

## سنتز بنزو زانتین-۳،۴- کربوکسیلیک انیدرید و ساخت سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا

نوید صنوبری<sup>۱</sup>، کمال الدین قرنجیگ<sup>۲\*</sup>، فرهود نجفی<sup>۳</sup>، سیامک مرادیان<sup>۴</sup>

۱ دانشجوی دکتری، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

۲ استاد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

۳ قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

۴ استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنیها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

۵ استاد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۱۰/۱۱

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۲/۰۷

چکیده

در این پژوهش، یک ماده رنگزای آلی بر پایه بنزو زانتین-۳،۴- کربوکسیلیک انیدرید به منظور استفاده در ساخت سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا سنتز شد. در این راستا، آسفنتین به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار گرفت و واکنش‌های پی در پی برم دار کردن، نیترودار کردن، اکسایش، احیا، فنوکسی دار کردن و بستن حلقه انجام شد تا ترکیب بنزو زانتین-۳،۴- کربوکسیلیک انیدرید بدست آید. مواد واسطه و ماده رنگزای نهایی با استفاده از روش‌های نوبلور شدن و کروماتوگرافی ستونی خالص سازی شده و با روش‌های آنالیز دستگامی آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای، طیف سنجی مرئی-فرابنفش و طیف سنجی جرمی شناسایی شدند. در نهایت ترکیب سنتز شده در ساخت سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا به عنوان حساس کننده نوری به کار گرفته شد. پارامترهای فتوولتائیک سلول خورشیدی ساخته شده توسط شبیه ساز خورشیدی مورد بررسی قرار گرفت و با نمونه سلول خورشیدی ساخته شده توسط ماده رنگزای N719 مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که نسبت بازده سل خورشیدی ساخته شده با ماده رنگزای بنزو زانتین-۳،۴- کربوکسیلیک انیدرید نسبت به بازده سل ساخته شده با ماده رنگزای N719 در حدود ۳۴ درصد است.

سنتز، بنزو زانتین-۳،۴- کربوکسیلیک انیدرید، سلول‌های

خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، پارامترهای فتوولتائیک

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

یکی از مهمترین مسائل پیش رو بشر تامین انرژی برای زندگی روزمره و استفاده در صنعت است. امروزه بیشترین مصرف کننده منابع انرژی بخش صنعت بوده و منبع اصلی تامین کننده انرژی صنایع مختلف، سوخت‌های فسیلی می‌باشد [۱]. اما نقص اصلی سوخت‌های فسیلی آن است که محیط زیست را به شدت آلوده می‌کنند. بنابراین تحقیق و مطالعه برای جایگزینی این منابع به خصوص توسط منابع تجدید پذیر انرژی که دوست‌دار محیط زیست هستند، بسیار مورد توجه است. یکی از مهمترین منابع انرژی‌های تجدیدپذیر خورشید است. انرژی خورشید می‌تواند به طور مستقیم یا غیر مستقیم برای گرم کردن، روشن کردن و تولید الکتریسیته مورد استفاده قرار گیرد [۲]. اکنون فناوری‌های متنوع و پیشرفته‌ای به عنوان مثال سیستم‌های فوتولتائیک برای استفاده از انرژی خورشید در حال تحقیق و بررسی است. سلول‌های خورشیدی که انرژی خورشید را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند، در سه نسل مختلف طراحی و عرضه شده‌اند که سومین نسل آنها به سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا (DSSC) مربوط است [۲]. گرانزل و همکارانش در سال ۱۹۹۱ برای اولین بار سلول‌های خورشیدی حساس شده با مواد رنگزا را بر پایه کمپکس‌های آلی-معدنی روتنیوم ارائه نمودند [۳]. این سلول‌ها که "سلول‌های گرانزل" نیز نامیده می‌شوند، به دلیل هزینه پایین ساخت و مواد اولیه مصرفی و بازدهی بالا در تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته نسبت به نسل اول (سلول‌های خورشیدی سیلیکونی) و نسل دوم (سلول‌های خورشیدی لایه نازک) توجه جامعه علمی دنیا را به صورت قابل توجهی به خود جلب کرده‌اند. این سلول‌ها که بر پایه مواد رنگزای آلی-معدنی روتنیوم هستند دارای بازده تبدیل انرژی به الکتریسیته حدود ۱۱ درصد هستند [۴].

با توجه به روش‌های پیچیده سنتز و خالص سازی، کمبود منابع طبیعی فلزات سنگین، قیمت بالای این ترکیبات و از سوی دیگر تلاش برای تولید انبوه فناوری سلول‌های خورشیدی سبب شده است که از مواد رنگزای آلی بدون فلز به عنوان حساس کننده نوری در این سلول‌ها استفاده شود. با توجه به تنوع ساختاری و امکان سنتز مواد رنگزای آلی بدون فلز می‌توان انتظار داشت تا طراحی‌های ساختاری متنوع‌تری از این ترکیبات بدست آید [۵]. در این راستا، مواد رنگزای آلی مختلفی در سلول‌های خورشیدی حساس شده با مواد رنگزا به کار رفته‌اند که از جمله آنها می‌توان به کومارین [۶]، همی سیانین [۷]، پلی ان [۸]، تیوفن [۹]، ایندولین [۱۰]، زانتین [۱۱]، پرین [۱۲]، پورفیرین [۱۳]، مروسیانین [۱۴]، کتکول [۱۵]، سیانین [۱۶] و فتالوسیانین [۱۷] اشاره کرد [۱۸].

بررسی‌های اخیر نشان می‌دهد که سنتز مواد رنگزای آلی در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا در راستای تنوع بخشی، افزایش راندمان، کاهش قیمت، سهولت سنتز و خالص سازی، افزایش پایداری و کاهش سمیت حرکت کرده است. در این راه مواد رنگزای آلی

