

نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی پلی‌آنیلین و کاربرد آنها

در طراحی سلولهای خورشیدی آلی

فرزانه علی‌پور^۱، لیلاناجی^{۱*}، زهرا فخران^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، آدرس ایمیل: f.alipour@aut.ac.ir

*۱- استادیار، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، آدرس ایمیل: leilanaji@aut.ac.ir

۲- دانشجوی دکترا، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، آدرس ایمیل: zahrafakharan@aut.ac.ir

چکیده:

در سالهای اخیر مواد کربنی و بطور خاص گرافن با توجه به خواص الکتریکی، حرارتی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی منحصر بفرد خود مورد توجه بسیاری برای ترکیب با سایر مواد بوده اند. نانوکامپوزیت‌های پلیمر/گرافن یکی از رایج ترین نانوکامپوزیت‌های پایه‌ی پلیمری هستند که در مقایسه با مواد خالص خواص حرارتی، الکتریکی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی بسیار بهتری دارند. پلی‌آنیلین با توجه به خواص بسیار گسترده‌ی خود مانند هزینه‌ی تهیه‌ی کم، پایداری و ثبات زیست محیطی بالا، فعالیت الکتروکاتالیستی منحصر بفرد، هدایت الکتریکی مناسب و آماده سازی آسان یک پلیمر هادی مناسب برای کاربردهای الکترونیکی، نوری و الکتروشیمیایی می‌باشد. طی چند سال گذشته نانوکامپوزیت‌های کربنی پلی‌آنیلین با توجه به خواص جدید خود و کاربردهای بسیار متنوعشان توجه زیادی را به خود جلب نموده اند. سنتز و استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین با مواد کربنی و بطور خاص گرافن در سلولهای خورشیدی آلی یکی از راهکارهای ارائه شده برای بهبود خواص آنها در سالهای اخیر است. در این مقاله‌ی مروری، پس از ذکر مقدمه‌ای در مورد سلول‌های خورشیدی آلی، خواص پلی‌آنیلین، مواد کربنی و گرافن به انواعی از پرکاربردترین نانوکامپوزیت‌های کربنی پلی‌آنیلین و بطور خاص گرافن/پلی‌آنیلین و برخی از تحقیقات انجام شده با هدف طراحی سلولهای خورشیدی آلی در چند سال اخیر اشاره شده است.

کلیدواژگان: سلولهای خورشیدی آلی، پلی‌آنیلین، نانوکامپوزیت، نانوکامپوزیت کربنی، گرافن

*1: نویسنده ی عهده دار مکاتبات - leilanaji@aut.ac.ir

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

Farzaneh Alipour¹, Leila Naji^{1*}, Zahra Fakharan²

¹MSc Student, Dep. of Chemistry, Amirkabir University of Technology, E-mail Address: f.alipour@aut.ac.ir

^{1*}Assistant Professor, Dep. of Chemistry, Amirkabir University of Technology, E-mail Address: leilanaji@aut.ac.ir

²Ph.D. Candidate, Dep. of Chemistry, Amirkabir University of Technology, E-mail Address: zahrafakharan@aut.ac.ir

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 been attracted a great deal of interest due to their new properties or enhanced performance during the past few years. In recent years, synthesis and using of polyaniline/graphene nanocomposites is one of the most important strategies to improve organic solar cell functions. In this review paper, after mentioning a brief introduction about organic solar cells, the properties of polyaniline, carbon materials and graphene, it has been referenced to the most common types of carbon-based polyaniline nanocomposites, specially polyaniline/graphene, and some of the research done with the aim of organic solar cell designing in order to improving their performance in the past few years.

Keywords: Organic Solar Cells, Polyaniline, Nanocomposite, Carbon based nanocomposite, Graphene.

در دهه ی اخیر سلول های خورشیدی آلی به دلیل هزینه های پایین ساخت، وزن کم، راندمان تبدیل انرژی قابل قبول و پتانسیل لازم برای ساخت سلول های خورشیدی انعطاف پذیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند. مشکل عمده ی این سلولها بازده پایین و پایداری کم آنهاست؛ اما با توجه به مزایای قابل توجه آنها تحقیقات قابل توجهی برای توسعه ی مواد کارآمد و لایه های کاربردی به منظور بهبود عملکرد و افزایش بازده آنها انجام شده است. استفاده از پلیمرها در این دستگاهها جایگاه ویژه ای دارد و عملکرد آنها با طراحی های مولکولی، سنتز پلیمرهای جدید یا ترکیبات نیمه هادی آلی قابل تغییر و افزایش است. [۱] سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه^۲ (DSSCs) و سلولهای خورشیدی پلیمری از انواع سلولهای خورشیدی آلی هستند که در آنها لایه ی پلیمری نقش بسیار مهمی در عملکرد دستگاه ایفا می کند. [۲]

اجزای تشکیل دهنده ی سلول خورشیدی حساس شده با رنگ شامل شیشه ی پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف، نانوذرات نیمه هادی مانند TiO_2 ، رنگهای حساس به نور، الکترولیت های اکسایش-کاهش و الکتروود شمارشگر (کاتد) است. [۳] سلولهای خورشیدی حساس شده به رنگدانه معیوبی مانند بازده تبدیل انرژی پایین، پایداری کم، کپسوله شدن و امکان نشت حلال را دارند که می توان با بهینه سازی هر جز به بهبود کارایی آنها کمک کرد. [۴] همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، در ساختار این دستگاهها نور خورشید از الکتروود شفاف عبور کرده و توسط رنگدانه ها جذب میگردد. جذب نور در رنگدانه منجر به تولید جفت الکترون-حفره می گردد که در سطح مشترک رنگ و نیمه هادی تفکیک و الکترون و حفره ی آزاد تشکیل می شود. با اعمال یک مدار خارجی الکترونها در سل الکتروشیمیایی طراحی شده بعنوان سلول خورشیدی به گردش در می آیند. حفره ی ایجاد شده در تراز بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده رنگدانه توسط تبادلات یونی الکترولیت و تولید الکترون آزاد طی این تبدیلها جبران می گردد و به این ترتیب چرخه ی تولید جریان الکتریسیته ادامه می یابد. [۵]

