

خواص ساختاری و فیزیکی پوشش‌های نازک نانوکامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیم: نانولوله کربنی سنتز شده به روش سل - ژل غوطه‌وری به منظور استفاده در سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای

شروین دانشور اصل و سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد*
دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۴/۰۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۴/۲۴)

چکیده - پوشش‌های نازک نانوکامپوزیتی $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله‌های کربنی چنددیواره روی زیرلایه اکسید قلع دوپ شده با فلئور به روش سل - ژل غوطه‌وری ایجاد شدند. نتایج آزمون پراش‌سنجی پرتو ایکس حاکی از آن بودند که ساختار بلوری TiO_2 در پوشش‌ها آناناز است. ضمن اینکه مشخص شد افزایش مقدار CNT در پوشش باعث کاهش اندازه بلورک‌های TiO_2 می‌شود اما تأثیری بر ساختار کریستالی و فاز بلوری آن ندارد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان دادند که CNTs به‌طور یکنواخت در بین نانوذرات تقریباً کروی TiO_2 که اندازه‌ای در حدود ۴۵ نانومتر دارند، پراکنده شده‌اند و تماس مطلوبی بین آنها وجود دارد. همچنین، این تصاویر مشخص کردند که با افزایش مقدار CNT میزان حضور ترک روی سطح پوشش زیاد می‌شود. نتایج آزمون طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش بیانگر آن بودند که میزان جذب در محدوده نور مرئی با افزایش مقدار CNT در پوشش زیاد شده است و تغییر قابل ملاحظه‌ای در لبه جذب پوشش‌های کامپوزیتی در مقایسه با پوشش TiO_2 خالص وجود ندارد. از طیف‌های فتولومینسانس مشخص شد که حضور CNT در پوشش TiO_2 نرخ ترکیب مجدد جفت الکترون و الکترون - حفره‌ها را کم کرده است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، دی‌اکسید تیتانیم، نانولوله کربنی، سل - ژل غوطه‌وری، خواص فیزیکی و ساختاری.

Structural and Physical Properties of TiO_2/CNT Nanocomposite Thin Films Synthesized by Sol-Gel Dip Coating Method for Using in Dye-Sensitized Solar Cell

S. Daneshvar e Asl and S. K. Sadrnezhaad*

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanocomposite thin films containing different percentages of multi-walled carbon nanotubes were coated on fluorinated tin oxide substrates by sol-gel dip coating method. Results of X-ray diffraction analysis indicated that the crystal structure of the coatings was anatase TiO_2 . It was also understood that the size of crystallites reduced with CNT but structural properties and equilibrium phase remain intact. Field emission scanning electron microscope images showed that CNTs dispersed uniformly among 45 nm spherical TiO_2 particles of close relations. These images also showed that CNT promoted cracks on the coated surface. Results of the UV-Vis spectroscopy showed that the visible light range adsorption

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sadrnezh@sharif.edu

increased with CNT and the absorption edge did not significantly differ with the pure TiO₂ layers.. Results of the photoluminescence spectroscopy revealed that the presence of CNT could reduce the pair electron-electron holes recombination which is considered totally undesirable.

Keywords: Nanocomposite, Titanium dioxide, Carbon nanotube, Sol-gel dip coating, Structural and physical properties.

۱- مقدمه

دی اکسید تیتانیم یک ماده نیمه رسانا است که به طور گسترده در زمینه های گوناگونی مانند سنسورهای گازی، پاک سازی هوا، کاتالیز، تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریکی، سامانه های فتوالکتروشیمیایی (PEC) و غیره استفاده می شود [۱ - ۴]. بازدهی فرایندهای PEC تحت تأثیر ترکیب مجدد جفت الکترون حفره های تولید شده در اثر تابش نور است [۵]. بنابراین، کارهای تحقیقاتی متعددی در جهت کاهش این پدیده از طریق استفاده از یک ماده آلی یا معدنی همراه با TiO₂ انجام گرفته است [۳ - ۶]. کامپوزیت های حاوی نانولوله های کربنی ناشی از این حقیقت که رسانایی ماده زمینه در اثر حضور CNT به طور قابل ملاحظه ای افزایش پیدا می کند، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۷ - ۱۰]. گزارش هایی مبنی بر جدایش مؤثر حامل های بار تولید شده در اثر تابش نور در اتصال غیرهمگن TiO₂ و CNT وجود دارد [۱۱ و ۱۲]. فعالیت فتوکاتالیستی TiO₂ نیز توسط حضور CNT زیاد می شود [۱۳]. در سلول های PEC مشاهده شده است که حساسیت نوری با کاربرد کامپوزیت TiO₂/CNT زیاد می شود. نقش اصلی CNT، افزایش جذب نور UV و بهبود انتقال الکترون در فتوآند TiO₂/CNT است [۱۴].