متعددی سنتز شده و در مقالات به چاپ رسیده‌اند [۱۹-۶]. مطابق با آخرین بررسی‌های ما، سنتز و کاربرد ماده رنگزای بنزوزانتین-۴،۳- کربوکسیلیک انیدرید در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا تا کنون مورد بررسی قرار نگرفته است. لذا در این مقاله سنتز یک ماده رنگزای آلی بر پایه بنزوزانتین-۴،۳- کربوکسیلیک انیدرید از آسفتین گزارش شده و عملکرد آن در ساخت یک سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا مورد بررسی قرار خواهد گرفت. آسفتین یک ماده ارزان قیمت است که در قطران زغال سنگ وجود دارد. این ماده برای سنتز مواد رنگزای آلی یک منبع بسیار مهم است و پایه و اساس ترکیبات نفتالیمیدی را تشکیل می‌دهد. نفتالیمیدها به عنوان مواد رنگزای اسیدی، بازیک و دیسپرس مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. آنها علاوه بر این در سنتز ترکیبات هوشمند مانند حسگرها به کار رفته‌اند. آسفتین بدلیل داشتن گروه‌های متیلن حلقوی متصل به گروه نفتالینی دارای فعالیت خوبی برای انجام واکنش‌های شیمیایی از قبیل هالوژن دار کردن، نیتراسیون، سولفوناسیون، اکسایش و غیره است [۲۰]. ضمناً ویژگی‌های فوتولتائیک سلول ساخته شده نیز مطالعه شده و ترازهای HOMO و LUMO ماده رنگزا با محاسبات تئوری اوربیتال مولکولی مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد و حلال‌های به کار رفته در این پژوهش آسفتین (۹۶٪)، N-برمو سوکسینیمید (NBS) (۹۹٪)، دی متیل فرمالدئید (۹۹٫۸٪)، اسید نیتریک دود کننده (۹۹٫۵٪)، دی کرومات سدیم (۹۹٫۵٪)، کلرید قلع (۹۸٪)، اسید کلریدریک (۳۷٪)، هیدروکسید پتاسیم (۸۵٪)، سیلیکاژل، نیتريت سدیم (۹۹٪) و سولفات مس (۹۹٪) همگی از شرکت مرک تهیه شدند و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. استیک اسید (۹۰٪) مصرفی در این پژوهش از شرکت مجلی تهیه شد. الکتروود کاتد، شیشه رسانای FTO و خمیر دی اکسید تیتانیوم از شرکت شریف سولار تهیه شد.

برای اندازه گیری طیف جذبی ماده رنگزای سنتز شده در محدوده طول موج ۳۸۰ تا ۸۰۰ نانومتر از دستگاه طیف‌سنج UV-Visible مدل CECIL 9200 استفاده شد. همچنین برای تایید ساختارهای شیمیایی مواد سنتز شده از دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته‌ای مدل Bruke-Avance DRX 500 MHz، دستگاه طیف‌سنجی IR مادون قرمز مدل Perkin Elmer Spectrum one و دستگاه طیف‌سنج جرمی مدل Agilent Technology (HP) استفاده شد. نقطه ذوب مواد سنتز شده بوسیله دستگاه Buchi Melting Point B-545 بدست آمد. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از امپدانس جریان متناوب (AC) (پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Autolab-302N) در محدوده فرکانسی ۱۰۰ mHz تا ۱ MHz انجام شد. منحنی‌های جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی

نوبلور گردید. بدین ترتیب محصولی به وزن ۱۰/۸۴ گرم با نقطه ذوب ۳۰۳/۸ درجه سانتی گراد بدست آمد.

#### ۲-۲-۴ سنتز ۴-آمینو-۵-برمو-۸،۱-انیدرید نفتالیک

۱۰/۵ گرم از ترکیب سنتز شده ۴-برمو-۵-نیترو-۸،۱-انیدرید نفتالیک به مخلوطی شامل ۵۰ گرم کلرید قلع (II) و ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ افزوده شد و به مدت ۲ ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت. سوسپانسیون حاصل خنک شده و صاف شد. محصول زرد رنگ با اسید استیک گلاسیال نوبلور شد و ۸/۰۶ گرم ماده خالص با نقطه ذوب ۳۰۲ درجه سانتی گراد بدست آمد.

#### ۲-۲-۵ سنتز ۵-آمینو-۵-فنوکسی-۸،۱-انیدرید نفتالیک

مخلوطی از ۲/۵ گرم ۴-آمینو-۵-برمو-۸،۱-انیدرید نفتالیک، ۵ گرم ۳-متا کروزل و ۱/۵ گرم هیدروکسید پتاسیم به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۳۰ تا ۱۴۰ درجه سانتی گراد همزده شد. محصول ذوب شده با ۱۵۰ میلی لیتر آب داغ رقیق شده و با اسید استیک خنثی شد. این مخلوط به مدت ۲ ساعت راکد گذاشته و مایع آن جدا گردید. محصول جامد باقیمانده با آب شستشو داده شده و خشک گردید. مقدار ماده بدست آمده ۲/۲ گرم بود. پس از آن، ماده خشک شده در کلروبنزن حل شده و با ستون کروماتوگرافی خالص شد. برای این منظور از تولوئن حاوی ۱،۵٪ اتیل استات به عنوان شوینده و از سیلیکاژل به عنوان جاذب استفاده گردید. بدین ترتیب ماده‌ای با نقطه ذوب ۲۸۰ درجه سانتی گراد بدست آمد. دیگر ویژگی‌های طیف سنجی ماده سنتز شده در جدول ۱ آمده است.

#### ۲-۲-۶ سنتز ماده رنگزا

۰/۲ گرم از ۴-آمینو-۵-فنوکسی-۸،۱-انیدرید نفتالیک خالص شده با ۱ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ مخلوط شده و سوسپانسیون حاصل با ۱ میلی لیتر اسید استیک گلاسیال در دمای ۵ درجه سانتی گراد رقیق شد. به این مخلوط به آرامی و همراه همزدن نیتروزیل سولفوریک اسید (۰/۰۸) گرم نیتريت سدیم و ۰/۵ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ) اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۳ تا ۵ درجه سانتی گراد همزده شد تا محلول نمک دی آزونیوم بدست آید. محلول دی آزونیوم با ۲ میلی لیتر اسید استیک گلاسیال رقیق شده و در طی ۲ ساعت به صورت قطره قطره به محلول جوشان سولفات مس (II) هیدراته در ۷ میلی لیتر آب و ۲ میلی لیتر اسید استیک گلاسیال افزوده شد. محلول به مدت ۱ ساعت جوشانده و با ۵ میلی لیتر آب رقیق شد. مخلوط حاصل صاف شده و به روش کروماتوگرافی ستونی خالص شد. حلال مصرفی در کروماتوگرافی تولوئن- اتیل استات ۱/۵٪ بود. بدین ترتیب ۰/۱۲ گرم محصول قهوه‌ای روشن با نقطه ذوب ۲۹۰ درجه سانتی گراد بدست آمد (راندامان ۷۲٪). ضمناً وزن مولکولی ماده رنگزای سنتز شده که توسط

حساس شده به مواد رنگزا تحت تابش نور سفید به عنوان نور خورشید شبیه‌سازی شده (AM1.5, 100 mW.cm<sup>-2</sup>) با استفاده از دستگاه ( SOLAR SIMULATOR MODEL SIM-1000 ) به‌وسیله برنامه PalmSenc Pc اندازه‌گیری شد. مطابق با منحنی‌های J-V، ضریب پرشدگی (FF) و بازده کلی تبدیل انرژی (η) محاسبه شد.

