

# بررسی اثر گروه‌های الکترون گیرنده مواد رنگزا بر عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

مترکان حسین نژاد\*<sup>+</sup>، کمال‌الدین قرنجیگ\*

گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

**چکیده:** سه ماده رنگزای آلی جدید دارای ۹-بوتیل فنوتیازین به عنوان گروه الکترون دهنده و سیانو آکرلیک اسید، تیواکسوتیازولیدین و تترازول به عنوان گروه الکترون گیرنده توسط فرایندهای استاندارد از فنوتیازین به عنوان ماده اولیه تهیه شد. مواد رنگزای سنتز شده به روش کروماتوگرافی خالص شده و توسط روش‌های آنالیز دستگاهی مانند نقطه ذوب،  $^1\text{H-NMR}$ ،  $\text{FT-IR}$  و آنالیز عنصری شناسایی شدند. ویژگی‌های اسپکتروسکوپی مواد رنگزای سنتز شده در محلول و در حالت جذب شده بر روی لایه دی اکسید تیتانیم مورد مطالعه قرار گرفت. طول موج بیشینه جذب مواد رنگزای سنتز شده به ترتیب در محلول ۴۱۵، ۴۳۲ و ۴۴۸ نانومتر و بر روی لایه تیتانیم دی‌اکسید ۴۴۰، ۴۵۶ و ۴۷۱ نانومتر است. مواد رنگزای خالص در ساختار سل خورشیدی نانو ساختار اعمال شد و ویژگی‌های فوتولتاییک آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بازده تبدیل مواد رنگزای آلی به ترتیب ۳٫۱۵٪، ۵٫۲۹٪ و ۵٫۷۹٪ است.

**واژه‌های کلیدی:** سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا؛ بازده تبدیل؛ مواد فوتونیک؛ گروه الکترون گیرنده.

**KEYWORDS:** Dye-sensitized solar cell; Conversion efficiency; Photovoltaic materials; Anchoring group.

## مقدمه

نزدیک به کمپلکس‌های آلی - معدنی هستند معرفی شدند [۴]. مواد رنگزای آلی که در سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شوند به صورت D- $\pi$ -A نشان داده می‌شوند که در آن D یک گروه الکترون دهنده،  $\pi$  یک سامانه مزدوج (پل مزدوج) و A یک گروه الکترون گیرنده است. ساختارهای بسیاری مانند کومارین‌ها، تیوفن‌ها، ایندولین‌ها و ... به عنوان مواد رنگزا در سلول‌های خورشیدی به کار می‌روند [۵، ۶]. یکی از ساختارهای به نسبت نوین که بازده و پایداری مناسبی دارد، ایندولین‌ها می‌باشد [۷]. بخش مهم مواد رنگزای آلی که قابلیت استفاده در سلول‌های خورشیدی را دارند گروه الکترون گیرنده است. این بخش سبب جذب مواد رنگزا بر روی لایه اکسید فلزی شده و سبب انتقال الکترون

سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا (DSSCs) به دلیل راندمان تبدیل مناسب و قیمت پایین نسبت به سل‌های خورشیدی سیلیکونی بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱]. در سال ۱۹۹۱ میلادی اولین سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا با استفاده از کمپلکس آلی - معدنی روتنیوم، توسط گراتزل و همکاران تهیه شد [۲]. سلول‌های خورشیدی تهیه شده از کمپلکس‌های آلی - معدنی بیش‌تر دارای بازده کوانتومی بالایی هستند (۱۰٪ تا ۱۴٪) اما در برابر تهیه و خالص‌سازی آن‌ها دشوار بوده و به دلیل حضور عناصر کمیابی مانند روتنیوم قیمت این ترکیب‌ها بسیار بالا است [۳]. برای حل این مشکل ساختارهای آلی بدون فلز که دارای بازده تبدیل و پایداری

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: hosseinnezhad-mo@icrc.ac.ir

• آدرس دیگر: قطب علمی رنگ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، صندوق پستی ۶۵۴-۷۶۵۱۶، تهران، ایران

نقطه ذوب هر یک از مواد رنگزا به وسیله دستگاه DSC: Perkin Elmer تولید شده در کشور آلمان اندازه‌گیری شد. برای بررسی ویژگی‌های جذبی و نشری مواد رنگزا به ترتیب از دستگاه اسپکتروفوتومتر در ناحیه مرئی - فرابنفش Double Beam CECIL 9200 و دستگاه فلورومتر Ocean Optics Usb2000flg استفاده شد. منحنی مشخصه چگالی جریان - ولتاژ هر سلول در روشی، با استفاده از یک شبیه‌ساز خورشیدی با شدت  $1000 \text{ W/m}^2$  و دستگاه مشخصه‌یاب جریان - ولتاژ (Cassy-e 524000) اندازه‌گیری شد.