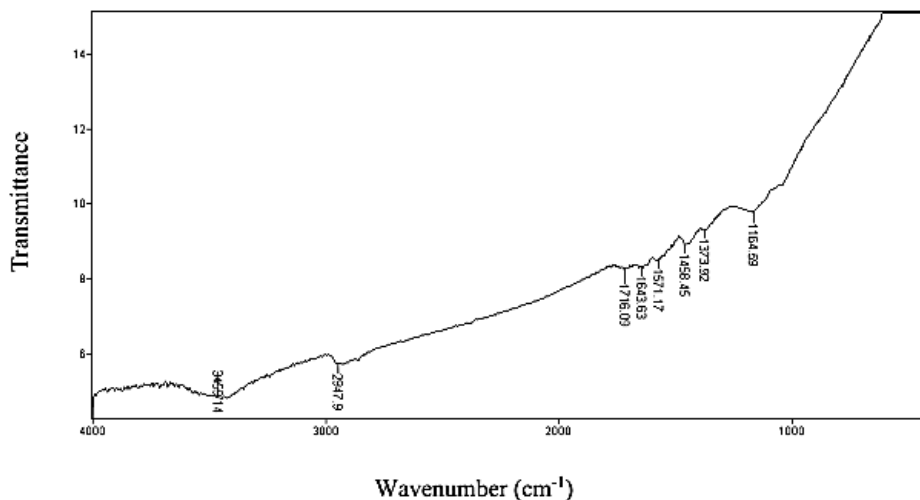
چندین روش برای قرار دادن کربن در زمینه TiO₂ وجود دارد. تکنیک سل - ژل یکی از کارآمدترین روش ها برای داخل کردن یون های گوناگون درون شبکه کریستالی TiO₂ است [۱۵] و [۱۶]. وانگ و همکاران ساخت کامپوزیت TiO₂/CNT را به روش سل - ژل گزارش کرده اند [۱۷]. اغلب پژوهش های موجود که در آنها CNT در زمینه TiO₂ قرار گرفته است، سنتز پودر کامپوزیتی را گزارش کرده اند [۱۸]. لایه نازک TiO₂/CNT نسبت به حالت پودری دارای برتری هایی مانند قابلیت کاربرد در فیلترهای فرابنفش، پوشش های ضد بازتاب و

خودتمیز شونده است [۱۹].

در این مقاله پوشش های نازک نانوکامپوزیتی دی اکسید تیتانیم نانولوله کربنی حاوی درصدهای گوناگون از نانولوله کربنی چنددیواره به روش سل - ژل غوطه وری سنتز و خواص ساختاری و فیزیکی آنها به منظور استفاده در فتوآند سلول خورشیدی رنگ دانه ای بررسی شده اند. به کارگیری روش سل - ژل غوطه وری برای سنتز لایه های نانوکامپوزیتی با ضخامت مطلوب قابل استفاده در سلول خورشیدی رنگ دانه ای نوآوری پژوهش اخیر است که در مقایسه با روش های متداول مورد کاربرد در این زمینه از جمله روش دکتر بلید آسان تر، کم هزینه تر و از نظر زمانی کوتاه تر است.

۲- مواد و روش تحقیق

در ابتدا نانولوله های کربنی چنددیواره تحت عملیات اکسیداسیون شیمیایی قرار گرفتند تا از طریق ایجاد گروه های عاملی روی سطحشان واکنش پذیری آنها با پیش ماده تیتانیم افزایش پیدا کند. بدین منظور، CNTs (دارای خلوص ۹۵ درصد، US Research Nanomaterials) درون محلول سولفوریک اسید: نیتریک اسید با نسبت حجمی ۱:۳ در یک حمام اولتراسونیک با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت در معرض امواج مافوق صوتی قرار گرفتند. در ادامه، CNTs توسط غشاء پلیمری PTFE از محلول جدا و با آب دی یونیزه شسته شدند. عملیات شستشو تا زمانی ادامه داده شد که مقدار pH محلول بعد از شستشو به ۶ برسد. در انتها، CNTs در آن با دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. برای تهیه سل ۵/۶ میلی لیتر پیش ماده تیتانیم (تیتانیم بوتوکسید دارای خلوص ۹۸ درصد، Merck)، ۴/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید (به عنوان کاتالیزور) و نانولوله های کربنی پیش عملیات شده درون یک فلاسک ریخته و هم زده شدند و