سلولهای خورشیدی پلیمری نسل دیگری از انواع سلولهای خورشیدی آلی هستند که امروزه توسعه فراوانی یافته اند. لایه ی فعال سلولهای خورشیدی آلی از دو ترکیب آلی الکترون دهنده و الکترون پذیرنده تشکیل شده که بین یک

²- Dye sensitized solar cells

اتصال نیمه رسانای نیمه شفاف مانند ایندیوم قلع اکسید (ITO) با تابع کار بالا برای جمع کردن حفرات و یک اتصال فلزی با تابع کار پایین مانند Ca، Al و Mg ساندویچ شده است.^[۶] اساس کار سلول های خورشیدی پلیمری بر پایه ی استفاده از ترکیبات پلیمری مزدوج (کانجوگه) در لایه ی فعال استوار است. بر اساس موقعیت ترازهای انرژی اوربیتال های HOMO^۳ و LUMO^۴، برخی از پلیمرهای مزدوج در لایه ی فعال سلول های خورشیدی پلیمری به عنوان دهنده ی الکترون و برخی دیگر به عنوان پذیرنده ی الکترون به کار گرفته می شوند. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است مکانیسم عملکرد سلولهای خورشیدی پلیمری شامل ۴ مرحله یعنی جذب نور خورشید توسط لایه ی فعال (ترکیب پذیرنده ی الکترون)، تشکیل اکسایتون (جفت الکترون-حفره)، نفوذ اکسایتون در لایه ی پلیمری دهنده ی الکترون تا رسیدن به فصل مشترک دو ترکیب دهنده و پذیرنده ی الکترون، تفکیک اکسایتون، انتقال و سرانجام جمع آوری بار است.^[۱]

همانطور که گفته شد با طراحی ملکولی جدید و نیز توسعه و سنتز مواد جدید در ساختار سلولهای خورشیدی آلی می توان به بازدهی بالاتر و کارایی بیشتری در این فناوری دست پیدا کرد. پلی آنیلین به عنوان یکی از مهمترین پلیمرهای هادی در سالهای گذشته مورد مطالعات گسترده ای به منظور کاربرد در سلولهای خورشیدی آلی قرار گرفته است؛ اما مشکل عمده ی آن انحلال پایین در حلال های رایج مانند آب است. استفاده از نانوکامپوزیت های پلی آنیلین یکی از راهکارهای ارائه شده در سالهای اخیر برای بهبود خواص آن از جمله انحلال پذیری بوده است. در ادامه پس از معرفی و ذکر خواص پلی آنیلین و مواد کربنی و پایه ی گرافنی، به مرور انواعی از پرکاربردترین نانوکامپوزیتهای کربنی پلی- آنیلین مانند گرافن/پلی آنیلین و برخی از تحقیقات انجام شده با هدف طراحی سلولهای خورشیدی آلی در چند سال اخیر پرداخته می شود.

۲- خصوصیات و ساختارهای پلی آنیلین:

³- Highest Occupied Molecular Orbital

⁴- Lowest Unoccupied Molecular Orbital

پلیمرهای هادی مزدوج خواص خوب فلزات مثل هدایت الکتریکی بالا، پتانسیل یونیزاسیون پایین، الکترون خواهی بالا و خواص خوب پلیمرها از قبیل انعطاف پذیری، پایداری، فرایندپذیری را همزمان دارند.[۷] پلی آنیلین (PANI) یکی از مهمترین پلیمرهای هادی و از خانواده ی پلیمرهای نیمه منعطف میله ای است که در سال ۱۸۳۴ از پلیمریزاسیون آنیلین کشف شد. در ساختار پلی آنیلین حضور گروههای NH واکنش پذیر در زنجیره ی پلیمری که ازطرفین توسط گروههای فنیلین نگهداری می گردد، خواص ویژه ای مانند فعالیت الکتروکاتالیستی خوب، هدایت بالا، آماده سازی آسان و ثبات زیست محیطی به وجود آورده است.[۸] در سالهای گذشته این پلیمر مورد مطالعات گسترده ای به منظور کاربرد در دستگاههای الکتروکرومیک، باتری های قابل شارژ، سنسورهای شیمیایی و بیولوژیکی و سلولهای خورشیدی قرار گرفته است.[۹] پلی آنیلین ساختارهای مختلفی دارد که خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی دارند. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است با توجه به حالت اکسیداسیون، PANI در سه شکل مختلف لوکوامرالدین^۵ (کاملاً احیا شده)، امرالدین^۶ و پرنیگرانیلین^۷ (کاملاً اکسید شده) وجود دارد.[۱۰] در این میان فقط ساختار نمک پروتونه ی امرالدین رساناست و میزان هدایت الکتریکی در سطح امرالدین پروتونه ی سبز رنگ از پلیمرهای معمول بالاتر و از فلزات معمولی پایینتر است. مکانهای ایمین در فرم امرالدین پایه به راحتی بوسیله ی دوپ نمودن پروتونه شده و این امر منجر به افزایش قابل توجه رسانایی و تولید بارهای مثبت در شبکه ی پلیمری می شود. این در حالی است که تعداد الکترونهای π در ساختار پلیمر ثابت باقی می ماند. بنابراین در حالت امرالدین پروتونه شده که نمک امرالدین نامیده می شود خواص جدید نوری، رسانایی الکتریکی و پارامغناطیسی ایجاد می گردد.[۱۱]

مشکل عمده ی پلی آنیلین انحلال پایین آن در حلال های معمول است. استفاده از اسیدهای پروتونی عاملدار انحلال آن در حلالهای آلی را ممکن می سازد. توجه به این نکته ضروری است که استفاده از پلی آنیلین قابل حل در آب ارزش بیشتری برای محیط زیست دارد و امکان استفاده ی محدوده ی وسیعی از دوپانت های مولکولی محلول در آب را میسر می سازد. پلی آنیلین حلال پوشی شده به دلایل مختلف از جمله خاصیت خود دوپ شونده گی با هدایت الکتریکی