### سنتر مواد رنگزا ۱

#### سنتر ماده رنگزای ۱ (Dye 1)

۹ میلی‌مول ۹- بوتیل - ۳ - فرمیل فنوتیازین و ۱۶ میلی‌مول (۱/۳۶ گرم) سیانو استیک اسید به ۴۰ میلی‌لیتر استونیتریل افزوده شد. به مخلوط واکنش ۸ میلی‌مول (۰/۶۸ گرم) پی‌پیریدین افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۰ ساعت بازچرخانی شد. پس از پایان واکنش مخلوط به‌دست آمده تا دمای اتاق سرد شده و رسوب به‌دست آمده صاف شد. فرآورده‌ی به‌دست آمده توسط کروماتوگرافی صفحه‌ای با حلال اتیل استات - هگزان به نسبت ۱۰:۱ خالص‌سازی شد. راندمان واکنش ۸۵٪ بود.

#### سنتر ماده رنگزای ۲ (Dye 2)

۸ میلی‌مول ۹- بوتیل - ۳ - فرمیل فنوتیازین و ۹ میلی‌مول رودانین - ۳ - استیک اسید به ۴۰ میلی‌لیتر اسید استیک افزوده شد. به مخلوط واکنش ۱۰۰ میلی‌گرم آمونیوم استات افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت بازچرخانی شد. پس از پایان واکنش مخلوط به‌دست آمده تا دمای اتاق سرد شده و رسوب به‌دست آمده صاف شد. فرآورده‌ی به‌دست آمده توسط کروماتوگرافی صفحه‌ای با حلال اتیل استات - اتانول به نسبت ۸:۱ خالص‌سازی شد. راندمان واکنش ۸۳٪ بود.

#### سنتر ماده رنگزای ۳ (Dye 3)

۶ میلی‌مول ۹- بوتیل - ۳ - فرمیل فنوتیازین و ۱۳ میلی‌مول ۲-(H۲-تترازول-۵-ایل) استونیتریل به ۴۰ میلی‌لیتر اتانول افزوده شد. به مخلوط واکنش ۶ میلی‌مول پی‌پیریدین افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت بازچرخانی شد. پس از پایان واکنش مخلوط به‌دست آمده تا دمای اتاق سرد شده و رسوب به‌دست آمده صاف شد. فرآورده‌ی به‌دست آمده توسط کروماتوگرافی صفحه‌ای

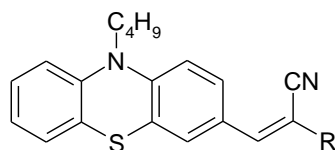
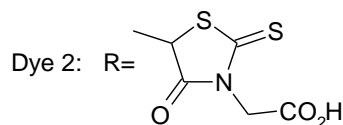
تهیه‌یافته می‌شود [۹، ۸]. از سال ۲۰۰۴ میلادی، بیش‌تر پژوهش‌ها بر روی اثر قرارگیری استخلاف‌های متنوع بر روی نیتروژن حلقه متمرکز شده است که نتیجه‌ها نشان داد حضور استخلاف‌های آروماتیک به دلیل افزایش سامانه مزدوج باعث بهبود بازده تبدیل می‌شود [۸]. در سال ۲۰۰۸ میلادی از ماده اولیه هگزاهیدروسیکلو پنتا‌ایندول در ساخت مواد رنگزای آلی استفاده شد که نتیجه‌ها نشان داد خلوص فرآورده و بازده افزایش یافته و با افزایش استخلاف‌های آروماتیک راندمان تبدیل نیز بهبود می‌یابد [۱۰]. در سال ۲۰۱۰ میلادی از فنوتیازین و ایمینودی‌بنزیل به عنوان ماده شروع کننده استفاده شد که کاربرد فنوتیازین سبب بهبود راندمان تبدیل و ثبات نوری شد [۱۱].

با توجه به اینکه مواد رنگزا یکی از مهم‌ترین اجزا در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بوده و نقش تولید الکترون را بر عهده دارند، مطالعه‌های زیادی بر روی این بخش انجام می‌شود. در پژوهش حاضر دو ماده رنگزای آلی عاری از فلز با استفاده از اجزای الکترون‌گیرنده گوناگون با قابلیت استفاده در سل خورشیدی معرفی و ویژگی‌های نوری آن بررسی شده است. در این مواد رنگزا ۹-بوتیل فنوتیازین به عنوان بخش الکترون‌دهنده و سیانو آکرلیک اسید، تیواکسوتیازولیدین و تترازول به عنوان واحد الکترون‌گیرنده استفاده می‌شود (شکل ۱). پس از تهیه و خالص‌سازی، ویژگی‌های جذبی و نشری هر یک از مواد رنگزای سنتر شده در حلال و در حالت لایه‌نشانی شده بر روی تیتانیم دی‌اکسید بررسی می‌شود. سپس پتانسیل اکسایش هر یک از مواد رنگزا با استفاده از فناوری ولتامتری چرخه‌ای تعیین شده و صحت ساختار موردنظر برای کاربرد در سلول خورشیدی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. سرانجام مواد رنگزای خالص‌سازی شده در ساختار سلول خورشیدی نانوساختار اعمال شده و ویژگی‌های فوتوولتاییک و راندمان تبدیل هر یک از آن‌ها مشخص می‌شود.