#### ۲-۲-۲ روش کار

##### ۲-۲-۲-۱ سنتز ۵-برمو آسنفتین

مخلولی شامل ۲۱/۰۲۵ گرم N-برموسوکسینیمید در ۶۰ میلی لیتر DMF تهیه شده و در دمای اتاق به سوسپانسیونی حاوی ۱۸ گرم آسنفتین در ۶۰ میلی لیتر DMF افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد تا واکنش کامل گردد. مخلوط حاصل به یک بشر حاوی ۱/۵ لیتر آب مقطر سرد انتقال یافت و سپس از صافی عبور داده شد. محصول بالای صافی با آب شستشو داده شده و در آن با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. بدین ترتیب ۲۵/۴ گرم محصول خام خشک بدست آمد. برای خالص سازی محصول خام از روش نوبلور کردن با اتانول استفاده شد و محصولی با راندامان بازده ۷۵٪ و نقطه ذوب ۵۲/۲ درجه سانتی گراد بدست آمد.

##### ۲-۲-۲-۲ سنتز ۵-برمو-۶-نیترو آسنفتین

مخلولی شامل ۱۹ گرم ۵-برموآسنفتین در ۱۶۰ میلی لیتر اسید استیک گلاسیال تهیه شده و در طی مدت ۳۰ دقیقه و در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد به مخلوط ۱۴ میلی لیتر اسید نیتریک دود کننده در ۳۲ میلی لیتر گلاسیال استیک اسید افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۰ تا ۱۵ درجه سانتی‌گراد همزده شد تا واکنش نیترودار کردن کامل شود. مخلوط حاصل صاف شده و چندین بار با آب سرد شستشو داده شد تا اسید اضافی از بین برود. در نهایت محصول بالای صافی در آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و با اسید استیک گلاسیال نوبلور شد. مقدار ماده بدست آمده ۱۴/۳۷ گرم با نقطه ذوب ۱۴۱/۲ درجه سانتی گراد بود.

##### ۲-۲-۳ سنتز ۴-برمو-۵-نیترو-۸،۱-انیدرید نفتالیک

۱۴ گرم ۵-برمو-۶-نیتروآسنفتین در مخلوطی از ۱۴۰ میلی لیتر گلاسیال استیک اسید و ۳۵ گرم دی کرومات سدیم افزوده و همزده شد. مخلوط واکنش به آرامی گرم شد تا به دمای جوش برسد. پس از آن، مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد تا محلول سبز پررنگ بدست آید. این مخلوط با ۱۴۰ میلی لیتر آب خنک رقیق شده و صاف گردید. محصول بالای صافی که رنگ نارنجی مایل به زرد است ابتدا با کمی اسید استیک گلاسیال شستشو داده شد و سپس با محلول آبی ۴٪ هیدروکسید سدیم (۱۱۲ میلی لیتر) در دمای ۵۰ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد همزده شد. محلول زیر صافی با اسید کلریدریک ۵٪ خنثی شده و رسوب حاصل پس از صاف شدن با اسید نیتریک غلیظ



جدول ۱: ویژگی های طیف سنجی ۴- آمینو-۵- فنوکسی-۸،۱- انیدرید نفتالیک.

FTIR (KBr) (Cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR: (DMSO) δ(ppm)	<sup>13</sup> C-NMR
3388, 3438 (N-H str primary amine), 2960 (C-H str, Ar), 2924 (C-H str. Aliph), 1731 (C=O str. anhydride), 1602, 1463 (C=C str. Ar), 1260, 1097 (C-O Str.).	2.46 (t, 3H), 4.07-4.08 (2H, NH <sub>2</sub> ), 6.86-6.95 (3H, 16-H, 12-H, 14-H), 7.04-7.24 (3H, 3-H, 6-H, 5-H), 8.43-8.72 (2H, 7-H, 2-H).	23.5-24.6 (C), 105.7-106.3 (C), 115.1-130.9 (10C), 131.2-137.4 (3C), 148.1-164.3 (4C).

جدول ۲: ویژگی های طیف سنجی ماده رنگزای سنتز شده.

FTIR (KBr) (Cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR: (DMSO) δ(ppm)	<sup>13</sup> C-NMR
2924 (C-H str, Ar), 2855 (C-H str. Aliph), 1728 (C=O str. anhydride), 1463, 1268 (C=C str. Ar), 1071 (C-O Str.).	2.46 (t, 3H), 6.76-6.85 (2H, 12-H, 14-H), 7.24-7.44 (2H, 3-H, 15-H), 8.13-8.82 (3H, 2-H, 6-H, 7-H).	23.5-24.6 (C), 105.7-106.3 (C), 115.1-130.9 (10C), 131.2-137.4 (3C), 148.1-164.3 (4C).

ماده رنگزای تجاری N719 به مدت ۲۰ ساعت در دمای اتاق قرار داده شدند. حلال مورد استفاده در تهیه محلول های ماده رنگزا، اتانول بود.

اسپکترسکوپی جرمی بدست آمده است ۳۰۹ گرم بر مول بود (m/z) = ۳۰۹. ویژگی های طیف سنجی ماده رنگزای سنتز شده در جدول ۲ نشان داده شده است.

## ۲-۴ ساخت سلول خورشیدی

برای ساخت سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا، الکترودهای آند و کاتد توسط یک ماده پلیمری به نام جدا کننده که یک فاصله ۳۰ میکرونی بین دو الکترودهای ایجاد می کند بر روی یکدیگر قرار داده شدند. سپس الکترودهای پرس شده در داخل آن خلا با دمای ۱۲۵ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. در نهایت از طریق منفذ موجود در الکترودهای کاتد، یک قطره از الکترولیت شامل جفت اکسایش و کاهش در حلال استونیتریل (I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>) بین دو الکترودهای تحت خلا تزریق شد. برای جلوگیری از نشست الکترولیت، منفذ موجود بر روی کاتد بوسیله یک ماده پلیمری پوشانده شد.

