



Experimental Study of the Effects of Natural Dyes on the Function of Solar Cells based on the Nanostructure of Nanoparticle/TiO₂ Nanowires

Javad Azimi¹, Gholamreza Kiani^{2*}, Ayub Karimzad Ghavidel³, Mahsa Mahdavinia⁴

¹MSc, Department of Nanotechnology Engineering, Faculty of Electrical and Computer Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

²Associate Professor, Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

³Faculty Member, Department of Mechanical Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

⁴PhD Student, Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article Type:

Original Research

Received: 08.31.2021

Revised: 12.19.2021

Accepted: 01.16.2022

Keyword:

Dye-sensitized Solar Cells

Nanostructure

TiO₂ Nanoparticles

TiO₂ Nanowires

Natural Dye

*Corresponding Author:

Gholamreza Kiani

Email: g.kiani@tabrizu.ac.ir

To take full advantage of the properties of dyes, nanostructured solar cells should be available because in this case a better interaction between the dye and the background can be created due to the high surface-to-volume ratio. The aim of this research was the experimental investigation of natural dyes influence on the function of solar cells based on nanostructure of TiO₂ nanoparticle/nanowires. For this purpose, an innovative nanostructure was fabricated, and three natural dyes of saffron, turmeric and rubia-tinctorum were used as a sensitizer due to their abundance, availability, environmental compatibility, safety and easy processing. The absorption spectra of the dyes were examined by a spectrophotometer. The absorbance peak for saffron, turmeric and rosin pigments were obtained at 510, 500 and 460 nm, respectively. The photoanode's morphology was investigated by a scanning tunneling microscope. The characterization and performance of solar cells were carried out by the solar simulator device. The microscopic analysis showed that the composition of nanoparticles and nanowires of TiO₂ builds the porous structure with large surface-to-volume ratio, playing a great role in the amount of dye absorption and efficiency of solar cells. Generation of short electron transfer path, facilitating the transfer of electrons to semiconductor conductive band, and reducing recombination reactions were the main advantages of this structure. The evaluations also showed that rubia-tinctorum dye performed better in enhancing the efficiency of solar cells based on TiO₂ nanoparticles/nanowires, improving efficiency by 4.04% compared to other available dyes.



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Undeniable influence of energy on the development of human societies and increasing demands to use fossil fuels have led to the need to expand renewable energy sources such as solar energy more so than in the past to reduce environmental pollution. Therefore, solar cells have attracted the attention of researchers as renewable energy sources. Among the different generations of existing solar cells, the dye-sensitized type is considered an alternative to the previous generation due to such advantages as easy preparation, adjustable optical properties, no complicated structure, high efficiency, lightweight, and low cost. A nanostructured solar cell should be available to utilize the full benefit of dye because a noticeable ratio of surface to volume is provided leading to better interaction between the matrix and dye. This research attempted to fabricate a highly efficient solar cell by creating a nanostructure based on the TiO₂ nanoparticles and nanowires and dyes such as saffron, turmeric, and rubia-tinctorum. It was expected that the offered solar cell to provide advantages such as availability, compatibility, non-toxic and easy process. In this regard, the characterization and evaluation of performance, and the effect of dye on efficiency improvement were the main objectives of the current research.

Methodology

The used TiO₂ nanowires in photo-anode were synthesized through the hydrothermal route after preparing the substrates of FTO conductive glass. First, to synthesize the nanowires of TiO₂, their nanoparticles were dispersed within the Sodium hydroxide solution, the obtained suspension was poured into the autoclave and stored in the oven at a temperature of 170° C for 3 days. After this operation, the TiO₂ nanowires were obtained after filtration and purification. To prepare the photo-anode, a composite layer containing TiO₂ nanoparticles and nanowires with a ratio of 1:9 was used. TiO₂ deposition on the photo-anode was performed by the doctor blade method. Then, the photo-anodes were heated at the temperature of 150, 320, and 500° C for 15, 20, and 30 min, respectively. After the heating operation steps, the obtained samples were kept within the TiCl₄ for 30 min. In the next step, the dyes were provided by a solution of saffron, turmeric, and rubia-tinctorum in ethanol. To sensitize the solar cell, the photo-anodes were immersed within the obtained dye solutions for 24 hours. To fabricate the platinum counter electrode, FTO glasses were used. In this research, to prepare the liquid iodide, triiodide redox electrolyte was applied. To make an appropriate connection between the photo-anode and counter electrode, the photo-anodes were removed from the solution containing the dyes. The serlin polymer was cut accordingly to surround the active area of FTO glass and was carefully inserted on the FTO in such a way that it did not penetrate the active area while the counter electrode was heated on the hot plate for several seconds. Two operational layers of the photo-anode and the counter electrode were placed on top of each other, opposite to the unmarked part of the layer. Finally, the electrolyte was injected within the structure through the holes on the FTO. These holes were blocked by serlin and small pieces of heated glass.

Results and discussion

The solar cells performances are shown in Figure 1 by the current-voltage curve. The essential characteristics obtained from this curve are tabulated in Table. 1. The data of the current-voltage curve indicates that the sensitized solar cell sample with rubia-tinctorum dye obtained a much better result than the other dyes, offering the open circuit voltage values of 0.73 V, short circuit current of 10.79 mA, and the efficiency of 4.04. This finding can be attributed to the efficient absorption of rubia- tinctorum dye. According to this curve, short circuit density was 2.23 mA/cm² for rubia- tinctorum dye, which was significantly higher than the turmeric sample. The efficiency of a solar cell depends directly on the density of the short circuit, open circuit voltage, and filling factor. As these factors' values were considerable for the samples fabricated by rubia-tinctorum dye, its efficiency was higher. The samples prepared by turmeric and saffron demonstrated open circuit voltage of 0.67 and 0.61, and the short circuit current of 8.56 and 5.17, respectively.

