

Будгаар идэвхжүүлсэн нарны элементийн үзүүлэлтийг TiO_2 электродын гадаргуун боловсруулалтаар сайжруулах судалгаа

Ж.Түмэнхүслэн¹, Т.Угтахбаяр¹, Алтанбулаг², Н.Төвжаргал^{1*}, Алата², Ж.Даваасамбуу¹, О.Төгс²

¹Монгол улс, Улаанбаатар хот 14210, Монгол Улсын Их Сургууль,

Шинжлэх ухааны сургуулийн Физикийн тэнхим

²БНХАУ, Хөх хот, Өвөр Монголын багийн их сургуулийн

Функционал материалын физик, химийн төв лаборатори

Энэ ажлаар будгаар идэвхжүүлсэн нарны элементийн үзүүлэлтийг сайжруулах судалгааг TiO_2 электродын үе давхаргыг TiCl_4 болон мочевинын уусмалыг хослуулах болон дан дангаар нь ашиглан боловсруулалт хийж сайжруулах ажлыг хийж гүйцэтгэлээ. Боловсруулалт хийсэн болон хийгээгүй TiO_2 электродын гадаргуун морфологи, түүнд шингээгдэх будгийн хэмжээ болон эдгээр электродод суурилсан нарны элементийн ашигт үйлийн коэффициентуудыг харьцуулан судлав. Гадаргуун боловсруулалтаас хамааран TiO_2 электродод шингээгдэх будгийн хэмжээ өөрчлөгдөж байгааг үзүүлэв. Эндээс TiO_2 нимгэн үеийн гадаргууг мочевинын уусмалаар боловсруулсан электрод хамгийн их буюу 5.51×10^{-8} моль/ cm^2 будаг шингээж байгаа бол TiCl_4 -оор идэвхжүүлж боловсруулсан электродод суурилсан нарны элемент хамгийн өндөр үр ашигтай буюу А.Ү.К нь 8.736% байгааг тогтоов.

PACS numbers: 88.40.hj, 81.65.-b, 73.50.Pz

I. Удиртгал

Орчин үеийн хүний амьдралыг цахилгаан эрчим хүчгүйгээр төсөөлшгүй билээ. Энергийн шинэ үүсгүүр, түүнийг хувиргах, хадгалах нь дэлхий нийтийн өмнө тулгамдсан нэгэн томоохон асуудал болж байгаатай холбоотойгоор сүүлийн жилүүдэд шинэ эрчим хүчний үүсгүүрийн судалгаа эрчимтэй хийгдэж байна. Одоогийн байдлаар нүүрс, байгалийн хий, газрын тос зэрэг үл нөхөн сэргээгдэх эрчим хүчний эх үүсгүүрүүдийг түлхүү ашиглаж байгаа ч ойрын ирээдүйд эдгээрийг байгаль орчинд ээлтэй үүсгүүрээр солих шаардлага тулгарч байна. Энэ асуудлыг шийдэх арга замыг сэргээгдэх эрчим хүч гэж үзэж байна[1].

Нарны эрчим хүч нь шавхагдашгүй, нөхөн сэргээгдэх эх үүсвэртэй, байгаль орчинд ээлтэй, тогтвортой хөгжлийг хангагч эрчим хүчний үүсгүүр юм. Сүүлийн жилүүдэд будагч бодисоор идэвхжүүлсэн хагас дамжуулагч материалд суурилсан нарны элементүүдийн үр ашгийг нэмэгдүүлэх судалгаа эрчимтэй хийж байгаа бөгөөд хэрэглээнд ашиглаж болох хүртэл сайжруулсаар байна. Будгаар идэвхжүүлсэн нарны элемент(DSSC)-ийг нээснээс хойш, түүний хөнгөн, уян хатан, үйлдвэрлэлийн өртөг бага зэрэг шинж чанарууд нь судлаачдын анхаарлыг ихээхэн татах болсон[2–5].

