

استفاده از مواد رنگزای طبیعی موجود در افسنطین، گل ماهور، بنفشه معطر، بابونه، روناس، ریواس و

اسطوخودوس در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ

سارا طهماسبی^۱، زهرا توانگر^{۲*}، مسعود همدانیان^{۳*}

۱ کارشناس ارشد، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲ استادیار، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۳ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۴ استاد، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۹/۱۲

تاریخ پذیرش:

۹۸/۱۱/۲۱

چکیده

سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ به دلیل بازده مناسب، هزینه‌ی پایین و همچنین راحتی ساخت، توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند. در سلول‌های حساس شده با رنگ، حساس کننده‌ها نقش مهمی را در جذب نور و تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی ایفا می‌کنند. در این کار، سعی بر این بوده است تا از مواد رنگزای طبیعی به عنوان حساس کننده در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ استفاده شود. مواد رنگزای طبیعی از گیاهانی مانند افسنطین، گل ماهور، بنفشه معطر، بابونه، روناس، ریواس و اسطوخودوس استخراج شد. در مرحله نخست، الکترودهای کار با استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید بر اساس روش الکتروفورز ساخته شده و سپس حساس سازی این الکترودها توسط مواد رنگزا انجام گرفت. در مرحله نهایی، تأثیر این رنگ‌ها در بهبود راندمان سلول‌های خورشیدی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ماده رنگزای لاواندولا آفیشنالیس (اسطوخودوس) به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیلی و کربوکسیلی و همچنین جذب بیشتر ناحیه نور مرئی نسبت به بقیه مواد رنگزای مورد بررسی در این پژوهش، بالاترین بازده (۰/۰۵۳%) را در بین دیگر سلول‌های ساخته شده دارا بود.

سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، مواد رنگزای طبیعی،
نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، الکتروفورز، اسطوخودوس

واژگان کلیدی

Using of *Artemesia Absinthinum*, *Verbascum Thapsus*, *Viola Odorata*, *Matricaria Chamomilla* and *Corianderum Satirum* Natural Dyes in Making Dye-sensitized Solar Cells

S. Tahmasebi¹, Z. Tavangar^{1,2*}, M. Hamadian^{1,2}

1. Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran

2. Institute of Nano Science and Nano Technology, University of Kashan, Kashan, Iran

Abstract

Dye-sensitized solar cells have been attracting much attention due to their proper efficiency, ease and low-cost manufacturing. In the dye-sensitized solar cells, photosensitizers play an important role in the light absorption and conversion of solar energy into electrical energy. In this work, we have tried to use natural dyes as sensitizers in the manufacture of color-sensitive solar cells. The natural dyes were extracted from plants such as *Artemisia absinthinum*, *Verbascum thapsus*, *Heracleum persicum*, *Viola odorata*, *Matricaria chamomilla*, *Juglans regia*, *Corianderum sativum*, *Punica granatum*, *Rubia tinctorum*, *Rheum rhaponticum*, *Quercus*, *Lavandula officinalis*. Initially, the working electrodes were fabricated using titanium dioxide nanoparticles according to the electrophoresis method and then the sensitization of the electrodes was done by natural dyes. In the final step, the effect of natural dyes on improving the efficiency of solar cells was investigated. The results showed that *Lavandula officinalis* (Lavender) absorbed more visible light due to its hydroxyl and carboxyl groups and had the highest efficiency (0.053%) among the other cells.

Keywords

Dye sensitized solar cell, Natural Dyes, Titanium Dioxide Nanoparticles, Electrophoresis, Lavender

۱- مقدمه

سلول خورشیدی حساس‌شده با رنگ (DSSC) گونه‌ای از سلول خورشیدی ارزان قیمت لایه نازک است. برای جذب میزان قابل توجهی از نور خورشید، در آند این سلول از یک نیمه‌رسانا به عنوان پایه نگهدارنده تعداد زیادی از ملکول ماده‌ی رنگی حساس به نور در یک ساختار سه بعدی استفاده می‌شود. استفاده از اثر فتوولتائیک در حساس‌سازی با رنگ، تا اواسط دهه‌ی ۱۹۸۰ نسبتاً ناموفق باقی ماند. در سال ۱۹۸۵ گرتزل و همکارانش با استفاده از الکتروکود تیتانیوم دی‌اکسید که با استفاده از رنگ سنتزی RuL_3 حساس شده بود، تلاش کردند تا سلولی با بازده بیشتر تولید کنند [۱]. اما در سال ۱۹۹۱ گرتزل و ارگان سلولی با بازده ۸-۷ درصد گزارش کردند که نقطه‌ی اوجی برای سلول‌های حساس شده با رنگ بود [۲]. این روند با معرفی رنگ مشهور N_3 با بازده حدود ۱۰ درصد تسریع یافت [۳]. در شکل ۱ طرح کلی سلول خورشیدی حساس‌شده با رنگ نمایش داده شده است.

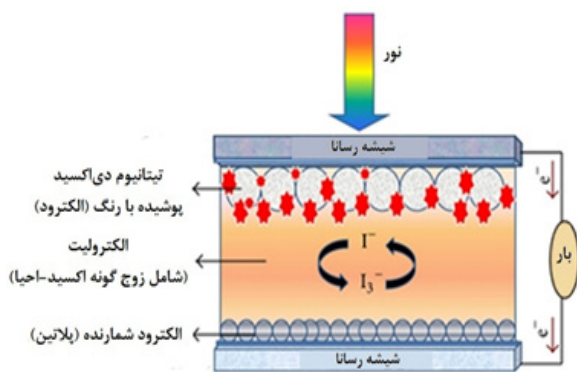
با رشد این نوع از سلول‌های خورشیدی، نیاز به رنگ‌های سنتزی روز به روز بیشتر شده و در نتیجه صرف هزینه‌های بسیار گزاف برای تهیه این رنگ‌ها به مانع بزرگی در راه استفاده از آن‌ها تبدیل شد. در طبیعت میتوان رنگ‌ها را از برگ‌ها، گلبرگ‌های گل، میوه، ریشه و پوست درختان به شکل رنگ‌های آنتوسیانین، کاروتنوئید، فلاونوئید و کلروفیل استخراج کرد. رنگ‌های طبیعی باعث کاهش هزینه‌های حساس‌کننده‌های پیچیده فلز می‌شوند و همچنین فرایند سنتز شیمیایی گران قیمت را از طریق فرایند استخراج ساده جایگزین می‌کنند. ارزان‌تر بودن آن‌ها نسبت به کمپلکس‌های فلزی، غیرسمی بودن، سازگاری آن‌ها با محیط زیست و غنی بودن این رنگ‌ها از رنگدانه‌هایی با ساختارهای مناسب جهت استفاده در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ، سبب توجه هرچه بیشتر به این رنگ‌ها علی‌رغم بازده‌های بسیار پایین شده است [۴ و ۵].

