

کاربرد پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین به عنوان کاتد سلول خورشیدی رنگ حساس

محمود صابری مطلق^۱، وحید متقی طلب^{۲*}

۱ دانشجوی دکترا، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، گیلان، ایران

۲ دانشیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، گیلان، ایران



تاریخ دریافت:

۹۶/۱۲/۲۵

تاریخ پذیرش:

۹۷/۰۲/۱۷

چکیده

در این تحقیق خواص الکتروکاتالیستی و فوتولتائیک پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش‌های پلیمریزاسیون مختلف، به عنوان الکتروکاتد سلول خورشیدی رنگ حساس مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، خواص الکتروکاتالیستی پارچه پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش الکتروشیمیایی نسبت به روش‌های اکسایش شیمیایی و بخار شیمیایی بهتر بوده است. همچنین بازده فوتولتائیک سلول ساخته شده با این کاتد نیز بیشتر از دو روش دیگر و برابر با ۳/۸۵ درصد بوده است. اگرچه بازده فوتولتائیک این کاتد در مقایسه با پلاتین با بازده ۷/۴۲ درصد، کمتر می‌باشد، این کاتد سبک‌تر و انعطاف‌پذیر بوده و امکان استفاده از آن در منسوجات هوشمند وجود دارد. همچنین با توجه به ولتاژ مدار باز بیشتر این کاتد نسبت به پلاتین، اعمال برخی اصلاحات در فرآیند پلیمریزاسیون که منجر به افزایش مقدار جریان اتصال کوتاه و ضریب انباشت سلول گردد، دستیابی به بازده فوتولتائیک بیشتر امکان‌پذیر می‌باشد.

سلول خورشیدی رنگ حساس، الکتروکاتد، پلی‌آنیلین،
ولتامتری چرخه‌ای، پلیمریزاسیون

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

امروزه با توجه به بحران انرژی و کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، توسعه سلول‌های خورشیدی با هدف بهره‌مندی از انرژی خورشید به عنوان منبع رایگان، عظیم، تجدید پذیر و سازگار با محیط زیست مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱]. پس از گزارش ساخت اولین سلول خورشیدی رنگ حساس توسط گراتزل در سال ۱۹۹۱ [۲]، در ۲ دهه اخیر توسعه و بهینه‌سازی این نسل از سلول‌های خورشیدی به دلیل قیمت ارزان، راندمان مناسب و فرآیند نسبتاً آسان ساخت، با استقبال پژوهشگران مواجه شده است [۳-۵].

به طور کلی ساختار سلول‌های خورشیدی رنگ حساس بر اساس نحوه عملکرد این سلول‌ها از سه قسمت اصلی شامل فوتو آند متشکل از نانو ذرات اکسید فلزی با خاصیت نیمه رسانای نوع n (TiO_2) که با رنگ حساس به نور پوشش داده شده، محلول الکترولیت و کاتد تشکیل شده است. این سه قسمت در بین دو بستر رسانای شفاف که عموماً شیشه پوشیده شده با اکسیدهای فلزی رسانای شفاف (FTO & ITO) می‌باشد قرار گرفته است [۶، ۷].

الکتروکاتد یکی از اجزای ضروری و مهم در سلول‌های خورشیدی رنگ حساس بوده که وظیفه آن، انتقال الکترون دریافتی از مدار خارجی به الکترولیت و احیای یون تری یدید به یدید می‌باشد. بنابراین، مواد مورد استفاده در ساخت الکتروکاتد باید دارای مقاومت سطحی کم، چگالی تبادل یونی زیاد و مقاوم در برابر خوردگی الکترولیت باشند [۸، ۹].

پرکاربردترین ماده برای ساخت کاتد سلول رنگ حساس، پلاتین بوده که علاوه بر رسانایی بسیار خوب، دارای فعالیت کاتالیستی بالا و عملکرد سینتیکی موثر در احیای یون تری یدید می‌باشد [۱۰، ۱۱]. با این وجود، پلاتین از عناصر کمیاب و گران‌بها بوده که بیش از ۴۰ درصد قیمت تمام شده سلول را شامل می‌شود [۱۲]. علاوه بر این، پلاتین با گذشت زمان در الکترولیت حل شده و نمک یدید پلاتین (PtI_4) در الکترولیت تشکیل می‌شود که باعث کاهش خاصیت کاتالیستی پلاتین و در نتیجه کاهش راندمان سلول می‌گردد [۱۳، ۱۴]. بنابراین، تحقیقات به سمت استفاده از سایر مواد و ترکیبات جهت بهبود خواص کاتد مانند چسبندگی آن به بستر رسانا و مقاومت شیمیایی در برابر الکترولیت، متمایل شده است.

پلیمرهای هادی به دلیل بهره‌مندی از خواص منحصر به فرد از جمله سنتز آسان، قیمت کم، رسانایی خوب، پایداری مناسب در محیط و قابلیت احیای کاتالیستی یون تری یدید (I_3^-)، جایگزین مناسبی برای پلاتین می‌باشند [۱۵]. در ساختار این پلیمرها، پیوندهای متناوب دوگانه کربن-کربن موجب تداخل و همپوشانی اوربیتال‌های پای در طول زنجیر شده که منجر به قابلیت انتقال الکترون در پلیمر و در نتیجه ایجاد ویژگی رسانایی در پلیمر می‌شود [۱۶].

پلیمرهای هادی به طور متداول با استفاده از دو روش پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی و یا پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی

(الکتروپلیمریزاسیون) سنتز می‌شوند. در روش اکسایش شیمیایی، مونومر توسط یک ماده اکسید کننده، اکسید شده و فرآیند پلیمریزاسیون آغاز می‌گردد. این روش برای تولید حجم زیاد پلیمر به صورت پودر مورد استفاده قرار گرفته و پلیمر سنتز شده از هدایت الکتریکی بسیار بالایی برخوردار می‌باشد. در پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلیمرهای هادی، نیازی به استفاده از ماده اکسید کننده نبوده و اکسیداسیون مونومر در اثر اعمال جریان یا ولتاژ الکتریکی به صورت جریان ثابت و یا ولتاژ ثابت صورت در محلول الکترولیت صورت گرفته که آنیون الکترولیت به عنوان دوپنت پلیمر می‌باشد. این روش تکرار پذیر بوده و امکان پوشش سطوح با پلیمر به صورت مستقیم وجود دارد به طوریکه فیلم پلیمر سنتز شده بسیار یکنواخت می‌باشد [۱۷].

یکی دیگر از روش‌های سنتز پلیمرهای هادی، پلیمریزاسیون بخار شیمیایی بوده که در آن بستر آغشته شده به ماده اکسید کننده در معرض بخارات مونومر قرار می‌گیرد. بخار مونومر در اثر تماس با ماده اکسید کننده، اکسید شده و فرآیند پلیمریزاسیون آغاز می‌گردد. در این روش امکان ساخت لایه‌های نازک با کیفیت بالا و ساختار نانومتری میسر بوده و فیلم پلیمر سنتز شده دارای خلوص بالا و فاقد ترک می‌باشد [۱۸].

در دهه اخیر جایگزینی پلاتین با پلی آنیلین به دلیل برخورداری این پلیمر هادی از ویژگی‌هایی مانند قیمت کم، فرآیند آسان پلیمریزاسیون و پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۹-۲۱]. ساختار پلی آنیلین بسیار پیچیده بوده و ترکیبی از حالت‌های مختلف اکسیداسیون پلیمر و متشکل از حلقه‌های بنزوتییدی و کینوئییدی می‌باشد. به طور کلی ساختار این پلیمر به صورت خطی و در سه حالت اکسیداسیون در نظر گرفته می‌شود که این ساختار در شکل شماره ۱ نشان داده شده است.

در ساختار اکسیداسیونی پلی آنیلین، در صورتیکه مقدار x در بخش کینوئییدی برابر با صفر بوده و تنها بخش بنزوتییدی وجود داشته باشد، حالت احیا شده پلیمر بوده که تحت عنوان پایه لوکو امرالدین شناخته می‌شود. حالت اکسیداسیون کامل پلیمر تحت عنوان پایه پرنیگر آنیلین تنها شامل بخش کینوئییدی بوده و مقدار x در آن برابر با یک می‌باشد. در این دو حالت، ساختار پلی آنیلین قادر به انتقال الکترون نبوده و پلیمر نارسانا می‌باشد. سومین حالت اکسیداسیون ساختار پلی آنیلین به صورت نیمه اکسیداسیون بوده که در آن مقدار x برابر با $0/5$ بوده و تحت عنوان پایه امرالدین شناخته می‌شود که در این حالت پلیمر خاصیت نیمه رسانایی دارد [۲۲، ۲۳]. ساختار پایه پلی آنیلین در صورت پروتونه شدن با استفاده از مواد دوپ کننده به نمک تبدیل شده و رسانا می‌شود که بهترین رسانایی پلی آنیلین در ساختار نمک امرالدین می‌باشد. ساختار پروتونه پلی آنیلین در شکل شماره ۲ نشان داده شده است.

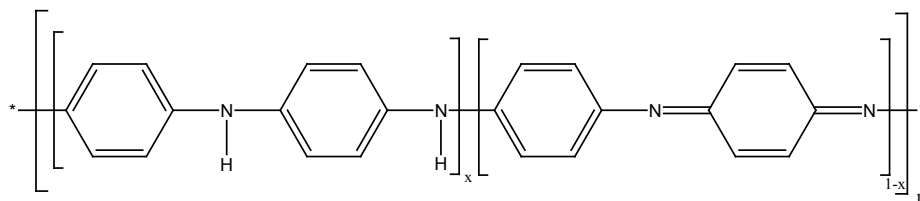
پلی آنیلین برای اولین بار توسط لی و همکاران [۲۴] به عنوان الکتروکاتد سلول خورشیدی رنگ حساس مورد استفاده قرار

[۲۷] صورت گرفت که نتایج به دست آمده در آن نشان‌دهنده بیشترین بازده فوتولتائیک با استفاده از دوپنت سولفوریک اسید و به میزان ۵/۶ درصد می‌باشد. (توضیح: سوال شما درست است، ولی ذکر این نکته ضروری است که در تحقیقات ذکر شده، از بستر شیشه‌ای که صاف است استفاده شده و پوشش سطح شیشه در هر دو روش به طور کامل صورت گرفته است ولی در این تحقیق، بستر پارچه با فضاهای خالی بین الیاف و تار و بود استفاده شده که باعث پوشش نایکناخت در پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی شده است.) با توجه به نتایج تحقیقات صورت گرفته در مورد تاثیر نوع دوپنت پلی‌انیلین بر بازده فوتولتائیک، وانگ و همکاران [۲۸]، تاثیر غلظت سولفوریک اسید و نسبت دوپنت به مونومر را بر بازده فوتولتائیک مورد بررسی قرار داده که استفاده از نسبت ۱/۲:۱ مونومر به دوپنت بیشترین بازده فوتولتائیک را به همراه داشته است. تاثیر تعداد چرخه‌های رفت و برگشت در فرآیند پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی‌انیلین با استفاده از دوپنت سولفوریک اسید نیز توسط لین و همکاران [۲۰] صورت گرفت که در آن بیشترین بازده فوتولتائیک، به میزان ۵/۹۲ درصد با اعمال ۲۷ چرخه رفت و برگشت به دست آمده است.