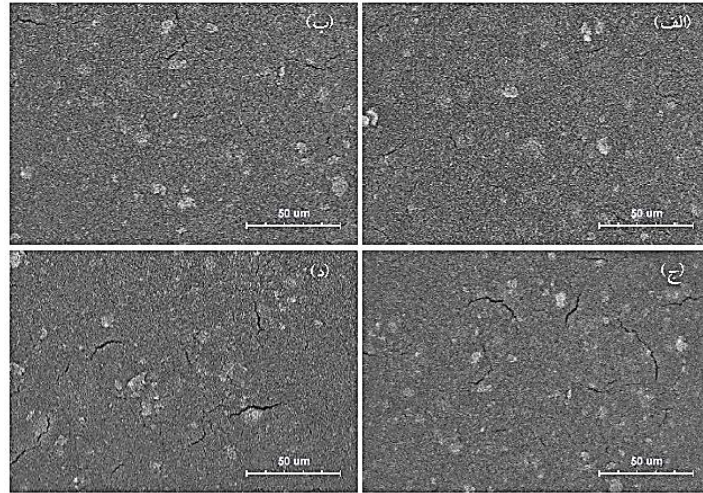
شکل ۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانولوله‌های کربنی اکسید شده

هم‌زمان محلول حاوی ۱/۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه (عامل هیدرولیز کننده) و ۵۵/۰ میلی‌لیتر اتانول (به‌عنوان حلال) قطره قطره به آنها افزوده شد. سپس، محلول به دست آمده تحت اتمسفر خنثی (گاز نیتروژن) در دمای محیط به مدت یک ساعت هم‌زده شد. مقدار استفاده از نانولوله‌های کربنی صفر تا چهار درصد وزنی سل بود. برای دستیابی به سل ویسکوز مناسب برای پوشش‌دهی دمای سل به ۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. در ادامه، زیرلایه اکسید قلع دوپ شده با فلوتور (FTO) به مدت ۱۰ دقیقه در سل تیتانیای ویسکوز غوطه‌ور و در جهت عمود بر سطح آن با سرعت ۱۰ میلی‌متر بر ثانیه بیرون کشیده شد. در نهایت، پوشش ایجاد شده تحت اتمسفر خنثی (گاز نیتروژن) در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱:۴۰' تکلیس شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل (۱) طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانولوله‌های کربنی اکسید شده نشان داده شده است. طیف، پیکی را در عدد موج ۳۴۵۹ بر سانتی‌متر که مربوط به ارتعاش‌های کششی بخش‌های OH- سطحی منزوی و/ یا OH- در گروه‌های کربوکسیل و در آب جذب شده در مرحله تهیه نمونه قرصی شکل این آزمون می‌باشد، نشان می‌دهد. جابجایی عدد موج‌های مشخصه به سمت عدد موج‌های کمتر، حضور پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های OH- را نمایان می‌سازد. پیک‌های موجود در محدوده ۱۵۵۰-۱۷۵۰ بر سانتی‌متر می‌توانند به گروه‌های C=O در محیط‌های متفاوت (کربوکسیلیک اسید و کتون/ کوئینون) و به C=C در حلقه‌های آروماتیک نسبت داده شوند. پیک موجود در محدوده ۱۰۰۰-۱۳۰۰ بر سانتی‌متر استدلال بر حضور

جهت تشخیص تشکیل گروه‌های بنیادی روی سطح CNTs در مرحله پیش‌عملیات از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز^۱ (مدل ABB Bomem MB۱۰۰)، جهت تعیین شکل و ابعاد نانوساختارهای تشکیل شده و همچنین بررسی سطح پوشش‌های ایجاد شده از دستگاه میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (مدل MIRA/TESCAN)، جهت تشخیص بلورینگی، تعیین نوع و نسبت فازهای تشکیل شده و محاسبه اندازه بلورک‌ها در TiO₂ از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس^۳



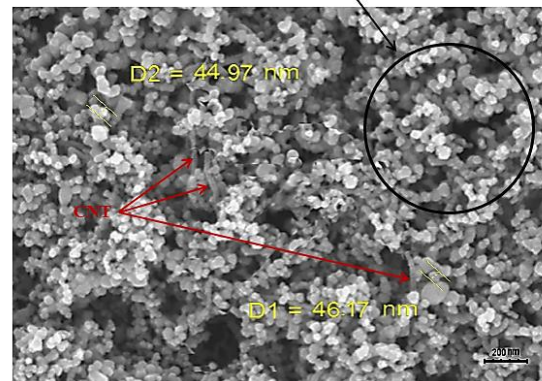
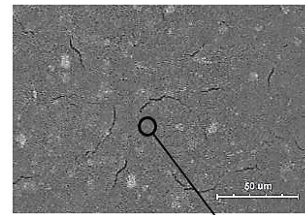
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiO_2/CNT با: الف) صفر، ب) ۱، ج) ۲ و د) ۳ درصد وزنی نانولوله کربنی

سانتی‌متر ناشی از آب جذب شده (تغییر شکل درون صفحه‌ای OH) [۲۱] و پیکی در عدد موج ۲۹۴۷ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش کششی متقارن و غیرمتقارن پیوند C-H [۲۲] نیز در طیف وجود دارند.