Нэг идэвхжүүлэгчид суурилсан будгаар идэвхжүүлсэн нарны элементийн чадлын хувиргалтын бүтээмж(PCE) одоогоор ихдээ 14% хүрээд байна[6–8]. Нарны элемент нь төрөл бүрийн бүрэлдэхүүн хэсгүүдээс тогтох бөгөөд тэдгээр нь бүгд түүний фото цахилгаан шинж чанар, бү-

тээмжийг сайжруулахад нөлөөлөх ач холбогдолтой байдаг. Чадлын хувиргалтын бүтээмжийг сайжруулахын тулд судлаачид нарны элементийн гол бүрэлдэхүүн хэсгүүд болох будагч бодисоор идэвхжүүлсэн хагас-дамжуулагч металл оксид(SMO) электрод[9–11], исэлдэн ангижруулах электролитын систем[12, 13] болон идэвхт тоологч электрод[14]-ыг хийх материалуудыг хувиргах замаар хөгжүүлж байна.

Будгаар идэвхжүүлсэн нарны элементийг оновчтой сайжруулах нэг арга бол титаны диоксид(TiO_2) хагас дамжуулагч металл оксидын үе давхаргад бүрэн-боловсруулалт хийх юм. Титаны тетрахлорид(TiCl_4)-ийн урвалжтай өндөр үр ашигтай нарны элементийн TiO_2 электродын бүрэн-боловсруулалтад амжилттай ашиглаж байна[15–17]. TiCl_4 -ийн боловсруулалтын дараа TiO_2 -ийн нано бөөмс дээр нэмэлт давхарга үүсдэг бөгөөд энэ нь түүний гадаргуун талбайг нэмэгдүүлэх, электрон шилжилт, гэрлийн сарнилыг сайжруулах гэх мэт зарим үзүүлэлтээр дамжуулан нарны элементийн ажиллагааг сайжруулдаг. TiCl_4 -ийн боловсруулалтыг гидролизын урвалаар явуулдаг бөгөөд шинээр үүсэх TiO_2 давхаргад TiCl_4 -ийн уусмалын концентрац голлон нөлөөлөх ба хамгийн өргөн хэрэглэгдэх зохимжтой утга нь 10–50мМ байна.

Сүүлийн жилүүдэд TiO_2 электродын сайжруулалтад өндөр дулаан болон химийн тэнцвэр, хялбар бэлтгэх боломжтой ба цэнэгийн рекомбинацийг сайжруулах боломж бүхий харьцангуй сөрөг дамжуулалтын бүстэй графит нүүрстөрөгчийн нитрид($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-ийг ашиглах болсон. TiO_2 электродын гадаргуу дээр $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ийн нимгэн бүрхүүл үүсгэж нийлмэл болон бүрэн-боловсруулалт хийхдээ мочевины($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)-ын уусмалыг ашиглаж байна[18–20]. Хэдий ийм боловч, будгаар идэвхжүүлсэн нарны элементийн үр ашгийг сайжруу-

*E-mail: tuvjargal@num.edu.mn

лах зорилгоор TiO_2 электродыг янз бүрийн материал, горимоор гадаргуун боловсруулалтыг хослуулан хийсэн ажил цөөхөн хийгдэж байна.

Иймээс энэ ажлаар будагч бодисоор идэвхжүүлсэн нарны элементийн үзүүлэлтийг сайжруулах судалгааг TiO_2 электродын үе давхаргын гадаргууг TiCl_4 болон мочефин(urea)-ийн уусмалыг хослуулах болон дан дангаар нь ашиглан бүрэн-боловсруулалт хийж сайжруулах ажлыг хийж гүйцэтгэх, мөн боловсруулалт хийсэн нано-бүтцэт TiO_2 электродын гадаргуун морфологи, түүнд шингээгдэх будгийн хэмжээг тооцоолох, эдгээр электродод суурилсан нарны элементийн ашигт үйлийн коэффициентыг харьцуулан тодорхойлох зорилготой.