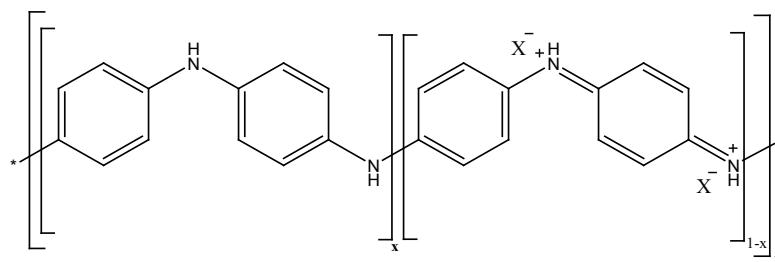
بسترهای متفاوتی برای ساخت کاتد استفاده شده‌اند که متداول‌ترین آنها شیشه‌های رسانا می‌باشد. شیشه با وجود برخورداری از ثبات خوب در برابر اکسیژن و نفوذ آب، شکننده و غیر قابل انعطاف بوده و نسبت به سایر بسترها وزن بیشتری دارد که باعث بروز محدودیت‌هایی در ساخت سلول می‌شود [۲۹]. علاوه بر این، ساخت شیشه پوشش داده شده با اکسید قلع دوپ شده با فلوراید بسیار هزینه‌بر بوده به طوری که ۳۰ درصد از قیمت سلول نهایی را شامل می‌شود [۳۰]. ورق‌های انعطاف پذیر فلزی مانند فولاد ضد زنگ، تیتانیوم، نیکل، مس و آلومینیوم به عنوان بسترهای جایگزین

گرفت. وی با سنتز پلی‌انیلین دوپ شده با پرکلریک اسید (HClO_4) به روش پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی، بر بستر شیشه پوشش داده شده با اکسید قلع دوپ شده با فلوراید (FTO) موفق به ثبت بازده فوتولتائیک برابر با ۷/۱۵ درصد گردید. با توجه به اثر گذاری نوع دوپنت بر ساختار، ریخت سطحی، خواص الکتروکاتالیستی و در نهایت بازده فوتولتائیک سلول خورشیدی رنگ حساس، تاثیر دوپنت‌های کلریدریک اسید (HCl)، فسفریک اسید (H_3PO_4) و سولفوریک اسید (H_2SO_4) در پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی پلی‌انیلین، بر بازده فوتولتائیک سلول، توسط ژو و همکاران [۲۵] مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق بیانگر هدایت الکتریکی و خاصیت الکتروکاتالیستی بهتر دوپنت سولفات به دلیل راندمان بالای دوپ شدن، تشکیل ساختار مزدوج طولانی و درصد بالای الکترون‌های غیر مستقر بوده که بازده فوتولتائیک ۷/۳۰ درصد را به همراه داشته است.

ژانگ و همکاران [۲۶] به منظور افزایش چسبندگی، خلوص و همچنین بازده فوتولتائیک سلول خورشیدی رنگ حساس، از روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی برای سنتز پلی‌انیلین بر روی شیشه پوشش داده شده با اکسید قلع دوپ شده با فلوراید استفاده نمودند. در این روش، فرآیند سنتز و لایه نشانی پلی‌انیلین استفاده از دوپنت پرکلریک اسید و در بازه ولتاژ ۰/۳- تا ۱ ولت و با نرخ پوشش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و تعداد چرخه‌ها رفت و برگشت مختلف صورت گرفت که بیشترین بازده فوتولتائیک ثبت شده برابر با ۴/۹۵ درصد و اعمال ۳۷ چرخه رفت و برگشت بوده است. بررسی تاثیر دوپنت‌های مختلف در سنتز پلی‌انیلین به روش الکتروشیمیایی از جمله فلورو بوریک اسید (HBF_4)، پاراتولون سولفونیک اسید ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)، سولفوریک اسید و پرکلریک اسید بر بازده فوتولتائیک سلول خورشیدی رنگ حساس توسط لی و همکاران



شکل ۱: ساختار کلی پلی‌انیلین



شکل ۲: ساختار پروتونه پلی‌انیلین

لوله‌های کربنی چند دیواره تهیه نموده و سپس سوسپانسیون را با استفاده از کربوکسی متیل سلولز، به خمیر تبدیل نمودند، خمیر ساخته شده نیز پس از فرآیند زمان‌دهی بر روی پارچه پلی استری چاپ شده و الکتروود کاتد آماده شده است. بازده فوتولتائیک سلول ساخته شده با این کاتد برابر با ۵/۶۹ درصد بوده است.

با توجه به کاربرد گسترده مواد بر پایه کربن مانند کربن آمورف متخلخل، گرافن، گرافیت، نانو لوله کربنی، نانو لیاف کربنی و کربن سیاه به عنوان کاتد سلول خورشیدی رنگ حساس و پوشش آنها بر روی بسترهای مختلف [۴۰]، پارچه‌های کربنی نیز به دلیل بهره‌مندی از خواص منحصر به فرد از جمله انعطاف‌پذیری، مقاومت مکانیکی زیاد و هدایت الکتریکی و حرارتی خوب [۴۱] می‌توانند یکی از گزینه‌های مناسب برای ساخت کاتد سلول خورشیدی رنگ حساس در نظر گرفته شوند. اگرچه استفاده از پارچه کربنی به عنوان کاتد سلول خورشیدی به دلیل برخی خصوصیات آن از جمله ساختار پیوسته و غیر متخلخل لیاف و نخ‌های تشکیل دهنده پارچه و همچنین بی اثر بودن آن از نظر شیمیایی گزارش نشده است، با این وجود، پارچه‌های کربنی به دلیل هدایت خوب الکتریکی می‌توانند به عنوان بستر کاتد در سلول خورشیدی رنگ حساس مورد استفاده قرار گیرند.

با توجه به ظهور شاخه‌ای جدید از منسوجات تحت عنوان منسوجات هوشمند و دامنه وسیع کاربردهای تکنیکی و خاص آنها و لزوم تامین انرژی مورد نیاز برای این منسوجات با استفاده از منابع انرژی انعطاف‌پذیر [۴۲] و همچنین چالش‌های موجود در کاربرد پلاتین و شیشه رسانا به عنوان کاتد و بستر آن از جمله حل شدن پلاتین در الکتروولت با مرور زمان، شکنندگی و وزن زیاد شیشه و هزینه تولید پلاتین و شیشه رسانا که در مجموع حدود ۷۰ درصد قیمت سلول نهایی را شامل می‌شود، در این تحقیق امکان کاربرد پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین به عنوان الکتروود کاتد سلول خورشیدی رنگ حساس برای اولین بار مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، پارچه کربنی با استفاده از روش‌های متداول پلیمریزاسیون از جمله پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی



شکل ۳: تصویر فرآیند پلیمریزاسیون پلی آنیلین با روش اکسایش شیمیایی

شیشه در ساخت سلول مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از مزایایی از قبیل انعطاف‌پذیری، نفوذناپذیری و مقاومت در برابر حرارت برخوردار می‌باشند. با این وجود این ورق‌ها با الکتروولت واکنش داده و تخریب می‌شوند به طوری که فلزاتی مانند مس و آلومینیوم در الکتروولت حل می‌شوند [۳۱]. پلیمرها و پلاستیک‌های پوشش داده شده با اکسید فلزی شفاف رسانای اکسید ایندیوم دوپ شده با قلع (ITO)، دسته‌ای دیگر از بسترهای انعطاف‌پذیر مورد استفاده در ساخت بستر کاتد می‌باشند [۲۱، ۳۲]. این بسترها دارای علی‌رغم برخورداری از ثبات شیمیایی خوب در برابر الکتروولت، مقاومت حرارتی کمی داشته و همچنین در اثر تابش امواج ماورای بنفش تخریب می‌شوند که امکان نفوذ آب و دیگر آلاینده‌ها از این سطوح به داخل سلول وجود دارد [۳۳].

در سال‌های اخیر استفاده از منسوجات به عنوان بستر کاتد و توسعه منسوجات فوتولتائیک به دلیل خواص ذاتی و منحصر به فرد منسوجات از جمله ساختار متخلخل و انعطاف‌پذیری، وزن کم و مقاومت مکانیکی خوب، مورد توجه محققین قرار گرفته است [۳۴، ۳۵]. ترکیبات و مواد مختلفی به منظور ساخت کاتد بر روی منسوجات از جمله پارچه‌های پنبه‌ای و پلی استری در ساخت بستر کاتد سلول خورشیدی رنگ حساس استفاده شده است.

در تحقیق صورت گرفته توسط ژو و همکاران [۳۶] از پارچه پنبه‌ای به عنوان بستر کاتد استفاده شده است. در این تحقیق ابتدا به منظور ایجاد خاصیت رسانایی در پارچه، فلز نیکل بر روی پارچه پوشش داده شده و سپس پلی پیرول به عنوان کاتد با روش پلیمریزاسیون شیمیایی بر روی پارچه رسانا شده پوشش داده شده است که بازده فوتولتائیک سلول خورشیدی ساخته شده با استفاده از این کاتد برابر با ۳/۳ درصد بوده است. در تحقیق مشابه پلی پیرول با استفاده از روش الکتروشیمیایی بر روی پارچه پنبه‌ای رسانا پوشش داده شد که استفاده از این کاتد در سلول خورشیدی بازده ۳/۸۳ درصد را به همراه داشته است [۳۷].

ساخت کاتد با استفاده از پوشش پارچه پنبه‌ای با نانو ورقه‌های گرافن نیز توسط ساهیتو و همکاران صورت گرفت [۳۸]. در این تحقیق با استفاده از روش غوطه‌وری، ابتدا نانو ورقه‌های اکسید گرافن بر روی پارچه پنبه‌ای پوشش داده شده و سپس فرآیند احیای نانو ورقه‌های اکسید گرافن با استفاده از بخار اسید کلریدریک صورت گرفت. سلول ساخته شده با این کاتد دارای بازده فوتولتائیک برابر با ۲/۵۲ درصد بوده است.