به‌عنوان نتیجه‌ای از این مشخصه‌یابی، پیک پیوند C=O که مشخصه گروه عاملی کربوکسیل (-COOH) می‌باشد، در عدد موج ۱۷۱۶ بر سانتی‌متر مشاهده شد. بنابراین، عملیات اکسیداسیون شیمیایی CNTs با موفقیت صورت گرفته است. ضمن آنکه یکپارچگی ساختار شش ضلعی نانولوله‌های کربنی چنددیواره با حضور پیک در عدد موج ۱۵۷۱ بر سانتی‌متر تأیید می‌شود [۲۲].

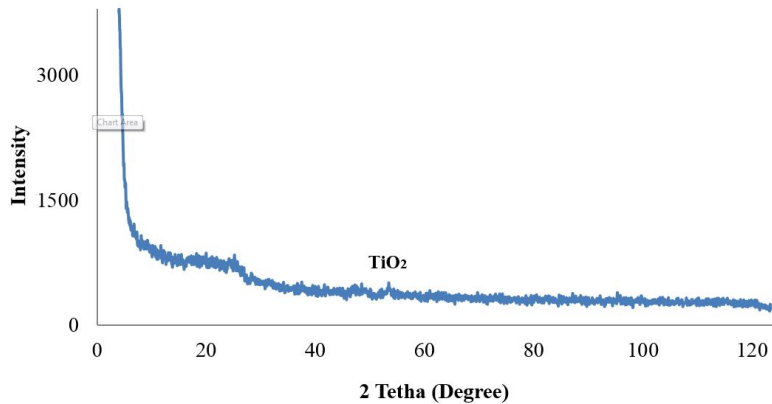
شکل (۲) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiO_2/CNT با درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش مقدار نانولوله کربنی، به‌علت آگلومره شدن آنها، ترک در پوشش زیاد شده است. حضور این ترک‌ها به‌دلیل آنکه مولکول‌های رنگ‌دانه‌ای که در آنها قرار می‌گیرند، با ذرات TiO_2 پیوندی نداشته و بعد از مونتاژ سلول خورشیدی وارد الکترولیت می‌شوند، مضر است. ضخامت میانگین پوشش‌ها، ۷ میکرومتر است.

در شکل (۳) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل

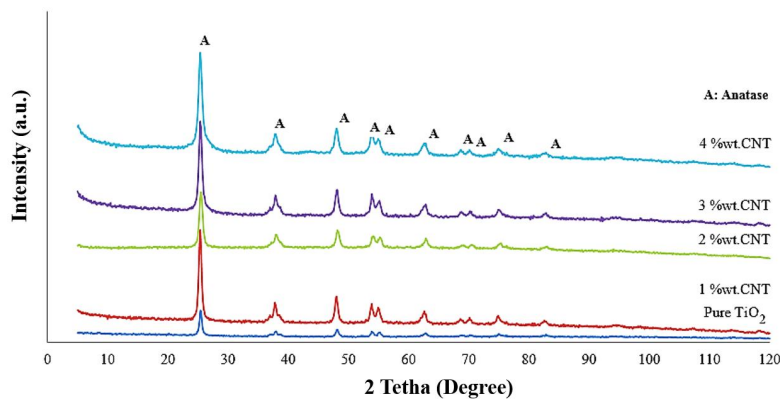


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی مورفولوژی پوشش نانوکامپوزیتی $\text{TiO}_2/4\% \text{wt.CNT}$ در دو بزرگ‌نمایی مختلف

پیوندهای C-O در محیط‌های شیمیایی متنوع دارد. پیک مربوط به عدد موج ۱۵۷۱ بر سانتی‌متر به احتمال زیاد ناشی از پیوندهای بنیادی >C=C< که به‌صورت آروماتیک و غیراشباع هستند، می‌باشد [۲۰ و ۲۱]. پیک نزدیک به عدد موج ۱۴۱۰ بر



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش TiO_2 خالص تکلیس نشده



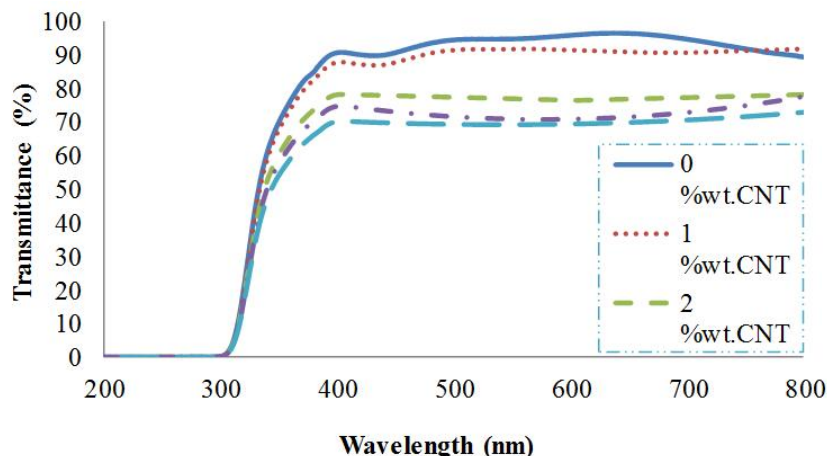
شکل ۵- الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiO_2/CNT حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی

تولیدی از فوتون‌های نور می‌شوند، بلورینه کردن ماده اهمیت دارد [۲۳]. بعد از آنیل (شکل (۵)) TiO_2 به صورت فاز آناتاز بلورینه شده است و با توجه به حد تشخیص آزمون (پنج درصد وزنی) سایر فازها و ناخالصی در پوشش وجود ندارند. فاز آناتاز دارای ساختار بلوری تراگونال بوده و ثوابت شبکه آن عبارتند از: $a=b=0.3733$ نانومتر و $c=0.937$ نانومتر [۲۴]. این فاز در مقایسه با روتیل به دلایل فراهم کردن مساحت سطح ویژه بیشتر برای جذب مولکول‌های رنگ‌دانه، بیشتر بودن ضریب نفوذ الکترون‌های نوار هدایت در آن [۲۵] و کمتر بودن نواقص شبکه‌ای (و در نتیجه موقعیت‌های تله کم‌تر در مسیر حرکت الکترون‌ها) [۲۳] در کاربردهای مرتبط با سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای ترجیح داده می‌شود. اندیس میلر صفحات بلوری متناظر با پیک‌های آشکار شده فاز آناتاز

میدانی مورفولوژی پوشش نانوکامپوزیتی $TiO_2/4\%wt.CNT$ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، نانولوله‌های کربنی به طور یکنواخت در بین نانوذرات TiO_2 که دارای شکل تقریباً کروی و اندازه‌ای در حدود ۴۵ نانومتر می‌باشند، پراکنده شده‌اند. دلیل متخلخل شدن پوشش خروج حلال در مرحله تکلیس است.

الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش TiO_2 خالص تکلیس نشده و پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiO_2/CNT حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی به ترتیب در شکل‌های (۴) و (۵) نشان داده شده‌اند.

با توجه به شکل (۴) ساختار پوشش قبل از تکلیس به صورت آمورف است. با توجه به آنکه در ماده آمورف تعداد زیادی مکان‌های تله وجود دارند که باعث بازترکیب شارژ



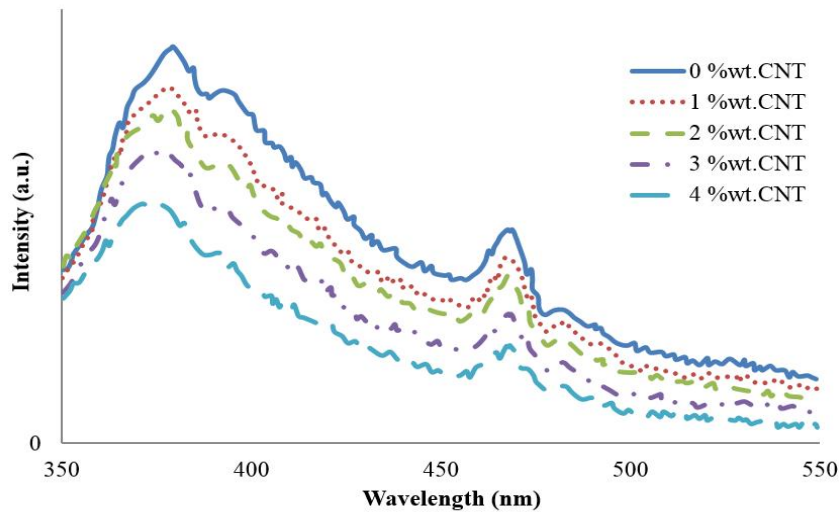
شکل ۶- طیف‌های عبوری پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiO₂/CNT حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی در محدوده طول موج ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر

دلیل کاهش اندازه بلورکها این است که حضور نانولوله کربنی در پوشش‌های نانوکامپوزیتی مانع رشد بلورکها می‌شود. مرزدانه‌های اصلی و فرعی به‌عنوان موقیعت‌های تله در مسیر حرکت الکترون‌ها عمل می‌کنند. بنابراین، کم شدن اندازه بلورک‌های TiO₂ منجر به افزایش پدیده ترکیب مجدد می‌شود و از این لحاظ مطلوب نیست. شکل (۶) طیف‌های عبوری پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiO₂/CNT حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی را در محدوده نور مرئی- فرابنفش نشان می‌دهد. کاهش قابل توجه میزان عبور نور در طول موج‌های کمتر از ۴۰۰ نانومتر به شکاف انرژی نواری ذاتی جذب TiO₂ نسبت داده می‌شود [۲۷]. مقایسه طیف‌های عبوری پوشش‌های کامپوزیتی با پوشش TiO₂ خالص، کاهش در میزان عبور نور در محدوده نور مرئی را نشان می‌دهد به‌طوری که میزان جذب در این محدوده با افزایش مقدار نانولوله کربنی در پوشش زیاد شده است. دلیل این امر تشکیل ساختارهای Ti-C و Ti-O-C، کاهش تخلخل پوشش‌ها و افزایش چگالی آنها می‌باشد [۳۱]. بهبود میزان جذب نور مرئی به معنی افزایش توانایی فتوآند در به دام‌اندازی نور در سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای می‌باشد. شایان ذکر است که کاهش شفافیت الکتروود و جلوگیری از رسیدن نور به مولکول رنگ‌دانه توسط نانولوله کربنی در غلظت‌های بیش از حد از آن مضر و باعث کاهش

به ترتیب از چپ به‌راست عبارت از (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰)، (۲۱۵) و (۲۲۴) می‌باشند [۲۶]. شایان ذکر است که پیک مشخصه نانولوله کربنی در $\theta = 26^\circ$ به دلیل هم‌پوشانی این پیک با پیک (۱۰۱) فاز آناتاز و بلورینگی غالب TiO₂ و همچنین اختلاف جرم زیاد نانولوله کربنی و TiO₂، در طیف‌های مربوط به پوشش‌های نانوکامپوزیتی مشاهده نمی‌شود. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است [۲۵، ۲۷ - ۲۹]. برای محاسبه اندازه بلورک‌های TiO₂ از رابطه ویلیامسون- هال (رابطه ۱) استفاده شد:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9 \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه، θ : زاویه تفرق برحسب درجه، ε : بیشینه کرنش موجود در ساختار ماده، λ : طول موج پرتو ایکس برحسب نانومتر، D : متوسط اندازه بلورک‌ها برحسب نانومتر و β : عرض کامل در نصف بیشینه پیک برحسب رادیان هستند [۳۰]. ذکر این نکته حائز اهمیت است که با توجه به اینکه پیک (۱۰۱) فاز آناتاز با پیک (۰۰۲) نانولوله کربنی همپوشانی دارد، برای محاسبه اندازه بلورک‌های TiO₂ از سه پیک شدید بعدی این ماده استفاده شده است. این اندازه برای پوشش TiO₂ خالص ۱۱ نانومتر و برای پوشش نانوکامپوزیتی TiO₂/۴%wt.CNT، ۵/۵ نانومتر می‌باشد.



شکل ۷- طیف‌های فتولومینسانس پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiO_2/CNT حاوی درصد‌های گوناگون از CNT

ترکیب مجدد e^-/h^+ را کم می‌کند. با تعمیم نتایج، در حالت کلی می‌توان بیان کرد که در یک سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای علاوه بر الکترون‌های تولید شده در اثر تهیج TiO_2 ، الکترون‌های تزریق شده از مولکول‌های رنگ‌دانه تهیج شده نیز می‌توانند به‌طور مؤثر به نوار هدایت TiO_2 و سپس از طریق نانولوله‌های کربنی به زیرلایه FTO برسند و در نتیجه بازدهی ترکیب مجدد کلی در سلول خورشیدی کم شود.

۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های نانوکامپوزیتی $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله‌های کربنی چنددیواره روی زیرلایه اکسید قلع دوپ شده با فلئور به‌روش سل-ژل غوطه‌وری با موفقیت ایجاد شدند. آزمون‌های مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوکامپوزیتی مشخص کرد که لایه نازک دی‌اکسید تیتانیم حاوی درصد بهینه از نانولوله‌های کربنی می‌تواند به‌طور مؤثر در ساخت فتوآند سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای به‌کار گرفته شود. در واقع، حضور نانولوله‌های کربنی می‌تواند از طریق بهبود انتقال الکترون‌ها، کم کردن نرخ ترکیب مجدد جفت الکترون و الکترون حفره‌ها و زیاد کردن به دام‌اندازی نور باعث افزایش بازدهی سلول خورشیدی شود.

