، P3HT:PCBM به عنوان لایه فعال، LiF به عنوان لایه انتقال الکترون و کاتد Al طراحی شدند. تمام نمونه‌ها از نظر عبوردهی نوری عملکرد مناسبی داشتند. بازده برای سلول خورشیدی با آند CNT:PANI و ۰/۲۳٪ و برای سلول خورشیدی با آند ITO و ۰/۴٪ گزارش شد. شکل ۵ نمایی از سلول خورشیدی با آند CNT:PANI و شکل ۶ سلول خورشیدی با آند ITO را نشان می‌دهد. این کامپوزیت با وجود عدم کاهش مناسب مقدار مقاومت الکتریکی، به دلیل کاربرد آسان و بهبود رسانندگی به عنوان ساختار امیدوارکننده‌ای برای سلول‌های خورشیدی معرفی شد [۱۴]. همچنین در مطالعه دیگری در سال ۲۰۱۳، سلول خورشیدی حساس به رنگینه با استفاده از پلی آنیلین به شکل امراالدین بازی



شکل ۵- نمایی از سلول خورشیدی دارای آند ITO روی بستر شیشه‌ای: (الف) نمای بالا و (ب) نمای کناری [۱۴].

گرمایی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی منحصر به فرد مورد توجه زیادی بوده است. این خواص استثنایی شامل چگالی زیاد جریان، بی‌اثر بودن شیمیایی، رسانندگی گرمایی زیاد، عبور نوری و آب‌گریزی فوق‌العاده در مقیاس نانو است. این ماده کربنی دارای بیشترین سرعت انتقال الکترون، در حدود $10^6 \Omega/\text{cm}$ است. افزون بر این، گرافن خواص مکانیکی، نوری، گرمایی و الکتروشیمیایی ویژه‌ای دارد [۱۶]. در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی پلی‌آنیلین توجه زیادی را به‌منظور کاربرد در سلول‌های خورشیدی آلی جلب کرده‌اند که در ادامه بررسی می‌شوند.

نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن

ترکیب گرافن با پلی‌آنیلین باعث افزایش هم‌زمان مقاومت مکانیکی و انعطاف‌پذیری، شفافیت نوری و رسانندگی الکتریکی کامپوزیت حاصل می‌شود. این در حالی است که ویژگی‌های خاص پلی‌آنیلین مانند ارزانی، پایداری و ثبات زیست‌محیطی زیاد، فعالیت الکتروکاتالیزی منحصر به فرد، رسانندگی الکتریکی مناسب، آماده‌سازی آسان حفظ شده و این نانوکامپوزیت به ترکیب ایده‌آلی برای سلول‌های خورشیدی آلی تبدیل شده است.

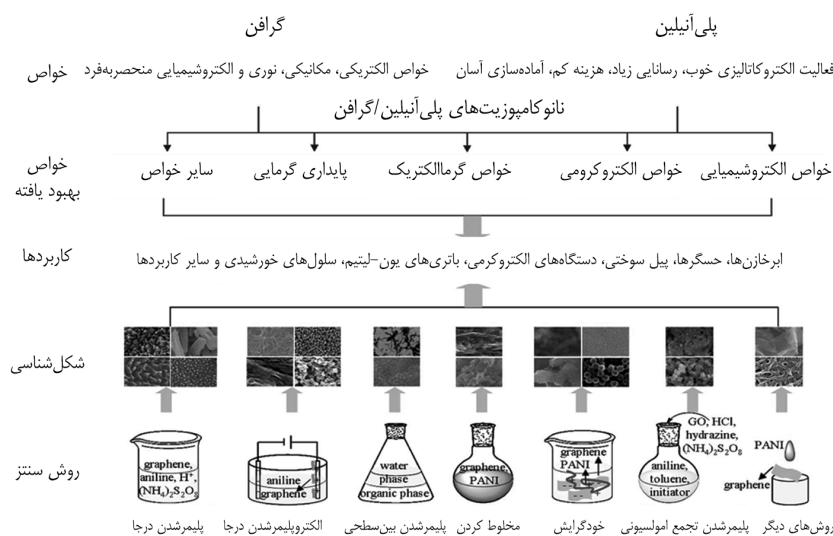
همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن به‌طور گسترده از روش‌های مختلف همچون پلیمر شدن شیمیایی و الکتروپلیمر شدن درجا، پلیمر شدن بین‌سطحی با شکل‌شناسی‌های مختلف مانند نانوذرات، نانوسیم‌ها، نانوالیاف، کره‌های توخالی، نانولوله و غیره سنتز می‌شوند. با توجه به نوع شکل‌شناسی، هریک از نانوکامپوزیت‌ها در زمینه خاصی کاربرد دارند [۱۶]. در شکل ۸ روند تغییر ساختار طی آماده‌سازی