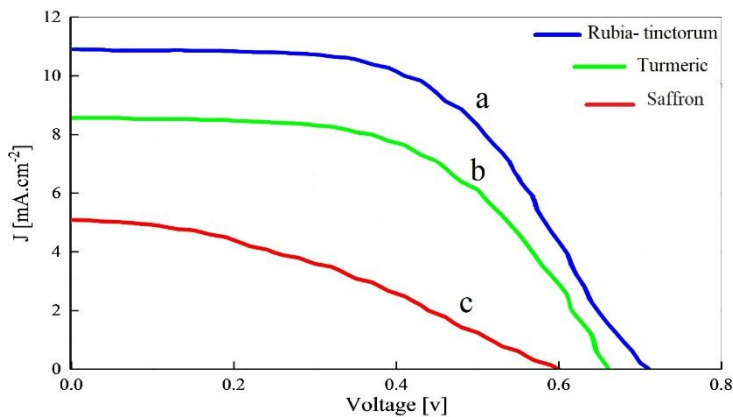


Figure 1. The current-voltage curve of sensitized solar cells with the different dyes: (a) Rubia-tinctorum (b) Turmeric (c) Saffron.

Table 1. The comparison of obtained parameters from the current-voltage curve of sensitized solar cells with different dyes.

Sample	Dye	Surface area (cm ²)	Open-circuit voltage (v)	Short circuit current (mA/cm ²)	Fill factor	Efficiency (%)
1	Rubia-tinctorum	0.25	0.73	10.79	0.51	4.04
2	Turmeric	0.25	0.67	8.56	0.58	3.32
3	Saffron	0.18	0.61	5.17	0.38	1.2

Conclusion

In this research, solar cells were fabricated based on the dyes and the nanostructure of TiO₂ nanoparticles/nanowires. The obtained results from the evaluation of the effect of the used materials indicated that the combination of titanium dioxide nanoparticles and nanowires had a significant effect on the amount of dye absorption and solar cell efficiency due to the creation of porous microstructure and high surface-to-volume ratio. This achievement was due to the enhancement of the connection of the dye with the titanium

dioxide surface, which made the electron transfer path shorter and the electron transfer to the conduction level of the semiconductor easier, and reduced the recombination reactions. The use of rubia-tinctorum dye in the fabrication of solar cells could improve the open circuit voltage, short circuit current, and efficiency by up to 0.73 V, 10.79 mA, and 4.04, respectively. The better and more practical capability to absorb light by rubia-tinctorum dye with a maximum wavelength of 460 nm compared to other dyes was distinguished as the reason for this improvement. Based on the findings, turmeric, with an efficiency of 3.32 %, acted better than saffron after rubia-tinctorum dyes.



بررسی تجربی تأثیر رنگدانه‌های طبیعی بر عملکرد سلول‌های خورشیدی مبتنی نانوساختار نانوذرات/نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم

جواد عظیمی^۱، غلامرضا کیانی^{۲*}، ایوب کریم‌زاد قویدل^۳، مهسا مهدوی‌نیا^۴

- ۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی نانو فناوری، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
- ۲- دانشیار، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
- ۳- عضو هیئت علمی، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.
- ۴- دانشجوی دکتری، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۲/۰۱

بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۳/۱۷

کلید واژگان:

سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه نانوساختار
نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم
نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم
رنگدانه طبیعی

*نویسنده مسئول: غلامرضا کیانی

پست الکترونیکی:

g.kiani@tabrizu.ac.ir

برای بهره‌مندی کامل از خصوصیات رنگدانه‌ها، لازم است تا سلول‌ها با ساختار نانویی در دسترس باشند؛ زیرا در این صورت به دلیل نسبت بالای سطح به حجم، می‌توان برهم‌کنش بهتری بین رنگدانه و زمینه ایجاد کرد. هدف از این تحقیق، بررسی تجربی تأثیر رنگدانه‌های طبیعی بر کارکرد سلول خورشیدی مبتنی بر ساختار نانویی نانوذرات/نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم است. بدین منظور، ساختار ابتکاری نانویی، تولید و از سه رنگدانه طبیعی زعفران، زردچوبه و روناس به دلیل فراوانی، در دسترس بودن، سازگاری با محیط‌زیست، بی‌خطر بودن و فراوری آسان به‌عنوان حساس‌کننده استفاده شد. طیف جذبی رنگدانه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر بررسی شدند. طول موج بیشینه برای رنگدانه‌های زعفران، زردچوبه و روناس به ترتیب ۵۱۰، ۵۰۰ و ۴۶۰ نانومتر به دست آمد. ریزساختار فوتوآند با استفاده از میکروسکوپ تونلی روبشی بررسی شد. مشخصه‌یابی و عملکرد سلول خورشیدی توسط دستگاه شبیه‌ساز سلول خورشیدی انجام شد. آنالیزهای میکروسکوپی نشان داد ترکیب نانوذرات و نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم، ساختاری متخلخل با نسبت سطح به حجم بالا ایجاد می‌کند که تأثیر به‌سزایی را در میزان جذب رنگدانه و راندمان سلول خورشیدی ایفا می‌کند. ایجاد مسیرهای کوتاه‌تر انتقال الکترون، تسهیل انتقال الکترون به تراز هدایت نیمه‌رسانا و کاهش واکنش‌های نوترکیبی، از مزایای مهم این ساختار محسوب می‌شوند. همچنین ارزیابی‌ها نشان داد، رنگدانه روناس با بهبود بازده ۴/۰۴ درصدی نسبت به سایر رنگدانه‌های موجود، عملکرد مطلوب‌تری را در بهبود کارایی ساختار سلول خورشیدی مبتنی بر نانوذرات/نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم داشته است.