## ۲-۳ تهیه الکترودها

ورقه های شیشه ای رسانا FTO (مقاومت ورق ۱۵ Ω/cm<sup>2</sup> و ضخامت شیشه ۲/۲ میلی متر) ابتدا به ترتیب در محلول شوینده آب و صابون، محلول ۰/۱ مولار اسید کلریدریک در اتانول، استون و اتانول هر کدام به مدت ۶ دقیقه در حمام اولتراسونیک شستشو داده شده و خشک شدند. در مرحله بعد ورقه های FTO به مدت ۳۰ دقیقه در محلول آبی TiCl<sub>4</sub> با غلظت ۴۰ میلی مولار و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. بعد از شستشوی زیر لایه ها با آب و اتانول، در این مرحله خمیر TiO<sub>2</sub> در فاز بلوری آناناز با اندازه ذرات ۲۵-۲۰ نانومتری که سطح بسیار زیادی برای جذب ماده رنگزا فراهم می کند به روش دکتر بلید بر روی سطح رسانای FTO در ابعاد حدودی ۵/۵ × ۵/۵ سانتی متر مربع نشانده شد و در دمای ۱۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۶ دقیقه خشک گردید. در مرحله بعدی شیشه رسانای FTO روکش شده با لایه تیتان به آرامی و مرحله به مرحله تحت حرارت قرار گرفت بطوریکه دمای آن از دمای محیط به دمای ۳۲۵ درجه سانتی گراد افزایش یافت. شیشه روکش شده به مدت ۵ دقیقه در این دما قرار گرفت و سپس دمای آن از ۳۲۵ به ۳۷۵ درجه سانتی گراد افزایش یافت. پس از آن شیشه روکش شده به مدت ۵ دقیقه در این دما نگاه داشته شد. در مرحله بعد دمای کوره از ۳۷۵ به ۴۵۰ و سپس به ۵۰۰ درجه سانتی گراد رسانده شد و در هر مرحله به مدت ۱۵ دقیقه ثابت ماند [۲۱]. به منظور بهبود عملکرد الکترودها، دوباره شیشه روکش شده به مدت ۳۰ دقیقه در محلول آبی TiCl<sub>4</sub> با غلظت ۴۰ میلی مولار آغشته و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از آن الکترودها با آب و اتانول شستشو داده و خشک گردید. دوباره الکترودها اند مثل قبل تحت عملیات حرارتی قرار گرفت با این تفاوت که مدت زمان حرارت دهی در ۵۰۰ درجه سانتی گراد ۳۰ دقیقه بود. سپس الکترودها به آرامی تا دمای ۸۰ درجه سانتی گراد سرد شد. دو الکترودها آند تهیه شده بطور جداگانه در حمامی حاوی ۰/۴ میلی مولار از ماده رنگزای سنتز شده و

## ۳- نتایج و بحث

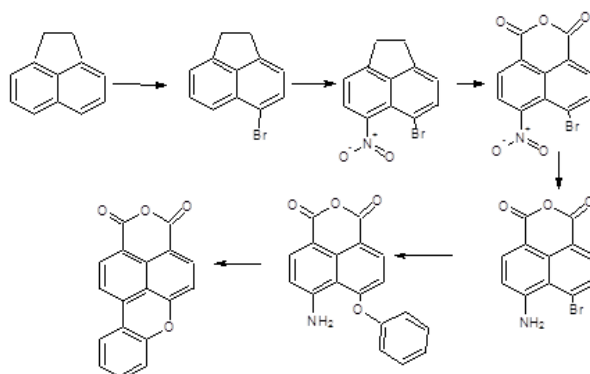
### ۳-۱ سنتز ماده رنگزا

در این پژوهش آسنفین در طی انجام واکنش های پی در پی برم دار کردن، نیترودار کردن، اکسایش و احیا به ۴- آمینو-۵- برم-۸،۱- انیدرید نفتالیک تبدیل شد (شکل ۱). این ترکیب در حضور یک ماده قلیایی با متاکرزول واکنش داده شد تا گروه فنوکسی جایگزین برم گردد. نتایج حاصل از طیف FTIR نشان می دهد که نوار مربوط به C-Br در ناحیه حدود ۵۰۰ تا ۵۵۰ cm<sup>-1</sup> از بین رفته است. ضمن اینکه گروه کربونیل انیدریدی در ناحیه حدود ۱۷۳۱ cm<sup>-1</sup> و N-H مربوط به آمین نوع اول در نواحی ۳۴۰۰ تا ۳۳۸۰ به صورت نوار دوتایی ظاهر شده است. آزمون HNMR نیز نشان می دهد که ماده رنگزای سنتز شده دارای ۹ پروتون آروماتیک و ۲ پروتون آمین نوع اول است (جدول ۱). واکنش بعدی بستن حلقه و تشکیل ماده رنگزای نهایی از طریق بر هم کنش داخل مولکولی شور است. برای این کار ۴- آمینو-۵- فنوکسی-۸،۱- انیدرید نفتالیک با نیتروزیل سولفوریک حاصل اثر اسید سولفوریک بر نیتريت سدیم دی آزوت شده و نمک دی آزونیوم حاصله در محیط اسیدی با سولفات مس جوشانده شد. ترکیب سنتز شده پس از خالص سازی به روش کروماتوگرافی ستونی

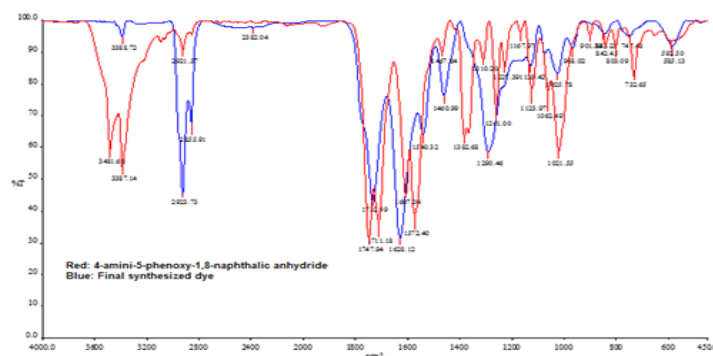
اکسید تیتانیوم به مدت ۲۰ ساعت در داخل این محلول قرار گرفت. بدین ترتیب ماده رنگزای سنتز شده جذب لایه‌های دی اکسید تیتانیوم شد. همانطوریکه از شکل ۳ پیداست طیف جذبی ماده رنگزا بر روی الکتروند آند نسبت به محلول ماده رنگزا، تغییر قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد که به دلیل ایجاد برهم‌کنش بین مولکول‌های ماده رنگزا با دی اکسید تیتانیوم است. لازم به ذکر است الکتروند آند بعد از قرار گیری در محلول ماده رنگزا به رنگ قهوه‌ای کم‌رنگ درآمد. اندازه گیری نوار جذبی آند در محدوده مرئی طیف نشان می‌دهد که طیف جذبی آند اختلاف قابل ملاحظه‌ای با طیف‌های محلول ماده رنگزا و دی اکسید تیتانیوم دارد. تغییر طول موج ماکزیمم جذب و کاهش شدت جذب نشان می‌دهد که بین ماده رنگزای جذب شده و دی اکسید تیتانیوم پیوند برقرار شده است. پیوند بین ماده رنگزا و دی اکسید تیتانیوم از طریق اتصال اکسیژن موجود در گروه کربونیل ماده رنگزا با Ti است (شکل ۴). بر هم کنش‌های بین ماده رنگزا و دی اکسید تیتانیوم از نوع دودندانه‌ای و چنگاله‌ای بین اکسیژن گروه کربونیل ماده رنگزا و تیتانیوم موجود در سطح فتوآند است و سبب تغییر طیف جذبی آند و ماده رنگزای خالص می‌شوند [۲۲]. این یافته

و خشک شدن به روش آنالیز دستگاهی شناسایی شد. آزمون FTIR عدم حضور آمین نوع اول را در نواحی  $3300 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3500 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. ضمن اینکه گروه کربونیل مربوط به ترکیب انیدریدی در ناحیه  $1728 \text{ cm}^{-1}$  به صورت یک نوار قوی ظاهر شده است (شکل ۲). حذف گروه آمین نوع اول به وسیله آزمون HNMR تایید شده و تعداد پروتونها با ساختار شیمیایی ماده رنگزا تطابق خوبی دارد (جدول ۲). همچنین آزمون اسپکتروسکوپی جرمی نشان می‌دهد که وزن مولکولی ترکیب سنتز شده  $309$  گرم بر لیتر است.