فولرن‌ها به‌صورت ترکیب با سایر پلیمرها در ساختار لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری استفاده می‌شود. پلیمرهای دهنده الکترون منابع غنی از الکترون هستند و از این رو قابلیت جابه‌جایی حفره‌ها را دارند. در اثر اختلاط دهنده و گیرنده الکترون لایه فعال تشکیل می‌شود [۲۰]. همچنین، فولرن‌ها به‌دلیل ساختار توخالی آن‌ها قابلیت بسیار زیادی برای ترکیب شدن با سایر مواد، به‌ویژه پلیمرها دارند. این مواد در ساختار کامپوزیت‌ها کاملاً درهم فرو رفته و ساختار بسیار محکمی ایجاد می‌کنند. این ساختار قابلیت انتقال حفره و الکترون را افزایش می‌دهد [۲۱]. تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین و فولرن به‌عنوان یک لایه در سلول‌های خورشیدی آلی منتشر نشده است. در حالی که این دو ماده در ساختار این دستگاه‌ها در کنار هم به‌کار رفته‌اند. برای مثال، یک سلول خورشیدی پلیمری با لایه فعال ناهمگن توده‌ای از کنار هم قراردادن پلی‌آنیلین به‌عنوان لایه جمع‌کننده حفره و لایه فعال پلی‌تیوفن-فولرن در ساختار سلول خورشیدی دارای آند ITO و کاتد AI گزارش شده است. سلول خورشیدی حاصل زیر نور، جریان و ولتاژ مناسبی نشان داده است [۲۲].

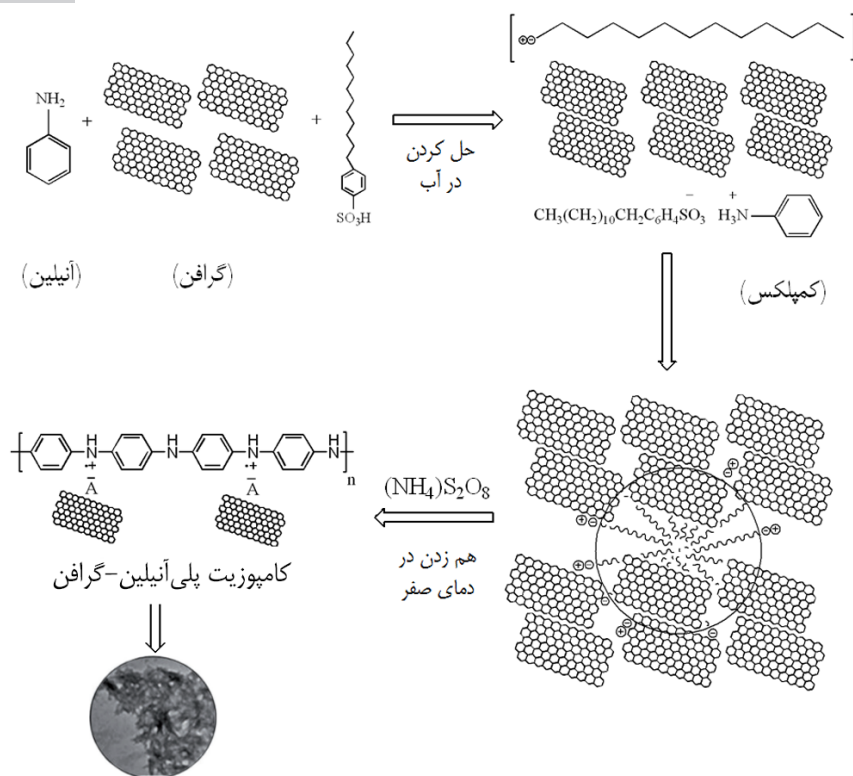
در ادامه به‌طور خاص به معرفی خواص منحصر به فرد و نحوه کاربرد نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی پلی‌آنیلین در سلول‌های خورشیدی آلی پرداخته شده است.

نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی پلی‌آنیلین

گرافن ورقه دوبرقی از اتم‌های کربن در ساختار شش‌ضلعی لانه‌زنبوری است که در آن اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند. در سال‌های اخیر، گرافن به‌دلیل خواص الکتریکی،



شکل ۷- نگاه کلی به خواص، کاربردها، روش‌های سنتز و شکل‌شناسی پلی‌آنیلین، گرافن و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها [۱۶].