روند جستجو برای رنگ‌های بهتر، جهت بازدهی بیشتر، طی چند سال اخیر بسیار توسعه یافته است. در سال ۲۰۱۱ با بررسی ۲۰ نوع گیاه به عنوان حساس‌کننده، بالاترین بازده ۱/۱۷٪ گزارش شده است [۶]. ۶۵ گیاه به عنوان حساس‌کننده در ساخت سلول‌های خورشیدی در سال ۲۰۱۲ مورد بررسی قرار گرفت و بالاترین بازده برای شلغم سرخ حاوی رنگدانه بتالاین (بازده ۱/۷٪) گزارش شد [۴]. رنگ‌های ایندولینی برای ساخت سلول‌های خورشیدی در سال ۲۰۱۶ مورد استفاده قرار گرفت [۷] و در سال ۲۰۱۷، سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ با استفاده از چهار رنگ آنتوسیانین طبیعی استخراج شده از میوه‌ها (مریای هندی، آلو، توت سیاه و انواع توت‌ها) ساخته شدند [۸]. در پژوهش دیگری، از مخلوطی از رنگ کلروفیل-آنتوسیانین و بتالاین به ترتیب استخراج شده از برگ و میوه به عنوان حساس‌کننده سلول‌های خورشیدی استفاده

شد و بازده تبدیل فوتوالکتریک ۰/۱۶ به دست آمد [۹]. گل رز [۱۰] و رنگی بر اساس آپوکاروتنوئیدهای طبیعی استخراج شده از دانه‌های آنانو [۱۱] نیز برای ساخت سلول خورشیدی مورد استفاده قرار گرفت که بازده ۱/۶٪ را نشان داد. استفاده از رنگ استخراج شده از میوه‌ها و گل‌ها و همچنین رنگ‌های سنتزی با استفاده از فناوری نانو برای کاربرد در ساخت سلول‌های خورشیدی همچنان مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۱۲ و ۱۳].

روش‌های زیادی برای لایه نشانی تیتانیوم دی‌اکسید در ساخت الکتروکود آند سلول‌های خورشیدی به کار گرفته شده که مهم‌ترین آنها روش الکتروفورز و روش دکتر بلید می‌باشد. در روش الکتروفورز که در اصطلاح به آن EPD می‌گویند برخلاف روش‌های الکتروشیمیایی قبلی، یون‌ها دخالتی در لایه‌نشانی ندارند و از ذرات TiO_2 برای ایجاد لایه استفاده می‌گردد. برتری عمده این روش، قابلیت استفاده از ذرات تهیه شده با روش‌های مختلف است که در نهایت فقط به شکل لایه بر روی بستر مناسب قرار داده می‌شوند [۱۴-۱۶]. روش الکتروفورز در مقایسه با روش دکتر بلید دارای مزایایی چون راحتی فرآیند، سرعت بالاتر، مواد اولیه مورد نیاز کمتر، امکان پوشاندن انواع نانو ساختارها با ضخامت‌های بسیار کم (نانومتری) تا چندین میلی‌متر و غیره می‌باشد که استفاده از این تکنیک را به روشی بسیار مفید تبدیل می‌کند. در روش الکتروفورز، با اعمال ولتاژ مناسب می‌توان ذرات دارای وزن و بار سطحی مشابه را بر روی سطح نشانده، لایه‌های حاصل طی این فرایند می‌توانند بسیار یکنواخت‌تر از لایه‌های ساخته شده به روش‌های دیگر باشند [۱۷-۱۹].

هدف از این تحقیق بررسی مواد رنگزایی می‌باشد که در محدوده مریی امواج الکترومغناطیس منطبق با شکاف نوار تیتانیوم دی‌اکسید (۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر) از جذب مطلوبی برخوردار باشند. مواد رنگزای طبیعی موجود در افسنطین، گل ماهور، بنفشه معطر، بابونه، روناس، ریواس و اسطوخودوس برای ساخت سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ استفاده شده است که ناحیه جذبی آنها با شکاف نوار تیتانیوم دی‌اکسید (۳/۲ eV) هماهنگی بسیار خوبی دارد.



شکل ۱: شماتیک سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ

۲- بخش تجربی

۲-۱- لایه نشانی TiO_2 به روش الکتروفورز

۲-۱-۱- ساخت محلول الکترولیت

برای تهیه ۲۵ میلی لیتر محلول الکتروفورز، ابتدا مقدار ۲/۵ میلی مول نانوذرات دی اکسید تیتانیم P25 را برداشته و در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ریخته و به آن مقادیر ۰/۹۶ میلی مول استیل استون، ۱۶/۳۲ میلی مول استون، ۰/۵ میلی لیتر آب مقطر و مقدار ۰/۰۲۳ میلی مول ید افزوده شد. در انتها محلول با استفاده از اتانول به حجم رسانده شد. محلول مورد نظر تحت حمام فراصوت قرار داده شد تا ذرات مورد نظر به طور کامل پخش شوند. در نهایت محلول به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. دلیل استفاده از ترکیبات اضافی در واقع بهینه کردن بار سطحی ذرات تیتانیوم دی اکسید و ایجاد محیط الکتروشیمیایی مناسب برای حمل و انتقال ذرات در الکترولیت می باشد.

۲-۱-۲- ساخت الکتروکد کار (فوتوآند)

برای تهیه الکتروکد کار (فوتوآند) از شیشه های رسانای ITO که شامل اکسید ایندیم و قلع می باشد، استفاده می شود. شیشه های مورد استفاده شفاف و دارای مقاومت ۱۵ اهم می باشند. ابتدا شیشه رسانا را به شکل قطعات $2 \times 1/25$ cm برش داده و سپس با استفاده از مایع ظرفشویی، آلاینده های روی سطح به مدت ۱۵ دقیقه به کمک حمام فراصوت برطرف شد. سپس الکترودها با آب مقطر و با استفاده از حمام فراصوت چندین مرتبه شسته تا اثرات مایع ظرفشویی از بین رود. بعد از آن به مدت ۱۵ دقیقه در استون غوطه ور شده و با استفاده از حمام فراصوت شسته شدند. در نهایت الکترودها به مدت یک ساعت در دمای $350^\circ C$ در کوره قرار داده شدند تا سطح الکتروکد عاری از هر آلاینده ای شود.