بازدهی سلول خورشیدی می‌شود. همان‌طور که از شکل اخیر برمی‌آید، تغییر قابل ملاحظه‌ای در لبه جذب پوشش‌های کامپوزیتی TiO_2/CNT در مقایسه با پوشش TiO_2 خالص وجود ندارد. این نتیجه نشان می‌دهد که نانولوله کربنی در شبکه TiO_2 داخل نشده و تنها با سطح نانوذرات تماس دارند. این استدلال با توجه به پایداری نانولوله کربنی در دمای 450°C درجه سانتی‌گراد (دمای تکلیس پوشش‌ها) و تجزیه نشدن آنها قابل درک است.

طیف‌های فتولومینسانس پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiO_2/CNT حاوی درصد‌های گوناگون از نانولوله کربنی در شکل (۷) آورده شده‌اند. طیف دو پیک نشر را یکی در 380°C نانومتر مربوط به نشر باند مستقیم متناظر با شکاف انرژی ذاتی فاز آناتاز ($3/2$ الکترون ولت) و دیگری در 465°C نانومتر مربوط به فرایند نشر ناشی از حضور عیب جای خالی اکسیژن در TiO_2 [۲۸] نشان می‌دهد. از شکل اخیر مشخص است که شدت پیک‌های فتولومینسانس مربوط به پوشش‌های کامپوزیتی از پوشش TiO_2 خالص کمتر است و این شدت‌ها با افزایش میزان نانولوله کربنی کمتر می‌شوند. بنابراین، با توجه به آنکه شدت پیک‌ها متناظر با احتمال وقوع فرایندهای نشر هستند، نتیجه می‌شود که حضور نانولوله کربنی در پوشش TiO_2 نرخ

واژه‌نامه

1. Infrared Spectroscope
2. Field Emission Scanning Electron Microscopy
3. X- Ray Diffractometer

مراجع

1. Jalali, M., Moakhar, R. S., Kushwaha, A., Goh, G. K. L., Sadrnezhad, S. K., and Riahi-Noori, N., "TiO₂ Surface Nanostructuring for Improved Dye Loading and Light Scattering in Double-Layered Screen-Printed Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 45, No. 8, pp. 831-838, 2015.
2. Jalali, M., Moakhar, R. S., Kushwaha, A., Goh, G. K. L., Riahi-Noori, N., and Sadrnezhad, S. K., "Enhanced Dye Loading-Light Harvesting TiO₂ Photoanode with Screen Printed Nanorod-Nanoparticles Assembly for Highly Efficient Solar Cell", *Electrochimica Acta*, Vol. 169, pp. 395-401, 2015.
3. Jarernboon, W., Pimanpang, S., Maensiri, S., Swatsitang, E., and Amornkitbamrung, V., "Effects of Multiwall Carbon Nanotubes in Reducing Microcrack Formation on Electrophoretically Deposited TiO₂ Film", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 476, No. 1, pp. 840-846, 2009.
4. Jiang, L. C., and Zhang, W. D., "Electrodeposition of TiO₂ Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Peroxide Sensing", *Electroanalysis*, Vol. 21, No. 8, pp. 988-993, 2009.
5. Jiang, L. C., and Zhang, W. D., "Charge Transfer Properties and Photoelectrocatalytic Activity of TiO₂/MWCNT Hybrid", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 1, pp. 406-411, 2010.
6. Yao, Y., Li, G., Ciston, S., Lueptow, R. M., and Gray, K. A., "Photoreactive TiO₂/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity", *Environmental Science & Technology*, Vol. 42, No. 13, pp. 4952-4957, 2008.
7. Li, J., Tang, S., Lu, L., and Zeng, H. C., "Preparation of Nanocomposites of Metals, Metal Oxides, and Carbon Nanotubes via Self-Assembly", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, No. 30, pp. 9401-9409, 2007.
8. Kongkanand, A., Martínez Domínguez, R., and Kamat, P. V., "Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons", *Nano Letters*, Vol. 7, No. 3, pp. 676-680, 2007.
9. Yan, X., Pan, D., Li, Z., Zhao, B., Zhang, J., and Wu, M., "Facile Synthesis of Solution-Disposable Carbon Nanotube-TiO₂ Hybrids in Organic Media", *Materials Letters*, Vol. 64, No. 15, pp. 1694-1697, 2010.
10. Sawatsuk, T., Chindaduang, A., Sae-Kung, C., Pratontep, S., and Tumcharern, G., "Dye-Sensitized Solar Cells Based on TiO₂-MWCNTs Composite Electrodes: Performance Improvement and Their Mechanisms", *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, No. 2, pp. 524-527, 2009.
11. Yu, H., Quan, X., Chen, S., Zhao, H., and Zhang, Y., "TiO₂-Carbon Nanotube Heterojunction Arrays with a Controllable Thickness of TiO₂ Layer and Their First Application in Photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 200, No. 2, pp. 301-306, 2008.
12. Wang, H., Quan, X., Yu, H., and Chen, S., "Fabrication of a TiO₂/Carbon Nanowall Heterojunction and Its Photocatalytic Ability", *Carbon*, Vol. 46, No. 8, pp. 1126-1132, 2008.
13. Xu, Y. J., Zhuang, Y., and Fu, X., "New Insight for Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Doping Carbon Nanotubes: A Case Study on Degradation of Benzene and Methyl Orange", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 6, pp. 2669-2676, 2010.
14. Li, L., Yang, M., Zhang, S., Liu, P., Li, G., Wen, W., Zhang, H., and Zhao, H., "The Fabrication of CNTs/TiO₂ Photoanodes for Sensitive Determination of Organic Compounds", *Nanotechnology*, Vol. 21, No. 48, p. 485503, 2010.
15. Carvalho, H. W., Batista, A. P., Hammer, P., and Ramalho, T. C., "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by TiO₂-Cu Thin Films: Theoretical and Experimental Study", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 184, No. 1, pp. 273-280, 2010.
16. Akpan, U. G., and Hameed, B. H., "The Advancements in Sol-Gel Method of Doped-TiO₂ Photocatalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 375, No. 1, pp. 1-11, 2010.
17. Wang, W., Serp, P., Kalck, P., and Faria, J. L., "Visible Light Photodegradation of Phenol on