شکل ۸- روند تغییر ساختار در حین آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن [۲۳].

الکترولیت افزایش یافت و بازده موثر سلول خورشیدی دارای الکتروود تک‌لایه و سه‌لایه و پلاتین به ترتیب ۲/۷۲، ۱/۱۸ و ۳/۷۵٪ گزارش شد [۱۷]. در مطالعه دیگری در سال ۲۰۱۴، Wang و همکاران نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن محلول در آب را با روش پلیمرشدن درجا و تغییر نسبت مولی گرافن و مونومر آنیلین در محلول آبی سنتز کردند.

شکل ۹ تغییرات رنگ محلول‌های حاصل را نشان می‌دهد. در مرحله بعد با روش لایه‌نشانی قطره‌ای از محصولات فیلم تهیه شد.



شکل ۹- تصویر محلول‌های حاصل از حل شدن نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن با نسبت‌های مولی مختلف در آب. نسبت مولی آنیلین به گرافن از چپ به راست به ترتیب برابر با ۱:۱، ۱:۲، ۱:۴، ۲:۱، ۴:۱ و ۶:۱ است [۲۴].

نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن نشان داده شده است [۲۳]. در این روند با افزودن گرافن، آنیلین و دوپه‌کننده در مرحله اول و اکسندۀ در مرحله بعد، نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن سنتز شدند.

در سال‌های اخیر، مطالعات زیادی در زمینه کاربرد نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن در سلول‌های خورشیدی آلی انجام شده است. به‌طور مثال، Park و همکاران در سال ۲۰۱۵ ساخت الکتروودهای شمارنده سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگینه از جنس نانوکامپوزیت گرافن-پلی‌آنیلین چندلایه را به‌وسیله روش الکتروپلیمرشدن ساده و مقرون به‌صرفه شامل محلولی از مونومر آنیلین و گرافن مطالعه کردند.

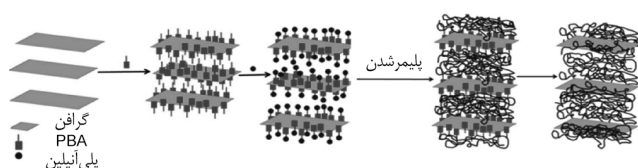
رسانندگی الکتریکی، فعالیت کاتالیزوری در کاهش I³ و سرعت انتقال بار در سطح تماس آن‌ها در مقایسه با الکتروود پلاتین بررسی شد. در این مطالعه قابلیت الکتروکاتالیزی زیاد الکتروود نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن با ولتاژتری چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داده شد. ساختار چندلایه با افزایش مساحت تماس بین الکتروود شمارنده و الکترولیت، فعالیت الکتروکاتالیزوری را بهبود بخشید. اما با افزایش ضخامت فیلم، مقاومت انتشار الکترولیت در سطح تماس الکتروود و

مربوط بود. مقدار بازده این سلول خورشیدی و نوع دارای الکتروود پلاتین در شرایط مشابه، به ترتیب، ۴/۴۶ و ۵/۷۱٪ گزارش شد. بنابراین، نانوکامپوزیت تهیه شده به عنوان ماده قابل قبول الکتروود معرفی شد [۲۴]. در سال ۲۰۱۲ Wang و همکاران نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن را با روش پلیمرشدن درجا و با وجود ذرات گرافن در شریط اسیدی سنتز کردند.

همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نشان داد، صفحات گرافن به خوبی روی سطح نانوذرات پلی‌آنیلین قرار گرفته‌اند. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده روی شیشه دارای قلع اکسید دوپه شده با فلئوئور (FTO) لایه‌نشانی شده و به عنوان الکتروود شمارنده در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگینه استفاده شدند. به دلیل افزایش مواضع فعال با وجود گرافن و انتقال بار آسان در طول پیوند کووالانسی بین اتم N از پلی‌آنیلین و اتم C از گرافن، رسانندگی الکتریکی و فعالیت الکتروکاتالیزی الکتروود تهیه شده و در نتیجه بازده تبدیل انرژی سلول خورشیدی مربوط در مقایسه با سلول خورشیدی با الکتروود از جنس پلی‌آنیلین افزایش یافت. بازده سلول خورشیدی دارای الکتروود نانوکامپوزیت، پلی‌آنیلین خالص و پلاتین در شرایط مشابه به ترتیب، ۶/۰۹، ۴/۷۸ و ۶/۸۸٪ گزارش شد. این نتیجه نیز نشان داد، نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن می‌تواند به عنوان ماده جایگزین مناسبی برای پلاتین استفاده شود [۲۵].