۲-۱-۳- الکتروکد کمکی

الکتروکد کمکی مورد استفاده برای لایه نشانی الکتروفورز می تواند هرگونه فلز رسانایی باشد که در ولتاژ مورد نظر اکسید نگردد. در این تحقیقات از الکتروکد استیل با ابعاد 4×3 cm² استفاده شد. پیش از استفاده الکتروکد شسته شده تا هیچ گونه آلاینده ای وارد محیط واکنش نگردد.

۲-۱-۴- لایه نشانی روی سطح ITO

تأمین جریان مورد نیاز در فرآیند لایه نشانی توسط یک منبع تغذیه ADAK مدل PS-405 ساخت کشور ایران با اختلاف پتانسیل متغیر تا ۴۰ ولت و شدت جریان ۵ آمپر صورت گرفت. واکنش

الکتروشیمیایی مورد نظر در اختلاف پتانسیل ثابت انجام گرفت و تغییرات شدت جریان بر حسب زمان ثبت گردید. مولتی متر بکار برده شده در این فرآیند BEHA مدل ۹۳۴۲۹ ساخت آلمان می باشد که قابلیت اندازه گیری شدت جریان هایی در حد میکروآمپر را داراست.

الکترودهای ITO و توری استیل بوسیله دو عدد گیره مجزا در فاصله مشخص (۵/ سانتیمتر) از یکدیگر قرار گرفتند. هر کدام از گیره ها بوسیله یک سیم به منبع تغذیه و مولتی متر متصل شده و منبع تغذیه روی ولتاژ ۱۰ ولت ثابت شد. سپس دو الکتروکد مورد نظر در محلول الکترولیت تهیه شده غوطه ور شده و منبع تغذیه روشن می شد. فرآیند لایه نشانی به چهار گام زمانی ۵ ثانیه ای تقسیم می شد و پس از هر ۵ ثانیه لایه نشانی، لایه ایجاد شده در کوره به مدت ۵ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده و پس از سرد شدن دوباره درون محلول الکترولیت قرار می گرفت و عملیات الکتروفورز تکرار می گردید. در مرحله آخر لایه نهایی به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می شد.

نکته بسیار مهم در این تحقیق لایه نشانی چندمرحله ای است. یکی از مشکلات عمده در لایه نشانی به روش الکتروفورز (EPD) ایجاد ترک خوردگی در لایه های سنتز شده، به دلیل تبخیر حلال از لایه پس از لایه نشانی می باشد. در اثر خروج حلال طی خشک شدن لایه و عملیات حرارتی، لایه منقبض شده و این انقباض باعث ایجاد ترک خوردگی در لایه می گردد. این ترک خوردگی ها باعث ایجاد اختلال در فرآیند انتقال الکترون شده و بهره سلول خورشیدی را به شدت کاهش می دهد [۲۰-۲۷]. بنابراین ساخت این لایه ها طی چند مرحله، همزمان با حرارت دادن در دمای مناسب و سرد کردن آن ها انجام گردید تا تشکیل آرام بلورهای اکسید تیتانیوم به طور یکنواخت روی سطح حاصل شود. با توجه به زمان الکتروفورز ۲۰ ثانیه، لایه TiO_2 مزوپور با ضخامت حدود ۱۴/۷۴ میکرومتر می باشد و از تخلخل خوب و عامل زبری مناسب برخوردار می باشد [۲۸]. الکترودهای تهیه شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه حرارت داده شدند. در این مرحله، الکتروکد کار (فوتوآند) برای حساس شدن توسط رنگدانه آماده شده است.

۲-۲- معرفی و ساختار مواد رنگزای طبیعی مورد

استفاده

۲-۲-۱- افسنتین

گیاه افسنتین یا آرتمیزیا افسنتینیوم دارای عصاره زرد رنگی است که به خوبی در آب محلول می باشد. بخش عمده عصاره این گیاه دارای رنگدانه های فلاونوئیدی می باشد. رنگدانه های فلاونوئیدی

گیاه حاوی رنگدانه آپیچنین می‌باشد که ساختار آن در شکل ۵ نشان داده شده است [۳۶].

۲-۲-۵- روناس

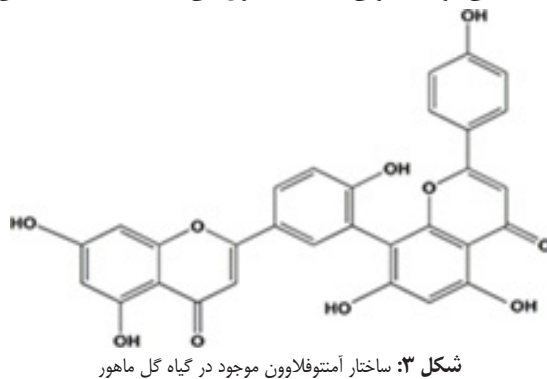
عصاره قرمز رنگ گیاه رویا تینکتوریوم (روناس) در متانول به خوبی محلول می‌باشد. عصاره این گیاه حاوی رنگدانه آلیزارین می‌باشد که ساختار آن در شکل ۶ نشان داده شده است [۳۷].

۲-۲-۶- ریواس

گیاه ریبوم رافونتیکیوم که در ایران با نام ریواس شناخته می‌شود. عصاره نارنجی و قرمز ریشه آن به خوبی در متانول و در آب محلول می‌باشد. عصاره این گیاه دارای اسید کریسوفانیک می‌باشد که در شکل ۷، ساختار آن نشان داده شده است [۳۸].

۲-۲-۷- اسطوخودوس

عصاره گیاه لاوندولا آفیشنالیس که در ایران با نام اسطوخودوس شناخته می‌شود به خوبی در آب محلول می‌باشد [۳۹]. عصاره این



موجود در این گیاه آرتمتین و کاستیسین می‌باشند [۲۹ و ۳۰]. در شکل ۲، ساختار رنگدانه‌های موجود در این عصاره گیاهی نشان داده شده است.