⁵ - Leucoemeraldine

⁶ - Emeraldine

⁷ - Pernigraniline

مناسب و حلالیت بالا در محلولهای قلیایی آبی بسیار مورد توجه است.^[۱۲] امروزه طراحی مواد جدید بر پایه‌ی پلیمر از جمله نانوکامپوزیت های پلیمری خواص بسیار ویژه‌ای ایجاد می‌کند. این ترکیبات مزیت هایی همچون سبکی، استحکام ویژه بالا، دوام بالا و قیمت تمام شده‌ی کمتری دارند. سنتز و استفاده از نانوکامپوزیت پلی آنیلین با مواد دیگر در سلولهای خورشیدی آلی یکی از راهکارهای ارائه شده برای بهبود خواص آنها در سالهای اخیر بوده است که در ادامه معرفی می شوند.

۳- نانوکامپوزیت های بر پایه‌ی پلی آنیلین:

بسیاری از محققان بر این باورند که با طراحی و ساخت مواد پلیمری هادی جدید می توان بازده تبدیل انرژی را از طریق تولید بیشتر جفت الکترون- حفره‌ها به واسطه‌ی کاربرد مواد سازگار در لایه‌ی فعال، موادی که جذب نوری بیشتری دارند و یا شرایط انتقال بار بهتری را فراهم می‌آورند افزایش داد.^[۱۳] سنتز و استفاده از نانوکامپوزیت های پلیمری با توجه به مزیت‌هایی همچون وزن کم، استحکام ویژه بالا و ارزان بودن یکی از روشهای مناسب برای بهبود عملکرد سلولهای خورشیدی در سالهای گذشته است. بطور ویژه کاربرد نانوکامپوزیت پلیمرهایی مانند پلی آنیلین در سلولهای خورشیدی آلی در سالهای اخیر مورد توجه بسیاری بوده است.^[۱۴] اجزاء یک نانوکامپوزیت به اشکال مختلفی می توانند با یکدیگر ترکیب شوند. در سنتز نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی آنیلین، ماده‌ی ترکیبی معمولاً در حین پلیمریزاسیون پلی آنیلین به آن اضافه می‌شود و بقیه‌ی مراحل همانند سنتز پلی آنیلین است. این سنتز به دو روش اکسایش شیمیایی و اکسایش الکتروشیمیایی انجام می‌شود. شرایط واکنش از قبیل میزان نسبت اکسنده به مونومر، نوع اکسنده، نوع حلال و اسید، دما و pH محلول بر روی خواص نانوکامپوزیت پلیمری تهیه شده از قبیل رسانایی و شکل‌شناسی آن تأثیر بسزایی دارد. از روشهای سنتز شیمیایی می‌توان به استفاده از مولکول الگو^۸ مانند مواد فعال در سطح، روش بین سطحی^۹، روش هسته گذاری^{۱۰}، روش مخلوط کردن سریع^{۱۱}، روش مخلوط کردن آهسته^{۱۲} اشاره کرد.^[۱۵]

⁸ - Templates

⁹ - Interfacial

¹⁰ - Seeding

در طول چند سال گذشته نانو کامپوزیت های کربنی پلی آنیلین مانند گرافن/پلی آنیلین با توجه به خواص جدید خود و کاربردهای بسیار متنوع توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. این نانو کامپوزیتها در مقایسه با پلیمر و ماده کربنی به تنهایی، خواص بهتری از خود نشان می دهند که در ادامه به معرفی آنها پرداخته شده است.

۳-۱ نانو کامپوزیت های پایه کربنی پلی آنیلین:

خانواده مواد کربنی شامل فولرن به عنوان نانوماده ی صفر بعدی، نانولوله های کربنی به عنوان نانوماده ی یک بعدی، گرافن به عنوان نانوماده ی دو بعدی و گرافیت به عنوان یک ماده سه بعدی است. با توجه به خواص الکتریکی، حرارتی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی منحصر بفرد نانو ساختارهای کربنی، این مواد به عنوان ماده ی ترکیب شونده با انواع مختلف مواد مانند نانوذرات فلزی، پلیمرها، ترکیبات آلی فلزی استفاده می شوند. یکی از رایج ترین نانو کامپوزیت های کربنی نانو کامپوزیت های پلیمری هستند. این نانو کامپوزیتها در مقایسه با پلیمر و ماده ی کربنی به تنهایی، خواص بهتری از خود نشان می دهند. [۱۶] در سالهای اخیر مواد الکترودی بر پایه ی پلی آنیلین و ترکیبات کربنی با پایداری مناسب و قیمت کم برای جایگزین نمودن الکتروود گران قیمت پلاتین در نقش الکتروود شمارنده (CE) در سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه مورد توجه بسیاری بوده است. معمولاً فلز پلاتین به دلیل فعالیت کاتالیزوری بسیار خوب و مقاومت در برابر خوردگی بوسیله ی یونهای یدید موجود در الکتروولیت ردوکس، بعنوان الکتروود شمارنده در این دستگاهها استفاده می شود؛ اما وظیفه ی این الکتروود که انتقال الکترون از مدار خارجی به الکتروولیت ردوکس و تسریع احیای I^{-3} به I^{-} است توسط نانو کامپوزیت های پلی آنیلین و مواد کربنی که در ادامه معرفی شده اند نیز بخوبی انجام می شود. [۱۷]

۳-۱-۱ نانو کامپوزیت های پلی آنیلین / نانولوله های کربنی:

نانو کامپوزیت های پلی آنیلین / نانولوله های کربنی یکی از پرکاربردترین ترکیبات پایه ی کربنی در سلولهای خورشیدی آلی در سالهای اخیر بوده اند. از زمان کشف نانولوله های کربنی (CNT) توسط ایجیما^{۱۳} در سال ۱۹۹۱ تاکنون طیف