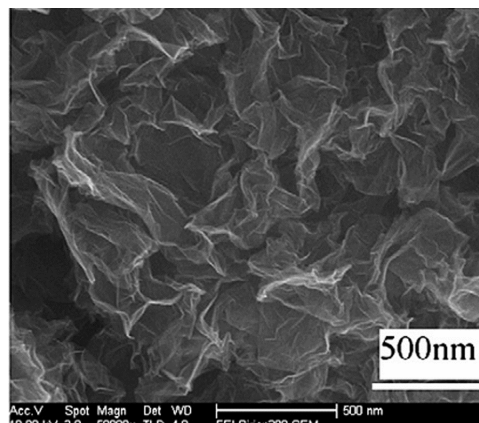
نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید

گروه دیگری از نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی پلی‌آنیلین، نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید (GO) هستند. وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در دو طرف صفحه و لبه‌های گرافن به آن خاصیت آب‌دوستی داده و سبب انحلال خوب این ماده در آب و حلال‌های آلی می‌شود. افزون بر این، برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و گروه‌های عاملی آب‌دوست GO مانند هیدروکسیل (OH)، کربوکسیل (COOH) و اپوکسی (O)،

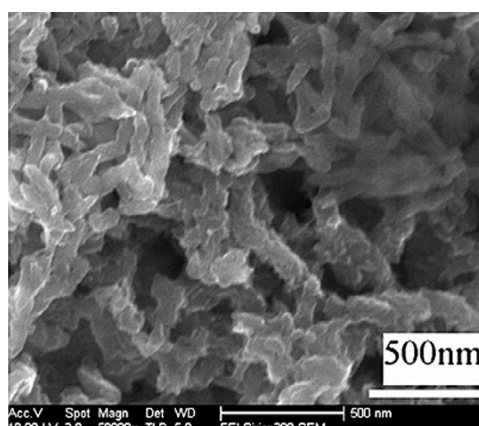


شکل ۱۱- روند تغییرات ساختار گرافن اکسید در مدت سنتز نانوکامپوزیت با پلی‌آنیلین [۲۷].

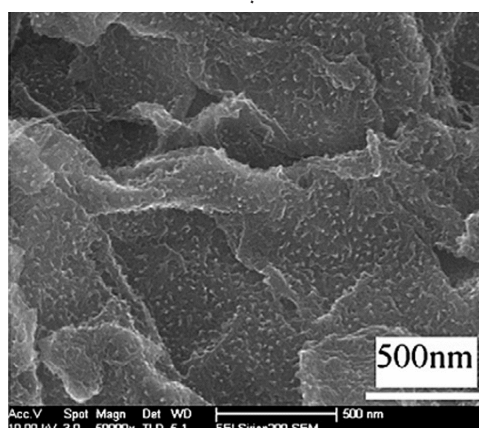
الکتروودهای تهیه شده در این مطالعه فعالیت الکتروکاتالیزی زیادی برای واکنش کاهش مربوط داشتند و در نتیجه باعث تسریع در کاهش I^- به I^{3-} شده و عملکرد سلول خورشیدی را بهبود بخشیدند. در این کار پژوهشی، بیشترین بازده گزارش شده به سلول خورشیدی تهیه شده از الکتروود با نسبت ۱ به ۶ از آنیلین و گرافن



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۱۰- روند تغییر شکل‌شناسی در تصاویر SEM نمونه‌های: (الف) گرافن، (ب) پلی‌آنیلین و (پ) پلی‌آنیلین-گرافن [۲۵].

خورشیدی دارای الکتروود نانوکامپوزیت، پلی‌انیلین خالص و پلاتین در شرایط مشابه به ترتیب، ۶/۵۵، ۵/۶۸ و ۷/۰۲٪ گزارش شدند. این نتیجه نشان داد، نانوکامپوزیت‌های پلی‌انیلین-گرافن اکسید برای این کاربرد عملکرد بهتری از پلی‌انیلین خالص و در حد پلاتین دارند [۲۶].