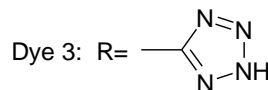
## بخش تجربی

### مواد و تجهیزات مورد استفاده

مواد اولیه شیمیایی مصرفی در این پژوهش همه از نوع آزمایشگاهی، از شرکت مرک تهیه شد. ماده واسطه ۹- بوتیل - ۳ - فرمیل فنوتیازین با روش گزارش شده در مقاله پیشین سنتر شد [۱۲]. مواد رنگزا با دستگاه‌های FT-IR: Perkin Elmer ساخت کشور آلمان،  $^1\text{H-NMR}$  Bruker Avance 500 MHz و دستگاه تجزیه عنصری C.H.N O-Rapid Analysis Hereuse شناسایی شدند.

Dye 1: R=CO<sub>2</sub>H

Dye 2: R=



Dye 3: R=

شکل ۱- مواد رنگزای سنتز شده.

به روش حمام شیمیایی لایه نشانی شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای °C ۴۵۰ خشک شد. فیلم خشک شده سپس تا دمای °C ۱۰۰ سرد شد. لایه دی‌اکسید تیتانیوم به مدت ۱۰ ساعت در محلول ماده رنگزای مورد نظر غوطه‌ور شده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه در اتانل قرار داده شد تا ماده رنگزای جذب نشده برطرف شود. الکتروکود تیتانیوم، الکتروکود مقابل و یک فیلم آب‌بند به روش اعمال گرما مجتمع شد. یک قطره از محلول الکتروکود درون حفره ایجاد شده روی الکتروکود مقابل ریخته شده و با ایجاد خلا، کل سامانه پر شد. سرانجام حفره با یک تکه شیشه اضافی مسدود شد. عملکرد سلول‌های خورشیدی تهیه شده با نور AM ۱/۵ بررسی شد.

### نتیجه‌ها و بحث

مواد واسطه مورد استفاده برای سنتز مواد رنگزای آلی بدون فلز (شکل ۱) مطابق روش تشریح شده در پژوهش پیشین سنتز شد [۱۲]. در این ترکیب‌های N- بوتیل فنوتیازین به عنوان گروه الکترون دهنده و سیانو آکرلیک اسید، تیواکسوتیازولیدین و تترازول به عنوان گروه الکترون کشنده در نظر گرفته شدند. مواد رنگزای سنتز شده پس از خالص‌سازی به روش کروماتوگرافی صفحه‌ای، توسط روش‌های آنالیز دستگاهی شناسایی شده و درستی ساخت آن‌ها مورد تأیید قرار گرفت (جدول ۱).

مواد رنگزای سنتز شده در محلول ترشیو بوتیل الکل/استونیتریل=۱/۱ حل شدند تا ویژگی‌های جذبی و نشری آن‌ها بررسی شود (جدول ۲). طول موج بیشینه جذب ( $\lambda_{max}$ ) و ضریب جذب مولی ( $\epsilon_{max}$ ) برای مواد رنگزا مهم هستند. طول موج بیشینه جذب نوار مرئی، فام ماده رنگزا را مشخص می‌کند. شدت نوار مرئی یا  $\epsilon_{max}$  قدرت رنگی ماده رنگزا را تعیین می‌کند.

با حلال دی‌کلرومتان - هگزان به نسبت ۵:۱ خالص‌سازی شد. راندمان واکنش ۸۳٪ بود.

### بررسی ویژگی‌های جذبی و نشری مواد رنگزای سنتز شده

برای تعیین ویژگی‌های جذبی و نشری هر یک از مواد رنگزا از روش‌های اسپکتروفتومتری در ناحیه مرئی - فرابنفش استفاده شد. برای این کار مقدار معینی از هر یک از مواد رنگزای سنتز شده در مقدار مشخصی از استونیتریل حل شد و پروفیل نوار جذبی و نشری برای هر یک از آن‌ها به‌دست آمدند. بدین ترتیب شکل نوار جذبی، نشری، بیشینه طول موج جذب و نشر به‌دست آمدند.

### بررسی رفتار الکتروشیمیایی مواد رنگزای سنتز شده

رفتار الکتروشیمیایی مواد رنگزای آلی سنتز شده در حلال استونیتریل بررسی شد. پتانسیل اکسایش ( $E_{ox}$ ) هر یک از مواد رنگزا با استفاده از سامانه سه الکتروکود شامل الکتروکود جیوه به عنوان الکتروکود مرجع (QRE) و سیم پلاتین به عنوان الکتروکود کار و الکتروکود مخالف اندازه‌گیری شد. پتانسیل تمام الکتروکودها با استفاده از زوج فروسن (Fc)/فروسنیوم ( $Fc^+$ ) کالیبره شد. محلولی شامل محلول ماده رنگزا در استونیتریل، تترابوتیل آمونیوم (۰/۱M) و فروسن (۱M) تهیه شد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با سرعت اسکن  $100 \text{ mVs}^{-1}$  انجام شد.