۲-۲-۲- گل ماهور

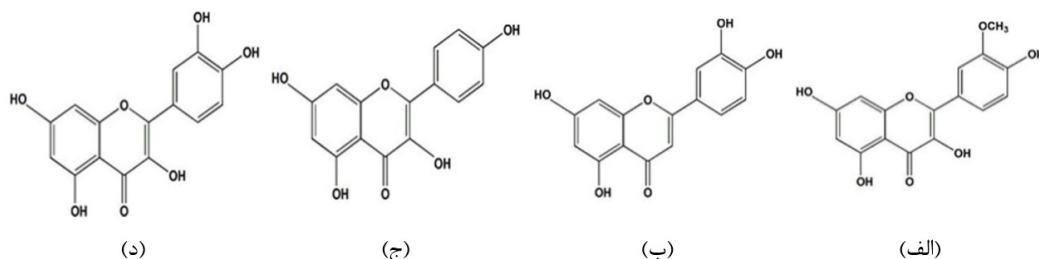
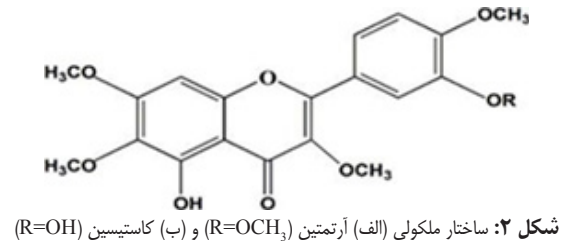
گیاه ورباسکیوم تاپسوس که در ایران با نام گل ماهور یا خرگوشک معروف است و در مناطق معتدل جهان رشد می‌کند. عصاره این گیاه به خوبی در آب محلول می‌باشد. بخش عمده عصاره این گیاه حاوی رنگدانه‌های فلاونوئیدی (شکل ۳) می‌باشد [۳۱].

۲-۲-۳- بنفشه معطر

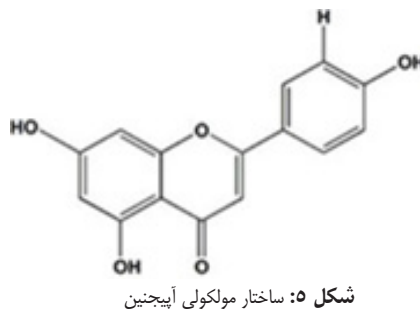
عصاره گیاه ویولا اودوراتا (بنفشه معطر) در آب به خوبی محلول بوده و دارای رنگدانه‌های آلکالوئیدی، گلیکوزیدی، تانینی، فلاونوئیدی و ساپونینی می‌باشد. از جمله این رنگدانه‌ها می‌توان به ایزورهامتین، لوتولین، کامپیفرول و کورستین اشاره کرد که ساختار آن‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۲-۳۵].

۲-۲-۴- بابونه

گیاه ماتریکاریا کامومیلا در ایران با نام بابونه شناخته می‌شود. عصاره این گیاه در متانول به خوبی محلول می‌باشد. عصاره این



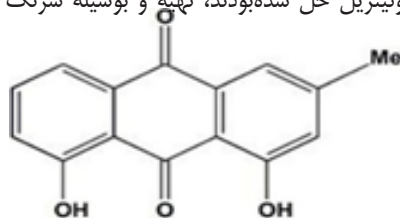
شکل ۴: ساختار: (الف) ایزورهامتین، (ب) لوتولین، (ج) کامپیفرول، (د) کورستین



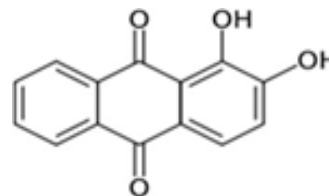
می‌شود [۴۴]. محلول پلاتین مورد استفاده شامل ترکیب اسیدی هگزاکلوروپلاتینیک اسید حل شده در اتانول با غلظت ۰/۵ mM بود و میزان محلول مورد استفاده $10 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ بود. سپس الکتروود مورد نظر را در کوره به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد حرارت دادیم تا لایه پلاتین اتصال محکمی با سطح زیرین خود که شیشه رسانا است، ایجاد نماید.

۲-۴- ساخت سلول‌های خورشیدی از اجزای سازنده

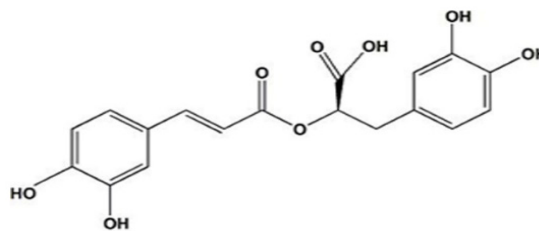
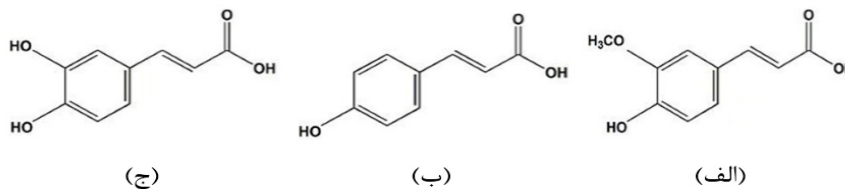
در هنگام سرهم کردن سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه لازم است الکترودهای کار و کمکی بوسیله‌ی یک لایه از هم جدا شوند تا از یک طرف از ایجاد اتصال کوتاه در سلول ممانعت شود و از طرف دیگر فاصله بین الکترودهای کار و کمکی بتواند توسط محلول الکترولیت پر شود. برای این کار از یک لایه ترموپلاستیک با ضخامت $30 \mu\text{m}$ استفاده و کاتد و آند بوسیله‌ی ترموپلاستیک به صورت ساندویچی به هم متصل شدند. برای این منظور ترموپلاستیک را بین کاتد و آند قرار داده و از طرف کاتد، سلول روی هیتر قرار داده شد. دمای هیتر باید بین ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردد. با اعمال فشار اندکی بر سلول به مدت تقریباً ۲۰ ثانیه کاتد و آند به هم متصل می‌شدند. ۲ میلی‌لیتر الکترولیت که حاوی مخلوطی از پتاسیم یدید ۰/۵ مولار، محلول ید ۰/۰۵ مولار و ۴-ترشیو بوتیل پیریدین ۰/۱ مولار بود و در حلال استونیتریل حل شده بودند، تهیه و بوسیله سرنگ از طریق



شکل ۷: ساختار مولکولی اسید کریسوفانیک



شکل ۶: ساختار مولکولی آلیزارین



(د)

شکل ۸: ساختار (الف) فرولیک اسید، (ب) پی کوماریک اسید، (ج) کافئیک اسید و (د) روزمارینیک اسید

گیاه دارای رنگدانه‌های فلاونوئیدی و فنولیک اسیدی می‌باشد که برخی از این رنگدانه‌های فلاونوئیدی عبارتند از کورستین، آپیجنین و کامپیفرول و اسیدهای فنلی شناخته شده در آن شامل فرولیک اسید، روزمارینیک اسید، پی کوماریک اسید و کافئیک اسید می‌باشند. ساختار این اسیدها در شکل ۸، نشان داده شده است [۴۰-۴۳].