II. Туршилт

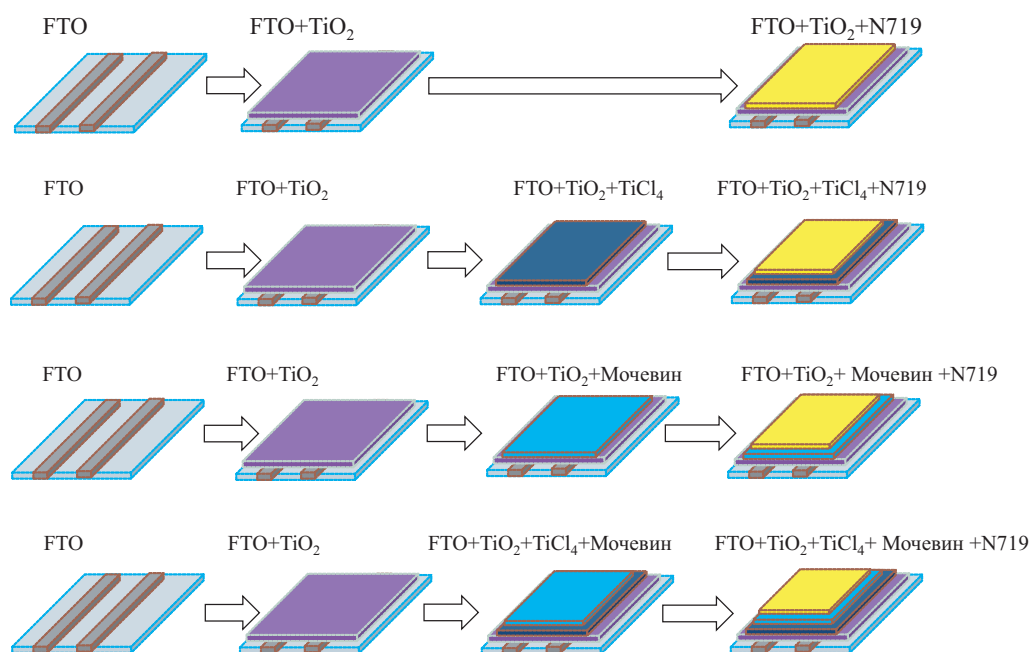
Туршилтад ашиглах бэлдэц болон уусмалуудыг тохирох урвалжуудаас гарган авах бөгөөд

шаардагдах урвалж, бодисуудыг худалдан(Sigma-Aldrich, Shanghai Macklin and Shanghai Aladdin Bio-Chem Technology) авсан.

Гэрлийн шингээлтийг тасалгааны температурт UV-Vis спектрометр(Perkin-Elmer Lambda 35), электродуудын нано-бүтцэт гадаргуун морфологийг сканнин электрон микроскоп(SU-8010, SEM), нэвтрэлтийн электрон микроскоп(JEM 210F, TEM) ашиглан судлав.

TiO_2 -электрод суурилсан нарны элементийн ашигт үйлийн коэффициент(A.Y.K)-ыг стандарт нарны элемент ашиглан тохируулга хийсэн AM1.5G нарны цацаргалтын эрчим буюу $100\text{мВт}/\text{см}^2$ чадалтай гэрэлтүүлэгч симулятор XES-70S1 (SAN-EI Electric, Japan) ашиглан гүйдлийн нягт-хүчдэл(J-V)-ийн характеристикийг хэмжиж тодорхойлов.

TiO_2 электрод бэлтгэх: TiO_2 электродыг янз бүрийн гадаргуун боловсруулалттай бэлтгэх үе шатны схемийг зураг.1-г үзүүлэв.