پارچه پلی استری نیز توسط ارباب و همکاران به عنوان بستر کاتد مورد استفاده قرار گرفته است [۳۹]. ارباب و همکاران با استفاده از آنزیم، سوسپانسیونی یکنواخت و بدون ذرات تجمع کرده از نانو

داده شده و پس از اعمال خلاء، از اکسیژن به عنوان گاز ورودی استفاده گردید. خراش دهی پارچه کربنی با پلاسمای اکسیژن به مدت ۱۰ دقیقه در فشار ۴ تور و توان ۱۰۰ وات انجام گرفت.

۳(۲) پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی آنیلین بر روی پارچه کربنی

به منظور پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی آنیلین بر روی پارچه کربنی، ابتدا برای آغشته سازی پارچه با منومر، پارچه‌ی خراش داده شده با پلاسمای اکسیژن به دور همزن مکانیکی پیچیده شده و به مدت ۱ ساعت با سرعت ۵۰ دور بر دقیقه در محلول مونومر حاوی ۰/۱ مول آنیلین در کلریدریک اسید ۳/۵ مولار غوطه‌ور گردید. سپس محلول اکسید حاوی ۰/۱ مول آمونیوم پرسولفات در کلریدریک اسید ۱ مولار به مدت ۱ ساعت با استفاده از بورت به محلول مونومر اضافه گردید. فرآیند پلیمریزاسیون به مدت ۲ ساعت پس از اتمام محلول اکسید کننده ادامه یافت. تصویر فرآیند پلیمریزاسیون در شکل شماره ۳ نشان داده شده است. در نهایت پارچه با آب بدون یون شستشو داده شده و در آن تحت خلا با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۸ ساعت خشک گردید. نمونه کاند پس از تولید در فضای عاری از رطوبت در داخل دسیکاتور نگهداری شد.

۴(۲) پلیمریزاسیون بخار شیمیایی آنیلین بر روی پارچه کربنی

در این روش، پارچه‌ی کربنی خراش داده شده با پلاسمای اکسیژن

بخار شیمیایی و الکتروشیمیایی با پلی آنیلین پوشش داده شده و خواص الکتروشیمیایی آن با هدف کاربرد به عنوان الکتروکاتد در سلول خورشیدی رنگ حساس مورد بررسی قرار گرفت.

۲) مواد و روش‌ها ۱(۲) مواد

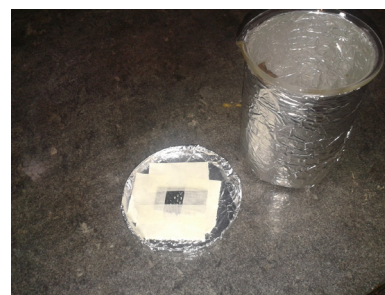
در این تحقیق از پارچه‌ی کربنی خریداری شده از شرکت نوید به عنوان زیرلایه استفاده شد. مواد شیمیایی از جمله کلریدریک اسید (HCl)، سولفوریک اسید (H_2SO_4)، آمونیوم پرسولفات ($(NH_4)_2S_2O_8$)، ید (I_2)، لیتیم یدید (LiI)، لیتیم پرکلرات ($LiClO_4$) و استونیتریل (C_2H_3N) از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. آنیلین ($C_6H_5NH_2$) نیز از شرکت مرک تهیه شده و قبل از مصرف دوبار تقطیر شد. در تمامی مراحل آزمایش و ساخت محلول‌ها از آب بدون یون استفاده گردید. شیشه‌ی رسانای پوشش داده شده با TiO_2 ، محلول رنگدانه N719، الکتروکاتد پلاتین و محلول الکترولیت استاندارد از شرکت شریف سولار خریدار شد.

۲(۲) خراش دهی پارچه کربنی

برای پیش آماده‌سازی و ایجاد خراش در سطح پارچه کربنی با هدف افزایش قدرت واکنش پذیری آن، از پلاسمای اکسیژن استفاده گردید. فرآیند خراش دهی با استفاده از دستگاه پلازما (FEMTO, Hwaseong-Si, S.Korea) صورت گرفت. در این فرآیند پارچه کربنی در یک محفظه‌ی کوچک بین دو الکتروکاتد قرار



شکل ۴: تصویر فرآیند پلیمریزاسیون پلی آنیلین با روش بخار شیمیایی



شکل ۵: تصویر فرآیند پلیمریزاسیون پلی آنیلین با روش الکتروشیمیایی

جدا می‌شود. در ساخت سلول خورشیدی با کاتد پلاتینی، این لایه را به منظور جلوگیری از تماس آند با کاتد و ایجاد اتصال کوتاه، در بین الکتروود آند و کاتد قرار داده و از طرف کاتد به مدت ۱۰ ثانیه بر روی هیتر با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار داده و با یک پنس فلزی تحت فشار قرار داده تا لایه پلیمر ذوب شده و آند و کاتد به یکدیگر متصل شوند. پس از اتصال آند و کاتد و خنک شدن آنها، به وسیله یک پیپت پاستور دو قطره الکتروولیت حاوی را بر روی یکی از روزنه‌های تعبیه شده از قبل بر کاتد ریخته و با استفاده از اعمال خلاء از طریق روزنه دیگر، الکتروولیت به داخل سلول وارد می‌شود. در نهایت با استفاده از پلیمر آب بندی و لام داغ شده، محلول روزنه‌ها در کاتد پوشش داده می‌شود.

به منظور بستن سلول با استفاده از کاتدهای ساخته شده با پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین، یک لایه برش داده شده از لایه پلیمر آب بندی بین کاتد و آند قرار داده شده و با استفاده از هوای داغ و اعمال فشار، لایه پلیمری ذوب شده و آند و کاتد به یکدیگر متصل می‌شوند. سپس با استفاده از پلیمر آب بندی پشت کاتد و اطراف سلول در محل اتصال آند و کاتد پوشش داده شده و آب بندی می‌شود. در نهایت محلول الکتروولیت با استفاده از سرنگ و از پشت کاتد به داخل سلول تزریق شده و محل تزریق با استفاده از پلیمر آب بندی و لام داغ مسدود می‌شود.

۷(۲) مشخصه‌یابی

برای تعیین میزان لایه‌ی تشکیل شده روی سطح پارچه، وزن و ضخامت نمونه‌ها قبل و بعد از لایه‌نشانی اندازه‌گیری شد. وزن پارچه با استفاده از ترازوی دیجیتال (HR200, AND Ltd., Ja-) (pan) تعیین گردید. درصد تغییر وزن نمونه‌ها با استفاده از رابطه‌ی (۱) محاسبه شد.

$$(۱) \quad (\%) \text{ تغییرات وزن} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

که در آن W_0 و W به ترتیب وزن نمونه قبل و بعد از لایه‌نشانی می‌باشند.

به‌منظور بررسی و تعیین ساختار شیمیایی لایه تشکیل شده پس از پلیمریزاسیون، از طیف سنجی انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه (Magna-IR 560, Nicolet Ltd., England) استفاده شد.

برای مشاهده‌ی پوشش‌دهی و ریخت‌شناسی سطح پارچه کربنی قبل و بعد از پلیمریزاسیون پلی‌آنیلین، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FE-SEM, S-4160, Hitachi.)

به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۰/۱ مولار آمونیوم پرسولفات کلریدریک اسید ۱ مولار غوطه‌ور گردید. سپس برای پوشش‌دهی پارچه به روش بخار شیمیایی، پارچه‌ی آغشته شده به پرسولفات آمونیوم در معرض بخار اسیدی مونومر آنیلین در محیط تاریک و دمای اتاق قرار داده شده و پلیمریزاسیون تا تبخیر کامل مونومر و به مدت ۴ ساعت ادامه یافت. نحوه انجام پلیمریزاسیون در شکل شماره ۴ نشان داده شده است. پس از پلیمریزاسیون، پارچه با آب بدون یون شستشو داده شده و در آون تحت خلاء با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۸ ساعت خشک گردید. نمونه کاتد پس از تولید در فضای عاری از رطوبت در داخل دسیکاتور نگهداری شد.

۵(۲) پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی آنیلین بر روی پارچه کربنی

فرآیند پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پارچه کربنی خراش داده شده با استفاده از دستگاه ولتامتری چرخه‌ای (PotensioStat-Galva-) (nostat, Metrohm Autolab B.V., Netherlands) در سل واحد با استفاده از سه الکتروود شامل الکتروود $Ag/AgCl$ به عنوان الکتروود مرجع، صفحه پلاتین به عنوان الکتروود مقابل و پارچه کربنی به ابعاد 1×1 سانتی‌متر به عنوان الکتروود کار در محلول آبی حاوی اسید سولفوریک ۰/۱ مولار و ۰/۱ مول آنیلین صورت پذیرفت که تصویر آن در شکل شماره ۵ نشان داده شده است. بازه ولتاژ اعمال شده در فرآیند الکتروپلیمریزاسیون ۰/۳- تا ۱/۲ ولت و نرخ پویش ولتاژ نیز ۵۰ میلی ولت بر ثانیه بوده که در ۳۰ چرخه رفت و برگشت انجام گرفت. پس از پلیمریزاسیون پارچه با آب بدون یون شستشو داده شده و در آون تحت خلاء با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۸ ساعت خشک گردید. نمونه کاتد پس از تولید در فضای عاری از رطوبت در داخل دسیکاتور نگهداری شد.

۶(۲) ساخت سلول خورشیدی

قبل از بستن سلول خورشیدی، ابتدا شیشه رسانای پوشش داده شده با (TiO_2) به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط در محلول ۰/۵ میلی مول رنگدانه N719 (bis(tetrabutylammonium)-) cis-(dithiocyanato)-N,N'-bis(4-carboxylato-4'-ruthenium (carboxylic acid-2,2'-bipyridine)) در اتانول قرار داده شده و سپس به منظور حذف رنگدانه‌های جذب نشده، الکتروود آند با اتانول شستشو داده شده و با استفاده از هوای داغ خشک گردید. به منظور بستن سلول خورشیدی، ابتدا در مرکز یک لایه از پلیمر آب‌بندی (surlyn) مربعی به اندازه سطح پوشش داده TiO_2 در آند به ابعاد 0.5×0.5 سانتی‌متر برش داده شده و از لایه

(Japan) استفاده شد.