### تهیه سلول خورشیدی با استفاده از مواد رنگزای سنتز شده

خمیر شفاف نانو بلور  $\text{TiO}_2$  به روش اسکرین پرینت بر روی شیشه FTO اعمال شده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای °C ۴۵۰ خشک شد. فیلم تیتانیوم دی‌اکسید با محلول آبی  $\text{TiCl}_4$  و غلظت ۱ mM

جدول ۱- آنالیز و شناسایی مواد رنگزای سنتز شده.

ماده رنگزا	<sup>1</sup> H-NMR، FT-IR و تجزیه عنصری
۱	FT-IR (KBr) (Cm <sup>-1</sup> ): ۱۶۷۵: C=O str, ۱۵۷۷, ۱۴۵۳: C=C str, ۱۲۵۸: C-N str; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), ۱٫۶۸ (۳H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۱٫۹۳ (۲H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۲٫۲۹ (۳H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۳٫۱۷ (۲H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۶٫۹۵-۶٫۹۹ (۲H, d), ۷٫۱۵ (t, ۲H), ۷٫۳۸ (s, ۱H), ۷٫۴۵-۷٫۴۸ (dd, ۱H), ۷٫۶۵-۷٫۶۹ (d, ۲H), ۹٫۱۵ (s, ۱H, CO <sub>2</sub> H); Elem. Anal. Calcd. for C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> : C, ۶۸٫۵۷%; H, ۵٫۱۴%; N, ۸٫۰%. Found: C, ۶۸٫۴۸%; H, ۵٫۰۴%; N, ۷٫۸۶%.
۲	FT-IR (KBr) (Cm <sup>-1</sup> ): ۳۳۴۲: NH str., ۱۶۶۵: C=O str, ۱۵۶۰, ۱۴۴۷: C=C str, ۱۲۶۲: C-N str; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), ۱٫۳۲ (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۱٫۶۴ (۲H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۲٫۳۷ (۳H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۳٫۲۶ (۲H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۷٫۱۱-۷٫۱۹ (۲H, d), ۷٫۲۷ (t, ۲H), ۷٫۴۱ (s, ۱H), ۷٫۵۵-۷٫۶۲ (dd, ۱H), ۷٫۷۳-۷٫۷۹ (d, ۲H), ۹٫۰۹ (s, ۱H, CO <sub>2</sub> H); Elem. Anal. Calcd. for C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S: C, ۶۴٫۱۷%; H, ۴٫۸۱%; N, ۲۲٫۴۵%. Found: C, ۶۴٫۲۳%; H, ۴٫۹۶%; N, ۲۲٫۶۱%.
۳	FT-IR (KBr) (Cm <sup>-1</sup> ): ۱۶۷۰: C=O str, ۱۵۶۸, ۱۴۵۲: C=C str, ۱۲۵۹: C-N str; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), ۱٫۰۴ (۳H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۲٫۲۹ (۲H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.78 (۳H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.21 (۲H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ۴٫۴۳ (dd, ۲H), ۷٫۱۶-۷٫۲۲ (۲H, d), ۷٫۳۱ (t, ۲H), ۷٫۴۴ (s, ۱H), ۷٫۶۱-۷٫۶۸ (dd, 1H), ۷٫۸۲-۷٫۸۹ (d, ۲H), ۹٫۱۴ (s, ۱H, CO <sub>2</sub> H); Elem. Anal. Calcd. for C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> : C, ۶۳٫۷۱%; H, ۴٫۴۲%; N, ۹٫۲۹%. Found: C, ۶۳٫۷۸%; H, ۴٫۴۹%; N, ۹٫۳۳%.

جدول ۲- طول موج ماکزیم جذب و نشر مواد رنگزای سنتز شده

ماده رنگزا	$\lambda_{max}$ (nm) (جذب در محلول)	$\lambda_{max}$ (nm) (روی TiO <sub>2</sub> )	$\lambda_F$ (nm) (نشر در حلال)
۱	۴۱۵	۴۴۰	۴۸۴
۲	۴۳۲	۴۵۶	۵۷۴
۳	۴۴۸	۴۷۱	۵۲۱