Зураг 1: Нано-бүтцэт TiO_2 электродыг янз бүрийн гадаргуун боловсруулалттай электродууд болгон бэлтгэх үе шатны схем

Энэхүү схемийн дагуу TiO_2 нимгэн үе бэлтгэж, түүнд гадаргуун боловсруулалт хийх ба будагч бодисоор идэвхжүүлэн дөрвөн электрод бэлтгэх болно. Үүнд:

- Фторын хольцот цагаан тугалгын оксид(F-SnO_2 буюу FTO)-ын шилэн суурийг эх-

лээд цэвэрлэгч уусмал, хэт цэвэршүүлсэн ус болон этанолоор хэт авианы ванн ашиглан цэвэрлэсний дараа нэрмэл ус, этанолоор угаагаад N_2 урсгал ашиглан хатаана. FTO ялтас дээр нано-бүтцэт TiO_2 -ын үе суулгаж бэлтгэхэд дэлгэц хэвлэх техник ашиг-

лах бөгөөд 20нм хэмжээтэй нано-бөөмсөөс тогтох титаны диоксидын зуурмагийг худалдан авч (Dalian HertaChroma Solar Tech Co., Ltd, DHS-TRP3) ашиглав. Хэвлэж бэлдсэн FTO+TiO₂ бэлдцийг шатаах зууханд аажуухан жигнэж 500°C температур хүртэл халааж тэнд 15 минут шатаагаад, тасалгааны температур хүртэл аажуухан хөргөнө.

- TiO₂ электрод дээр TiCl₄-ын боловсруулалтыг гүйцэтгэхдээ TiCl₄-ын 40мМ хэмжээтэй усан уусмалд электродоо дүрээд 70°C температурт 30 минут байлгаад нэрмэл ус болон этаноолоор угаасны дараа шатаах зууханд аажуухан жигнэж 500°C температурт хүргээд тэнд 30 минут шатаагаад, тасалгааны температур хүртэл аажуухан хөргөнө.
- Мочевин(CO(NH₂)₂)-ын боловсруулалтыг хийхдээ 50°C температурт бэлтгэсэн 1гр/моль концентрацтай CO(NH₂)₂ уусмалд электрод(TiO₂)-ын нимгэн үеийг 30секунд дүрж гаргаад зууханд 500°C температурт нэг цаг шатаагаад, тасалгааны температур хүртэл аажуухан хөргөнө. Ингэхдээ боловсруулалт хийгээгүй болон TiCl₄-ын боловсруулалт хийсэн FTO+TiO₂ электродууд дээр боловсруулалт хийсэн.
- TiO₂ электродод будагч бодис суулгаж идэвхжүүлэхдээ N719 буюу C₅₈H₈₆N₈O₈RuS₂ стандарт будаг ашигласан бөгөөд энэ нь будгаар идэвхжүүлсэн нарны элементийн сайжруулалтад хамгийн түгээмэл ашиглагддаг будаг юм[21]. Электродод будаг шингээхдээ TiO₂ нимгэн үеийг 80°C температурт 30 минут халаагаад 0.3мМ хэмжээтэй будаг, этанолийн уусмалд дүрж 24 цаг гэрэлгүй орчинд байлгах ба үүний дараа этаноолоор угааж хатаана.

Будгаар идэвхжүүлсэн нарны элемент бэлтгэх: Нарны элемент бэлтгэхэд өмнө боловсруулалт хийж бэлтгэсэн дөрвөн TiO₂ электрод ашигласан. Тоологч электродоор цагаан алтан(Pt) электрод ашиглах бөгөөд түүнийг худалдан авсан нано-кластер бүтэц бүхий Pt зуурмаг(DHS-PtSP)-аар дэлгэц хэвлэх техник ашиглан FTO ялтас дээр хэвлээд шатаах зууханд 400°C температурт 30 минут жигнэж хатаана.