۲-۳- آماده کردن الکتروود کمکی مورد استفاده در ساخت سلول‌های خورشیدی

الکتروود کمکی در واقع الکتروودی است که در مقابل الکتروود کار (فوتوآند) قرار می‌گیرد و به عنوان منبع الکترون‌های جمع‌آوری شده از مدار خارجی جهت تأمین الکترون‌های مورد نیاز گونه اکسیدشده در محلول الکترولیت عمل می‌کند. برای تهیه الکتروود کمکی از همان شیشه‌های رسانای ITO استفاده کردیم با این تفاوت که پس از برش شیشه‌ها باید دو سوراخ به فاصله ۲ میلی‌متر از هم روی شیشه مورد نظر ایجاد شد. از این سوراخ‌ها در نهایت هنگام سرهم کردن اجزای سلول برای تزریق محلول الکترولیت استفاده کردیم. برای سوراخ کردن شیشه‌ها از مته‌های مخصوص با ضخامت ۰/۸ میلی‌متر استفاده شد.

سپس روی الکتروود محلول پلاتین اسپری شد. از محلول پلاتین برای افزایش سطح و کاهش مقاومت شیشه رسانا استفاده می‌شود. این امر باعث انتقال راحت‌تر و افزایش بازدهی سلول خورشیدی

۳-۲- طیف ماوراءبنفش-مرئی مواد رنگی مورد استفاده

به منظور تعیین میزان جذب رنگ‌های به کار رفته در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ، از این نمونه‌ها به دقت طیف گرفته شد (شکل ۱۰). در بین مواد رنگزای آنهایی که دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیلی، اتری و کربونیلی می‌باشند، جذب شیمیایی خوبی بر روی سطح تیتانیوم دی‌اکسید دارند. در بین مواد رنگزای ماده رنگزای اسطوخودوس، ریواس و روناس به خوبی ناحیه ۴۰۰-۲۵۰ نانومتر را پوشش داده‌اند. لذا انتظار می‌رود تبادل انرژی مطلوبی با سطح تیتانیوم دی‌اکسید داشته باشند. ضعیف‌ترین جذب در این ناحیه را، بابونه از خود نشان می‌دهد. لذا انتظار می‌رود عملکرد ضعیفی از خود در سلول خورشیدی نشان دهد.

۳-۳- نتایج حاصل از سلول‌های خورشیدی ساخته

شده از مواد رنگزای طبیعی

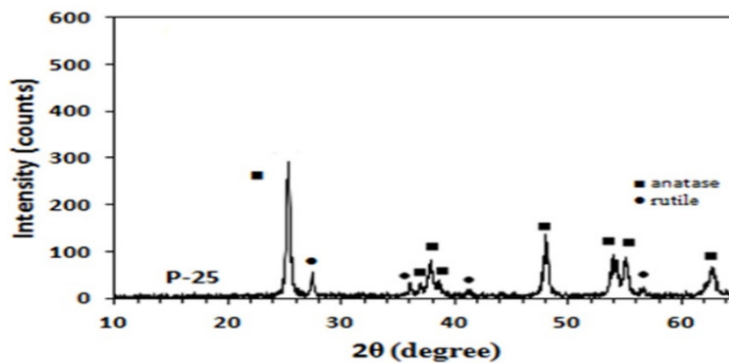
پارامترهای مربوط به سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با ماده رنگزای طبیعی از جمله ولتاژ مدار باز (Voc) و جریان اتصال کوتاه (Isc) هر سلول در جدول ۱ گزارش شده است. همچنین منحنی ولتاژ-جریان (I-V) این سلول‌ها در شکل ۱۱ نشان داده شده است. از روی منحنی ولتاژ جریان می‌توان بازده سلول (η) و فاکتور پرشوندگی (FF) سلول را محاسبه نمود.

سوراخ‌هایی که بر روی کاند ایجاد شده بود، تزریق می‌شد. در انتها با استفاده از باقیمانده ترموپلاستیک سوراخ‌های ایجاد شده مسدود می‌گردید.

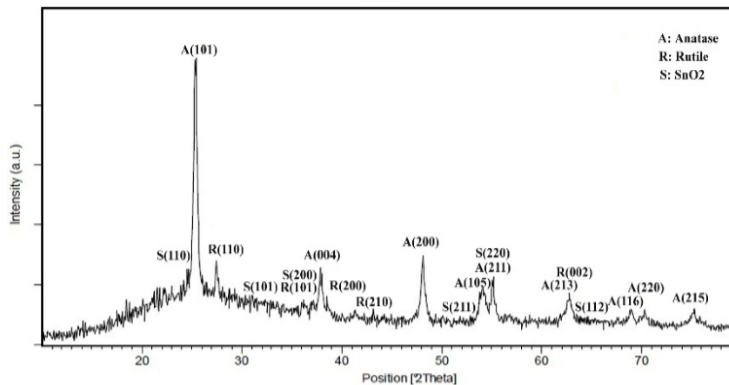
۳- نتایج و بحث

۳-۱- الگوی XRD نانوذرات P25 و الکتروکود لایه‌نشانی شده با نانوذرات P25

شکل ۹، الگوی XRD مربوط به نانوذرات P25 و الکتروکود لایه‌نشانی شده با نانوذرات P25 را نشان می‌دهد. باید گفت همانطور که انتظار می‌رفت، الگوی XRD برای پیش ماده‌ی P25 دارای پیک‌های کریستالوگرافی هر دو ساختار آناتاز و روتیل می‌باشد. پیک‌های مشخصه به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۱۳)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) مربوط به فاز آناتاز است. پیک‌های مشخصه به صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰) و (۰۰۲) مربوط به فاز روتیل است. این موضوع با نوع پودر مصرفی که شامل ۲۰٪ ساختار روتیل و ۸۰٪ ساختار آناتاز است، مطابقت دارد. چون درصد ساختار آناتاز بیشتر است، پیک‌های آناتاز نسبت به روتیل شدیدتر می‌باشند. همچنین در الگوی مربوط به الکتروکود، پیک‌های مشخصه به صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۱۱۲) مربوط به SnO_2 می‌باشد.