در مطالعه دیگری در سال ۲۰۱۴، Bae و همکاران لایه جدید انتقال حفره (HTL) برای سلول خورشیدی پلیمری طراحی کردند. آن‌ها این لایه را با استفاده از کامپوزیت‌های پلی‌استیرن سولفونیک اسید جفت‌شده با پلی‌انیلین (PSSA-g-PANI) و GO آماده کردند که با افزودن مقادیر مختلف ذرات GO به محلول PSSA-g-PANI سنتز شد. کامپوزیت‌های سنتز شده رسانندگی الکتریکی و عبوردهی نوری بسیار خوبی نشان دادند. سلول خورشیدی دارای لایه انتقال حفره از جنس کامپوزیت حاوی ۲/۵٪ وزنی GO با ۴/۲۳٪ بازده نمونه بهینه معرفی شد.

بازده این نمونه از لایه پلی‌انیلین خالص و حتی لایه انتقال حفره معمول یعنی PEDOT:PSS به مقدار درخور توجهی بیشتر بود. این مقدار افزایش در بازده ناشی از افزایش چگالی جریان مدار کوتاه است که در پی رسانندگی الکتریکی و عبوردهی نوری زیاد کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد. در این مطالعه، کامپوزیت PSSA-g-PANI به‌عنوان HTL برای سلول خورشیدی بر پایه پلیمر PTB7 دارای نوار گاف کوچک نیز اعمال شد. در این سلول خورشیدی هم بازده به مقدار درخور توجهی افزایش یافت. بنابراین، کامپوزیت مزبور به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره در سلول‌های خورشیدی پلیمری به‌منظور افزایش عملکرد فتوولتایی سلول خورشیدی معرفی شد [۲۸].

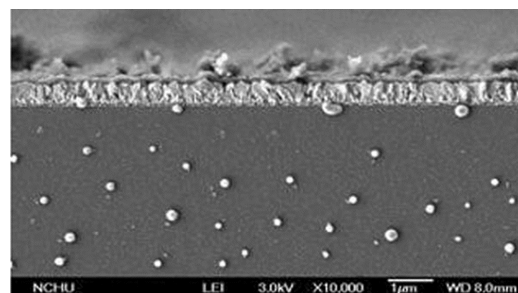
نانوکامپوزیت‌های پلی‌انیلین - گرافن اکسید کاهش یافته با گروه‌های عاملی آمین

نانوکامپوزیت‌های پلی‌انیلین-گرافن اکسید کاهش یافته دارای گروه‌های عاملی آمین نیز دسته دیگری از نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی پلی‌انیلین هستند که در مطالعات سلول‌های خورشیدی آلی در سال‌های اخیر استفاده شده‌اند. در این نانوکامپوزیت‌ها، گروه عاملی آمین موجود در ساختار گرافن اکسید احیا شده به بهبود عملکرد دستگاه کمک می‌کند. Chatterjee و همکاران در سال ۲۰۱۲ ترکیب نوینی از پلی‌انیلین و گرافن اکسید کاهش یافته دارای گروه‌های آمین را با روش پلیمرشدن درجا سنتز کردند. افزودن گرافن اکسید کاهش یافته دارای گروه‌های آمین (a-RGO) به پلی‌انیلین باعث تغییر شکل‌شناسی پلی‌انیلین و افزایش ۵۰۰ برابری

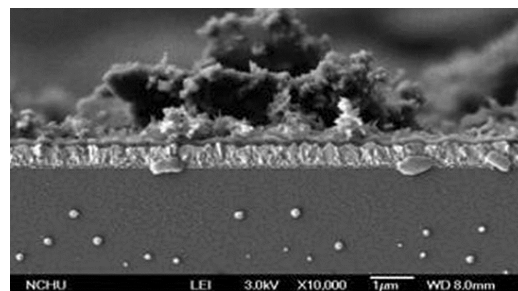
باعث افزایش انحلال‌پذیری در آب و همچنین افزایش رسانندگی الکتریکی کامپوزیت‌های آن می‌شوند [۲۶]. روند تغییرات ساختار GO در طول سنتز نانوکامپوزیت پلی‌انیلین در شکل ۱۱ نشان داده شده است [۲۷]. در این روند، ابتدا GO با دوپه‌کننده مخلوط شده و سپس به مخلوط آن‌ها انیلین اضافه می‌شود. سرانجام فرایند پلیمرشدن (با افزودن اکسنده) انجام و نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی‌انیلین سنتز می‌شود.

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلی‌انیلین-گرافن اکسید کاربردهای زیادی در سلول‌های خورشیدی آلی داشته‌اند. در مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۴، Hsu و همکاران سنتز نانوکامپوزیت صفحات گرافن اکسید-پلی‌انیلین را با روش پلیمرشدن و لایه‌نشانی هم‌زمان درجا به‌منظور استفاده به‌عنوان الکتروود شمارنده سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگینه مطالعه کردند. بدین‌منظور، آن‌ها شیشه‌های لایه‌نشانی شده با FTO را در محلول واکنش پلیمرشدن شناور کردند و لایه‌نشانی نانوکامپوزیت‌ها انجام شد.