طیف جذبی محلول ماده رنگزای سنتز شده در دی متیل سولفوکسید نشان می‌دهد که این ماده یک نوار جذبی در ناحیه مرئی طیف دارد و طول موج ماکزیمم جذب آن در حدود  $580$  نانومتر است (شکل ۳). این نوار به انتقالات الکترونی  $\pi \rightarrow \pi^*$  نسبت داده می‌شود که از شدت جذب بالایی برخوردار است. به منظور ساخت سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا، لازم است تا ماده رنگزای سنتز شده بر روی الکتروند حاوی پوشش متخلخل دی اکسید تیتانیوم جذب شود تا الکتروند آماده بهره برداری گردد. در این راستا محلولی از ماده رنگزای سنتز شده در اتانول تهیه شده و الکتروند حاوی پوشش دی



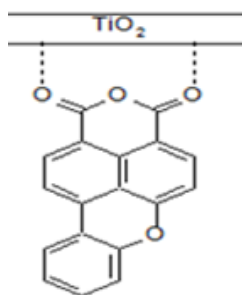
شکل ۱: مراحل مختلف سنتز ماده رنگزا بر پایه پایه بنزواتین-۴،۳- کربوکسیلیک انیدرید.



شکل ۲: طیف FTIR ماده رنگزای سنتز شده و ترکیب ۴-آمینو-۵-فنوکسی-۸،۱- نفتالیک انیدرید.

جذب مولار [۲۴] و همچنین بر هم کنش ضعیف تر آن با دی اکسید تیتانیوم نسبت داده می شود.

ضریب پرتشدگی و بازده تبدیل انرژی نوری به الکتروسیسته سلول های خورشیدی ساخته شده توسط ماده رنگزای سنتز شده و ماده رنگزای روتنیوم مطابق معادله های ۱ و ۲ بدست آمد. ضریب پرتشدگی به ترتیب عبارتند از: ۰/۴ و ۰/۳۸ که نشان می دهد که سلول های ساخته شده دارای اندازه کیفیت نسبتا یکسانی هستند. بهرحال برای سلول های با ضریب پرتشدگی تقریبا یکسان، لازم است تا بازده تبدیل انرژی نوری به الکتروسیسته محاسبه شود. نتایج نشان می دهد که بازده سلول خورشیدی ساخته شده توسط ماده رنگزای سنتز شده و ماده رنگزای روتنیوم به ترتیب ۱/۸۸ و ۵/۵۹ درصد است. همچنین توان خروجی سلول های خورشیدی ساخته شده با داده های منحنی جریان- ولتاژ مربوط به هر سلول محاسبه شد. شکل ۶ توان خروجی رسم شده را به عنوان تابعی از ولتاژ برای ماده رنگزای سنتز شده و ماده رنگزای N719 در ساخت سلول های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا را نشان می دهد. یافته ها حاکی از آن است که نوع ماده رنگزا و برهم کنش آن با دی اکسید تیتانیوم موجود بر روی الکتروود آند بر روی بازده سلول تاثیر قابل توجهی دارد.



شکل ۴: نحوه اتصال مولکول ماده رنگزا با دی اکسید تیتانیوم.

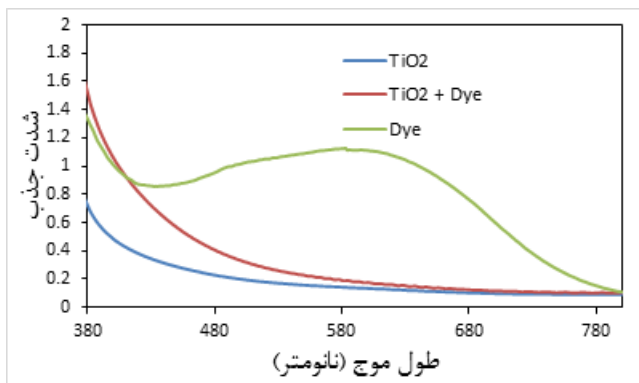
جدول ۳: پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی سلول های خورشیدی حساس شده با مواد رنگزای سنتز شده و N719.

ماده رنگزا	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\mu$ (%)
N719	۰/۷۲	۱۹/۹۵	۰/۳۸	۵/۵۹
سنتز شده	۰/۷۰	۶/۷۲	۰/۴۰	۱/۸۸

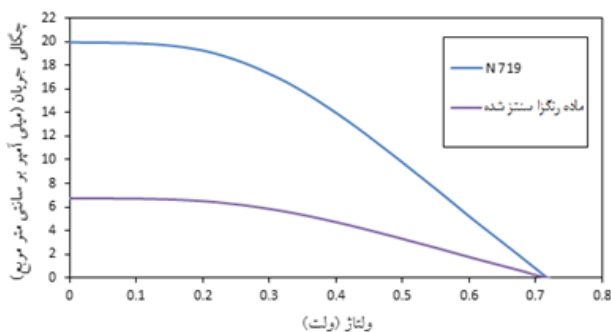
در مورد دیگر ترکیبات آلی سنتز شده که به عنوان حساس کننده مورد استفاده قرار گرفته اند نیز دیده شده است [۲۳].

### ۳-۲- بررسی پارامترهای فوتوالکتروشیمیایی سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزای سنتز شده

اندازه گیری جریان نوری و رسم آن بر حسب ولتاژ یک روش ساده و مفید برای ارزیابی کارایی یک سلول خورشیدی محسوب می شود. در این نمودار چهار فاکتور کلیدی دیده می شود که عبارتند از: ولتاژ نوری مدار باز که عبارتست از اختلاف پتانسیل الکتریکی دو انتهای سلول وقتی مدار باز است، چگالی جریان نوری اتصال کوتاه، ضریب پرتشدگی و بازده تبدیل انرژی نوری به الکتروسیسته (شکل ۵). ولتاژ نوری مدار باز به اختلاف انرژی سطح نوار هدایت مربوط به دی اکسید تیتانیوم و پتانسیل اکسایش احیاء الکترولیت بستگی دارد. این مقدار برای سلول های ساخته شده با ماده رنگزای سنتز شده و N719 به ترتیب ۰/۷ و ۰/۷۲ بدست آمد. همچنین مقدار چگالی جریان نوری اتصال کوتاه برای سلول خورشیدی حساس شده با ماده رنگزای بنزوزانتین ۶/۷۳ بود که تفاوت معنا داری با مقدار چگالی جریان سلول ساخته شده با N719 دارد (جدول ۳). کاهش مقدار چگالی جریان نوری اتصال کوتاه به کاهش مقدار ضریب



شکل ۳: طیف جذبی ماده رنگزا، الکتروود آند و دی اکسید تیتانیوم.