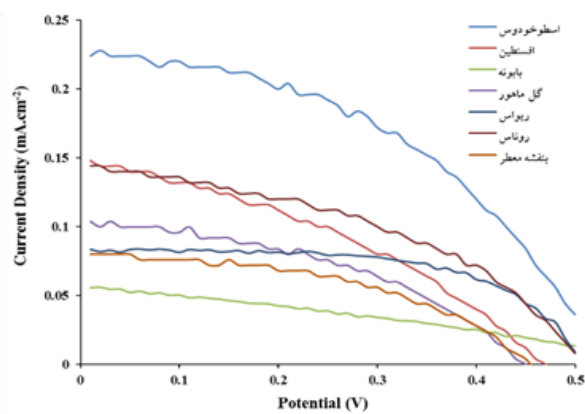
الف



ب

شکل ۹: الگوی XRD (الف) نانوذره‌ی P25 و (ب) الکتروکود لایه‌نشانی شده با نانوذرات P25

بوده و علیرغم داشتن فاکتور انباشتگی پایین، راندمان بالایی را از خود نشان میدهد. در گیاه افسنتین و روناس، به علت اتصال خوب گروه عاملی رنگدانه به سطح نیمه‌رسانا، حداکثر جریان در حدود ۰/۱۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد. دو پیک جذب نسبتاً مناسب در طول‌موج‌های ۲۹۰ و ۳۵۰ نانومتر نیز بازدهی نسبتاً متوسط روناس را توجیه می‌کند. این دو دارای فاکتور انباشتگی پایین هستند. هم‌چنین رنگزای ریواس علیرغم جریان پایین، به علت ولتاژ نسبتاً مطلوب، دارای فاکتور انباشتگی خوبی بوده و در کل عملکرد این سه رنگدانه به عنوان حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی متوسط ارزیابی می‌شود. ولی عملکرد رنگدانه‌های گل ماهور، بنفشه معطر و بابونه، به عنوان حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی، به علت جریان نسبتاً کم و ضریب انباشتگی پایین، ضعیف ارزیابی می‌شود. علت کمتر شدن بازده سلول ساخته شده با گل ماهور، مقدار کم رنگدانه آمتوفلاوون در این گیاه می‌باشد. جذب نور توسط این رنگدانه کم است که همین امر منجر به کاهش تولید الکترون در اثر تحریک رنگدانه با نور می‌گردد و در نهایت باعث کاهش بازدهی سلول می‌گردد. دو پیک جذب نسبتاً ضعیف



شکل ۱۱: منحنی ولتاژ-جریان سلول‌های خورشیدی

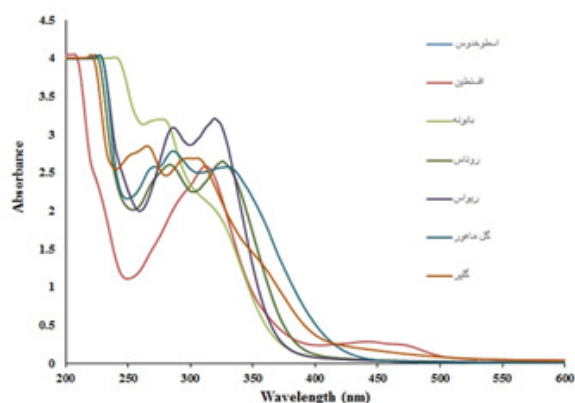
فاکتور پرشوندگی سلول خورشیدی مقادیری بین صفر تا کمتر از یک را به خود اختصاص می‌دهد. مقدار فاکتور پرشوندگی در واقع از نسبت بیشترین توان سلول نسبت به توان بدست آمده از سطح زیر نمودار ولتاژ-جریان قابل محاسبه است. به عبارت دیگر ضریب پرشوندگی مشخص می‌کند که تا چه حد نمودار ولتاژ-جریان به شکل مربع یعنی حالت ایده‌آل است. هرچه مقدار به یک نزدیک‌تر باشد، سلول ساخته شده ایده‌آل‌تر است. رابطه (۱) نحوه محاسبه فاکتور پرشوندگی را نشان می‌دهد [۴۴].

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (1)$$

راندمان تبدیل انرژی الکتریکی در سلول خورشیدی تحت تابش نور استاندارد (AM1.5G) به صورت رابطه (۲) تعیین می‌شود. در این رابطه P_{in} شدت نور ورودی می‌باشد که به شدت نور تصادفی نیز معروف است.

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2)$$

ماده رنگزای اسطوخودوس به علت اتصال خوب گروه عاملی رنگدانه به سطح نیمه‌رسانا، دارای بالاترین جریان و ولتاژ در بین رنگ‌ها



شکل ۱۰: طیف ماوراءبنفش-مرئی رنگ‌های مورد استفاده

جدول ۱: پارامترهای سلول‌های خورشیدی ساخته شده از مواد رنگزای طبیعی

ردیف	نام رنگ	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA)$	FF	$\eta(\%)$
۱	افسنتین	۰/۴۷	۰/۱۴۸	۰/۳۵	۰/۰۲۵
۲	گل ماهور	۰/۴۵	۰/۱۰۴	۰/۴۲	۰/۰۱۹
۳	بنفشه معطر	۰/۴۶	۰/۰۸	۰/۴۵	۰/۰۱۶۸
۴	بابونه	۰/۵۸	۰/۰۵۳	۰/۳۸	۰/۰۱۰
۵	روناس	۰/۵۲	۰/۱۴۸	۰/۴۲	۰/۰۳۰
۶	ریواس	۰/۵۰	۰/۰۷۹	۰/۶۲	۰/۰۲۵
۷	اسطوخودوس	۰/۵۴	۰/۲۲۸	۰/۴۳	۰/۰۵۳

می‌باشد. در مورد رنگ اسطوخودوس نیم دایره میانی در مقاومت کمتری نسبت به رنگ‌های دیگر تشکیل شده است که نشان می‌دهد مقاومت انتقال الکترون در لایه نیمه‌رسانا کم بوده و لذا باعث بالا رفتن بازدهی سلول خورشیدی می‌شود. امپدانس ماده رنگزای روناس، دارای بازه مقاومت انتقال بار کمتر نسبت به رنگ‌های دیگر است و به همین دلیل بازده خوبی نسبت به رنگ‌های دیگر دارد. امپدانس رنگدانه افسنطین دارای بازه مقاومت انتقال بار بالا بوده و به همین دلیل بازده سلول کاهش می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