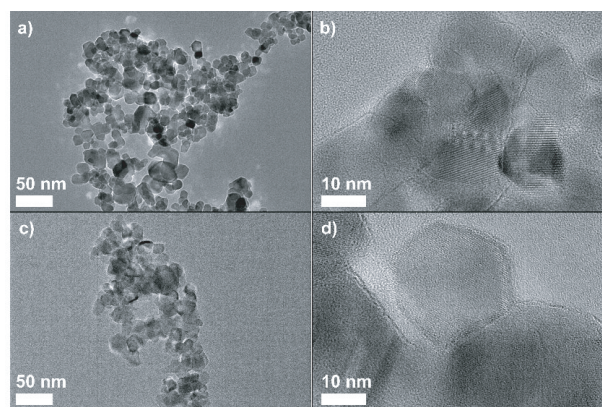
Будаг шингээсэн TiO₂ электрод болон Pt тоологч электродыг хооронд нь халуун туузан(25мкм зузаан) цавуугаар 0.4МПа даралт, 120°C температурт нааж нарны элемент болгон угсарна. Электролитын уусмал(ацетонитрилд 0.6моль 1,2-dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide(DMPImI)+0.1моль LiI+0.2моль I₂+0.5моль 4-tert-butylpyridine (TBP) уусгаж бэлдсэн)-ыг тоологч электрод дээрх нүхээр нарны элементэд вакуум төхөөрөмжөөр дамжуулан оруулж, бэхжүүлнэ. Нүхийг нэмэлт халуун цавуун үеэр

бүрсэн нимгэн FTO шилэн ялтас ашиглан битүүмжилнэ. Ингээд гадаргуун боловсруулалт хийж, будаг шингээж бэлдсэн дөрвөн TiO₂ электродоо ашиглан нарны элемент хийх болно.

Эцэст нь TiO₂ электрод тус бүрд шингээгдсэн будгийн хэмжээ болон тухайн электродуудад суурилан бүтээсэн нарны элементийн ашигт үйлийн коэффициентыг харьцуулан тодорхойлох болно.

III. Үр дүн

Нано-бүтцэт TiO₂ нимгэн үе давхаргад мочевинын боловсруулалт хийсэн электродууд дээрх TiO₂-ийн бөөмсийн хэмжээ болон гадаргуун морфологийг TEM ашиглан хэмжсэн үр дүнг зураг.2-д үзүүлэв.



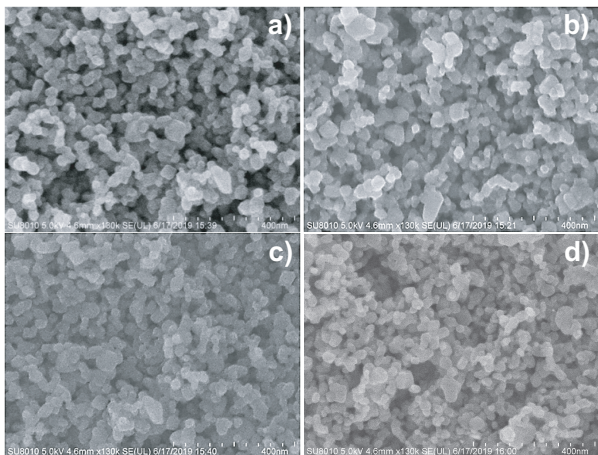
Зураг 2: Нано-бүтцэт TiO₂ бөөмсийн TEM зураг. Мочевинын боловсруулалт хийгээгүй (a, b) болон хийсэн (c, d) электродууд

Мочевинын боловсруулалт хийгээгүй электрод(зураг.2а, b)-ууд дээрх TiO₂ бөөмсийн дундаж хэмжээ ойролцоогоор 25нм, цэвэр жигд тархалттай байна. Харин электрод дээр боловсруулалт хийж, жигнэж хатаасны дараа TiO₂ бөөмсийн гадаргууд 1-2нм хэмжээтэй нимгэн нэмэлт бүрхүүл үүссэн нь зураг.2с, d)-ээс харагдаж байна. Энэ үр дүнд TiO₂ бөөмсийн гадаргуу дээр графит нүүрстөрөгчийн нитрид(g-C₃N₄)-ийн полимер нимгэн үе үүсгэсэн бусад ажилтай сайн тохирч байна[18, 19].

Мочевинын боловсруулалтын дүнд үүссэн g-C₃N₄-ийн бүрхүүлийн нөлөөгөөр электродод нэвтэрч, шингэх гэрлийн хэмжээ нэмэгдэж, нарны элементийн бүтээмж нэмэгдэх боломжтой.