شکل ۵: منحنی های جریان- ولتاژ برای سلول های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزای سنتز شده و ماده رنگزای N719.

افزار Z-view می باشند. نتایج نشان می دهد که مقدار  $R_{ct2}$ ،  $R_{ct1}$  و  $R_s$  برای سلول های ساخته شده با مواد رنگزای سنتزی و ماده رنگزای N719 متفاوت است که نشانگر اتصال متفاوت این دو ماده رنگزا با  $TiO_2$  می باشد [26]. حضور گروه های کربوکسیلیک اسید در ساختار ماده رنگزای N719 سبب شده است تا اتصال قوی تری بین ماده رنگزا و لایه های دی اکسید تیتانیوم بوجود آید و انتقال الکترون با سهولت بیشتری صورت گیرد و مقاومت درونی سلول خورشیدی کاهش یابد. لذا تفاوت مقاومت  $R_s$  در دو سلول خورشیدی ساخته شده با ماده رنگزای سنتزی و ماده رنگزای روتنیوم ناشی از اتصال ضعیف تر مولکول های ماده رنگزای بنزو زانتین-3،4- کربوکسیلیک انیدرید و دی اکسید تیتانیوم و جریان پذیری کمتر الکترون در سلول خورشیدی مربوطه است.

برای مقایسه نرخ باز ترکیب که یک عامل کاهش دهنده کارائی سلول به شمار می رود باید به مراحل ساخت فوتوآند و اعمال لایه 20 نانومتری دی اکسید تیتانیوم با آماده سازی محلول 40 میلی مولار  $TiCl_4$  که برای هر دو سلول به صورت مشابه انجام شده توجه کنیم. لذا به نظر می رسد نرخ باز ترکیب در هر دو سلول برابر باشد و دلیل بیشتر بودن کارائی سلول حاوی N719 به بیشتر بودن چگالی جریان و ولتاژ در سلول مربوطه است.

### 3-4- مورفولوژی فوتوآند

برای بررسی مورفولوژی فوتوآند ساخته شده از نمونه شیشه FTO با لایه دی اکسید تیتانیوم قبل و بعد از غوطه وری در محلول ماده رنگزای سنتز شده آزمون های میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی بر روی سطح الکتروآند انجام شد. نتایج در شکل های 8 و 9 آورده شده است [27]. همان طور که در شکل 8 دیده می شود، دیواره ها و سطوح دی اکسید تیتانیوم فوتوآند کاملا با لایه ای از ماده رنگزا پوشش داده شده است لذا در فرایند غوطه وری یک لایه ماده رنگزای سنتزی بر سطح الکتروآند جذب شده است [28]. با توجه به شکل 9 میزان زبری سطح فوتوآند با

$$FF = J_{max} \cdot V_{max} / J_{sc} \cdot V_{oc} \quad (1)$$

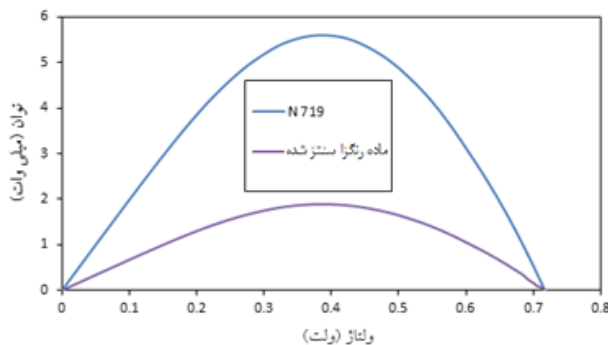
$$\eta = FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc} / P_{in} \quad (2)$$

که در آن  $J_{sc}$  و  $J_{max}$  به ترتیب دانسیته جریان نوری اتصال کوتاه و دانسیته جریان نوری ماکزیمم،  $V_{oc}$  و  $V_{max}$  ولتاژ نوری مدار باز و ولتاژ نوری ماکزیمم، FF ضریب پرشدگی،  $\eta$  بازده سلول و  $P_{in}$  توان نور ورودی است.

### 3-3- تحلیل نتایج آزمون طیف امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

برای بررسی مقاومت درونی سلول های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزای سنتز شده و N719 آزمون EIS گرفته شد. نتایج در شکل 7 و داده های آنالیز شده در جدول 4 خلاصه شده اند. به طور معمول طیف امپدانس سلول خورشیدی ساخته شده دو نیم دایره نشان می دهد، که به واکنش الکتروشیمیایی در الکتروآند مخالف پلاتین، انتقال بار در  $TiO_2$  / ماده رنگزا / الکترولیت و فرایند نفوذ واربرگ  $I_3^-/I^-$  مربوط می شود. مدار معادل بر اساس نرم افزار Z-View و به عنوان بهترین مدار مطابق با داده های مساله انتخاب شده است. المان های مدار شامل مقاومت انتقال بار سطح مشترک، المان فاز ثابت، امپدانس واربرگ و مقاومت سری است.  $R_{ct1}$  مقاومت انتقال الکترون در سطح مشترک پلاتین / الکترولیت، و  $R_{ct2}$  مقاومت انتقال الکترون در سطح مشترک  $TiO_2$  / ماده رنگزا / الکترولیت است. CPE ظرفیت داخلی را نشان می دهد که به زبری الکتروآندها که باعث فشردگی شدن نیم دایره به بیضی در منحنی نایکوئیست می شود، توجه دارد [25].

همان طور که در جدول 4 نشان داده شده است، برای سلول ساخته شده با ماده رنگزای سنتزی و ماده رنگزای N719، مقاومت انتقال بار  $R_{ct1}$  1.09 و 72/3 اهم، مقاومت انتقال بار سطح مشترک  $TiO_2$  / ماده رنگزا / الکترولیت  $R_{ct2}$  برابر 28/7 و 23/4 اهم و مقاومت سری مدار (RS) 29/4 و 25/76 اهم به دست آمد. نتایج مقاومت های بدست آمده بر اساس برآورد نرم



شکل 6: منحنی های توان-ولتاژ برای سلول های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزای سنتز شده و مقایسه آن با ماده رنگزای N719.