در شکل ۱۲ تصاویر SEM سطح الکتروودهای تهیه شده نشان داده شده است. به دلیل اثر هم‌افزایی پلی‌انیلین و گرافن اکسید، الکتروودهای تهیه شده در این مطالعه فعالیت الکتروکاتالیزی بیشتری نسبت به نمونه‌های خالص داشتند. در این گزارش، مقاومت انتقال بار برای الکتروود حاصل از نانوکامپوزیت بسیار کمتر از پلی‌انیلین خالص به‌دست آمد. بازده عملکرد سلول



(الف)

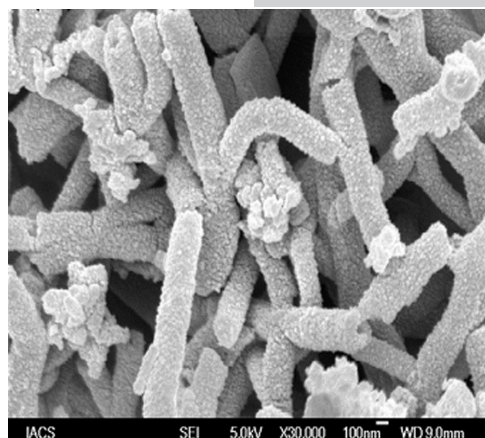


(ب)

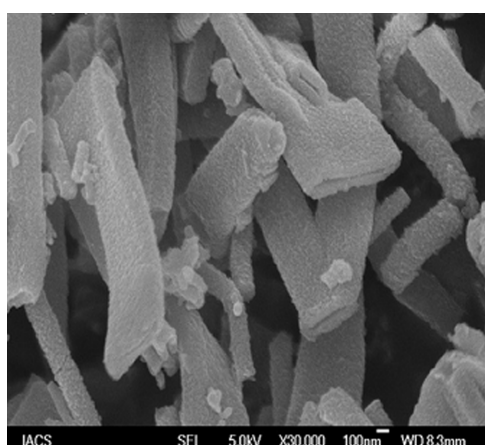
شکل ۱۲- تصاویر SEM مقطع عرضی الکتروودهای شمارنده از جنس: (الف) پلی‌انیلین و (ب) پلی‌انیلین-گرافن اکسید [۲۶].

نتیجه‌گیری

توسعه و سنتز مواد جدید از اهداف مهم در توسعه سلول‌های خورشیدی آلی محسوب می‌شود. بسیاری از پژوهشگران بر این باورند که با طراحی و ساخت پلیمرهای رسانای جدید می‌توان بازده تبدیل انرژی را از راه تولید بیشتر جفت الکترون-حفره‌ها به‌واسطه کاربرد مواد سازگار در لایه فعال و استفاده از موادی با جذب بیشتر و شرایط انتقال بار بهتر افزایش داد. تهیه الکترودهای برپایه پلی‌آنیلین به‌دلیل کاربرد آسان، وزن کم، فعالیت الکتروکاتالیزی زیاد و افزایش رسانندگی الکتریکی می‌تواند ساختار قابل اطمینان الکترودی ایجاد کند. اما پتانسیل کامل این ترکیب، برای استفاده به‌عنوان الکتروکاتالیزور، باید با به‌کارگیری سایر مواد بهبود و ارتقا یابد. مواد کربنی با توجه به مزایای بسیار زیاد آن‌ها به‌عنوان ماده ترکیب شونده با انواع مختلف مواد مانند نانوذرات فلزی، پلیمرها و ترکیبات آلی فلزی به‌شمار می‌روند. در سال‌های اخیر و در پژوهش‌های مربوط به سلول‌های خورشیدی آلی نانوکامپوزیت‌های کربنی پلی‌آنیلین، به‌ویژه گرافن-پلی‌آنیلین با توجه به خواص الکتریکی، گرمایی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی منحصر به‌فرد و کاربردهای بسیار آن‌ها توجه زیادی را جلب کرده‌اند. این نانوکامپوزیت‌ها از مواد اولیه متفاوت و روش‌های مختلف مثل پلیمرشدن شیمیایی درجا، الکتروپلیمرشدن درجا و پلیمرشدن سطحی با ساختارهای مختلف مانند نانوذرات، نانوسیم‌ها، نانوالیاف، کره‌های توخالی، نانولوله‌ها و غیره سنتز می‌شوند. هر یک از نانوکامپوزیت‌ها با توجه به نوع شکل‌شناسی در زمینه خاصی کاربرد دارند. از کاربردهای جدید این ترکیبات، ساختار سلول‌های خورشیدی است که به‌سبب خواص نوری و الکتروشیمیایی منحصر به‌فرد این مواد بسیار مورد توجه است. ترکیب گرافن با پلی‌آنیلین به کنار هم قرارگیری مقاومت مکانیکی و انعطاف‌پذیری هم‌زمان، شفافیت نوری و رسانندگی الکتریکی زیاد گرافن و ویژگی‌های خاص پلی‌آنیلین مانند هزینه کم، پایداری و ثبات زیست‌محیطی زیاد، فعالیت الکتروکاتالیزی منحصر به‌فرد، رسانندگی مناسب، آماده‌سازی آسان و انحلال‌پذیری مناسب در آب منجر می‌شود. این موضوع، نانوکامپوزیت را به‌عنوان ترکیب مطلوبی برای سلول‌های خورشیدی آلی معرفی می‌کند. پژوهش‌ها برای بهبود خواص و کارایی این ترکیبات با اعمال تغییر در شرایط سنتز، بهبود مواد و تغییر مکان کاربرد آن‌ها در قسمت‌های مختلف سلول‌های خورشیدی آلی، به‌ویژه سلول‌های خورشیدی پلیمری همچنان ادامه دارد و آینده بسیار خوبی برای آن‌ها قابل پیش‌بینی است.