- MWNT-TiO₂ Composite Catalysts Prepared by a Modified Sol-Gel Method”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 235, No. 1, pp. 194-199, 2005.
18. Gao, B., Peng, C., Chen, G. Z., and Puma, G. L., “Photo-Electro-Catalysis Enhancement on Carbon Nanotubes/Titanium Dioxide (CNTs/TiO₂) Composite Prepared by a Novel Surfactant Wrapping Sol-Gel Method”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 85, No. 1, pp. 17-23, 2008.
 19. Garzella, C., Comini, E., Tempesti, E., Frigeri, C., and Sberveglieri, G., “TiO₂ Thin Films by a Novel Sol-Gel Processing for Gas Sensor Applications”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 68, No. 1, pp. 189-196, 2000.
 20. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., and Vyvyan, J. A., *Introduction to Spectroscopy*, 4th ed., p. 657, Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, 2009.
 21. Stobinski, L., Lesiak, B., Kövér, L., Tóth, J., Biniak, S., Trykowski, G., and Judek, J., “Multiwall Carbon Nanotubes Purification and Oxidation by Nitric Acid Studied by the FTIR and Electron Spectroscopy Methods”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 501, No. 1, pp. 77-84, 2010.
 22. Yudianti, R., Onggo, H., Sudirman, Y. S., Iwata, T., and Azuma, J. I., “Analysis of Functional Group Sited on Multi-Wall Carbon Nanotube Surface”, *Open Materials Science Journal*, Vol. 5, No. 1, pp. 242-247, 2011.
 ۲۳. بخشایش، ا.م، "سلول خورشیدی فعال شده با رنگ حاوی نانوذره و نانوسیم دی اکسید تیتانیم"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ۱۳۹۱.
 24. Carp, O., Huisman, C. L., and Reller, A., “Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide”, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 32, No. 1, pp. 33-177, 2004.
 25. Chaveanghong, S., Smith, S. M., Sudchanham, J., and Amornsakchai, T., “Enhancement of Power Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells by using Multi-Walled Carbon Nanotubes/TiO₂ Electrode”, *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, Vol. 4, No. 1, pp. 36-40, 2011.
 26. Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Benoit, R., Delpoux, S., Beguin, F., and Bonnamy, S., “Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes-TiO₂ Nanocomposites”, *Carbon*, Vol. 42, No. 5, pp. 1147-1151, 2004.
 27. Lee, T. Y., Alegaonkar, P. S., and Yoo, J. B., “Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell Using TiO₂ Coated Carbon Nanotubes”, *Thin Solid Films*, Vol. 515, No. 12, pp. 5131-5135, 2007.
 28. Yu, J., Fan, J., and Cheng, B., “Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Hollow Spheres/Carbon Nanotube Composite Films”, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 18, pp. 7891-7898, 2011.
 29. Chang, H., Hsieh, T. J., Chen, T. L., Huang, K. D., Jwo, C. S., and Chien, S. H., “Dye-Sensitized Solar Cells Made with TiO₂-Coated Multi-Wall Carbon Nanotubes and Natural Dyes Extracted from Ipomoea”, *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 12, pp. 2879-2884, 2009.
 30. Birkholz, M., *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, p. 378, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
 31. Morales, E. R., Mathews, N. R., Reyes-Coronado, D., Magaña, C. R., Acosta, D. R., Alonso-Nunez, G., Martinez, O.S., and Mathew, X., “Physical Properties of the CNT:TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating”, *Solar Energy*, Vol. 86, No. 4, pp. 1037-1044, 2012.