¹¹ - Rapidly mixed reaction

¹² - Slow mixed reaction

¹³ - Ijima

گسترده‌ای از نانو ساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های تک‌دیواره (SWNT)، نانولوله‌های دودیواره (DWNT)، نانولوله‌های چنددیواره (MWNT)، نانوالیاف‌های گرافیتی، نانوفنرهای کربنی و نانوشاخ‌های کربنی کشف شده‌اند. ساختار اتمی و الکترونی نانولوله‌های کربنی باعث ایجاد خواص حرارتی، الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردی همچون وزن کم و سختی بالا می‌شود که امروزه توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب نموده است. ترکیب پلی آنیلین و نانولوله‌های کربنی منجر به تشکیل کامپوزیت‌هایی با خواص بسیار بهتر نسبت به اجزای خالص می‌شود. [۱۵] در طرح ۱ شماتیکی از نانو کامپوزیت پلی آنیلین و نانولوله‌های کربنی نشان داده شده است. [۱۸] آیشه بدلقو^{۱۴} و همکارانش در سال ۲۰۱۰ کامپوزیت محلول در آب پلی آنیلین/نانولوله‌های کربنی (CNT:PANI) را از طریق روش پلیمریزاسیون در جا سنتز کرده و با PEDOT:PSS ترکیب کردند و در دو ساختار سلول خورشیدی پلیمری استفاده کردند. یک ساختار شامل آند ITO روی بستر شیشه‌ای، ترکیب CNT:PANI و PEDOT:PSS بعنوان لایه انتقال حفره، لایه‌ی P3HT:PCBM بعنوان لایه‌ی فعال، LiF بعنوان لایه‌ی انتقال الکترون و کاتد AL و ساختار دیگر شامل CNT:PANI بعنوان آند جایگزین ITO روی بستری از جنس پلی پروپیلن، PEDOT:PSS بعنوان لایه‌ی انتقال حفره، P3HT:PCBM بعنوان لایه‌ی فعال، LiF بعنوان لایه‌ی انتقال الکترون و کاتد AL طراحی شد. تمام نمونه‌ها از نظر عبوردهی نوری عملکرد مناسبی داشتند. راندمان برای سلول خورشیدی با آند CNT:PANI، ۰/۰۲۳٪ و برای سلول خورشیدی با آند ITO، ۰/۰۴٪ گزارش شد. طرح ۲ شماتیکی از سلول خورشیدی با آند CNT:PANI و طرح ۳ سلول خورشیدی با آند ITO را نشان می‌دهد. این کامپوزیت با وجود عدم کاهش مناسب در مقدار مقاومت الکتریکی، بدلیل کاربرد آسان و بهبود هدایت بعنوان ساختاری امیدوار کننده برای سلول‌های خورشیدی معرفی گردید. [۱۴] همچنین در مطالعه‌ی دیگر، در سال ۲۰۱۳، یک سلول خورشیدی حساس به رنگدانه با استفاده از پلی آنیلین در فرم امرالدین بازی (EB)، نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs)، رنگ آلی رودامین بی،

¹⁴- Ayse Bedeloglu

اکسید روی و ایندیوم تین اکسید (ITO) توسط شاکر ابراهیم^{۱۵} و همکارانش تهیه شد. راندمان این سلول خورشیدی ۰/۲۲۴٪ گزارش شد. [۱۹]

۳-۱-۲ نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین/فولرن:

فولرن‌ها دسته‌ای دیگر از مواد کربنی و نخستین مولکول کربنی کروی شناخته شده می‌باشند. در ساختار این مواد یک سری شش ضلعی و پنج ضلعی منظم وجود دارد که به صورت یک در میان در کنار هم قرار گرفته و کره‌ی فولرن را تشکیل داده‌اند. این مواد همانند دیگر مواد کربنی الکترون‌خواهی و هدایت الکتریکی بالا، استحکام مکانیکی، حساسیت در برابر نور و زیست‌سازگاری مناسبی دارند. فولرن‌ها دارای تعداد اتم‌های کربن متفاوتی هستند که از میان آنها C₆₀ و C₇₀ و گونه‌های بین آنها کاربرد بیشتری دارند. این مواد همانند دیگر گونه‌های پذیرنده‌ی الکترون انحلال پذیری کمی داشته و برای رفع این مشکل به آنها مشتق بوتیریک اسید متیل استر و فنیل اضافه می‌شود تا انحلال پذیری آنها افزایش یابد. معمولاً از فولرن‌ها بصورت ترکیب با دیگر پلیمرها در ساختار لایه‌ی فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری استفاده می‌شود. پلیمرهای دهنده‌ی الکترون منابع غنی از الکترون می‌باشند و از این رو قابلیت جابه‌جایی حفرات را دارند. در اثر مخلوط کردن دهنده و گیرنده‌ی الکترون لایه‌ی فعال تشکیل می‌گردد. [۲۰] فولرن‌ها همچنین بدلیل ساختار توخالی خود توانایی بسیار بالایی برای ترکیب شدن با مواد دیگر مخصوصاً 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 بعنوان یک لایه در سلول‌های خورشیدی آلی منتشر نشده‌است. این در حالی است که این دو ماده در ساختار این دستگاه‌ها در کنار هم به کار رفته‌اند. بطور مثال یک سلول خورشیدی پلیمری با لایه‌ی فعال ناهمگن توده‌ای از کنار هم قرار دادن پلی‌آنیلین بعنوان لایه‌ی جمع‌کننده‌ی حفره و لایه‌ی فعال پلی‌تیوفن/فولرن در ساختار سلول خورشیدی حاوی آند ITO و کاتد Al گزارش شده‌است. سلول خورشیدی حاصل در حضور نور جریان و ولتاژ مناسبی نشان داده‌است. [۲۲]

¹⁵- Shaker Ebrahim

در ادامه به طور خاص به معرفی خواص منحصر به فرد و نحوه‌ی کاربرد نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی پلی آنیلین در سلولهای خورشیدی آلی پرداخته شده است.