خواص الکتروشیمیایی و قابلیت اکسید و احیای نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ولتامتری چرخه‌ای (Potensioostat-Galvanostat, Metrohm Autolab B.V., Netherlands) در سل واحد و با استفاده از سه الکتروود در محلول استونیتریل حاوی ۰/۱ مول لیتیوم پرکلرات، ۱۰ میلی‌مول لیتیوم یدید و ۱ میلی‌مول ید در بازه ولتاژ ۱-۱ ولت و نرخ پویش ولتاژ ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت.

بازده فوتوولتائیک سلول‌های شاخه شده با پلاتین و پارچه‌های کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین، با استفاده از شبیه ساز خورشیدی (SIM1000، شریف سولار، ایران) با شدت نور mW/cm^2 ۱۰۰ و ضریب توده هوا برابر با ۱/۵ اندازه گیری شد.

۳) نتایج و بحث

۱۳) ریخت‌شناسی پوشش پلی‌آنیلین

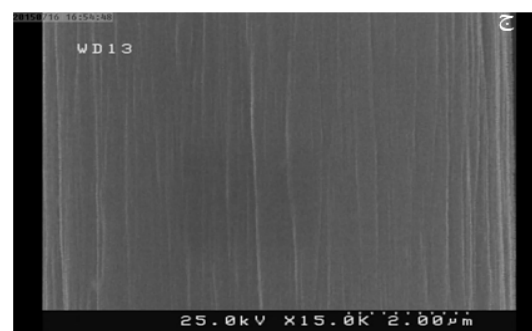
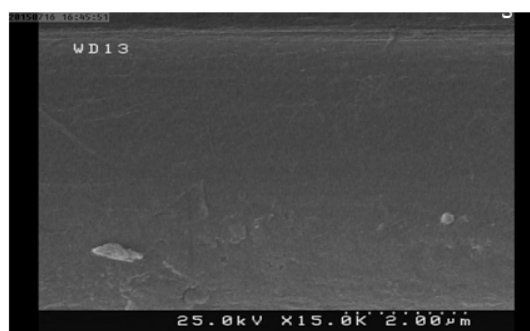
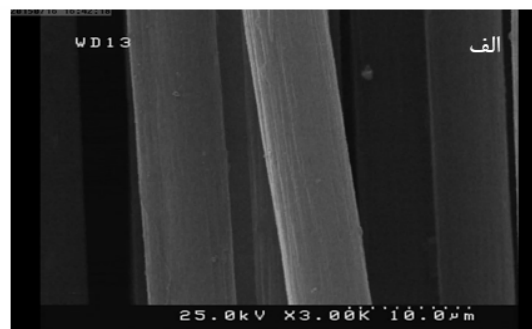
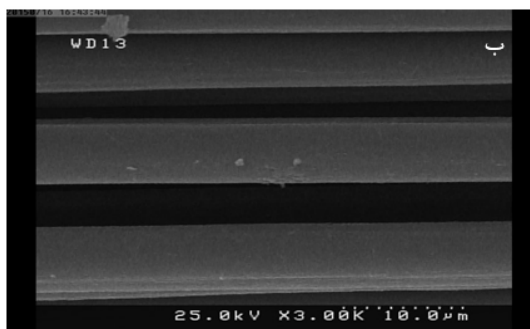
تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی از سطح پارچه کربنی قبل و بعد از فرآیند خراش دهی با بزرگنمایی‌های ۳۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ برابر در شکل شماره ۶ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۶ نشان داده شده، پارچه کربنی خام از سطحی نسبتاً صاف برخوردار بوده و شیارهایی بصورت موازی در راستای محور الیاف مشاهده می‌شوند که این شیارها به فرآیند ترریسی پلی‌اکریلو نیتریل به عنوان ماده اولیه الیاف کربنی نسبت

داده می‌شوند [۴۳].

با توجه به شکل ۶، شیارهای سطح الیاف در اثر فرآیند خراش دهی با پلاسما حذف شده و در سطح الیاف پارچه کربنی سطوح موج‌دار با زبری کمی مشاهده می‌شود [۴۴].

تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی از سطح پارچه کربنی قبل و بعد از پلیمریزاسیون با بزرگنمایی ۶۰۰ و ۶۰۰۰۰ برابر در شکل شماره ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل شماره ۷، میزان پوشش دهی پارچه کربنی متاثر از نوع روش پلیمریزاسیون می‌باشد. طبق شکل ۷ ب در بزرگنمایی ۶۰۰ برابر، با توجه به روش پلیمریزاسیون که پارچه در محلول در حال دوران می‌باشد، بخش زیادی از پلیمر تشکیل شده بر روی پارچه در بین الیافی از پارچه که در سطح قرار گرفته‌اند به صورت توده‌ی پلیمر رسوب نموده و پوشش یکنواخت سطح پارچه با پلی‌آنیلین مشاهده نمی‌شود. در بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر شکل ۷ ب، پلیمر تشکیل شده در روش اکسایش شیمیایی دارای ساختاری متخلخل و شبیه به ساختار گل کلمی بوده که باعث افزایش نسبت سطح به حجم پلیمر و در نتیجه افزایش سطح تماس پلیمر با الکترولیت می‌شود [۴۵، ۴۴]. علاوه بر این، اندازه بزرگ ذرات و فاصله زیاد بین آنها موجب افزایش مسیر انتقال بار در پلیمر شده که می‌تواند بازده فوتوولتائیک سلول نهایی را تحت تاثیر قرار دهد [۴۶].

همانگونه که در شکل ۷ ج در بزرگنمایی ۶۰۰ برابر نشان داده شده است، در روش پلیمریزاسیون بخار شیمیایی، پوشش پارچه کربنی

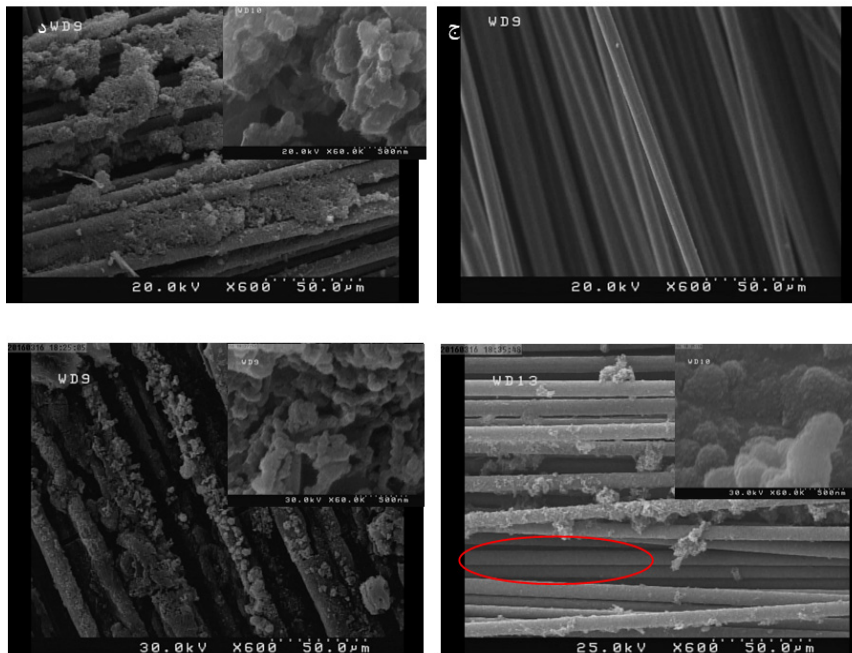


شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر (الف) پارچه کربنی خراش داده شده با پلاسما و ۶۰۰۰۰ برابر (ب) پارچه کربنی خام بخار شیمیایی (د) پارچه کربنی خراش داده شده با پلاسما

بر اساس تصویر نشان داده شده در شکل ۷ د در بزرگنمایی ۶۰۰ برابر، پلیمر تشکیل شده بر روی پارچه کربنی با روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، نسبت به دو روش دیگر، از پوشش یکنواخت‌تری برخوردار بوده و پلیمریزاسیون بر روی تمامی الیاف صورت گرفته است. همانگونه که اشاره گردید، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی مبتنی بر اکسیداسیون الکتریکی مونومر در محلول الکترولیت بوده و زیرلایه به عنوان الکتروکد کار در محلول قرار دارد. بنابراین زیر لایه در محلول حاوی مونومر غوطه‌ور بوده و با توجه به اعمال جریان و یا ولتاژ الکتریکی، تمامی الیاف پارچه کربنی به عنوان سطح زیر لایه، از شرایط یکسانی برای تشکیل و رشد پلیمر برخوردار هستند. همانگونه که در بزرگنمایی ۶۰۰ برابر شکل ۷ د نشان داده شده است، شبکه‌ی سه بعدی و پیوسته‌ای از پلی آنیلین در پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی بر روی پارچه کربنی تشکیل شده است. در این ساختار علاوه بر اتصال ذرات پلیمر که موجب کاهش مسیر و مقاومت انتقال بار می‌شود، تخلخل ساختار پلیمر، افزایش نسبت سطح به حجم و در نتیجه افزایش سطح تماس پلیمر با

با پلی آنیلین در این روش نیز یکنواخت نبوده و همانگونه که در شکل مشخص شده، پلیمر بر سطح الیافی که در عمق پارچه قرار گرفته‌اند تشکیل نشده و پلیمریزاسیون آنیلین و رشد پلیمر بر روی الیاف سطحی پارچه صورت گرفته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در این روش، با توجه به تخلخل ساختار پارچه کربنی، الیافی که در سطح پارچه قرار دارند، نسبت به الیاف سطوح زیرین پارچه، بیشتر در معرض بخار مونومر قرار گرفته و احتمال پلیمریزاسیون و رشد پلیمر در آنها بیشتر می‌باشد.

طبق تصویر ۷ ج در بزرگنمایی ۶۰۰۰ برابر، ساختار پلیمر تشکیل شده با روش بخار شیمیایی به صورت به هم پیوسته و بسیار متراکم می‌باشد. اگرچه تراکم و پیوستگی این ساختار می‌تواند منجر به افزایش میزان هدایت الکتریکی پلیمر و کاهش مقاومت انتقال بار شود، با این وجود به دلیل تخلخل و نسبت سطح به حجم کم در این ساختار، سطح تماس پلیمر با الکترولیت کاهش یافته که می‌تواند فعالیت الکتروکاتالیستی پلیمر را تحت تاثیر قرار داده و باعث کاهش این فعالیت گردد [۴۶].



شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی با بزرگنمایی ۶۰۰ برابر (الف) پارچه کربنی خام و ۶۰۰ و ۶۰۰۰ برابر (ب) پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین با روش‌های (ب) اکسایش شیمیایی (ج) بخار شیمیایی (د) الکتروشیمیایی

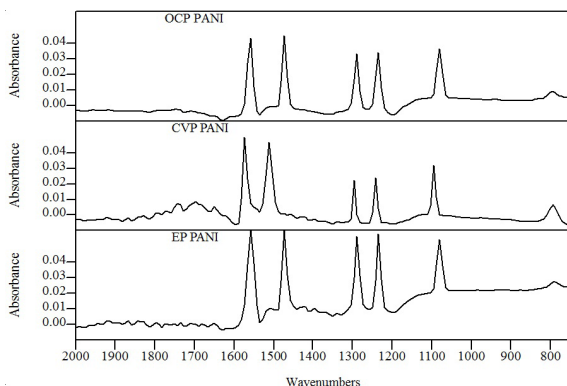
جدول ۱: تغییرات وزن پارچه کربنی

روش پلیمریزاسیون	وزن (گرم)		درصد افزایش وزن
	قبل از پلیمریزاسیون	بعد از پلیمریزاسیون	
پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی (OCP)	$0.1827 \pm 1 \times 10^{-4}$	$0.2129 \pm 1 \times 10^{-4}$	۱۶/۵۳
پلیمریزاسیون بخار شیمیایی (CVP)	$0.1836 \pm 1 \times 10^{-4}$	$0.1922 \pm 1 \times 10^{-4}$	۴/۶۸
پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی (EP)	$0.1840 \pm 1 \times 10^{-4}$	$0.2044 \pm 1 \times 10^{-4}$	۱۱/۰۸

تعیین ساختار شیمیایی لایه تشکیل شده در محدوده مادون قرمز میانی ($2000-750 \text{ cm}^{-1}$) صورت گرفت که نتایج به دست آمده از طیف سنجی پارچه کربنی بعد از فرآیند خراش دهی با پلاسما و پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین با روش مختلف به ترتیب در شکل‌های شماره ۸ و ۹ نشان داده شده است. همچنین خلاصه نتایج طیف سنجی انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه گروه‌های عاملی پلی آنیلین پوشش داده شده بر روی پارچه کربنی روش‌های مختلف در جدول شماره ۲ نشان داده شده‌اند.

طبق شکل ۸، در طیف به دست آمده از پارچه کربنی، قله پهن ظاهر شده در ناحیه 715 cm^{-1} به گروه $-(\text{CH}_2)-$ در زنجیره متیلنی و همچنین قله ضعیف در ناحیه 1395 cm^{-1} به ارتعاشات تغییر شکل نامتقارن گروه CH_3 در ترکیبات آلیفاتیک نسبت داده می‌شوند. قله ظاهر شده در ناحیه 1465 cm^{-1} به خمش داخل صفحه پیوند OH و قله‌های ظاهر شده در 1163 cm^{-1} و 1000 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C=O و C-O در گروه کربوکسیلیک اسید تشکیل شده در فرآیند خراش دهی پارچه کربنی با پلاسما اکسیژن نسبت داده می‌شوند.

قله‌های مشاهده شده در ناحیه 1620 cm^{-1} و 1650 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی حالت انول پیوند C=O در گروه‌های بتا دی کتون و بتا کتون استر بوده که بیانگر تشکیل این گروه‌های عاملی در سطح پارچه کربنی در اثر پلاسما اکسیژن می‌باشد. همچنین قله‌های ظاهر شده در ناحیه 1750 cm^{-1} نیز به آلدید تشکیل شده در اثر پلاسما اکسیژن نسبت داده می‌شوند. در تحقیق صورت گرفته توسط ژانگ و همکاران [۴۸] به منظور بهبود خواص کامپوزیت الیاف کربنی با استفاده از پلاسما، در طیف انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه الیاف کربنی عمل شده با پلاسما اکسیژن در فشار $3-10 \times 10^{-2}$ ، به مدت ۳ دقیقه و توان ۱۰۰ وات، تنها قله مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=O در محدوده 1736 cm^{-1} مشاهده شده است که این موضوع می‌تواند



شکل ۹: طیف انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین با روش‌های الف) اکسایش شیمیایی، ب) بخار شیمیایی و ج) الکتروشیمیایی

الکترولیت را به همراه داشته که در نهایت می‌تواند باعث افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی پلیمر شده و فرآیند احیای الکترولیت با راندمان بیشتری صورت گیرد [۲۶، ۴۷].

(۲/۳) تغییرات وزن

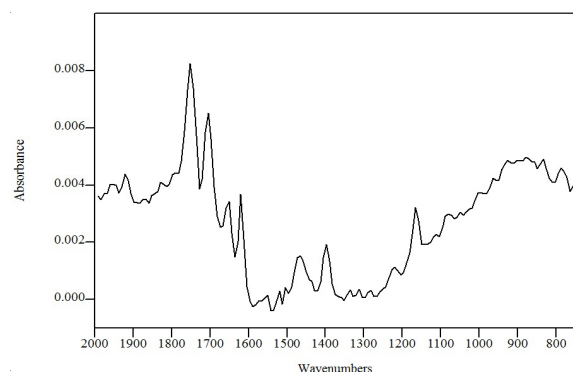
تغییرات وزن پارچه کربنی قبل و بعد از پلیمریزاسیون در جدول‌های شماره ۱ نشان داده شده است.

طبق نتایج به دست آمده، وزن پارچه کربنی پس از پلیمریزاسیون افزایش داشته که نشان‌دهنده تشکیل لایه پلی آنیلین و پوشش پارچه کربنی با آن در روش‌های مختلف پلیمریزاسیون می‌باشد. با این وجود، میزان افزایش وزن در روش‌های مختلف پلیمریزاسیون متفاوت بوده به طوریکه درصد تغییرات وزن برای روش‌های پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی، بخار شیمیایی و الکتروشیمیایی به ترتیب برابر با $16/53$ ، $4/68$ و $11/08$ درصد بوده است. با توجه به نتایج به دست آمده اختلاف قابل ملاحظه‌ای در مقدار پلیمر تشکیل شده بر روی پارچه کربنی به روش بخار شیمیایی با دو روش دیگر وجود دارد. با توجه به اینکه در این روش پارچه کربنی با ماده اکسید کننده آغشته شده و در معرض بخار مونومر قرار گرفته است، این اختلاف می‌تواند به دلیل کاهش میزان اکسیداسیون مونومر آنیلین و تشکیل رادیکال‌های آزاد و در نتیجه کاهش راندمان پلیمریزاسیون باشد. بیشترین میزان پلیمر تشکیل شده بر روی پارچه کربنی نیز در روش پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی بوده که با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی، حجم قابل توجهی از پلیمر در میان الیاف رسوب کرده است.

(۳/۳) طیف سنجی انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز

تبدیل فوریه (ATR-FTIR) پوشش پلی آنیلین

طیف سنجی انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه با هدف



شکل ۸: طیف انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) پارچه کربنی پس از فرآیند خراش دهی با پلاسما

به دلیل استفاده از فشار کمتر و زمان کوتاه‌تر فرآیند عمل آوری با پلازما نسبت به این تحقیق باشد.

همانگونه که در شکل ۹ الف نشان داده شده، در طیف انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین به روش اکسایش شیمیایی قله‌های مشاهده شده در ناحیه‌های 1558 cm^{-1} و 1473 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ در حلقه کینوئیدی ($N=Q=N$) و حلقه بنزوئیدی ($B-NH-B$) می‌باشند. قله‌های مشاهده شده در 1288 cm^{-1} و 1235 cm^{-1} نیز به ترتیب می‌توانند به حالت کششی پیوند $C-N$ و ارتعاشات کششی ساختار $C-N^+$ نسبت داده شوند. قله ظاهر شده در 1079 cm^{-1} مربوطه به ارتعاشات ساختار $-NH^+$ بوده و قله پهن مشاهده شده در 795 cm^{-1} نیز به ارتعاشات تغییر شکل خارج از حلقه پیوند $C-H$ نسبت داده می‌شود.

با توجه به شکل ۹ ب، در طیف انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین به روش بخار شیمیایی نیز قله‌های مربوط به پلی آنیلین در ناحیه‌های 1573 cm^{-1} ، 1511 cm^{-1} ، 1473 cm^{-1} ، 1411 cm^{-1} ، 1288 cm^{-1} و 1235 cm^{-1} ظاهر شده‌اند که به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ در حلقه کینوئیدی، ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ در حلقه بنزوئیدی، حالت کششی پیوند $C-N$ ، ارتعاشات کششی ساختار $C-N^+$ ، ارتعاشات ساختار $-NH^+$ و ارتعاشات تغییر شکل خارج از حلقه پیوند $C-H$ نسبت داده می‌شوند.

در طیف انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی که در شکل شماره ۹ ج نشان داده شده، قله‌های اصلی گروه‌های عاملی پلی آنیلین، شامل ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ در حلقه‌های کینوئیدی و بنزوئیدی، حالت کششی پیوند $C-N$ ، ارتعاشات کششی ساختار $C-N^+$ ، ارتعاشات ساختار $-NH^+$ و ارتعاشات تغییر شکل خارج از حلقه پیوند $C-H$ ، به ترتیب در ناحیه‌های 1558 cm^{-1} ، 1473 cm^{-1} ، 1288 cm^{-1} ، 1235 cm^{-1} و 1080 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

با توجه به ظاهر شدن قله‌های گروه‌های عاملی پلی آنیلین مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $C-C$ در حلقه کینوئیدی و بنزوئیدی و حالت کششی پیوند $C-N$ در حالت پایه امرالدین در ناحیه‌های 1600 cm^{-1} ، 1510 cm^{-1} ، 1301 cm^{-1} و 1176 cm^{-1} [۴۹]، نتایج به دست آمده نشان‌دهنده جابه‌جایی قله‌ها به سمت طول موج‌های پایین‌تر به ویژه در طول موج‌های مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ در حلقه کینوئیدی، ارتعاشات کششی ساختار $C-N^+$ و ارتعاشات ساختار $-NH^+$ می‌باشد. این جابه‌جایی قله‌ها به سمت ناحیه قرمز، بیانگر دوپ شدن اتم نیتروژن ساختار کینوئیدی پلی آنیلین با اسید سولفوریک و تشکیل نمک امرالدین پلی آنیلین در هر سه روش پلیمریزاسیون بوده که منجر به کاهش تراکم ابر الکترونی و افزایش الکترون‌های غیر مستقر پلیمر و در نتیجه قابلیت هدایت الکتریکی پلیمر می‌شود [۲۱، ۴۶].