(الف)



(ب)

شکل ۱۳- روند تغییر شکل‌شناسی در تصاویر SEM نمونه‌های: (الف) پلی‌آنیلین، (ب) پلی‌آنیلین-گرافن اکسید کاهش یافته دارای گروه عاملی آمین [۲۹].

جریان نوری شد.

در شکل ۱۳ تغییرات شکل‌شناسی در تصاویر SEM نشان داده شده است. این هیبرید به‌عنوان لایه فعال در سلول خورشیدی با ساختار ناهمگون توده‌ای (BHJ) به کار گرفته شد. بنابراین، رفتار نوری آن دارای سازوکار انتقال جفت الکترون-حفره بر پایه ماده پذیرنده-دهنده الکترون بود که پلی‌آنیلین در آن نقش دهنده و گرافن اکسید کاهش‌یافته با گروه‌های آمینی نقش پذیرنده الکترون را ایفا کردند.

در این مطالعه، با استفاده از این ساختار در سلول خورشیدی یاد شده، بازده عملکرد ۲/۰۱۲٪ گزارش شد. گروه و تیم مطالعاتی مدعی ارائه نانو ساختار جدیدی به‌منظور استفاده در لایه فعال سلول‌های خورشیدی با ساختار ناهمگون توده شدند [۲۹].