۲-۳ نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی پلی آنیلین:

گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک ساختار شش ضلعی لانه‌زنبوری است که در آن اتم‌های کربن با هم پیوند sp^2 به هم متصل شده‌اند. گرافن به دلیل خواص الکتریکی، حرارتی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی منحصر به فرد توجه زیادی را در سال‌های اخیر بخود جذب نموده است. این خصوصیات استثنایی شامل چگالی بالای جریان، بی‌اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی بالا، عبور نوری و آب‌گریزی فوق‌العاده در مقیاس نانو است. این ماده‌ی کربنی دارای بیش‌ترین سرعت انتقال الکترون در حدود یک میلیون اهم بر سانتیمتر است و علاوه بر این خواص مکانیکی، نوری، حرارتی و الکتروشیمیایی ویژه‌ای دارد. [۱۶] در سالهای اخیر نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی پلی آنیلین توجه زیادی را به منظور کاربرد در سلولهای خورشیدی آلی به خود جلب نموده‌اند که در ادامه بررسی شده‌اند.

۱-۲-۳ نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین/گرافن:

ترکیب گرافن با پلی آنیلین باعث افزایش همزمان مقاومت مکانیکی و انعطاف‌پذیری، شفافیت نوری و هدایت الکتریکی کامپوزیت حاصل می‌شود. این در حالی است که ویژگیهای خاص پلی آنیلین مانند ارزان بودن، پایداری و ثبات زیست محیطی بالا، فعالیت الکتروکاتالیستی منحصر بفرد، هدایت الکتریکی مناسب، آماده‌سازی آسان حفظ شده و این نانوکامپوزیت به یک ترکیب ایده‌آل برای سلولهای خورشیدی آلی تبدیل می‌شود. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، این نانوکامپوزیت‌ها به طور گسترده از روش‌های مختلفی همچون پلیمریزاسیون شیمیایی در جا^{۱۶}، الکتروپلیمریزاسیون در جا^{۱۷}، پلیمریزاسیون بین سطحی با مورفولوژی‌های مختلفی مانند نانوذرات، نانوسیم، نانو الیاف، کره‌های توخالی، نانولوله و غیره سنتز می‌شوند. با توجه به نوع مورفولوژی، هر یک از نانوکامپوزیت‌ها در زمینه‌ی خاصی کاربرد دارند. [۱۶] در طرح ۴ روند تغییر ساختار در حین آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین/گرافن نشان داده

¹⁶- In-situ chemical polymerization

¹⁷- In-situ electro-polymerization

شده است. [۲۳] در این روند با اضافه کردن گرافن، آنیلین و دوپانت در مرحله اول و اکسیدانت در مرحله ی بعد، نانو- کامپوزیت های پلی آنیلین/گرافن سنتز شدند.

در سال های اخیر مطالعات زیادی در زمینه ی کاربرد نانو کامپوزیت های پلی آنیلین/گرافن در سلول های خورشیدی آلی انجام شده است. بطور مثال کیونگ هی پارک^{۱۸} و همکارانش در سال ۲۰۱۵ ساخت الکترودهای شمارنده ی سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه از جنس نانو کامپوزیت گرافن/ پلی آنیلین چند لایه بوسیله ی یک روش الکتروپلیمریزاسیون ساده و مقرون به صرفه شامل محلولی از مونومر آنیلین و گرافن را مورد مطالعه قرار دادند. هدایت الکتریکی، فعالیت کاتالیزوری در احیای I^3 و سرعت انتقال بار در سطح تماس آنها در مقایسه با الکترودهای پلاتین مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه توانایی الکتروکاتالیستی بالای الکترودهای نانو کامپوزیت پلی آنیلین/گرافن توسط ولتامتری چرخه ای و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داده شد. ساختار چند لایه با افزایش مساحت سطح تماس بین الکترودهای شمارنده و الکترولیت فعالیت الکتروکاتالیستی را بهبود بخشید. اما با افزایش ضخامت فیلم، مقاومت انتشار الکترولیت در سطح تماس الکترودها و الکترولیت افزایش یافت و راندمان موثر سلول خورشیدی حاوی الکترودهای تک لایه و سه لایه و پلاتین به ترتیب ۲/۷۲٪، ۱/۱۸٪ و ۳/۷۵٪ گزارش شد. [۱۷] در مطالعه ای دیگر در سال ۲۰۱۴، شیمین وانگ^{۱۹} و همکارانش نانو کامپوزیت های پلی آنیلین/گرافن محلول در آب را از روش پلیمریزاسیون درجا با تغییر نسبت مولی گرافن و مونومر آنیلین در محلول آبی سنتز نمودند. شکل ۵ تغییرات رنگ محلولهای حاصل را نشان می دهد. در مرحله ی بعد با روش لایه نشانی قطره ای از محصولات فیلم تهیه شد. الکترودهای تهیه شده در این مطالعه فعالیت الکتروکاتالیستی بالایی برای واکنش احیای مربوطه داشتند و در نتیجه باعث تسریع در احیای I^3 به I^- شده و عملکرد سلول خورشیدی را بهبود بخشیدند. در این کار پژوهشی بالاترین راندمان گزارش شده مربوط به سلول خورشیدی تهیه شده از الکترودهای با نسبت ۱ به ۶ از آنیلین و گرافن گزارش شد. مقدار راندمان این سلول خورشیدی و سلول خورشیدی با الکترودهای پلاتین در شرایط مشابه، به ترتیب، ۴/۴۶٪ و ۵/۷۱٪ گزارش شد. بنابراین نانو کامپوزیت تهیه شده بعنوان ماده