محاسبات تئوری اوربیتال مولکولی استفاده شد. تصاویر اوربیتالهای مولکولی ماده رنگزای سنتز شده نشان می‌دهد که دانسیته الکترون در ماده رنگزا در سطوح بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده بیشتر ناشی از اوربیتالهای  $\pi$  واحد الکترون دهنده زانتین است (شکل ۱۰). در حالی که سطوح پایین‌ترین اوربیتالهای اشغال نشده ماده رنگزا اکثراً ناشی از اوربیتالهای  $\pi^*$  با مشارکت عمده واحد الکترون گیرنده انیدرید می‌باشد. لذا انتقال الکترون در این ماده رنگزا از بالاترین اوربیتال اشغال شده به سمت پایین‌ترین

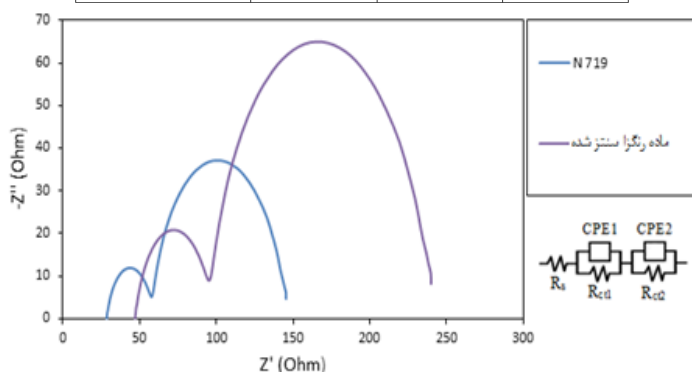
دی اکسید تیتانیوم ۲۵۹ نانومتر و همین میزان برای فوتوآند بعد از غوطه‌وری در محلول ماده رنگزای سنتزی به ۲۰۵ نانومتر کاهش یافته است که بر جذب ماده رنگزا بر سطح  $\text{TiO}_2$  دلالت دارد.

### ۳-۵- محاسبات اوربیتال مولکولی

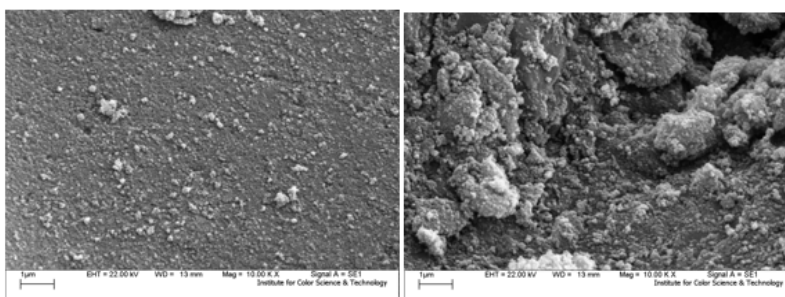
برای بررسی و اطمینان از وجود شکاف مناسب انرژی بین سطوح بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) ماده رنگزای سنتز شده از

جدول ۴: نتایج آنالیز داده‌های طیف امپدانس الکتروشیمیایی مواد رنگزای سنتز شده و ماده رنگزای N719

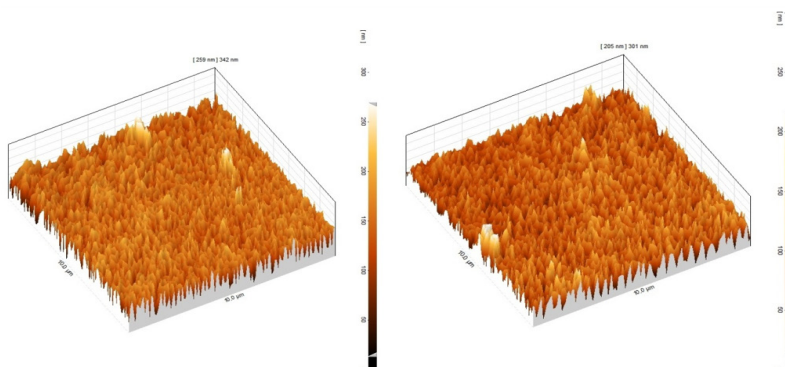
ماده رنگزا	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct1}$ ( $\Omega$ )	$R_{ct2}$ ( $\Omega$ )
N719	۲۵/۷۶	۷۲/۳	۲۳/۴
سنتز شده	۲۹/۴	۱۰/۹	۲۸/۷



شکل ۷: مقاومت درونی همراه با مدار معادل حاصل از آزمون طیف امپدانس الکتروشیمیایی سلولهای خورشیدی حساس شده با مواد رنگزای سنتز شده و N719.



شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فوتوآندسمت چپ قبل و سمت راست بعد از غوطه‌وری در ماده رنگزا



شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی فوتوآندسمت چپ قبل و سمت راست بعد از غوطه‌وری در ماده رنگزا





شکل ۱۰: تصاویر سطوح اوربیتال های مولکولی ماده رنگزای سنتز شده

سلول ساخته شده با ماده رنگزای سنتزی حدود % ۳۴ بازده سلول ساخته شده بر پایه ترکیب روتنیوم است. با توجه به داشتن دامنه جذب گسترده تر ماده رنگزای N719 نسبت به ماده رنگزای سنتز شده و شکاف انرژی مناسب تر نسبت به سطوح انرژی دی اکسید تیتانیوم و در نتیجه تهییج بهتر الکترون، سلول خورشیدی بر پایه ماده رنگزای سنتز شده عملکرد ضعیف تری نسبت به سیستم مشابه بر پایه ترکیب روتنیوم دارد.

اوربیتال اشغال نشده است و شکاف سطوح انرژی ماده رنگزا برابر می باشد. برای این که ماده رنگزا بتواند جریان مناسب الکترون ایجاد کند باید سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده آن از سطح مربوطه برای دی اکسید تیتانیوم بیشتر و سطح انرژی پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده آن از سطح مربوطه پتانسیل اکسایش احیا الکترولیت یدید کمتر باشد [۲۹]. این شرایط برای ماده رنگزای سنتز شده برقرار است. میزان تراز انرژی LUMO ماده رنگزای سنتز شده (۲,۵۴-) از سطح انرژی باند هدایت دی اکسید تیتانیوم منفیتر است و تراز انرژی HOMO ماده رنگزا (۵,۹۳-) از تراز انرژی اکسایش احیاء الکترولیت یدید مثبتتر است و شرایط برای انتقال الکترون تهییج شده نوری از بخش الکترون دهنده HOMO به الکترون گیرنده LUMO و از آنجا به باند هدایت لایه دی اکسید تیتانیوم و از سوی دیگر بازتولید ماده رنگزا با پذیرش الکترون از الکترولیت مهیا است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز یکماده رنگزای آلی بر پایه بنزوزانتین-۳،۴- کربوکسیلیک انیدرید از آسنفترین به عنوان ماده اولیه مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، آسنفترین در اثر انجام یکسری واکنش های پشت سر هم برم دار کردن، نیترودار کردن، اکسید و احیا به ترکیب ۴-آمینو-۵- برم-۸،۱- نفتالیک انیدرید تبدیل شد. این ماده با فنل واکنش داده و محصول نهایی از طریق واکنش شور که شامل دی آزو تاسیون آروماتیک آمین نوع اول و بستن حلقه با سولفات مس است، بدست آمد. محصول نهایی به روش کروماتوگرافی ستونی خالص سازیشده و توسط آزمون های آنالیز دستگاهی طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته ای و اسپکتروسکوپی جرمی شناسائی و تایید شد.