در تحقیق صورت گرفته توسط مولینا و همکاران [۵۰]، جهت مشخصه‌یابی پارچه پنبه‌ای پوشش داده شده با پلی آنیلین، قله‌های اصلی مربوط به پلی آنیلین در ناحیه‌های 1120 cm^{-1} ، 1232 cm^{-1} ، 1290 cm^{-1} ، 1465 cm^{-1} و 1550 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات ساختار $-NH^+$ ، ارتعاشات کششی ساختار $C-N^+$ ، ارتعاشات کششی پیوند $C-N$ ، ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ در حلقه‌های بنزوئیدی و کینوئیدی نسبت داده شده‌اند که تطابق خوبی با نتایج این تحقیق دارد.

در تحقیق مشابه صورت گرفته توسط باجار و همکاران [۵۱]، قله گروه‌های عاملی پلی آنیلین در ناحیه‌های 1100 cm^{-1} ، 1240 cm^{-1} ، 1280 cm^{-1} و 1480 cm^{-1} گزارش شده که بیانگر همخوانی آن با نتایج به دست آمده در این تحقیق می‌باشد.

با توجه به شکل‌های شماره ۸ و ۹، در طیف انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین با روش‌های اکسایش شیمیایی و الکتروشیمیایی، قله‌های مربوط به پارچه کربنی ظاهر نشده‌اند که این امر می‌تواند نشان‌دهنده برهمکنش مولکولی بین پارچه کربنی با پلی آنیلین و همچنین پوشش کامل پارچه با پلی آنیلین باشد. در طیف به

جدول ۲: خلاصه نتایج طیف سنجی انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه گروه‌های عاملی پلی آنیلین پوشش داده شده بر روی پارچه کربنی

توضیحات	پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی (OCP)	پلیمریزاسیون بخار شیمیایی (CVP)	پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی (EP)
ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ در حلقه کینوئیدی	۱۵۵۸	۱۵۷۳	۱۵۵۸
ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ در حلقه بنزوئیدی	۱۴۷۳	۱۵۱۱	۱۴۷۳
حالت کششی پیوند $C-N$	۱۲۸۸	۱۲۹۵	۱۲۸۸
ارتعاشات کششی ساختار $C-N^+$	۱۲۳۵	۱۲۴۱	۱۲۳۴
ارتعاشات ساختار $-NH^+$	۱۰۷۹	۱۰۹۴	۱۰۸۰
ارتعاشات تغییر شکل خارج از حلقه پیوند $C-H$	۷۹۵	۷۹۴	۷۹۲

نشان داده شده در رابطه‌های ۲ و ۳ و جهت سمت راست مربوط به واکنش‌های رابطه‌های ۴ و ۵ می‌باشند [۲۰].



نتایج حاصل از بررسی خواص الکتروشیمیایی پارچه کربنی بعد از پوشش با پلی‌آنیلین با استفاده از روش‌ها مختلف پلیمریزاسیون در شکل شماره ۱۰ نشان داده شده است.

در بررسی خواص الکتروشیمیایی در چرخه ولتامتری اکسید و احیای الکترولیت، چگالی جریان قله کاتدی در واکنش رابطه ۲ (I_{PC}) و فاصله بین دو قله (E_{pp}) مربوط به واکنش‌های رابطه ۲ و ۳، دو پارامتر کلیدی برای تشخیص قدرت الکتروکاتالیستی الکترولیت می‌باشند به طوری که چگالی جریان بیشتر و فاصله بین دو قله کمتر بیانگر سینتیک بیشتر کاتالیزوری برای واکنش اکسید و احیا و به بیان دیگر خاصیت الکتروکاتالیستی بهتر می‌باشد [۵۳].

با توجه به شکل ۱۰، ولتاژ چگالی جریان قله کاتدی (I_{PC})، در پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش‌های مختلف نسبت به پلاتین منفی‌تر بوده که می‌تواند بیانگر مقاومت الکتروکاتالیستی انتقال بار کمتر الکتروکاتالیستی باشد [۳۸].

طبق شکل شماره ۱۰، چگالی جریان قله کاتدی (I_{PC}) برای پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش‌های اکسایش شیمیایی، بخار شیمیایی و الکتروشیمیایی به ترتیب برابر با ۲/۳۹، ۲- و ۲/۹۶ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع می‌باشند. با توجه به

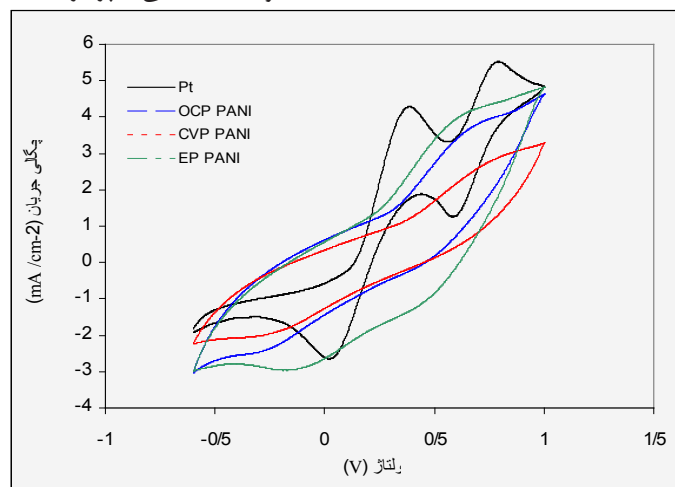
دست آمده از پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش بخار شیمیایی، قله‌های مربوط به پارچه کربنی نیز در ناحیه‌های 1653 cm^{-1} ، 1707 cm^{-1} و 1744 cm^{-1} ظاهر شده که با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی، بیانگر پوشش نایکنواخت پارچه با پلیمر می‌باشد. همچنین قله‌های پارچه کربنی مربوط به خمش داخل صفحه پیوند OH و ارتعاشات کششی پیوند C-O کربوکسیلیک اسید در این طیف مشاهده نشده که این امر نیز می‌تواند به دلیل برهمکنش بین پلیمر و پارچه باشد [۱۹، ۵۲].

با توجه به نتایج مندرج در جدول شماره ۲، محل ظاهر شدن قله‌های گروه‌های عاملی پلی‌آنیلین در روش‌های پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی و الکتروشیمیایی بسیار شبیه بوده که بیانگر ساختار مولکولی یکسان پلی‌آنیلین در این دو روش می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت خواص متاثر از ساختار مولکولی پلی‌آنیلین از جمله هدایت الکترونیکی پلیمر، در این دو روش یکسان می‌باشد.

قله‌های گروه‌های عاملی پلی‌آنیلین در روش پلیمریزاسیون بخار شیمیایی نسبت به دو روش دیگر با جابه‌جایی به قسمت آبی طیف همراه بوده است که نشان‌دهنده درصد کمتر پروتونه شدن اتم نیتروژن در ساختار کینوئیدی و کاهش میزان الکترون‌های غیر مستقر در زنجیر پلیمر بوده که منجر به کاهش میزان هدایت الکترونیکی پلیمر می‌شود [۲۵].

۳) خواص الکتروشیمیایی پوشش پلی‌آنیلین

ولتامتری چرخه‌ای یکی از روش‌های متداول برای تعیین خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروکاتاد در سلول‌های خورشیدی می‌باشد. به طور متداول در ولتامتری چرخه‌ای دو جهت پیک اکسید و احیا مشاهده می‌شود که جهت سمت چپ مربوط به واکنش‌های



شکل ۱۰: چرخه ولتامتری اکسید و احیای الکترولیت پلاتین و پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش‌های اکسایش شیمیایی (OCP)، بخار شیمیایی (CVP) و الکتروشیمیایی (EP)

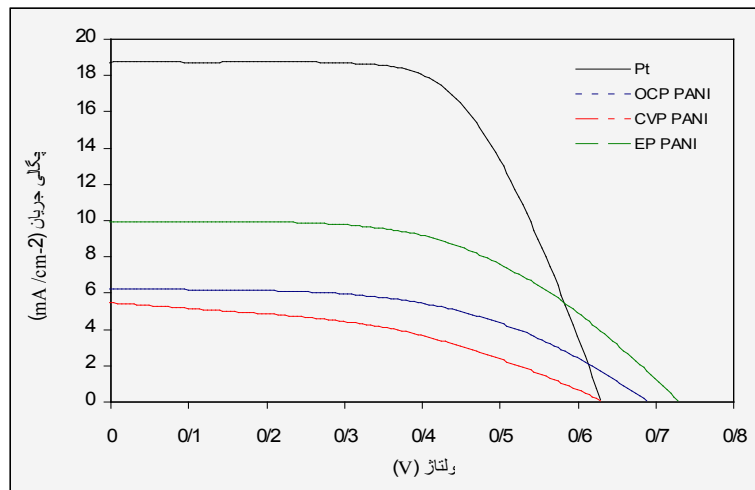
و الکتروشیمیایی می‌باشد، کاهش خاصیت الکتروکاتالیستی پلیمر تشکیل شده با روش پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی نسبت به روش الکتروشیمیایی می‌تواند به دلیل نسبت سطح به حجم و سطح تماس کمتر پلیمر با الکترولیت و همچنین مسیر زیاد انتقال بار ناشی از اندازه بزرگ ذرات و فاصله بین آنها باشد [۱۹، ۲۱].