¹⁸- Kyung Hee Park

¹⁹- Shimin Wang

ی قابل قبول الکترودی معرفی گشت. [۲۴] در سال ۲۰۱۲ نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن از روش پلیمریزاسیون در جا و با حضور ذرات گرافن تحت شرایط اسیدی توسط گوکیانگ وانگ^{۲۰} و همکارانش سنتز شد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که صفحات گرافن بخوبی بر روی سطح نانوذرات پلی آنیلین قرار گرفته اند. نانوکامپوزیت های تهیه شده بر روی شیشه‌ی حاوی اکسید قلع دوپ شده با فلئور (FTO) لایه نشانی شده و بعنوان الکترود شماره در سلول های خورشیدی حساس به رنگدانه استفاده شدند. به دلیل افزایش سایت های فعال با حضور گرافن و انتقال بار آسان در طول پیوند کووالانسی بین اتم N از پلی آنیلین و اتم C از گرافن، هدایت الکتریکی و فعالیت الکتروکاتالیستی الکترود تهیه شده و در نتیجه بازده تبدیل انرژی سلول خورشیدی مربوطه در مقایسه با سلول خورشیدی با الکترودی از جنس پلی آنیلین افزایش یافت. راندمان سلول خورشیدی دارای الکترود نانوکامپوزیت، پلی آنیلین خالص و پلاتین در شرایط مشابه به ترتیب، ۰/۰۹٪، ۰/۴۷۸٪ و ۰/۶۸۸٪ گزارش شدند. این نتیجه نیز نشان داد که نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن می تواند به عنوان یک ماده‌ی جایگزین مناسب برای پلاتین مورد استفاده قرار بگیرد. [۲۵]

۳-۲-۲ نانوکامپوزیت های پلی آنیلین / اکسید گرافن:

گروه دیگری از نانوکامپوزیت های پایه گرافنی پلی آنیلین، نانوکامپوزیت های پلی آنیلین/اکسید گرافن (GO) هستند. حضور گروه های عاملی اکسیژن دار در دو طرف صفحه و لبه های گرافن به آن خاصیت آبدوستی داده و سبب انحلال خوب این ماده در آب و حلال های آلی می شود. علاوه بر این، برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب و گروه های عاملی آبدوست GO مانند هیدروکسیل (OH)، کربوکسیل (COOH) و اپوکسی (O)، باعث افزایش حلالیت در آب و همچنین افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت های آن می شوند. [۲۶] روند تغییرات ساختار GO در حین سنتز نانوکامپوزیت با پلی آنیلین در طرح ۵ نشان داده شده است. [۲۷] در این روند ابتدا GO با دوپانت مخلوط شده و سپس به مخلوط آنها آنیلین اضافه شد و سرانجام فرآیند پلیمریزاسیون (با اضافه کردن اکسیدانت) انجام و نانوکامپوزیت اکسید گرافن / پلی آنیلین سنتز شد.

نانوکامپوزیت های پلی آنیلین / اکسید گرافن کاربردهای زیادی در سلول های خورشیدی آلی در سال های اخیر داشته اند. در مطالعه ای در سال ۲۰۱۴، یوچن هو^{۲۱} و همکارانش سنتز نانوکامپوزیت صفحات اکسید گرافن / پلی آنیلین بوسیله ی روش پلیمریزاسیون و لایه نشانی همزمان درجا به منظور استفاده بعنوان الکترود شمارنده ی سلول های خورشیدی حساس به رنگدانه را مورد مطالعه قرار دادند. برای این منظور آنها شیشه های لایه نشانی شده با FTO را در محلول واکنش پلیمریزاسیون شناور کردند و لایه نشانی نانوکامپوزیت ها انجام شد. در شکل ۷ تصاویر SEM سطح الکترودهای تهیه شده نشان داده شده است. بدلیل اثر هم افزایی پلی آنیلین و اکسید گرافن، الکترودهای تهیه شده در این مطالعه فعالیت الکترود کاتالیستی بالاتری نسبت به نمونه های خالص داشتند. در این گزارش مقاومت انتقال بار برای الکترود حاصل از نانوکامپوزیت بسیار کمتر از پلی آنیلین خالص بدست آمد. راندمان عملکرد سلول خورشیدی دارای الکترود نانوکامپوزیت، پلی آنیلین خالص و پلاتین در شرایط مشابه به ترتیب، ۶/۵۵٪، ۵/۶۸٪ و ۷/۰۲٪ گزارش شدند. این نتیجه نشان داد که نانوکامپوزیت های پلی آنیلین / اکسید گرافن برای این کاربرد عملکردی بهتر از پلی آنیلین خالص و در حد پلاتین دارند. [۲۶] در مطالعه ای دیگر در سال ۲۰۱۴، سئونگ وان بائه^{۲۲} و همکارانش یک لایه ی جدید انتقال حفره (HTL) برای سلول خورشیدی پلیمری طراحی کردند. آنها این لایه را با استفاده از کامپوزیت های پلی استایرن سولفونیک اسید جفت شده با پلی آنیلین (PSSA-g-PANI) و GO که با اضافه کردن مقادیر مختلف ذرات GO به محلول PSSA-g-PANI سنتز شد آماده کردند. کامپوزیت های سنتز شده هدایت الکتریکی و عبوردهی نوری بسیار خوبی نشان دادند. سلول خورشیدی دارای لایه ی انتقال حفره از جنس کامپوزیت حاوی ۲/۵٪ وزنی GO با ۴/۲۳٪ راندمان نمونه ی بهینه معرفی شد. راندمان این نمونه از لایه ی پلی آنیلین خالص و حتی لایه ی انتقال حفره معمول یعنی PEDOT:PSS به مقدار قابل توجهی بالاتر بود. این مقدار قابل توجه افزایش در راندمان ناشی از افزایش چگالی جریان مدار کوتاه است که در پی هدایت الکتریکی و عبوردهی نوری بالای کامپوزیتها اتفاق می افتد. در این مطالعه کامپوزیت PSSA-g-PANI به عنوان HTL برای یک سلول خورشیدی بر پایه ی پلیمر PTB7 که دارای باند گپ کوچکی است نیز اعمال شد که در این سلول خورشیدی هم راندمان به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. بنابراین این