رنگزای دارای هترواتم گوگرد و یا نیتروژن (مواد رنگزای ۲ و ۳) نسبت به ماده رنگزای ۱ که در واحد الکترون گیرنده هترواتم ندارد، دارای جابه‌جایی باتوکرومیک هستند. طول موج بیشینه جذب مواد رنگزای سنتز شده در حالت اعمال شده بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیم بررسی شد (جدول ۲). نتیجه‌ها نشان داد که طول موج بیشینه جذب مواد رنگزا بر روی لایه تیتانیم دی‌اکسید نسبت به حالت محلولی به ترتیب دارای شیفیت باتوکرومیک بوده که ناشی از تجمع‌های J مواد رنگزا بر روی لایه تیتانیم دی‌اکسید است [۱۴]. رفتار الکتروشیمیایی مواد رنگزای آلی سنتز شده در حلال استونیتریل بررسی شد. پتانسیل اکسایش حالت پایه (E<sub>ox</sub>) هر یک از مواد رنگزا با استفاده از اطلاعات نمودار ولتامتری چرخه‌ای به‌دست آمد. برای به‌دست آوردن این نمودارها از سامانه سه الکترودی شامل الکترود جیوه به عنوان الکترود مرجع (QRE) و سیم پلاتین به عنوان الکترود کار و الکترود مخالف استفاده شد. پتانسیل تمام الکترودها با استفاده از زوج فروسن (Fc)/فروسنیوم (Fc<sup>+</sup>)

ضریب جذب مولار برای یک ماده رنگزای تجاری قابل پذیرش باید در حدود  $2 \times 10^4$  L/mol cm باشد. هرچه مقدار ضریب جذب مولی ماده رنگزا بیشتر باشد قدرت رنگی آن بالاتر است [۱۳]. میزان جذب مولار این مواد رنگزا به ترتیب ۲۴۳۷۸ L/mol cm و ۲۴۹۲۵ L/mol cm است. در این مواد رنگزا یک نوار جذبی شدید در بازه‌ی مرئی دیده می‌شود (شکل ۲) که به جابه‌جایی  $n \rightarrow \pi^*$  نسبت داده می‌شود [۱۴]. ویژگی‌های نشری مواد رنگزای سنتز شده در حلال متانل با غلظت  $10^{-4}$  mol/L اندازه‌گیری شد (جدول ۲). هرچه مولکول قطبی‌تر باشد ممان دوقطبی بالاتر بوده و بر هم‌کنش با حلال قطبی بالاتر رفته و جابه‌جایی استوکس افزایش می‌یابد [۱۳]. نشر فلورسنس به دلیل انتقال بار از گروه الکترون دهنده به گروه الکترون گیرنده است، بنابراین هرچه گروه الکترون دهنده، قوی‌تر باشد نشر ساده‌تر انجام شده و طول موج بیشینه نشر جابه‌جایی باتوکرومیک نشان خواهد داد. از مقایسه مواد رنگزای سنتز شده بر پایه مشخص می‌شود که مواد

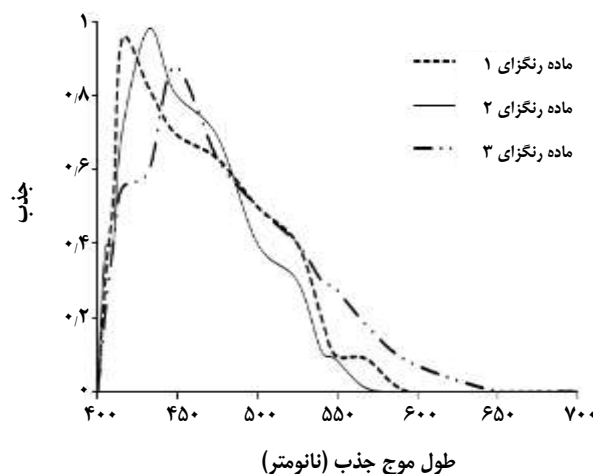
جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی مواد رنگزای سنتز شده.

ماده رنگزا	$E_{ox}$ (V)	$E_{red}$ (V)	$E_{o-o}$ (V)	$E_{gap}$ (V)
۱	۰٫۸۲	-۱٫۵۶	۲٫۳۸	۱٫۰۶
۲	۰٫۸۵	-۱٫۵۹	۲٫۴۴	۱٫۰۹
۳	۰٫۸۸	-۱٫۷۹	۲٫۶۷	۱٫۲۹

۰٫۴ V بوده که برای تامین الکترون انتقال یافته به باند هدایت لایه تیتانیم دی‌اکسید لازم است تراز انرژی  $E_{ox}$  پایین‌تر از این مقدار باشد. همان‌گونه که در جدول ۳ دیده می‌شود تمام مواد رنگزای سنتز شده قابلیت دریافت الکترون از الکترولیت را دارند. از طرف دیگر نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای تمام مواد رنگزای سنتز شده دارای رفتار برگشت‌پذیر بوده بنابراین فرایند تهییج الکترونی این ترکیب‌های تکرارپذیر است [۱۸]. در نتیجه این ترکیب‌ها برای کاربرد در سلول خورشیدی مناسب هستند.