مقدمه

نقش انرژی در پیشرفت بشریت غیرقابل انکار است و بدون انرژی، ادامه حیات برای انسان‌ها مقدور نمی‌باشد [۱]؛ بخش عمده مصارف انرژی در جهان، برپایه سوخت‌های فسیلی است و نیاز به گسترش منابع انرژی تجدیدپذیر برای کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف این سوخت‌ها، امری ضروری می‌باشد و توجهات جوامع جهانی را به خود معطوف کرده است [۳؛ ۴]. از این رو، انرژی خورشیدی به‌عنوان یک منبع پاک، ارزان، تجدیدپذیر و نامحدود می‌تواند جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی تلقی شود [۵].

تبدیل انرژی خورشید به الکتریسته از طریق یک سلول فتولتائیک به نام سلول خورشیدی میسر می‌شود [۶؛ ۷]. پیشرفت در زمینه تولید سلول‌های خورشیدی، نقطه عطفی برای طراحی یک سلول خورشیدی مقرون‌به‌صرفه، با وزن کم‌تر و سازگار با محیط‌زیست محسوب می‌گردد [۸]. در بین نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی موجود، انواع حساس‌شده با رنگدانه^۱، که جزو نسل سوم به‌شمار می‌روند، به دلیل نقش مؤثر و ضروری آن‌ها در برداشت انرژی، در سال‌های اخیر به موضوع تحقیقاتی مهم تبدیل شده است [۹؛ ۱۰]. دلیل این امر، مزایایی همچون سهولت در آماده‌سازی، ویژگی‌های نوری قابل‌تنظیم، پیچیده نبودن ساختاری، کارایی بالا، وزن سبک و صرفه اقتصادی است که این نوع از سلول‌ها می‌توانند به‌عنوان گزینه کارآمدی، جایگزین سلول‌های خورشیدی نسل قبلی شوند [۵؛ ۶؛ ۱۱]. طی سه دهه گذشته، بازده سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه از ۷/۱۲ درصد در سال ۱۹۹۱ به ۱۴/۳ درصد در سال ۲۰۱۶ بهبود یافته است. میانگین کارایی گزارش‌شده برای این نسل از سلول‌ها ۱۲/۳ درصد بوده که به بازده تجاری‌سازی ۱۵ درصد نزدیک می‌شود [۱۲].

سلول خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه متشکل از فوتوآند حاوی نیمه‌رسانای مزوپور (مواد متخلخل با شکل کروی با قطر حفره ۲۰-۵۰ نانومتر)، رنگ‌های حساس به نور، الکترولیت اکسایش-کاهش و الکتروُد مقابل (کاتد) می‌باشند [۱۳]. به‌کارگیری دی‌اکسید تیتانیوم در فوتوآند، به دلیل خصوصاتی همچون گاف انرژی گسترده، طول عمر بالای الکترون‌های برانگیخته و مقاومت بی‌نظیر در برابر خوردگی، سطح وسیعی را برای جذب بیشتر فراهم می‌کند [۱۴]. استفاده از رنگ‌های سنتزی به‌عنوان حساس‌کننده، کارایی و ماندگاری بالایی را ایجاد می‌کند، اما عیب عمده آن‌ها هزینه بالا و سمیت به دلیل وجود فلزات سنگین است [۱۵]. برای غلبه بر این مشکل، استفاده از حساس‌کننده‌هایی مبتنی بر رنگ‌های طبیعی زیست‌سازگار می‌تواند گزینه مطلوبی باشد [۱۶]. اما کارایی رنگ‌های طبیعی به دلیل پایدارنبودن محیطی در برابر نور خورشید، در حد مطلوبی نیست؛ زیرا تعامل رنگ‌های طبیعی با فوتوالکتروُد اندک است [۱۷].

اساس کار این سلول‌ها بدین ترتیب است که جذب نور توسط یک ماده رنگی، موجب برانگیخته شدن الکترون‌ها می‌شود و این الکترون‌های برانگیخته، به تراز هدایت نیمه‌رسانا تزریق و موجب ایجاد جریان الکتریکی می‌شوند [۱۸]. در این حالت، رنگ با از دست دادن الکترون، اکسید می‌گردد و با عبور جریان از طریق سیم خارجی، توسط لایه رسانای شفاف الکتروُد مقابل جمع می‌شود و به الکترولیت می‌رسد. سیستم اکسایش/کاهش موجود در الکترولیت موجب احیای رنگ شده و این چرخه ادامه می‌یابد [۱۹].

تاکنون تحقیقات گسترده‌ای در زمینه طراحی سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه صورت گرفته است. یک گروه تحقیقاتی، عملکرد سلول خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه را با به‌کارگیری سه رنگدانه طبیعی عصاره انار، چای سبز و چای قرمز در فوتوآند حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ارزیابی شدند و دریافتند که از چای قرمز با فاکتور پرشدگی ۰/۴۲ و بازده ۱/۰۲ درصد می‌توان در سلول خورشیدی استفاده کرد [۲۰]. در تحقیقی دیگر، یانگ و

¹ Dye-Sensitized Solar Cells

همکارانش^۱ با استفاده از رنگدانه‌های متفاوت ترکیبی D1۴۹، D1۳۱ و N۳ در فوتوآند دی‌اکسید تیتانیوم توانستند به بازده ۹/۵ درصد دست یابند [۲۱]. اخیراً در یک کار تحقیقاتی، سلول‌های خورشیدی مبتنی بر TiO_2 و رنگدانه‌های طبیعی ساقه سورگوم، پوست پیاز قرمز و گل خرزهره به عنوان حساس‌کننده، تولید شد. نتایج بررسی‌های صورت گرفته نشان داد که عملکرد فوتوالکتروشیمیایی سلول خورشیدی تهیه‌شده با عصاره رنگدانه سورگوم، با ولتاژ مدار باز در محدوده ۰/۲۸ تا ۰/۴۵ V و جریان اتصال کوتاه ۰/۲۶ تا $۰/۶۹ \text{ mA.cm}^{-2}$ ، بیشینه بازده ۰/۱۸ درصد را نسبت به سایر رنگدانه‌ها به همراه دارد [۲۲].