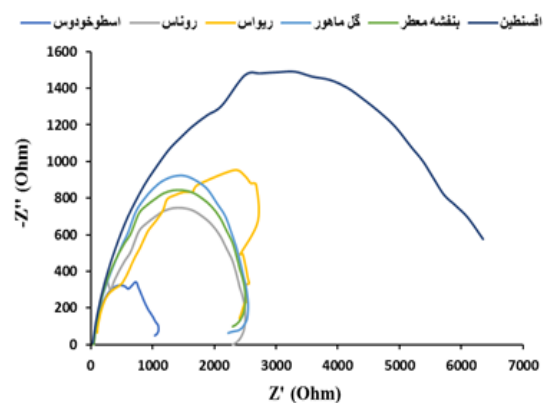
در این تحقیق چند ماده رنگزای طبیعی به عنوان گزینه‌هایی برای استفاده در سلول‌های حساس‌شده با رنگ بررسی شد. نتایج نشان داد روش الکتروفورز یک روش مناسب، قابل کنترل و مقرون به‌صرفه برای سنتز لایه‌های نیمه‌رسانا از یک گونه در الکترودهای کار (فوتوآند) برای استفاده در سلول‌های خورشیدی می‌باشد. با توجه به بازدهی‌های به‌دست آمده و عملکرد سلول‌های وابسته به این مواد رنگزای طبیعی و با توجه به پارامترهای وابسته به هر کدام، رنگزای اسطوخودوس بهترین عملکرد و در مرتبه بعد روناس، ریواس و افسنطین بهترین عملکرد را داشتند و می‌توانند به عنوان گزینه‌های مناسب در ساخت این نوع از سلول‌های خورشیدی نام برد. نتایج نشان داد علاوه بر اینکه ناحیه جذبی ماده رنگزا باید محدوده شکاف نوار تیتانیم دیاکسید را پوشش دهد، لازم است در کل ناحیه مریی از جذب مناسبی برخوردار باشد تا به عنوان حساس کننده در ساخت سلول‌های خورشیدی استفاده گردد. در این تحقیق ماده رنگزای اسطوخودوس به همین علت بهتر از بقیه عمل نمود. ذکر این نکته لازم است که این بازده‌ها صرفاً برای مقایسه می‌باشد و بکارگیری روش‌های عصاره‌گیری دقیق‌تر، خالص‌سازی بیشتر عصاره‌ی گیاه و تغییر نوع حلال در استخراج به عملکرد بهتری از این رنگ‌ها در سلول‌های خورشیدی منجر می‌شود.

در طول موج‌های ۳۲۰ و ۲۷۰ نانومتر نیز بازدهی کم رنگ بابونه به عنوان حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی را توجیه می‌کند. به طور کلی علی‌رغم اینکه ناحیه جذبی این رنگدانه‌ها در محدوده شکاف نوار تیتانیم دیاکسید (۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر) میباشد ولی به علت جذب بسیار کم در بقیه ناحیه مریی (بالتر از ۴۰۰ نانومتر)، از عملکرد ضعیفی در سلول‌های خورشیدی به عنوان حساس کننده برخوردار هستند. ماده رنگزای اسطوخودوس به علت پوشش بهتر ناحیه مریی بهتر از بقیه رنگدانه‌ها عمل نموده است.

۳-۴- بررسی طیف امپدانس سلول‌های خورشیدی

طیف امپدانس سلول‌های ساخته شده در شکل ۱۲ نشان داده شده است. به طور کلی در طیف امپدانس سلول‌های خورشیدی ساخته شده، سه نیم‌دایره مشاهده می‌شود. نیم‌دایره سمت چپ نمودار که در فرکانس‌های بالا (از kHz تا MHz) تشکیل شده است، مربوط به انتقال بار در الکتروود کمکی (الکتروود Pt) می‌باشد که در مقاومت بالا تشکیل شده و چون این بخش در تمامی سلول‌ها یکسان و ثابت بوده است، برای رنگ‌های مختلف تغییر چندانی نشان نمی‌دهد. نیم‌دایره وسط که ناشی از مرزهای مشترک بین الکتروولیت/رنگدانه/لایه TiO_2 می‌باشد و در فرکانس‌های میانی (در حدود ۱ تا ۱۰۰ Hz) قابل مشاهده است، مربوط به مقاومت انتقال بار است و برای رنگ‌های مختلف متفاوت است. هرچه مقاومت انتقال بار بیشتر باشد، منجر به کاهش J_{sc} می‌گردد و در نتیجه بازدهی سلول خورشیدی کاهش می‌یابد. نیم‌دایره سمت راست مربوط به امپدانس الکتروولیت بوده و همان‌طور که مشاهده می‌شود به دلیل کم بودن فاصله بین دو الکتروود ($30 \mu m$) ضخامت الکتروولیت کم بوده و در تمامی نمودارها در سمت راست نیم‌دایره واضحی دیده نمی‌شود.

امپدانس در ناحیه صفر تا نیم‌دایره وسط، ناشی از مقاومت لایه ITO و در برخی موارد نحوه اتصال لایه TiO_2 به صفحه ITO



شکل ۱۲: طیف امپدانس سلول‌های ساخته شده

۵- مراجع

- [1] J. Desilvestro, M. Graetzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, "Highly efficient sensitization of titanium dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 2988-2990.
- [2] B.O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 1991, 353, 737-740.
- [3] M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells: A brief overview", *Solar Energy*, 2011, 85, 1172-1178.
- [4] M.R. Narayan, "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers", *Renewable and Sustainable Energy Rev*, 2012, 16, 208-215.
- [5] G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, B. Gupta, "Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 69, 705-718.
- [6] H. Zhou, L. Wu, Y. Gao, T. Ma, "Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, 219, 188-194.
- [7] M. Hosseinzhad, "Investigation of Effect Electrolyte on Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Indoline Dyes", *Journal of advanced materials and technologies*, 2016, 5, 11-16.
- [8] N. Sawhney, A. Raghav, S. Satapathi, "Utilization of Naturally Occurring Dyes as Sensitizers in Dye Sensitized Solar Cells", *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2017, 7, 539-544.
- [9] M.A.M. Al-Alwani, N.A. Ludin, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, "Extraction, preparation and application of pigments from *Cordyline fruticosa* and *Hyllocereus polyrhizus* as sensitizers for dye-sensitized solar cells", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 179, 23-31.
- [10] S. Dayang, M. Irwanto, N. Gomesh, B. Ismail, "Natural Dyes from Roselle Flower as a Sensitizer in Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)", *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 2018, 9, 191-197.
- [11] G. Calogero, J. Barichello, I. Citro, P. Mariani, L. Vesce, A. Bartolotta, A. Di Carlo, G. Di Marco, "Photoelectrochemical and spectrophotometric studies on dye-sensitized solar cells (DSCs) and stable modules (DSCMs) based on natural apocarotenoids pigments", *Dyes and Pigments*, 2018, 155, 75-83.
- [12] S. Rajkumar, M. Nirmal Kumar, K. Suguna, S. Muthulakshmi, R. Ashok Kumar, "Enhanced Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using Natural Cocktail Dye as Sensitizer", *Optik*, 2019, 178, 224-230.
- [13] A. Nakhaei Madih, A. Khorsand Zak, R. Pilevar Shahry, R. mastan, "Synthesis and Characterization of Zn_{1-x}CoxO Nanopigments Their Colorimetric Investigations", *Journal of advanced materials and technologies*, 2019, 8, 73-79.
- [14] M. Grätzel, "Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells", *Accounts of chemical research*, 2009, 42, 1788-1798.
- [15] G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells", *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42, 1819-1826.
- [16] S. Ardo and G. J. Meyer, "Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces", *Chemical Society Reviews*, 2009, 38, 115-164.
- [17] R. Jose, V. Thavasi, and S. Ramakrishna, "Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92, 289-301.
- [18] D. Hanaor, M. Michelazzi, P. Veronesi, C. Leonelli, M. Romagnoli, and C. Sorrell, "Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents", *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31, 1041-1047.
- [19] J. H. Dickerson and A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition of nanomaterials", *Springer*, 2012, 50, 1258-1264.
- [20] D. Hanoar, M. Michelazzi, P. Veronesi, C. Leonelli, M. Romagnoli, C. Sorrell, "Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents", *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31, 1041-1047.
- [21] S. Dor, S. Rühle, A. Ofir, M. Adler, L. Grinis, A. Zaban, "The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticle agglomerates", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2009, 342, 70-75.
- [22] L. Grinis, S. Dor, A. Ofir, A. Zaban, "Electrophoretic deposition and compression of titania nanoparticle films for dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 198, 52-59.
- [23] L. Shooshtari, M. Rahman, F. Tajabadi, N. Taghavinia, "TiO₂ Fibers Enhance Film Integrity and Photovoltaic Performance for Electrophoretically Deposited Dye Solar Cell Photoanodes", *Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3, 638-641.
- [24] http://vtscience.com/EPD_Pages/What_is_EPD.html.
- [25] H. Hug, M. Bader, P. Mair, Th. Glatzel, "Biophotovoltaics: natural pigments in dye-sensitized solar cells", *Ap-*