سرانجام سلول‌های خورشیدی نانو ساختار با استفاده از مواد رنگزای آلی سنتز شده به عنوان تولید کننده جریان بر روی لایه نانو بلور تیتانیم دی‌اکسید آنا تا ز تهیه شده [۱۹] و رفتار فوتوولتاییک آن‌ها بررسی شد. نمودارهای فوتوجریان - فوتوولتاژ برای سلول‌های خورشیدی تهیه شده از مواد رنگزای آلی سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است و پارامترهای فوتوولتاییک در جدول ۴ آورده است. راندمان تبدیل انرژی خورشیدی به الکتروسیته سلول‌های خورشیدی نانو ساختار ( $\eta$ ) محاسبه شد. تمام ویژگی‌های فوتوولتاییک با تابش نور AM ۱٫۵ مورد ارزیابی قرار گرفت زیرا طیف این نور منطبق بر طیف نور خورشید می‌باشد، بنابراین عملکرد سلول خورشیدی تهیه شده همانند زمانی است که در برابر نور خورشید قرار می‌گیرد.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مواد رنگزای دارای گروه فنوتیازین نسبت به ترکیب‌های هتروسیکل حلقوی همانند مانند کربازول دارای راندمان تبدیل بالاتری هستند که به دلیل کاهش اختلاف انرژی بالاترین تراز پر شده الکترونی و پایین‌ترین تراز الکترونی خالی و در نتیجه بهبود آسانی انتقال الکترون به باند هدایت تیتانیم دی‌اکسید است [۱۱]. مولکول‌های مواد رنگزا می‌توانند با سازوکارهای گوناگون از جمله ایجاد پیوند کووالانسی، تعامل الکتروستاتیک، تشکیل پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های واندوالس و به دام افتادن فیزیکی بر روی سطح اکسیدهای فلزی جذب شوند. تمام این پدیده‌ها از طریق گروه‌های الکترون کشنده



شکل ۲- طیف جذبی مواد رنگزا در حالت محلول.

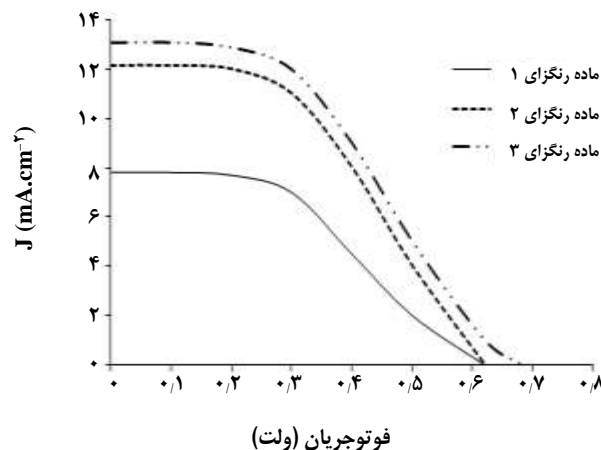
کالیبره شد [۱۶]. محلولی شامل محلول ماده رنگزا در استونیتریل، تترابوتیل آمونیوم ( $0.1M$ ) و فروسن ( $1M$ ) تهیه شد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با سرعت اسکن  $100 \text{ mV/s}$  انجام شد. پتانسیل اکسایش حالت پایه ( $E_{ox}$ ) در واقع انرژی بالاترین تراز الکترونی پر شده می‌باشد. پس از تعیین  $E_{o-o}$  هر یک از مواد رنگزای آلی مقدار  $E_{red}$  محاسبه شد. پتانسیل کاهش ( $E_{red}$ ) در واقع انرژی پایین‌ترین تراز الکترونی خالی است [۱۷]. ویژگی‌های الکتروشیمیایی هر یک از مواد رنگزای سنتز شده در جدول ۳ آورده شده است. کم‌ترین مقدار موثر  $E_{gap}$  (اختلاف سطح انرژی پایین‌ترین تراز الکترونی خالی ماده رنگزا و سطح انرژی باند هدایت تیتانیم دی‌اکسید) برای انتقال الکترون به لایه تیتانیم دی‌اکسید  $0.2 \text{ V}$  است و بیش‌تر بودنش نشان دهنده آن است که الکترون تهییج یافته به راحتی و به صورت ترمودینامیکی به باند هدایت تیتانیم دی‌اکسید انتقال می‌یابد. همان‌گونه که در جدول ۳ دیده می‌شود تمام مواد رنگزای سنتز شده قابلیت انتقال الکترون به باند هدایت تیتانیم دی‌اکسید را دارند. تراز انرژی الکترولیت استفاده شده

جدول ۴- پارامترهای فتوولتائیک سلول‌های خورشیدی نانو ساختار با استفاده از مواد رنگزای آلی سنتز شده.