مراجع

1. Kazemifard S., Naji L., Afshar Taromi F., and Fakhara Z., A Review on Polymer Solar Cells, Performance, Mechanism and their Characterization, *Polymerization (Persian)*, **6**, 44-54, 2015.
2. Kay A. and Graetzel M., Artificial Photosynthesis, Photosensitization of Titania Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6272-6277, 1993.
3. O'regan B. and Graetzel M., A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films, *Nature*, **353**, 737-740, 1991.
4. Wang Q., Ito S., Graetzel M., Fabregat-Santiago F., MoraSero I., Bisquert J., Bessho T., and Imai H., Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25210-25221, 2006.
5. Zhang Q., Myers D., Lan J., Jenekhe S.A., and Cao G., Applications of Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 14982-14998, 2012.
6. Li C., Chen Y., Wang Y., Iqbal Z., Chhowalla M., and Mitra S., A Fullerene-Single Wall Carbon Nanotube Complex for Polymer Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2406-2411, 2007.
7. Lee U.J., Lee S.-H., Yoon J.J., Oh S.J., Lee S.H., and Lee J.K., Surface Interpenetration Between Conducting Polymer and PET Substrate for Mechanically Reinforced ITO-free flexible Organic Solar Cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **108**, 50-56, 2013.
8. Wu J., Li Y., Tang Q., Yue G.N., Lin J., Huang M., and Meng L., Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells: A Strategy to Enhance Overall Efficiency Based on Transparent Polyaniline Electrode, *Sci. Rep.*, **4**, 20452322, 2014.
9. Guenes S., Neugebauer H., and Sariciftci N.S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, **107**, 1324-1338, 2007.
10. *Trends in Polyaniline Research*, Ohsaka T., Chowdhury A.-N., Rahman A., and Islam M. (Eds.), Nova Science, New York, 181-202, 2013.
11. Bejbouji H., Vignau L., Miane J.L., Dang M.-T., Oualim E.M., Harmouchi M., and Mouhsen A., Polyaniline as a Hole Injection Layer on Organic Photovoltaic Cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 176-181, 2010.
12. Chauhan N.P.S., Ameta K., Ameta R., and Amet S.C., Thermal and Conducting Behavior of Emeraldine Base (EB) Form of Polyaniline (PANI), *Indian J. Chem. Technol.*, **18**, 118-122, 2011.
13. Qiao Q., *Organic Solar Cells: Materials, Devices, Interfaces, and Modeling*, CRC, USA, 379-391, 2015.
14. Bedeloglu A., Jimenez P., Demir A., Bozkurt Y., Maser W.K., and Sariciftci N.S., Photovoltaic Textile Structure Using Polyaniline/Carbon Nanotube Composite Materials, *J. Text. Inst.*, **102**, 857-862, 2011.
15. Stejskal J., Polyaniline Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **74**, 857-867, 2002.
16. Wang L., Lu X., Lei S., and Song Y., Graphene-Based Polyaniline Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4491-4509, 2014.
17. Jeong G.-H., Kim S.-J., Han E.-M., and Park K.-H., Graphene/ Polyaniline Nano-composite Multilayer Counter Electrode by Inserted Polyaniline of Dye-Sensitized Solar Cells, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **620**, 112-116, 2015.
18. Salvatierra R.V., Zitzer G., Savu S.-A., Alves A.P., Zarbin A.J.G., Chassé T., Casu M.B., and Rocc M.L.M., Carbon Nanotube/Polyaniline Nanocomposites: Electronic Structure, Doping Level and Morphology Investigations, *Synth. Met.*, **203**, 16-21, 2015.
19. Ebrahim S., Soliman M., Anas M., Hafez M., and Abdel-Fattah T.M., Dye-Sensitized Solar Cell Based on Polyaniline/ Multiwalled Carbon Nanotubes Counter Electrode, *Int. J. Photoenergy*, **20**, 906820, 2013.
20. Krebs F.C., Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394-412, 2009.
21. Xiong S., Yang F., Jiang H., Ma J., and Lu X., Covalently Bonded Polyaniline/ Fullerene Hybrids with Coral-Like Morphology for High-Performance Supercapacitor, *Electrochim. Acta*, **85**, 235-242, 2012.
22. Inoue K., Akiyama T., Suzuki A., and Oku T., Organic Solar Cells Based on Electro-deposited Polyaniline Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 4S, 2012.

23. Singh K., Ohlan A., and Dhawan S.K., *Nanocomposites-New Trends and Developments*, Intech, Croatia, 37-70, 2012.
24. Wan L., Wang B., Wang S., Wang X., Guo Z., Xiong H., Dong B., Zhao L., Lu H., Xu Z., Zhang X., Li T., and Zhou W., Water-Soluble Polyaniline/Graphene Prepared by In-situ Polymerization in Graphene Dispersions and Use as Counter-Electrode Materials for Dye Sensitized Solar Cells, *React. Funct. Polym.*, **79**, 47–53, 2014.
25. Wang Q., Zhuo S., and Xing W., Graphene/Polyaniline Nanocomposite as Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells, *Mater. Lett.*, **69**, 27–29, 2012.
26. Hsu Y.-C., Chen G.-L., and Lee R.-H., Graphene Oxide Sheet-Polyaniline Nano-composite Prepared Through In-situ Polymerization/Deposition Method for Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cell, *J. Polym. Res.*, **21**, 440, 2014.
27. Kumari P., Khawas K., Nandy S., and Kuila B.K., A Supramolecular Approach to Polyaniline Graphene Nanohybrid with Three Dimensional Pillar Structures for High Performing Electrochemical Supercapacitor Applications, *Electrochim. Acta*, **190**, 596–604, 2016.
28. Bae S., Lee J.U., Park H.-S., Jung E.H., Jung J.W., and Jo W.H., Enhanced Performance of Polymer Solar Cells with PSSA-g-PANI/Graphene Oxide Composite as Hole Transport Layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **130**, 599–604, 2014.
29. Chatterjee S., Layek R.K., and Nandi A.K., Changing the Morphology of Polyaniline from a Nanotube to a Flat Rectangular Nanopipe by Polymerizing in the Presence of Amino-Functionalized Reduced Graphene Oxide and its Resulting Increase in Photocurrent, *Carbon*, **52**, 509-519, 2013.