۳) بازده فوتولتائیک

به طور کلی در تمامی سلول‌های خورشیدی بازدهی فوتولتائیک (η) سلول‌های خورشیدی به طور مستقیم به پارامترهای شدت جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) و ضریب انباشت (FF) می‌باشد. شدت جریان اتصال کوتاه به میزان جذب نور و همچنین مقاومت سری بین اجزای سلول بستگی داشته و ولتاژ مدار باز به اختلاف سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده الکترون دهنده (الکترولیت) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پر نشده الکترون گیرنده (TiO_2) در سطح کاتد وابسته است. مقدار ولتاژ مدار باز برابر با اختلاف پتانسیل بین کاتد و آند در زمانی است که مقدار جریان سلول برابر صفر باشد. ضریب انباشت نیز در سلول‌های خورشیدی به مقاومت سری سلول بستگی دارد به طوریکه کاهش مقاومت سری در سلول باعث افزایش ضریب انباشت می‌شود [۵۴]. نمودار جریان ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای با کاتدهای

اینکه چگالی جریان بیشتر قله کاتدی نشان‌دهنده خاصیت الکتروکاتالیستی بهتر است، می‌توان نتیجه گرفت پلی آنیلین پوشش داده شده بر روی پارچه کربنی با روش‌های الکتروشیمیایی و بخار شیمیایی به ترتیب دارای بیشترین و کمترین خاصیت الکتروکاتالیستی برای واکنش اکسید و احیای الکترولیت هستند. به عبارت دیگر واکنش اکسید و احیای الکترولیت در سطح پلی آنیلین پوشش داده شده با روش الکتروشیمیایی با سرعت بیشتری صورت می‌گیرد. علاوه بر این، مثبت‌تر بودن ولتاژ چگالی جریان قله کاتدی (I_{pc}) در پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین با روش الکتروشیمیایی نیز نشان‌دهنده مقاومت الکتریکی انتقال بار کمتر در این روش نسبت به دو روش دیگر می‌باشد.

با توجه به نتایج تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی طیف سنجی انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه، کاهش خاصیت الکتروکاتالیستی پلی آنیلین پوشش داده شده با روش بخار شیمیایی، می‌تواند متأثر از کاهش میزان هدایت الکتریکی پلیمر به دلیل مقدار کمتر پروتونه شدن اتم نیتروژن و کاهش میزان الکترون‌های غیر مستقر و همچنین کاهش سطح تماس پلیمر با الکترولیت به دلیل تشکیل ساختار پیوسته و متراکم پلیمر باشد. همچنین با وجود نتایج به دست آمده از طیف سنجی انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوریه که بیانگر هدایت الکتریکی یکسان پلی آنیلین پوشش داده شده با روش‌های اکسایش شیمیایی



شکل ۱۱: نمودار جریان ولتاژ سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای با کاتدهای پارچه کربنی خام، الکتروکاتالیزور پلاتین و پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین با روش‌های مختلف پلیمریزاسیون

جدول ۳: پارامترهای مربوط به بازده فوتولتائیک

η (%)	پارامترها			کاتد
	FF (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($mA \times cm^{-2}$)	
۲/۲۴	۵۲	۶۹۰	۶/۲۴	OCP PANI
۱/۴۷	۴۳	۶۳۰	۵/۴۸	CVP OANI
۳/۸۵	۵۳	۷۳۰	۹/۹۱	EP PANI
۷/۴۲	۶۳	۶۳۰	۱۸/۷۳	Pt

نتایج مندرج در جدول شماره ۳، درصد ضریب انباشت در هر سه کاتد ساخته شده با پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین از کاتد پلاتینی کمتر بوده که نشان‌دهنده مقاومت سطحی کمتر کاتد پلاتینی و اتلاف انرژی در نتیجه مقاومت الکتریکی سطحی کاتدهای ساخته شده با پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین می‌باشد. در این میان پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش بخار شیمیایی کمترین مقدار ضریب انباشت را دارا بوده که بیانگر مقاومت الکتریکی سطحی بیشتر این کاتد در مقایسه با سایر کاتدها می‌باشد.

۴ نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده بیانگر تشکیل پلی‌آنیلین رسانا با ساختار نمک امرالدین در هر سه روش پلیمریزاسیون بر روی پارچه کربنی بوده است. همچنین خواص الکتروکاتالیستی پلی‌آنیلین و بازده فوتولتائیک سلول نهایی متاثر از میزان رسانایی و ریخت پلیمر و در نتیجه متاثر از روش پلیمریزاسیون می‌باشد به طوری که کاهش رسانایی ناشی از کاهش میزان الکترون‌های غیر مستقر در پلیمر تشکیل شده به روش بخار شیمیایی و همچنین تشکیل ساختار متراکم و پیوسته پلیمر و کاهش سطح تماس پلیمر با الکترولیت موجب کاهش چگالی جریان قله کاتدی در چرخه ولتامتری اکیسد و احیای الکترولیت و در نتیجه کاهش خواص الکتروکاتالیستی پلیمر شده است که در نهایت کاهش جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب انباشت و بازده فوتولتائیک سلول ساخته شده با این کاتد را به همراه داشته است. در روش‌های پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی و الکتروشیمیایی نسبت به روش بخار شیمیایی فرآیند دوپ شدن پلیمر با راندمان بیشتری صورت گرفته که موجب افزایش الکترون‌های غیرمستقر و در نتیجه افزایش هدایت الکتریکی پلیمر و همچنین افزایش ضریب انباشت سلول خورشیدی نهایی شده است. با این وجود، تداخل بیشتر و تشکیل شبکه‌ای از ذرات به هم پیوسته در روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی نسبت به اکسایش شیمیایی، علاوه بر افزایش سطح تماس پلیمر با الکترولیت، باعث کاهش مسیر انتقال بار نیز شده که موجب افزایش مقدار چگالی جریان قله کاتدی و در نتیجه افزایش خاصیت الکتروکاتالیستی پلی‌آنیلین در این روش شده است که در نهایت باعث افزایش جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز بازده فوتولتائیک سلول ساخته شده با استفاده از این کاتد شده است.

اگرچه بازده فوتولتائیک سلول‌های خورشیدی ساخته شده با استفاده از کاتد پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش‌های مختلف پلیمریزاسیون در مقایسه با کاتد پلاتینی کمتر

پارچه کربنی خام، الکتروپلاتین و پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش‌های مختلف پلیمریزاسیون و پارامترهای مربوط به بازده فوتولتائیک این سلول‌ها به ترتیب در شکل شماره ۱۱ و جدول شماره ۳ نشان داده شده است. همانگونه که در جدول شماره ۳ نشان داده شده، چگالی جریان اتصال کوتاه در پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش‌های پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی، بخار شیمیایی و الکتروشیمیایی و پلاتین به ترتیب برابر با $6/24$ ، $5/48$ ، $9/91$ و $18/73$ میلی آمپر در سانتیمتر مربع بوده که تفاوت آشکاری بین چگالی جریان پارچه کربنی با پلی‌آنیلین با روش‌ها مختلف پلیمریزاسیون و پلاتین مشاهده می‌شود. با توجه تاثیر پذیری چگالی جریان اتصال کوتاه به بازده تولید الکترون، این اختلاف می‌تواند به عدم انعکاس نور جذب نشده توسط رنگدانه توسط پارچه پوشش داده شده با آنیلین باشد، در حالیکه کاتد پلاتینی توانایی انعکاس نور را داراست [۳۸]. علاوه بر این، چگالی جریان اتصال کوتاه متاثر از مقاومت سری سلول بوده که نتایج به دست آمده بیانگر مقاومت سری بیشتر پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین نسبت به کاتد پلاتینی می‌باشد [۵۵].

با توجه به نتایج طیف سنجی انعکاس کلی ضعیف مادون قرمز تبدیل فوری که بیانگر هدایت الکتریکی یکسان پلی‌آنیلین پوشش داده شده با روش‌های پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی می‌باشد، تفاوت در چگالی جریان اتصال کوتاه در این دو روش می‌تواند به تداخل بیشتر پلیمر تشکیل شده با روش الکتروشیمیایی و افزایش سطح فعال برای فرآیند اکسید و احیای الکترولیت و همچنین وجود ساختار شبکه‌ای و اتصال ذرات و در نتیجه کاهش مسیر انتقال باشد [۱۹، ۲۱] که با نتایج به دست آمده از چرخه ولتامتری اکسید و احیای الکترولیت مطابقت دارد.

با توجه به جدول شماره ۳، ولتاژ مدار باز در پارچه کربنی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین با روش‌های الکتروشیمیایی و اکسایش شیمیایی بیشتر از کاتد پلاتینی بوده که این امر نشان‌دهنده اتصال بهتر لایه TiO_2 با کاتد بوده که منجر به کاهش فاصله طی شده توسط الکترون و کاهش باز ترکیبی الکترون و در نتیجه افزایش راندمان انتقال بار می‌شود [۲۵].

همانگونه که در بالا اشاره شد، ضریب انباشت به نشان‌دهنده میزان تلفات انرژی ناشی از مقاومت سری سلول می‌باشد. این پارامتر به طور قابل ملاحظه‌ای تحت تاثیر مقاومت سطحی الکتروپلاتین بوده و تاثیر آن در نمودار جریان ولتاژ سلول و در محدوده ولتاژ مدار باز قابل مشاهده می‌باشد به طوری که هرچه شکل این نمودار شبیه به مستطیل باشد، مقدار ضریب انباشت بیشتر بوده و بازده سلول نیز در شرایط یکسان بیشتر خواهد بود [۵۶]. با توجه

۵ مراجع

- [1] Yu M, Long Y.Z, Sun B, Fan Z, Recent advances in solar cells based on one-dimensional nanostructure arrays, *Nanoscale*, 4, 2012, 2783-2796.
- [2] O'Regan B, Gratzel M, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353, 1991, 737-740.
- [3] Shan C H, Sang X J, Zhang H, Li J S, Chen W L, Su Z M, Wang E B, Enhanced DSSC performance with tri-pyridine-ruthenium heteropolytungstate, *Inorganic Chemistry Communications*, 50, 2014, 13-16.
- [4] Mozaffari S A, Ranjbar M, Kouhestanian E, Salar Amoli H, Armanmehr M H, An investigation on the effect of electrodeposited nanostructured ZnO on the electron transfer process efficiency of TiO₂ based DSSC, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 2015, 285-292.
- [5] Xu K, Shen Y, Zhang Z, Cao M, Gu F, Wang L, The influence of different modified graphene on property of DSSCs, *Applied Surface Science*, 362, 2016, 477-482.
- [6] Gong J, Liang J, Sumathy K, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2012, 5848-5860.
- [7] Wei D, Dye Sensitized Solar Cells, *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 2010, 1103-1113.
- [8] Yang C C, Zhang H Q, Zheng Y R, DSSC with a novel Pt counter electrodes using pulsed electroplating techniques, *Current Applied Physics*, 11, 2011, S147-S153.
- [9] Moraes R S, Saito E, Leite D M G, Massi M, da Silva Sobrinho A S, Optical, electrical and electrochemical evaluation of sputtered platinum counter electrodes for dye sensitized solar cells, *Applied Surface Science*, 364, 2016, 229-234.
- [10] Tsai C H, Hsu S Y, Lu C Y, Tsai Y T, Huang T W, Chen Y F, Jhang Y H, Wu C C, Influences of textures in Pt counter electrode on characteristics of dye-sensitized solar cells, *Organic Electronics*, 13, 2012, 199-205.
- [11] Yang Q, Yang P, Duan J, Wang X, Wang L, Wang Z, Tang Q, Ternary platinum alloy counter electrodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 190, 2016, 85-91.
- [12] Murakami, T N, Grätzel M, Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2008, 572-580.
- [13] Tian H, Yu Z, Hagfeldt A, Kloo L, Sun L, Organic Redox Couples and Organic Counter Electrode for Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 2011, 9413-9422.
- [14] Mohanty S P, More V, Bhargava P, Effect of aging conditions on the performance of dip coated platinum counter electrode based dye sensitized solar cells, *RSC Advances*, 5, 2015, 18647-18654.
- [15] Saranya K, Rameez M, Subramania A, Developments in con-

می‌باشد، با این وجود کاتد ساخته شده با استفاده از کاتد پوشش داده شده با پلی آنیلین دارای وزن کمتر و انعطاف پذیر بوده که امکان استفاده از آن به عنوان منبع انرژی در منسوجات هوشمند را فراهم می‌کند.