ماده رنگزا	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
۱	۰٫۶۲	۷٫۸۱	۰٫۶۵	۳٫۱۵
۲	۰٫۶۵	۱۲٫۱۴	۰٫۶۷	۵٫۲۹
۳	۰٫۶۸	۱۳٫۱	۰٫۶۵	۵٫۷۹

### نتیجه‌گیری

سه ماده رنگزای جدید بر پایه ایندولین با استفاده از بوتیل فنوتیازین به عنوان ماده شروع کننده با قابلیت استفاده در سلول‌های خورشیدی سنتز شد. در این ترکیب‌ها ۹- بوتیل فنوتیازین به عنوان گروه الکترون دهنده و سیانو آکرلیک اسید، تیواکسوتیازولیدین و تترازول به عنوان گروه الکترون گیرنده گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. مواد رنگزا از طریق واکنش نوونگال تهیه و پس از خالص‌سازی با روش‌های دستگاهی گوناگون مانند FT-IR، <sup>1</sup>HNMR و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند. ویژگی‌های طیف‌سنجی جذبی و نشری مواد رنگزای سنتز شده در محلول مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان دادند که مواد رنگزای سنتز شده به ترتیب در فاز محلول دارای طول موج بیشینه جذب در حدود ۴۱۵، ۴۳۲ و ۴۴۸ نانومتر و در حالت جذب شده بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیم به ترتیب دارای طول موج بیشینه جذب در حدود ۴۴۰، ۴۵۶ و ۴۷۱ نانومتر هستند. به طور کلی طول موج بیشینه جذب در حالت جذب شده بر روی تیتانیم دی‌اکسید دارای جابه‌جایی باتوکرومیک نسبت به حالت محلول بوده که این پدیده مربوط به تجمع J مواد رنگزا بر روی تیتانیم دی‌اکسید است. طول موج بیشینه نشر مواد رنگزای سنتز شده به ترتیب ۴۸۴، ۵۷۴ و ۵۲۱ نانومتر است که مواد رنگزای ۲ و ۳ نسبت به ماده رنگزای ۱ به دلیل حضور هترواتم‌های نیتروژن و گوگرد و سادگی جریان بار در طول سامانه مزدوج دارای جابه‌جایی باتوکرومیک می‌باشند. سلول‌های خورشیدی نانو ساختار با استفاده از مواد رنگزای آلی سنتز شده به عنوان تولید کننده جریان بر روی لایه نانو بلور تیتانیم دی‌اکسید آنتاز تهیه شده و رفتار فتوولتائیک آن‌ها بررسی شد. ماده رنگزای ۳ به دلیل حضور گروه الکترون کشنده تیواکسوتیازولیدین که سبب کاهش شکاف بین بالاترین تراز انرژی پر شده و پایین‌ترین تراز انرژی خالی، دارای بازده تبدیل بالاتری نسبت به دو ماده رنگزای دیگر است.



شکل ۳- نمودارهای فوتوجریان-فوتولتاز سلول‌های خورشیدی نانو ساختار تهیه شده

موجود بر روی مولکول‌های مواد رنگزا انجام می‌شود. به عبارتی گروه الکترون کشنده، نوع اتصال ماده رنگزا به سطح اکسید فلزی را تعیین کرده که تأثیر مستقیمی بر انتقال الکترون تهیه یافته به سطح اکسید فلزی و ایجاد جریان الکتریکی دارد [۲۰]. در بسیاری از مواد رنگزای سنتز شده از آکرلیک اسید و سیانو آکرلیک اسید به عنوان گروه الکترون کشنده استفاده می‌شود. مواد رنگزای دارای گروه سیانواکرلیک اسید به دلیل حضور الکترون کشنده قوی سیانو دارای راندمان تبدیل بالاتری نسبت به مواد رنگزای دارای گروه آکرلیک اسید هستند [۲۱]. در این پژوهش دو گروه الکترون کشنده جدید تترازول و تیواکسوتیازولیدین در سنتز مواد رنگزا استفاده شد و اثر آن‌ها در مقایسه با گروه سیانواکرلیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد حضور این دو گروه الکترون کشنده سبب بهبود راندمان تبدیل سلول خورشیدی می‌شوند. این نتیجه به دلیل ایجاد پیوندهای لنگری قوی بین هترواتم‌های نیتروژن و اکسیژن با اکسید فلزی بوده که سبب کوتاه شدن مسیر انتقال الکترون می‌شود. هرچه مسیر انتقال الکترون از ماده رنگزا به سطح اکسید فلزی کوتاه‌تر باشد احتمال رسیدن الکترون تهیه یافته به سطح اکسید فلزی به دلیل کاهش پدیده باز ترکیب افزایش می‌یابد و راندمان تبدیل سلول خورشیدی بالاتر می‌رود [۲۲].