ماده رنگزای سنتز شده در ساخت سلول خورشیدی حساس شده با مواد رنگزا به عنوان حساس کننده نوری به کار گرفته شد و بازده تبدیل انرژی الکتریکی ۱/۸۸ درصد برای آن بدست آمد. به منظور مقایسه عملکرد ماده رنگزا، یک سلول خورشیدی دیگر بر پایه ترکیبات روتنیوم ساخته و خواص فوتولتایی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بازده تبدیل نور به انرژی الکتریکی

۵- مراجع

- tion potential of pheophorbide sensitizer. The Journal of Physical Chemistry C 112.11(2008), 4418-4426.
- [15] K. Sayama, K. Hara, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, Y. Abe, H. Sugihara, H. Arkawa, Photosensitization of a porous TiO<sub>2</sub> electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain." Chemical Communications 13(2000), 1173-1174.
- [16] Y. Wang, K. Hang, N. A. Anderson, T. Lian, Comparison of electron transfer dynamics in molecule-to-Nanoparticle and intramolecular charge transfer complexes. The Journal of Physical Chemistry B 107.35(2003), 9434-9440.
- [17] K. Takechi, P. K. Sudeep, P. V. Kamat. Harvesting infrared photons with Tricarbocyanine Dye Clusters. The Journal of Physical Chemistry B 110.33(2006), 16169-16173.
- [18] J. He, A. Hagfeldt, S. Lindquist, H. Grennberg, F. Korodi, L. Sun, B. Akermark, Phthalocyanine-sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by a novel anchoring method. Langmuir 17.9(2001), 2743-2747.
- [19] C. Mai, W. Huang, H. Lu, C. Lee, C. Chiu, Y. Liang, E. Diau, C. Yeh, Synthesis and characterization of diporphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. Chemical Communications 46.5(2010), 809-811.
- [20] M. A. Mekh, V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, 5,6-Bis(dimethylamino)acenaphthylene as an activated alkene and 'proton sponge' in halogenation reactions. Tetrahedron 62.52(2006), 12288-12296.
- [21] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar toelectric power conversion efficiency over 10%. Thin Solid Films 516(2008), 4613-4619.
- [22] Y. Ooyama and Y. Harima. Photophysical and Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. ChemPhysChem 13(2012), 4032 - 4080.
- [23] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin, Natural dyes as Photosensitizers for dye-sensitized solar cell. Solar energy 80.2 (2006), 209-214.
- [24] J. Zhang, G. Li, C. Kang, H. Lu, X. Zhao, C. Li, W. Li, Z. Bo. Synthesis of star-shaped small molecules carrying peripheral 1,8-naphthalimide functional groups and their applications in organic solar cells. Dyes and Pigments 115(2015), 181-189.
- [25] C. Hsu, K. Lee, J. Huang, C. Lin, C. Lee, L. Wang, S. Tsai, K. Ho, EIS analysis on low temperature fabrication of TiO<sub>2</sub> porous films for dye-sensitized solar cells. Electrochimica Acta 53.25(2008), 7514-7522.
- [26] 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 219.2-3(2011), 188-194.
- [27] B. Leia, P. Zhanga, H. Qiaoa, X. Zhenga, Y. Hua, G. Huang, W. Suna, Z. Suna, X. Zhang. A facile template-free route for synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> hollow spheres for dye-sensitized solar cell. Electrochimica Acta 143(2014) 129-134.
- [1] I. Hiroshi, T. Umeyama, and S. Ito, Large  $\pi$ -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. Accounts of chemical research 42.11(2009), 1809-1818.
- [2] H. Janne, Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests, Master's thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, 2002.
- [3] O. Brian, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. Nature 353.6346(1991), 737-740.
- [4] G. Michael, Photoelectrochemical cells. Nature 414.6861(2001), 338-344.
- [5] O. Yousuke, Y. Harima. Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells. European Journal of Organic Chemistry 2009.18(2009), 2903-2934.
- [6] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, H. Arkawa, A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%. Chemical Communications 6(2001), 569-570.
- [7] Z. Wang, F. Li, C. Huang, L. Wang, M. Wei, L. Jin, N. Li, Photoelectric conversion properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes sensitized with hemicyanine derivatives. The Journal of Physical Chemistry B 104.41(2000), 9676-9682.
- [8] K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. Chemical Communications 2(2003), 252-253.
- [9] T. Koki, K. Takimiya, T. Otsuo, A. K. Kawabuchi, S. Kajihara, Y. Harime, Development and photovoltaic performance of oligothiophene-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. Chemistry letters 35.6 (2006), 592-593.
- [10] H. Tamotsu, H. Miura, S. Uchida. Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells. Chemical Communications 24(2003), 3036-3037.
- [11] Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa, I. Imae, Y. Harima, Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor  $\pi$ -conjugated benzofuro [2, 3-c] oxazolo [4, 5-a] carbazole-type fluorescent dyes with a carboxyl group at different positions of the chromophore skeleton. Organic & Biomolecular Chemistry 5.13(2007), 2046-2054.
- [12] J. R. Mann, M. K. Gannon, T. C. Fitzgibbons, M. R. Detty, D. F. Watson, Optimizing the photocurrent efficiency of dye-sensitized solar cells through the controlled aggregation of chalcogenoxanthylum dyes on nanocrystalline titania films. The Journal of Physical Chemistry C 112.34(2008), 13057-13061.
- [13] S. Ferrere, B. A. Gregg, New perylenes for dye sensitization of TiO<sub>2</sub>. New Journal of Chemistry 26.9(2002), 1155-1160.
- [14] X. Wang, Y. Koyama, H. Nagae, Y. Wada, S. Sasaki, H. Tamikaki, Dependence of photocurrent and conversion efficiency of titania-based solar cell on the Q y absorption and one electron-oxida-

[28] H. M. A. Javed, W. Que, X. Yin, L. B. Kong, J. Iqbal, S. Mustafa. Investigation on the surface modification of TiO<sub>2</sub> nano-hexagon arrays based on photoanode with SnO<sub>2</sub> nanoparticles for highly-efficient dye-sensitized solar cells. *Materials Research Bulletin* 109(2019), 21-28.

[29] K. Lim, K. Song, Y. Kang, J. Ko. Organic sensitizers possessing carbazole donor and indeno[1,2-b]thiophene spacer for efficient dye sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* 119(2015),41-48.