Мөн электродууд дээрх TiO₂-ийн бөөмсийн тархалт, морфологийг SEM ашиглан хэмжсэн үр дүнг зураг.2-д үзүүлэв. Зураг.3-ын а) TiO₂ нимгэн үед гадаргуун боловсруулалт хийгээгүй электрод, б) TiO₂ нимгэн үед TiCl₄-ын боловсруулалт хийсэн электрод, с) TiO₂ нимгэн үед мочевинын

боловсруулалт хийсэн электрод, d) TiO_2 нимгэн үед $TiCl_4$ болон мочевинын боловсруулалт давхар хийсэн электродуудын гадаргуун морфологийг үзүүлэв.



Зураг 3: Нано-бүтцэт TiO_2 нимгэн үеийн гадаргуун морфологийн SEM зураг. а) TiO_2 нимгэн үед гадаргуун боловсруулалт хийгээгүй электрод, б) TiO_2 нимгэн үед $TiCl_4$ -ийн боловсруулалт хийсэн электрод, с) TiO_2 нимгэн үед мочевинын боловсруулалт хийсэн электрод, d) TiO_2 нимгэн үед $TiCl_4$ болон мочевинын боловсруулалт давхар хийсэн электрод

Зураг.2-аас үзэхэд электродуудын гадаргуу дээрх TiO_2 бөөмсийн түгэлт нэгэн жигд тархалттай, гадаргуун боловсруулалтаас хамааран өөрчлөлт гараагүй байна.

Будаг шингээж идэвхжүүлсэн электродуудад шингэсэн будгийн хэмжээг тооцоолохдоо TiO_2 электродод шингээсэн будгийг уусмал(0.1моль/л NaOH, THF((CH_2)₄O)/ $H_2O=1:1$)-д уусгаж аваад түүний оптик (UV-Vis) шингээлтийг хэмжиж, дээжийн шингээл A -аас тооцоолон гаргах болно. Ингэхдээ Веер-Ламбертын хууль ашиглан шингээлтийн багтаамж T (моль/ cm^2)-ийг олсон.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon l c \quad (1)$$

$$n = cV \quad (2)$$

$$T = n/S \quad (3)$$

Энд A нь шингээлт, ϵ нь шингээлтийн коэффициент (л/(моль·см)), l нь уусмал агуулсан савны өргөн ($l=1$ см), c нь будагтай уусмалын концентрац (моль/л), n нь уусмал дэх дээж бодисын хэмжээ, V нь дээж уусмалын эзлэхүүн (л), S нь TiO_2 электродын гадаргуун талбай ($S=0.423$ см²). Эндээс бид электрод тус бүрд шингэсэн будгийн хэмжээг тооцоолсон үр дүнг хүснэгт.1-д үзүүлэв.

Хүснэгт I: Электродуудын будаг шингээх багтаамж, түүнд суурилсан нарны элементүүдийн ашигт үйлийн коэффициентуудын харьцуулсан үр дүн.

Электрод	A	T(моль/ cm^2)	η (%)
TiO_2	0.0595	4.33×10^{-8}	3.156
TiO_2+TiCl_4	0.0665	4.88×10^{-8}	8.736
TiO_2+Urea	0.0757	5.51×10^{-8}	4.717
TiO_2+TiCl_4+Urea	0.0694	5.07×10^{-8}	7.338

TiO_2 нимгэн үе ($E_g \approx 3.2$ эВ) нь хэт ягаан-цэнхэр гэрлийн мужид, N719 будаг ($E_g \approx 2.3$ эВ) нь улбар шар-улаан гэрлийн мужид гэрэл шингээдэг. Иймээс TiO_2 нимгэн үеийг будаг(N719)-аар идэвхжүүлж өгснөөр гэрлийн шингээлтийн муж үзэгдэх гэрлийн мужид өргөсөж гэрлийн шингээлт сайжирдаг бөгөөд энэ нь электродод шингээсэн будгийн хэмжээнээс хамаардаг. TiO_2 нимгэн үед шингэж байгаа будгийн хэмжээ гадаргуун боловсруулалтаас хамааран өөрчлөгдөж байгаа нь хэмжилтийн үр дүнгээс (хүснэгт.1) харагдаж байна.