پژوهش حاضر در تلاش است تا با ایجاد نانوساختاری مبتنی بر نانوذرات/نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم و رنگدانه‌های طبیعی نظیر زعفران، زردچوبه و روناس به عنوان حساس‌کننده سلول‌های خورشیدی با راندمان بهتری تولید کند. در این راستا، مشخصه‌یابی و ارزیابی عملکرد تأثیر این رنگدانه‌ها و بهبود راندمان تبدیل انرژی، از جمله مهم‌ترین رویکردهای این تحقیق خواهد بود.

روش انجام آزمایش

مواد و تجهیزات

در این تحقیق، شیشه‌های رسانای FTO^2 (ساخت ایران) به عنوان زیرلایه در فوتوآند و خمیر پلاتینیوم (ساخت شرکت مرک آلمان) در تولید کاند استفاده گردیدند. همچنین خمیر فوتوآند از پودر دی‌اکسید تیتانیوم، تریتون^۳ X۱۰۰، اسید استیک و پلی‌اتیلن گلیکول (ساخت شرکت مرک آلمان) تولید شد. تهیه الکترولیت با استفاده از پودر پتاسیم یدید، محلول استونیتریل و ید (ساخت شرکت مرک آلمان) انجام شد. پودر روناس، پودر زعفران و پودر زردچوبه به عنوان رنگدانه‌های طبیعی تهیه و استفاده شدند. برای آب‌بندی سلول خورشیدی از پلیمر سرلین^۴ (ساخت شرکت ایرانی سان لب) و از سدیم هیدروکسید، اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد (ساخت شرکت مرک آلمان) برای تهیه و شستشوی نانوسیم‌ها استفاده شد. به منظور مشخصه‌یابی و بررسی عملکرد سلول خورشیدی تهیه‌شده از میکروسکوپ روبشی تونلی^۵ (STM) ساخت شرکت نانوسیم پارس مدل NATSY-CO، اسپکتروفتومتر ساخت شرکت تیفسنج پیشرو پژوهش مدل Photonix AR ۲۰۱۵ و دستگاه شبیه‌ساز طیف خورشید ساخت شرکت ایرانی شریف سولار استفاده شد. بررسی ریزساختارهای نانوذرات و نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم، با به‌کارگیری دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل ۳ TESCAN MIRA انجام شد.

تهیه سلول خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه طبیعی

آماده‌سازی زیرلایه‌ها برای تهیه فوتوآند و الکترود مقابل با این روند دنبال شد که شیشه‌های رسانای FTO در ابعاد $۱۵ \times ۲۰ \text{ mm}$ برش داده شد و روی تعدادی از آن‌ها برای استفاده به عنوان الکترود مقابل، سوراخ ایجاد گردید. همچنین به منظور رفع آلودگی و ناخالصی‌ها، شیشه‌ها درون محلول اتانول توسط دستگاه وان التراسونیک شستشو داده شدند.

¹ Young et al

² Fluorine-Doped Tin Oxide

³ Triton

⁴ Cereline

⁵ Scanning Tunneling Microscope (STM)

به منظور تهیه نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم برای استفاده در فوتوآند، نخست ۳ گرم از نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) در محلول ۱۶ مولار از سدیم هیدروکسید توسط همزن مغناطیسی مخلوط گردید. سپس ترکیب به دست آمده در داخل اتوکلاو ریخته شد و به مدت ۳ روز در کوره با دمای 170°C قرار گرفت. پس از این عملیات نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم در درون محلول شکل گرفتند. در نهایت برای جداسازی رسوبات نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم، محصول به دست آمده سانتریفیوژ گردید. همچنین به منظور خالص‌سازی نانوسیم‌ها و حذف سود از آن‌ها و نیز ایجاد محیط اسیدی، محصول چندین بار با محلول ۵۰ مولار اسید هیدروکلریک به مدت ۳ دقیقه و با دور ۱۸۰۰ تحت سانتریفیوژ قرار گرفت. رسوبات به جامانده از سانتریفیوژ در داخل کوره با دمای 170°C به مدت ۲ ساعت قرار داده شد تا نانوسیم‌ها کاملاً خشک گردند.

به منظور تهیه فوتوآند، از یک لایه ترکیبی متشکل از نانوذرات و نانوسیم‌های TiO_2 با نسبت (۱:۹) استفاده شد. برای تهیه این لایه، نخست ۰/۴۵ گرم از نانوذرات TiO_2 و ۰/۰۵ گرم از نانوسیم‌های TiO_2 ، به ۰/۲ گرم پلی‌اتیلن گلیکول اضافه گردیدند. در ادامه برای ایجاد خاصیت چسبندگی در خمیر فوق، ۱۰۰ میکرولیتر از تریتون $X100$ به همراه ۳ میلی‌لیتر از استیک اسید به مخلوط افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت هم‌زدن قرار گرفتند. در نهایت خمیر حاصل، به مدت ۲۴ ساعت در بخش ایزوله آزمایشگاه نگهداری شد. لایه‌نشانی تیتانیوم دی‌اکسید بر روی فوتوآند به روش دکتر بلید^۱ انجام شد. بدین ترتیب که اطراف شیشه‌ها توسط چسب احاطه شدند و مقداری از خمیر TiO_2 تهیه شده توسط میله شیشه‌ای به فضای خالی باقی‌مانده در وسط شیشه، لایه‌نشانی گردید و پس از ۲۰ دقیقه چسب‌ها جدا شدند و در کوره به ترتیب با دمای ۱۵۰، ۳۲۰ و 500°C در فواصل زمانی ۱۵، ۲۰ و ۳۰ دقیقه تحت حرارت قرار گرفتند. پس از اتمام مراحل حرارت‌دهی، شیشه‌های لایه‌نشانی شده به مدت ۳۰ دقیقه درون محلول TiCl_4 قرار گرفتند. سپس با آب مقطر و اتانول شستشو شدند و در دمای اتاق خشک گردیدند. به منظور تثبیت خمیر لایه‌نشانی شده روی FTO، مجدداً عملیات حرارتی در داخل کوره با دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت.