همچنین با توجه به افزایش ۱۵/۹ درصدی ولتاژ مدار باز پلی آنیلین پوشش داده شده با روش الکتروشیمیایی نسبت به پلاتین در تحقیق حاضر، با بهینه سازی شرایط پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی آنیلین بر روی پارچه کربنی از جمله غلظت مونومر، نسبت مونومر به دوپنت، تعداد چرخه‌های رفت و برگشت، بازه ولتاژ اعمالی و همچنین نرخ پوشش ولتاژ که منجر به افزایش هدایت الکتریکی پلیمر، تخلخل و سطح تماس بیشتر پلیمر با الکترولیت و همچنین کاهش مقاومت سری کاتد شود، امکان افزایش خاصیت الکتروکاتالیستی و در نتیجه افزایش بازده فوتوولتائیک سلول خورشیدی با استفاده از این کاتد وجود دارد.

tions for large area flexible dye solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2011, 3717-3732.

[30] Zhou H, Shi Y, Qin D, An J, Chu L, Wang C, Wang Y, Guo W, Wang L, Ma T, Printable fabrication of Pt-and-ITO free counter electrodes for completely flexible quasi-solid dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 2013, 3932-3937.

[31] Balasingam S K, Kang M G, Jun Y, Metal substrate based electrodes for flexible dye-sensitized solar cells: fabrication methods, progress and challenges, *Chem Commun*, 49, 2013, 11457-11475.

[32] Muneshwar T P, Varma V, Meshram N, Soni S, Dusane R O, Development of low temperature RF magnetron sputtered ITO films on flexible substrate, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 2010, 1448-1450.

[33] Zardetto V, Brown T M, Reale A, Di Carlo A, Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 2011, 638-648.

[34] Bedeloglu A, Jimenez P, Demir A, Bozkurt Y, Maser W K, Sariciftci N S, Photovoltaic textile structure using polyaniline/carbon nanotube composite materials, *The Journal of The Textile Institute*, 102, 2011, 857-862.

[35] Tathavadekar M, Biswal M, Agarkar S, Giribabu L, Ogale S, Electronically and Catalytically Functional Carbon Cloth as a Permeable and Flexible Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cell, *Electrochimica Acta*, 123, 2014, 248-253.

[36] Xu J, Li M, Wu L, Sun Y, Zhu L, Gu S, Liu L, Bai Z, Fang D, Xu W, A flexible polypyrrole-coated fabric counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 257, 2014, 230-236.

[37] Xu Q, Li M, Yan P, Wei C, Fang L, Wei W, Bao H, Xu J, Xu W, Polypyrrole-coated cotton fabrics prepared by electrochemical polymerization as textile counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Organic Electronics*, 29, 2016, 107-113.

[38] Sahito I A, Sun K C, Arbab A A, Qadir M B, Jeong S H, Graphene coated cotton fabric as textile structured counter electrode for DSSC, *Electrochimica Acta*, 173, 2015, 164-171.

[39] Arbab A A, Sun K C, Sahito I A, Qadir M B, Jeong S H, Multiwalled carbon nanotube coated polyester fabric as textile based flexible counter electrode for dye sensitized solar cell, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 2015, 12957-12969.

[40] Chen M, Shao L L, Review on the recent progress of carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Chemical Engineering Journal*, 304, 2016, 629-645.

[41] Tiwari S, Bijwe J, Panier S, Tribological studies on polyetherimide composites based on carbon fabric with optimized oxidation treatment, *Wear*, 271, 2011, 2252-2260.

[42] Coyle S, Diamond D, Smart Nanotextiles: Materials and Their Application, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*

ducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells – An overview, *European Polymer Journal*, 66, 2015, 207-227.

[16] Das T K, Prusty S, Review on Conducting Polymers and Their Applications, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51, 2012, 1487-1500.

[17] Li Y, *Conducting Polymers In: Organic Optoelectronic Materials*, Springer International Publishing, 2015, pp. 23-50.

[18] Asatekin A, Barr M C, Baxamusa S H, Lau K K S, Tenhaeff W, Xu J, Gleason K K, Designing polymer surfaces via vapor deposition, *Materials Today*, 13, 2010, 26-33.

[19] Niu H, Qin S, Mao X, Zhang S, Wang R, Wan L, Xu J, Miao S, Axle-sleeve Structured MWCNTs/Polyaniline Composite Film as Cost-effective Counter-Electrodes for High Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta*, 121, 2014, 285-293.

[20] Lin J Y, Wang W Y, Lin Y T, Characterization of polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Surface and Coatings Technology*, 231, 2013, 171-175.

[21] Qin Q, Zhang R, A novel conical structure of polyaniline nanotubes synthesized on ITO-PET conducting substrate by electrochemical method, *Electrochimica Acta*, 89, 2013, 726-731.

[22] Molapo K M, Ndagili P M, Ajayi R F, Mbambisa G, Mailu S M, Njomo N, Masikini M, Baker P, Iwuoha E I, *Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline*, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2012, 11859-11875.

[23] Kellenberger, A., Dmitrieva, E., Dunsch, L. The stabilization of charged states at phenazine-like units in polyaniline under p-doping: an in situ ATR-FTIR spectroelectrochemical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 3411-20.

[24] Li Q, Wu J, Tang Q, Lan Z, Li P, Lin J, Fan L, Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, 10, 2008, 1299-1302.

[25] Xu, P, Tang Q, Chen H, He B, Insights of close contact between polyaniline and FTO substrate for enhanced photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 125, 2014, 163-169.

[26] Zhang J, Hreid T, Li X, Guo W, Wang L, Shi X, Haiquan S, Zhuobin Y, Nanostructured polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells: Fabrication and investigation of its electrochemical formation mechanism, *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 3664-3668.

[27] Li Z, Ye B, Hu X, Ma X, Zhang X, Deng Y, Facile electropolymerized-PANI as counter electrode for low cost dye-sensitized solar cell, *Electrochemistry Communications*, 11, 2009, 1768-1771.

[28] Wang S, Lu S, Li X, Zhang X, He S, He T, Study of H₂SO₄ concentration on properties of H₂SO₄ doped polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 242, 2013, 438-446.

[29] Hashmi G, Miettunen K, Peltola T, Halme J, Asghar I, Aitola K, Toivola M, Lund P, Review of materials and manufacturing op-

(Second Edition), Elsevier, Oxford, 2010, 1-5.

[43] Jenkins G M, Kawamura K, Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char, Cambridge University Press, 1976, 49-51.

[44] Santos A L, Botelho E C, Kostov K G, Nascente P A P, da Silva L L G, Atmospheric Plasma Treatment of Carbon Fibers for Enhancement of Their Adhesion Properties, IEEE Transactions on Plasma Science, 41, 2013,319-324.

[45] Tai Q, Chen B, Guo F, Xu S, Hu H, Sebo B, Zhao X Z, In Situ Prepared Transparent Polyaniline Electrode and Its Application in Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells, ACS Nano, 5, 2011, 3795-3799.

[46] Tang Q, Cai H, Yuan S, Wang X, Counter electrodes from double-layered polyaniline nanostructures for dye-sensitized solar cell applications, Journal of Materials Chemistry A, 1, 2013, 317-323.

[47] Guo F, Hu H, Tai Q D, Chen B L, Sebo B, Bu C H, Xu J H, Zhao X Z, Facile preparation of nanofibrous polyaniline thin film as counter electrodes for dye sensitized solar cells, Journal of Renewable and Sustainable Energy, 4, 2012, 023109.

[48] Jang J, Kim H, Improvement of carbon fiber/PEEK hybrid fabric composites using plasma treatment. Polymer Composites, 18, 1997, 125-132.

[49] Qin Q, Tao J, Yang Y, Dong X, In situ oxidative polymerization of polyaniline counter electrode on ITO conductive glass substrate, Polymer Engineering & Science, 51, 2011, 663-669.

[50] Molina J, Esteves M F, Fernández J, Bonastre J, Cases F, Polyaniline coated conducting fabrics. Chemical and electrochemical characterization, European Polymer Journal, 47, 2011, 2003-2015.

[51] Bajgar V, Penhaker M, Martinková L, Pavlovič A, Bober P, Trchová M, Stejskal J, Cotton Fabric Coated with Conducting Polymers and its Application in Monitoring of Carnivorous Plant Response, Sensors, 16, 2016, 498.

[52] Xiao Y, Lin J Y, Wu J, Tai S Y, Yue G, Lin T W, Dye-sensitized solar cells with high-performance polyaniline/multi-wall carbon nanotube counter electrodes electropolymerized by a pulse potentiostatic technique, Journal of Power Sources, 233, 2013, 320-325.

[53] Yu Y, Tang Q, He B, Chen H, Zhang Z, Yu L, Platinum alloy decorated polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells, Electrochimica Acta, 190, 2016, 76-84.

[54] Castafier L, Markvart T, Principles of Solar Cell Operation, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, Elsevier, 2002, 72-93.

[55] Chiang C H, Chen S C, Wu C G, Preparation of highly concentrated and stable conducting polymer solutions and their application in high-efficiency dye-sensitized solar cell, Organic Electronics, 14, 2013, 2369-2378.

[56] Jo Y, Cheon J Y, Yu J, Jeong H Y, Han C H, Jun Y, Joo S H, Highly interconnected ordered mesoporous carbon-carbon nanotube nanocomposites: Pt-free, highly efficient, and durable counter electrodes for dye-sensitized solar cells, Chemical Communications, 48, 2012, 8057-8059.