$TiCl_4$ -ийн боловсруулалтын үр дүнд TiO_2 нимгэн үеийн гадаад бүрхүүлд холбоосны талбар үүсдэг бөгөөд үүний дүнд илүү их будгийн молекул шингээх нөхцөл бүрддэг бөгөөд үүний дүнд TiO_2 гадаргуу дээр хувийн холбоос үүсэж будгийн шингээлт нь TiO_2 нимгэн үеэс 11.4% нэмэгдэж байна.

Мочевинын боловсруулалтын дүнд TiO_2 нанобөөмсийн гадаргууд $g-C_3N_4$ -ын нимгэн бүрхүүл (зураг.2) үүссэн. Энэ нь электродод шингээх будгийн хэмжээ өөрчлөгдөх шалтгаан болж байна. Хэмжилтийн дүнгээс харахад (хүснэгт.1) шингээж буй будгийн хэмжээ TiO_2 нимгэн үед 27.2%, $TiCl_4$ боловсруулалт хийсэн TiO_2 нимгэн үед 3.8%-аар нэмэгдсэн байна. TiO_2 нимгэн үеийг мочевинын уусмалаар боловсруулсан электрод хамгийн их буюу 5.51×10^{-8} моль/ cm^2 будаг шингээж байна.

TiO_2 электрод болон түүнд $TiCl_4$, мочевинын уусмалаар гадаргуун боловсруулалт хийсэн электродод суурилсан нарны элемент тус бүрийн А.Ү.К (η) -ийг нэг нарны гэрэл цацруулагч (AM 1.5G) симулятор XES-70S1 ашиглан тодорхойлсон үр дүнг хүснэгт.1-т үзүүлэв. Нарны элементийн η -ийг түүний гүйдэл нягт-хүчдэл(J-V)-ийн характеристикийг хэмжиж тэгш.4-ийг ашиглаж тодорхойлов.

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}} \quad (4)$$

Энд J_{SC} -богино хэлхээний гүйдлийн нягт, V_{OC} -нээлттэй хэлхээний хүчдэл, FF -дүүргэлтийн фактор, P_{in} -гэрлийн чадал.

Эндээс үзэхэд TiO_2 электродыг гадаргуун боловсруулалт хийсэн бүх тохиолдолд түүний энергийн хувиргалтын үр ашиг нэмэгдэж байна. $TiCl_4$ -оор гадаргуун боловсруулалт хийсэн TiO_2

электрод ашиглан хийсэн нарны элементийн η нь 8.736 % буюу хамгийн өндөр үр ашиг үзүүлж байна.

IV. Дүгнэлт

Энэ ажлаар нано-бүтцэт TiO_2 электродын нимгэн үеийг TiCl_4 болон мочевинын уусмалыг хослуулах болон дан дангаар нь ашиглан боловсруулалт хийж будгаар идэвхжүүлсэн нарны элементийн үзүүлэлтийг сайжруулах судалгааны үр дүнг үзүүлэв.

Гадаргуун боловсруулалт хийсэн болон хийгээгүй TiO_2 нимгэн үеийн нано бөөмсийн морфологи, түүнд шингээгдэх будгийн хэмжээг тооцоолж, тэдгээр электродод суурилсан нарны элементийн ашигт үйлийн коэффициентыг харьцуулан тодорхойлов. TiO_2 электродод гадаргуун боловсруулалтаас хамааран түүнд шингэж байгаа будгийн хэмжээ өөрчлөгдөж (хүснэгт.I) байна. Мочевинын уусмалаар гадаргуун боловсруулалт хийсэн электродын будаг шингээх багтаамж хамгийн их буюу 5.51×10^{-8} моль/см² байна. Түүнчлэн нарны

элементийн ашигт үйлийн коэффициентыг тодорхойлсон үр дүнгээс (хүснэгт.I) TiO_2 электродыг гадаргуун боловсруулалт хийсэн бүх тохиолдолд түүний энергийн хувиргалтын үр ашиг нэмэгдэж байгааг үзүүлэв. Эндээс TiCl_4 боловсруулалт хийсэн электродод суурилсан нарны элементийн η нь 8.736 % буюу хамгийн өндөр хувиргалтын байгааг тогтоов.