به منظور تهیه رنگدانه طبیعی، ابتدا مقدار ۲ گرم از پودرهای زردچوبه، زعفران و روناس، به طور جداگانه به ۳۰ میلی‌لیتر از اتانول افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی تحت هم‌زدن قرار گرفتند تا انحلال کامل رنگدانه‌ها در اتانول انجام شود. پس از رسیدن محلول به حد اشباع، محصول به دست آمده توسط کاغذهای صافی فیلتر گردید و بدین ترتیب محلول شفافی از رنگدانه‌ها حاصل شد. برای حساس‌سازی سلول خورشیدی توسط رنگدانه، فوتوآنها به مدت ۲۴ ساعت درون محلول حاوی رنگدانه‌های طبیعی در دمای محیط، غوطه‌ور شدند. برای تهیه الکتروود مقابل، از پلاتین که به روش لایه‌نشانی دکتر بلید روی شیشه FTO لایه‌نشانی شده بود، استفاده گردید. پس از لایه‌نشانی، بستر مدنظر در کوره به مدت ۳۰ دقیقه با دمای 450°C قرار داده شد تا الکتروود مقابل بدین ترتیب آماده گردد.

در ساخت سلول‌های خورشیدی از الکتروولیت مایع زوج ردوکس یدید-تری یدید استفاده شده است. بدین منظور برای تهیه الکتروولیت، ۵ میلی‌لیتر استونیتریل توسط دستگاه هات‌پلیت حرارت داده شد. در ادامه ۰/۱۵ گرم از ید به همراه ۰/۴۱۵ گرم پتاسیم یدید به آرامی به محلول اضافه شدند و تحت هم‌زدن قرار گرفت تا ید کاملاً حل گردد. پس از انحلال کامل ید و پتاسیم یدید، برای اطمینان از همگن بودن محلول، چند قطره آب مقطر به محلول فوق افزوده شد.

به منظور اتصال فوتوآند و الکتروود مقابل به یکدیگر و تهیه سل خورشیدی، فوتوآنها از محلول حاوی رنگدانه خارج و شستشو توسط اتانول با هدف زدودن رنگ‌های اضافه انجام شد. امکان تبخیر الکتروولیت تزریق شده به درون سل

¹ Doctor-Blade

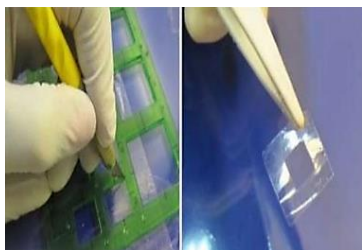
خورشیدی وجود دارد. این رویداد به نوبه خود منجر به افت تدریجی ولتاژ و جریان خروجی می‌شود. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل، درزگیری مناسب به کمک پلیمرهاست. از طرفی، برای محافظت در برابر اثر خوردگی استونیتریل، نیاز به پلیمری مقاوم است. بدین منظور، پلیمر سرلین برای احاطه ناحیه فعال شیشه FTO برش داده شد و در حالی که الکتروود مقابل بر روی هات‌پلیت در دمای 120°C به مدت چند ثانیه گرم شده بود، پلیمر سرلین به گونه‌ای که در داخل ناحیه فعال نفوذ نکند، با دقت روی FTO قرار گرفت. دو لایه فعال فوتوآند و الکتروود مقابل، به گونه‌ای روی یکدیگر قرار گرفتند که قسمت لایه‌نشانی‌نشده آن‌ها خلاف جهت یکدیگر قرار گیرند. در مرحله پایانی، الکتروولیت از طریق سوراخ‌های موجود در شیشه FTO به درون ساختار به گونه‌ای تزریق شد که تمامی سطح ناحیه فعال اشغال گردد و از سرلین و تکه‌های کوچک، شیشه‌های داغ شده، برای مسدود کردن سوراخ الکتروود مقابل استفاده شد. مراحل آماده‌سازی و تهیه سلول خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه در شکل ۱ آورده شده است.



(ب)



(الف)



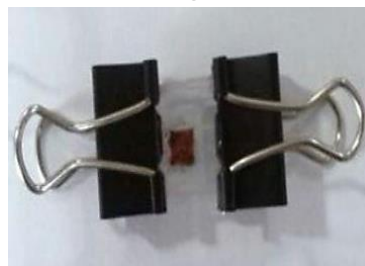
(د)



(ج)



(ی)



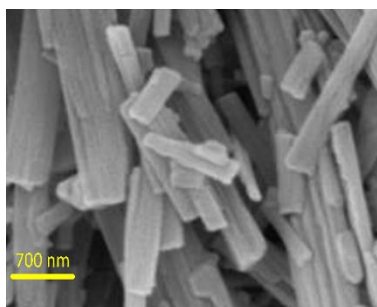
(و)

شکل ۱. مراحل آماده‌سازی سلول خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه: الف) تهیه و آماده‌سازی شیشه‌های FTO، ب) فوتوآند دی‌اکسید تیتانیوم لایه‌نشانی‌شده، ج) حساس‌سازی فوتوآند با رنگدانه، د) برش پلیمر سرلین، و) اتصال فوتوآند و الکتروود مقابل (ی) سلول خورشیدی نهایی تهیه شده.