²¹- Yu-Chen Hsu

²²- Seunghwan Bae

کامپوزیت به عنوان یک لایه‌ی انتقال دهنده‌ی حفره در سلول‌های خورشیدی پلیمری به منظور افزایش عملکرد فتولتائیک سلول خورشیدی معرفی شد. [۲۸]

۳-۲-۳ نانوکامپوزیتهای پلی‌آنیلین / اکسیدگرافن احیا شده دارای گروههای عاملی آمین:

نانوکامپوزیتهای پلی‌آنیلین / اکسیدگرافن احیا شده دارای گروههای عاملی آمین نیز دسته‌ای دیگر از نانوکامپوزیتهای پایه گرافنی پلی‌آنیلین هستند که در مطالعات سلول‌های خورشیدی آلی در سال‌های اخیر مورد استفاده قرار گرفته اند. در این نانوکامپوزیت‌ها گروه عاملی آمین موجود در ساختار اکسیدگرافن احیا شده به بهبود عملکرد دستگاه کمک می‌کند. شریام چاترجی^{۳۳} و همکارانش در سال ۲۰۱۲ ترکیب نوینی از پلی‌آنیلین و اکسیدگرافن احیا شده دارای گروههای آمین را با روش پلیمریزاسیون در جا سنتز کردند. افزودن اکسیدگرافن احیا شده دارای گروههای آمین (a-RGO) به پلی‌آنیلین باعث تغییر مورفولوژی پلی‌آنیلین و افزایش ۵۰۰ برابری جریان نوری شد. در شکل ۸ تغییرات مورفولوژی در تصاویر SEM نشان داده شده است. این هیبرید بعنوان لایه‌ی فعال در سلول خورشیدی با ساختار ناهمگون توده‌ای (BHJ) است بکار گرفته شد. بنابراین رفتار نوری آن دارای مکانیسم انتقال جفت الکترون-حفره بر پایه‌ی ماده پذیرنده/دهنده الکترون بود که پلی‌آنیلین در آن نقش دهنده و اکسیدگرافن احیا شده با گروههای آمینی نقش پذیرنده الکترون را ایفا کردند. در این مطالعه و با استفاده از این ساختار در سلول خورشیدی ذکر شده راندمان عملکردی ۲/۰۱۲٪ گزارش شد و تیم مطالعاتی مدعی ارائه‌ی یک نانوساختار جدید به منظور استفاده در لایه‌ی فعال سلولهای خورشیدی با ساختار ناهمگون توده‌ای شدند. [۲۹]

۴- بحث و نتیجه گیری:

توسعه و سنتز مواد جدید یکی از اهداف مهم در توسعه‌ی سلول‌های خورشیدی آلی محسوب می‌گردد. بسیاری از محققان بر این باورند که با طراحی و ساخت پلیمرهای هادی جدید می‌توان بازده تبدیل انرژی را از طریق تولید بیشتر جفت الکترون-حفره‌ها به واسطه‌ی کاربرد مواد سازگار در لایه‌ی فعال، و استفاده از موادی که جذب بیشتری دارند و

شرایط انتقال بار بهتری را فراهم می‌آورند افزایش داد. تهیهی الکترودهایی بر پایه‌ی پلی‌آنیلین بدلیل کاربرد آسان، وزن کم، فعالیت الکتروکاتالیستی بالا و افزایش هدایت الکتریکی می‌تواند یک ساختار قابل اطمینان الکترودی را ایجاد نماید؛ اما پتانسیل کامل این ترکیب برای استفاده بعنوان یک الکتروده منعطف، بایستی با بکارگیری مواد دیگر بهبود و ارتقا یابد. مواد کربنی با توجه به مزایای بسیار زیاد خود به عنوان یک ماده‌ی ترکیب شونده با انواع مختلف مواد مانند نانوذرات فلزی، پلیمرها و ترکیبات آلی فلزی بشمار می‌روند. در سال‌های اخیر و در تحقیقات مربوط به سلول‌های خورشیدی آلی نانوکامپوزیت‌های کربنی پلی‌آنیلین و خصوصاً گرافن/ پلی‌آنیلین با توجه به خواص الکتریکی، حرارتی، مکانیکی، نوری و الکتروشیمیایی منحصر بفرد خود و کاربردهای بسیارشان توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این نانوکامپوزیت‌ها از مواد اولیه‌ی متفاوت و روش‌های مختلفی مثل پلیمریزاسیون شیمیایی در جا، الکتروپلیمریزاسیون در جا و پلیمریزاسیون سطحی با ساختارهای مختلفی مانند نانوذرات، نانوسیم، نانو الیاف، کره‌های توخالی، نانولوله و غیره سنتز می‌شوند. هر یک از نانوکامپوزیت‌ها با توجه به نوع مورفولوژی در زمینه‌ی خاصی کاربرد دارند. یکی از کاربردهای جدید این ترکیبات در ساختار سلول‌های خورشیدی است که بخاطر خواص نوری و الکتروشیمیایی منحصر بفرد آنها بسیار مورد توجه است. ترکیب گرافن با پلی‌آنیلین منجر به کنار هم قرارگیری مقاومت مکانیکی و انعطاف‌پذیری همزمان، شفافیت نوری و هدایت الکتریکی بالای گرافن و ویژگیهای خاص پلی‌آنیلین مانند هزینه کم، پایداری و ثبات زیست محیطی بالا، فعالیت الکتروکاتالیستی منحصر بفرد، هدایت مناسب، آماده‌سازی آسان و انحلال‌پذیری مناسب در آب می‌شود و این نانوکامپوزیت را بعنوان یک ترکیب ایده‌آل برای سلول‌های خورشیدی آلی معرفی می‌کند. تحقیقات 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 و مخصوصاً سلول‌های خورشیدی پلیمری همچنان ادامه دارد و آینده‌ی بسیار خوبی برای آنها قابل پیش‌بینی است.