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۷

## مراجع

- [1] Xu H., Tao X., Wang D., Zheng Y., Chen J., [Enhanced Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells Based on TiO<sub>2</sub> Nanocrystal/Nanotube Double-Layered Films](#), *Electrochimica Acta*, **55** (7): 2280–2285 (2010).
- [2] O'Regan B., Grätzel M., [A Low Cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films](#), *Nature*, **353**: 737-740 (1991).
- [3] Hosseinnzhad M., Moradian S., Gharanjig K., [Synthesis and Characterization of Two New Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Synthetic Communication*, **44** (5), 779-787 (2014).
- [4] Hosseinnzhad M., Moradian S., Gharanjig K., [Synthesis and Application of Two Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Progress in Color Colorants and Coatings*, **6** (4): 109-107 (2013).
- [5] Groningen R., "Fullerene Based Organic Solar Cells", Timisoara Pub., P. 154-157, Romaine (1978).
- [6] Park S. S., Won Y. S., Choi Y. C., Kim J. H., [Molecular Design of Organic Dyes with Double Electron Acceptor for Dye-Sensitized Solar Cell](#), *Energy Fuels*, **23** (7): 3732-3736 (2009).
- [7] Chen Y., Wu T. Y., [Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Luminescent Copolymer Containing N-hexyl-3,8-iminodibenzyl Chromophores](#), *Polymer*, **42** (25): 09895-09901 (2001).
- [8] Zhang L., Cole J. M., [Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells](#), *ACS Applied Materials and Interfaces*, **7** (6): 3427-3455 (2015).
- [۹] خلیلی، علی اصغر؛ شکرریز، مرضیه؛ تقی پور، سهراب؛ حاجی علی اکبری، فروزان، بررسی پارامترهای موثر در سنتز N-(۳-او-دی متیل بوتیل)-N-فنیل پارا فنیلین دی آمین به عنوان آنتی اوزونان و آنتی اکسیدان الاستوکرهای طبیعی و سنتزی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۱: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۱).
- [10] Wang Z. S., Koumura N., Cui Y., Takahashi H., Sekiguchi A., Mori T., Kubo A., Furube M., Hara K., [Hexylthiophene Functionalized Carbazole Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of Solar-Cell Performance by Structural Modification](#), *Chemical Materials*, **20** (12): 3993-4003 (2008).
- [11] Wu T., Tsao M., Chen F., Su S., Chang C., Wang H., Lin Y., Yang W., Sun I., [Synthesis and Characterization of Organic Dyes Containing Various Donors and Acceptors](#), *International Journal of Molecular Science*, **11** (1): 329-353 (2010).
- [12] Hosseinnzhad M., Gharanjig K., Moradian S., Tafaghodi S., [Synthesis and Application of Some Novel Fluorescent Heterocyclic Disperse Dyestuffs Based on Phenothiazine](#), *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.12.02.

- [13] Shaki H., Gharanjig K., Rouhani S., Khosravi A., [Synthesis and Photophysical Properties of Some Novel Fluorescent Dyes Based on Naphthalimide Derivatives](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216** (1): 44-50 (2010).
- [14] Xu W., Pei J., Shi J., Peng S., Chen J., [Influence of Acceptor Moiety in Triphenylamine Based Dyes on the Properties of Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Journal of Power sources*, **183** (2): 792-798 (2008).
- [۱۵] حسین نژاد، مژگان؛ قرنجیگ، کمال الدین؛ مرادیان، سیامک؛ [بررسی خواص فوتوفیزیکی سلول‌های خورشیدی بر پایه مخلوط مواد رنگزای ایندولینی](#)، نشریه علمی و پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۴): ۹: ۳۱۲ تا ۳۰۷ (۱۳۹۴).
- [16] Wang J., [“Analytical Electrochemistry”](#), John Wiley & Sons, New York (2006).
- [17] Wang Y., Yang H., Lu L., [Three-Dimensional Double Deck Mesh Like Dye Sensitized Solar Cells](#), *Journal of Applied Physics*, **108** (6): 64510-64516 (2010).
- [18] Kushwahs S., Bahadur L., [Enhancement of Power Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells by co-Sensitization of Phloxine B and Brophenol Blue Dyes on ZnO Photoanode](#), *Journal of Luminescence*, **161** (1): 426-430 (2015).
- [19] Hosseinezhad M., Rouhani S., [Characteristics of Nanostructured of Dye-Sensitized Solar Cells Using Food Dyes](#), *Opto-electronic Review*, **24** (4): 34-39 (2016).
- [20] Yang L., Sun Z., Chen S., Li Z., [The Effect of Various Anchoring Groups on Optical and Electronic Properties of Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Dyes and Pigments*, **99** (1): 29-35 (2013).
- [21] Gupta K. S. V., Zhang J., Marotta G., Reddy M. A., Han. L., De Angelis F., Chandrase Kharam M., Pastore M., [Effect of the Anchoring Group in the Performance of Carbazole-Phenothiazine Dyads for Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Dyes and Pigments*, **113** (3): 536-544 (2015).
- [22] Manoharan S., Asiri A.M., Anandan S., [Impact of Anchoring Groups for Improving the Binding Nature of Organic Dyes Toward High Efficient Dye Sensitized Solar Cells](#), *Solar Energy*, **126**: 22-31 (2016).