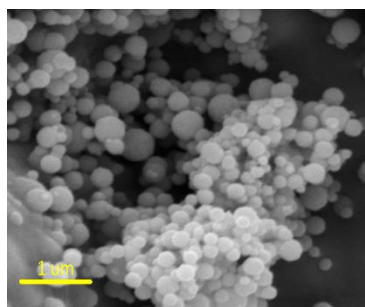
نتایج و بحث

بررسی میکروسکوپی و طیف‌نگاری

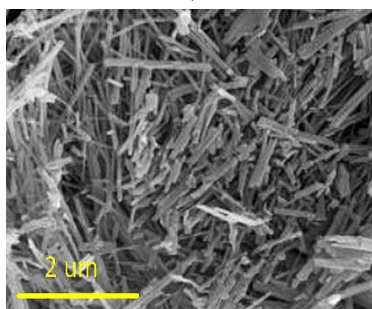
در شکل ۲، میکروگراف‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات به‌کاررفته در تحقیق حاضر آورده شده است. شکل ۲ (الف) مربوط به میکروگراف نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. همان‌طوری که در این تصویر مشهود است شکل این ذرات کروی بود و محدوده توزیع قطر آن‌ها ۷۰ تا ۳۰۰ نانومتر است. شکل‌های ۲ (ب)، (ج) و (د) نیز میکروگراف‌های نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده را با بزرگ‌نمایی‌های مختلف به تصویر می‌کشد. همان‌گونه که این تصاویر تأیید می‌کند شکل هندسی ذرات میله‌ای می‌باشد و توزیع اندازه قطر آن‌ها در حدود ۶۰ تا ۲۲۰ نانومتر است.



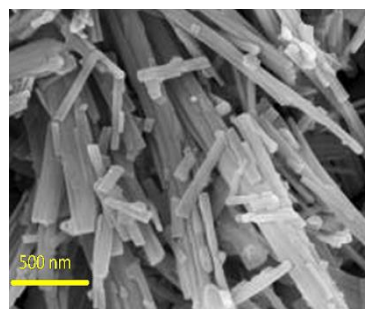
(ب)



(الف)



(د)



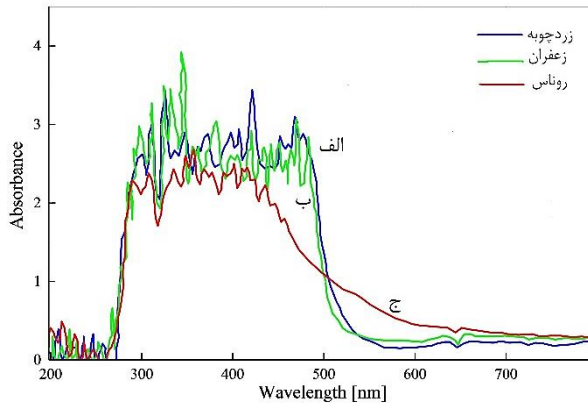
(ج)

شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (ب، ج) و (د) نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت.

بررسی طیف جذبی رنگ‌دانه‌ها

شکل ۳، مربوط به ارزیابی طیف‌سنجی سه رنگدانه مورد مطالعه رقیق‌شده با محلول اتانول، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود محلول اتانول به‌عنوان زمینه در محدوده طول موج ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر هیچ جذبی نداشته و تقریباً تمامی پرتوهای تابیده شده را از خود عبور داده است. همچنین طیف رنگدانه‌های به‌دست‌آمده آشکار می‌کند که رنگدانه زعفران، بیشترین جذب را در محدوده طول موج تقریباً ۳۰۰ الی

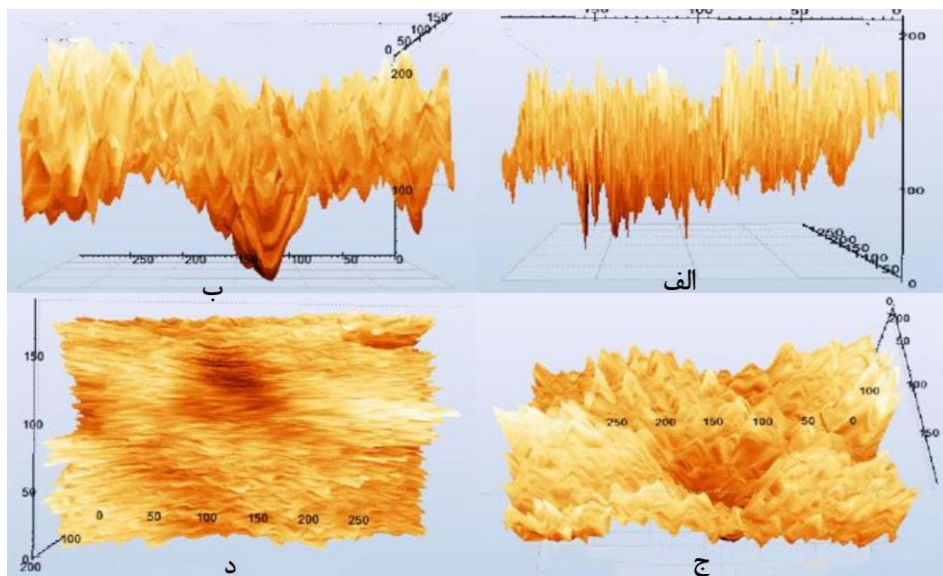
۵۱۰ نانومتر دارد. محدوده طیف جذب شده توسط رنگدانه زردچوبه ۲۸۸ الی ۵۰۰ نانومتر بوده و رنگدانه روناس نیز در بازه ۲۸۶ تا ۴۶۰ نانومتر جذب قابل توجهی دارد. نتایج به دست آمده از شکل ۳، اثبات می‌کند که هر سه رنگدانه، مقدار جذب تقریباً یکسانی در محدوده ۴۶۰ تا ۵۱۰ نانومتر دارند. از آنجایی که محدوده طول موج یک رنگدانه برای جذب حداکثری نور خورشید ۳۰۰ الی ۶۰۰ نانومتر می‌باشد، محدوده طول موج به دست آمده برای رنگدانه‌های طبیعی مورد مطالعه، کاملاً با این بازه، هم‌پوشانی دارد. بر اساس گزارش‌های منابع معتبر، دی‌اکسید تیتانیوم به واسطه ریزساختار خاص خود، فشردگی خوبی دارد و میزان جذب رنگ را افزایش می‌دهد و می‌تواند به‌طور مؤثری تماس مستقیم بین FTO و الکترولیت را مسدود و از نوترکیبی الکترون جلوگیری کند [۲۳].