Талархал

Энэхүү ажлыг гүйцэтгэхэд дэмжлэг үзүүлж "Үзэгдэх гэрлийн мужид цацаргах шинэ төрлийн лазерын материал гарган авах, түүний шинж чанарын судалгаа" суурь судалгааны төслийг санхүүжүүлсэн ШУТС болон БСШУС -ийн яам, P2019-3738 зочин судлаачдын судалгааны тэтгэлгийг санхүүжүүлсэн МУИС, туршилтын ажлыг хамтран гүйцэтгэсэн БНХАУ-ийн ӨМӨЗО-ны Багшийн их сургуулийн Функционал материалын физик, химийн төв лабораторийн хамт олонд гүн талархал илэрхийлье.

-
- [1] A. Goetzberger, C. Hebling, and H.-W. Schock, *Materials Science and Engineering R* 40, 1 (2003)
- [2] Kim, H. et al., *Korean J. Chem. Eng.* 31, 1095-1104 (2014)
- [3] B. O'Regan, and M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991).
- [4] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 446, 841 (2005).
- [5] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110, 6595 (2010).
- [6] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, T. Otsuka, T. Kyomen, M. Unno, and M. Hanaya, *Chem. Commun.* 50, 6379 (2014).
- [7] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.I. Fujisawa, and M. Hanaya, *Chem. Commun.* 51,15894 (2015).
- [8] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, T. Kyomen, and M. Hanaya, *Chem. Commun.* 51, 19 6315 (2015).
- [9] C. Cavallo, F. D. Pascasio, A. Latini, M. Bonomo, and D. Dini, *J. Nanomater.* 2017, 1, (2017).
- [10] A. R. Jeyaraman, S. K. Balasingam, C. Lee, H. Lee, B. Balakrishnan, S. Manickam, M. Yi, H.-J. Kim, K. S. Nallathambi, Y. Jun, and H. Kuzhandaivel, *Mater. Lett.* 243, 180 (2019).
- [11] S. Aghazada, and M. K. Nazeeruddin, *Inorganics* 6, 52 (2018).
- [12] J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, J. Lin, M. Huang, L. Fang, and Y. Huang, *Pure Appl. Chem.* 80, 2241 (2008).
- [13] Z. Yu, N. Vlachopoulos, M. Gorlov, and L. Kloo, *Dalton Trans.* 40, 10289 (2011).
- [14] S. Thomas, T. G. Deepak, G. S. Anjusree, T. A. Arun, S. V. Nair, and A. S. Nair, *J. Mater. Chem. A* 2, 4474 (2014).
- [15] Y. Xu, C. Gao, S. Tang, J. Zhang, Y. Chen, Y. 1 Zhu, and Z. Hu, *J. Alloys Compd.* 787,1082, (2019).
- [16] P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon, and J. A. M. van Roosmalenm, *J. Phys. Chem. B* 110, 19191 (2006).
- [17] S.-W. Lee, and K.-S. Ahn, *J. Phys. Chem. C* 116, 21285 (2012).
- [18] K. Qi, S. Liu, Y. Chen, B. Xia, and G.-D. Li, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 183, 193 (2018).
- [19] J. Xu, G. Wang, J. Fan, B. Liu, S. Cao, and J. Yu, *J. Power Sources* 274, 77 (2015).
- [20] N. Irannejad, B. Rezaei, A. A. Ensafi, and M. M. Momeni, *Electrochim. Acta* 247, 764 (2017)..
- [21] I. Chung et al., *Nature*, 485, 486-489 (2012)