- plied Energy, 2014, 115, 216–225.
- [26] I. Shin, H. Seo, M.K. Kim, K. Prabakar, H.J. Kim, “Analysis of TiO₂ thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy”, *Current Applied Physics*, 2010, 10, S422-5424.
- [27] Y. Li, K. Yoo, D.K. Lee, J.H. Kim, N.G. Park, K. Kim, M.J. Ko, “Highly bendable composite photoelectrode prepared from TiO₂/polymer blend for low temperature fabricated dye-sensitized solar cells”, *Current Applied Physics*, 2010, 10, e171-e175.
- [28] M. Hamadianian, H. Sayahi, A.R. Zolfaghari, “Modified multistep electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticles to prepare high quality thin films for dye-sensitized solar cell”, *Journal of Materials Science*, 2012, 47, 5845-5851.
- [29] L. Mart, L. F. Julio, J. Burillo, J. Sanzd, A.M. Mainara, A. Gonzlez. Colomab, “Comparative chemistry and insect antifeedant action of traditional (Clevenger and Soxhlet) and supercritical extracts (CO₂) of two cultivated wormwood (*Artemisia absinthium* L.) populations”, *Industrial Crops and Products*, 2011, 34, 1615– 1621.
- [30] A. Gonzalez-Colomaa, M. Bailena, C.E. Diazb, B.M. Fragab, R. Martinez-Diaz, G.E. Zuñigad, R.A. Contreras, R. Cabrerae, J. Burillo, “Major components of Spanish cultivated *Artemisia absinthium* populations: Antifeedant, antiparasitic, and antioxidant effects”, *Industrial Crops and Products*, 2012, 37, 401– 407.
- [31] H. Hussain, Sh. Aziz, Gh. A. Miana, V.U. Ahmad, S. Anwar, I. Ahmed, “Minor chemical constituents of *Verbascum thapsus*”, *Biochemical Systematics and Ecology*, 2009, 37, 124–126.
- [32] A Karioti, C. Furlan, F.F. Vincieri, A. Bilia, “A validated HPLC-DAD and HPLC-ESI-MS method for the analysis and quality control of *Viola odorata* aqueous preparations”, *Planta Med*, 2011, 77, PA30.
- [33] H.S. Siddiqi, M.H. Mehmood, N.U Rehman, A.H. Gilani, “Studies on the antihypertensive and antidyslipidemic activities of *Viola odorata* leaves extract”, *Lipids in Health and Disease*, 2012, 11, 6.
- [34] A. Vishala, K. Parveena, S. Pooja, N. Kannappan, Sh. Kumard, Diuretic, “Laxative and Toxicity Studies of *Viola odorata* Aerial Parts”, *Pharmacologyonline*, 2009, 1, 739-748.
- [35] M. Naeemi, I. Naveed, S.M. Saqlan Naqvi, T. Mahmood, “Standardization of tissue culture conditions and estimation of free scavenging activity in *viola odorata* L.”, *Pak. J. Bot*, 2013, 45, 197-202.
- [36] O. Singh, Z. Khanam, N. Misra, M. Kumar Srivastava, “Chamomile (*Matricaria chamomilla* L.): An overview”, *Pharmacogn Rev.*, 2011; 5, 82–95.
- [37] M. Puchalska, M. Orlińska, M.A. Ackacha, K. Połec-Pawlak, “Identification of anthraquinone coloring matters in natural red dyes by electrospray mass spectrometry coupled to capillary electrophoresis”, *Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 38, 1252-1258.
- [38] B.H. Patel, “Handbook of Textile and Industrial Dyeing : Principles, Processes and Types of Dyes”, 2011.
- [39] <http://en.wikipedia.org/wiki/Lavandula>.
- [40] S. Gonçalves, A. Romano, “In vitro culture of lavers (*Lavandula* spp.) and the production of secondary metabolites”, *Biotechnology Advances*, 2012. 31 166-174.
- [41] A. Shafaghat, F. Salimi, V. Amani-Hooshyar, “Phytochemical and antimicrobial activities of *Lavandula officinalis* leaves and stems against some pathogenic microorganisms”, *Journal of Medicinal Plants Research*, 2012, 6, 455-460.
- [42] I. Spiridon, S. Colceru, N. Anghel, C.A. Teaca, R. Bodirlau, A. Armatu, “Antioxidant capacity and total phenolic contents of oregano (*Origanum vulgare*), lavender (*Lavandula angustifolia*) and lemon balm (*Melissa officinalis*) from Romania”, *Natural Product Research: Formerly Natural Product Letters*, 2011, 25, 1657-1661.
- [43] A.Nitzsche, S.V. Tokalov, H.O. Gutzeit, J. Ludwig-Müller, “Chemical and Biological Characterization of Cinnamic Acid Derivatives from Cell Cultures of Lavender (*Lavandula officinalis*) Induced by Stress and Jasmonic Acid”, *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52, 2915–2923.
- [44] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, “Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 6595-6663.