شکل ۳. طیف UV محلول رنگدانه‌های مطالعه شده در بستر اتانول: الف) زردچوبه ب) زعفران ج) روناس.

ارزیابی تصویربرداری به وسیله میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)

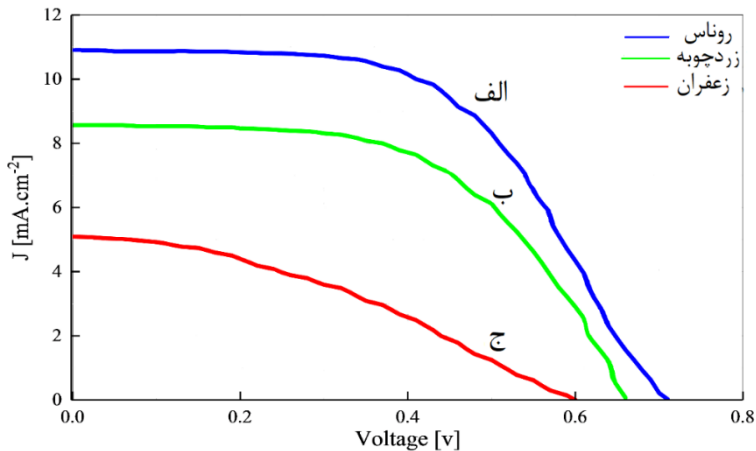
به منظور بررسی لایه‌نشانی نانوذرات TiO_2 روی سطح شیشه‌های FTO، از میکروسکوپ تونلی روبشی بهره گرفته شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود تصاویر در سه نمای مختلف و نیز در حالت سه بعدی ارزیابی شده‌اند. به طوری که نمای دید از بالا در شکل ۴ د، نشان‌دهنده سطح پوشش یافته فوتوآند با نانوذرات و نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. دو بعد دیگر، مربوط به تصویربرداری از نماهای روبه‌رو (شکل ۴ ب) و جانبی (شکل ۴ الف) می‌باشند. در نمای روبه‌رو، نانوسیم‌ها به صورت قله و در نمای جانبی به صورت سوزنی و خطی دیده می‌شوند که این نحوه آرایش و جهت‌گیری، نسبت سطح به حجم بالا را به دنبال دارد. نکته‌ای که در این تصاویر نمایان است، تعداد قله‌های بلندتر، با تعداد بیشتر است. در واقع هرچه تعداد قله‌ها بیشتر باشد، نسبت سطح به حجم بالا می‌باشد و قابلیت جذب رنگدانه بیشتر می‌شود و به تبع آن بازده بالای سلول خورشیدی را به همراه دارد [۲۴]. همچنین در شکل ۴ ج که تصویر سه بعدی از ساختار میکروسکوپی فوتوآند را نمایان می‌کند، پستی و بلندی‌های نسبتاً زیادی مشاهده می‌گردد که ناشی از تخلخل زیاد در فوتوآند می‌باشد و آن را قادر می‌سازد تا تعداد بیشتری از فوتون‌های فرودی را به دام اندازد و موجب افزایش جذب فوتون و بازده سلول خورشیدی شود [۲۵].



شکل ۴. تصاویر سه بعدی از سطح فوتوآند TiO_2 تهیه شده با میکروسکوپ روبشی تونلی در نماهای مختلف: الف) نمای جانبی، ب) نمای روبه‌رو، ج) نمای سه بعدی و د) نمای بالا.