مراجع:

[۱] Kazemifard Sh., Naji L., Afshar Taromi F., and Fakharan Z., A Review on Polymer Solar Cells, Performance, Mechanism and their Characterization (Persian), *Polymerization*, 6, 44-54, 2015.

- [٢] Kay A., and Graetzel M., Artificial Photosynthesis, Photosensitization of Titania Solar Cells With Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins, *J. Phys. Chem-Us.*, **97**, 6272-6277, 1993.
- [٣] O'regan B. and Graetzel M., A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films, *Nature*, **353**, 737-740, 1991.
- [٤] 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.
- [٥] 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.
- [٦] 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.
- [٧] 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. Energ. Mat. Sol. C*, **108**, 50-56, 2013.
- [٨] 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**, 2045-2322, 2014.
- [٩] Guenes S., Neugebauer H., and Sariciftci N.S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, **107**, 1324-1338, 2007.
- [١٠] *Trends in Polyaniline Research*, Ohsaka T., Chowdhury A.-N., Rahman A., and Islam M. (Eds.), Nova Science Publishers, New York, 181-202, 2013.
- [١١] 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. Energ. Mat. Sol. C*, **94**, 176-181, 2010.
- [١٢] 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. Techn.*, **18**, 118-122, 2011.

- [١٣] Qiao Q., *Organic Solar Cells: Materials, Devices, Interfaces, and Modeling*, CRC Press, USA, 379-391, 2015.
- [١٤] 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. I.*, **102**, 857–862, 2011.
- [١٥] Stejskal J., Polyaniline Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report), *Pure. Appl. Chem.*, **74**, 857–867, 2002.
- [١٦] Wang L., Lu X., Lei Sh., and Song Y., Graphene-Based Polyaniline Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4491–4509, 2014.
- [١٧] Jeong G.-H., Kim S.-J., Han E.-M., and Park K.-H., Graphene/Polyaniline Nanocomposite Multilayer Counter Electrode by Inserted Polyaniline of Dye-Sensitized Solar Cells, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **620**, 112–116, 2015.
- [١٨] 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, *Synthetic Met.*, **203**, 16–21, 2015.
- [١٩] Ebrahim Sh., Soliman M., Anas M., Hafez M., and Abdel-Fattah T.M., Dye-Sensitized Solar Cell Based on Polyaniline/Multiwalled Carbon Nanotubes Counter Electrode, *International Journal of Photoenergy*, **20**, 906820, 2013.
- [٢٠] Krebs F.C., Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **93**, 394-412, 2009.
- [٢١] Xiong Sh., 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.
- [٢٢] Inoue K., Akiyama T., Suzuki A., and Oku T., Organic Solar Cells Based on Electrodeposited Polyaniline Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 4S, 2012.
- [٢٣] Singh K., Ohlan A., and Dhawan S.K., *Nanocomposites - New Trends and Developments*, Intech, Croatia, 37-70, 2012

- [۲۴] Wan L., Wang B., Wang Sh., Wang X., Guo Zh., 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.
- [۲۵] Wang Q., Zhuo Sh., and Xing W., Graphene/Polyaniline Nanocomposite as Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells, *Mater. Lett.*, **69**, 27–29, 2012.
- [۲۶] Hsu Y.-Ch., Chen G.-L., and Lee R.-H., Graphene Oxide Sheet-Polyaniline Nanocomposite Prepared through In-situ Polymerization/Deposition Method For Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cell, *J. Polym. Res.*, 21:440, 2014.
- [۲۷] 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.
- [۲۸] 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. Energ. Mat. Sol. C*, **130**, 599–604, 2014.
- [۲۹] Chatterjee Sh., 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.

عناوین شکل ها:

شکل ۱- مکانیسم عملکرد سلول حساس شده به رنگدانه. [۵]

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

شکل ۳- ساختار پایه و ساختارهای اکسایشی مختلف پلی آنیلین. [۱۰ و ۱۲]

طرح ۱- شماتیکی از نانو کامپوزیت پلی آنیلین و نانولوله های کربنی. [۱۸]

طرح ۲- شماتیکی از سلول خورشیدی دارای آند ITO بر روی بستر شیشه ای. الف) نمای بالا ب) نمای کناری. [۱۴]

طرح ۳- شماتیکی از سلول خورشیدی دارای آند جایگزین ITO بر روی نوار منعطف پلی پروپیلن. الف) نمای بالا ب) نمای کناری. [۱۴]

شکل ۴- نگاه کلی به خواص، کاربردها، روشهای سنتز و مورفولوژی پلی آنیلین، گرافن و نانو کامپوزیت های آنها. [۱۶]

طرح ۴- روند تغییر ساختار در حین آماده سازی نانو کامپوزیت های پلی آنیلین / گرافن. [۲۳]

شکل ۵- تصویر محلولهای حاصل از حل شدن نانو کامپوزیت های پلی آنیلین / گرافن با نسبتهای مولی مختلف در آب.

(نسبت مولی آنیلین به گرافن از چپ به راست به ترتیب برابر با ۱:۴، ۱:۲، ۱:۱، ۲:۱، ۴:۱ و ۶:۱ می باشد). [۲۴]

شکل ۶- روند تغییر مورفولوژی در تصاویر SEM نمونه های الف) گرافن، ب) پلی آنیلین، ج) پلی آنیلین / گرافن. [۲۵]

طرح ۵- روند تغییرات ساختار گرافن اکسید در حین سنتز نانو کامپوزیت با پلی آنیلین. [۲۷]

شکل ۷- تصاویر SEM مقطع عرضی الکترودهای شمارنده از جنس الف) پلی آنیلین، ب) پلی آنیلین / گرافن اکسید. [۲۶]

شکل ۸- روند تغییر مورفولوژی در تصاویر SEM نمونه های الف) پلی آنیلین، ب) پلی آنیلین / گرافن اکسید احیا شده

دارای گروه عاملی آمین. [۲۹]