نتایج حاصل از منحنی جریان-ولتاژ حاصل از دستگاه شبیه‌ساز سلول خورشیدی

به‌منظور بررسی عملکرد سلول خورشیدی از منحنی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی استفاده شده است. از تحلیل منحنی جریان-ولتاژ می‌توان به پارامترهایی همچون جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازده تبدیل کل انرژی دست یافت که از پارامترهای مؤثر برای مشخصه‌یابی و بررسی عملکرد سلول‌های خورشیدی هستند [۲۶]. این منحنی برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده در این پژوهش، در شکل ۵ آورده شده است. همچنین مشخصات مهم به‌دست‌آمده از این منحنی‌ها در جدول ۱ به‌طور خلاصه آورده شده است. آنچه از داده‌های منحنی جریان-ولتاژ به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که نمونه سلول خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه روناس با دارا بودن مقادیر ولتاژ مدارباز 0.73 ولت، جریان اتصال کوتاه 10.79 میلی‌آمپر و راندمان $4/04$ نتیجه بسیار مطلوب‌تری را نسبت به سایر رنگدانه‌ها داشته است که دلیل این امر را می‌توان به توانایی جذب بهتر و مؤثر نور در رنگدانه روناس و دارا بودن رنگ تیره‌تر این رنگدانه نسبت به سایر موارد مطالعه‌شده نسبت داد که موجب جذب بیشتر نور می‌شود. همچنین احتمال بازترکیب الکترون در رنگدانه روناس کمتر می‌باشد. براساس منحنی، مقدار چگالی جریان مدار کوتاه در نمونه روناس، $2/23$ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، بیشتر از نمونه زردچوبه است. از آنجایی که یکی از عواملی که بر میزان جریان مدار کوتاه تأثیرگذار است، مقدار رنگدانه جذب شده توسط لایه دی‌اکسید تیتانیوم است. بنابراین با توجه به شکل ۵، مقدار نور جذب شده توسط رنگدانه روناس بیشتر از سایر نمونه‌ها است و انتظار می‌رود که چگالی جریان مدار کوتاه آن نیز بیشتر باشد. همچنین بازده یک سلول خورشیدی ارتباط مستقیمی با حاصل‌ضرب چگالی جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز و فاکتور پرشدگی دارد [۲۶] و با توجه مقادیر بالای هر سه پارامتر در رنگدانه روناس، مشاهده می‌شود که این رنگدانه قادر به بهبود راندمان سلول خورشیدی مربوطه خواهد بود.



شکل ۵. منحنی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه‌های: الف) روناس ب) زردچوبه ج) زعفران.

جدول ۱. مقایسه پارامترهای حاصل از منحنی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه‌های طبیعی.

نمونه	رنگدانه	سطح مقطع (cm ²)	ولتاژ مدار باز (V)	جریان اتصال کوتاه (mA/cm ²)	فاکتور پرشدگی	راندمان (%)
۱	روناس	۰/۲۵	۰/۷۳	۱۰/۷۹	۰/۵۱	۴/۰۴
۲	زردچوبه	۰/۲۵	۰/۶۷	۸/۵۶	۰/۵۸	۳/۳۲
۳	زعفران	۰/۱۸	۰/۶۱	۵/۱۷	۰/۳۸	۱/۲

نتیجه‌گیری

در این تحقیق سلول‌های خورشیدی مبتنی بر نانو ساختار نانوذرات/نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از رنگدانه‌های طبیعی حساس کننده زعفران، زردچوبه و روناس تولید گردید. نتایج به دست آمده از ارزیابی تأثیر مواد به کاررفته در سلول خورشیدی را می‌توان به شرح زیر خلاصه کرد:

ترکیب نانوذرات و نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل ایجاد ریزساختار متخلخل و نسبت سطح به حجم بالا، تأثیر به‌سزایی در میزان جذب رنگدانه و راندمان سلول خورشیدی ایفا کرد. این دست‌آورد به واسطه ارتقای اتصال رنگدانه با سطح دی‌اکسید تیتانیوم است که مسیر انتقال الکترون کوتاه‌تر و انتقال الکترون به تراز هدایت نیمه‌رسانا تسهیل می‌شود و موجب کاهش واکنش‌های نوترکیبی می‌گردد.

سلول‌های تولید شده با رنگدانه روناس، به ترتیب مقادیر ولتاژ مدار باز و جریان اتصال کوتاه ۰/۷۳ و ۱۰/۷۹ را ارائه می‌کنند و توانستند راندمان سلول خورشیدی را تا میزان ۴/۰۴ بهبود ببخشند که دلیل این امر، به توانایی بهتر و مؤثرتر جذب نور توسط روناس با طول موج بیشینه ۴۶۰ نانومتر نسبت به سایر رنگدانه‌ها مربوط می‌شود.

نمونه‌های تولید شده با استفاده از رنگدانه‌های زردچوبه و زعفران نیز به ترتیب مقادیر ولتاژ مدار باز ۰/۶۷ و ۰/۶۱ و جریان اتصال کوتاه ۸/۵۶ و ۵/۱۷ را از خود نشان دادند. با توجه به نتایج مشخص شد که زردچوبه پس از روناس با راندمان ۳/۳۲ درصد، تأثیر بهتری را نسبت به زعفران در بهبود عملکرد سلول خورشیدی داشته است.

References

- [1] Barghi Jahromi, M. S., Kamali, K., & Sefid, M. (2021). Energy and exergy analysis of a direct solar steam power plant with solar parabolic concentrator for Yazd city with several water preheaters. *Karafan Quarterly Scientific Journal*, 19(1), -. <https://doi.org/10.48301/kssa.2021.287183.1540>
- [2] Ikpesu, J. E., Iyuke, S. E., Daramola, M., & Okewale, A. O. (2020). Synthesis of improved dye-sensitized solar cell for renewable energy power generation. *Solar Energy*, 206(7), 918-934. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.05.002>
- [3] Mohiuddin, O., Obaidullah, M., & Sabah, C. (2018). Improvement in dye sensitized solar cells from past to present. *Optical and Quantum Electronics*, 50(10), 377. <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1647-1>
- [4] Sharma, S., Bulkesh, S., Ghoshal, S. K., & Mohan, D. (2017). Dye sensitized solar cells: From genesis to recent drifts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 529-537. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.136>
- [5] Sharma, K., Sharma, V., & Sharma, S. S. (2018). Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1-46. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
- [6] Al Bin saleh, H., Abd El-Lateef, H. M., & Bakir, E. (2022). Simple development of eco-friendly dye-sensitized solar cells via controlling thickness of TiO₂ nanoparticles and viscosity of electrolyte: Experimental study and DFT calculations. *Inorganic Chemistry Communications*, 140, 109472. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109472>
- [7] Kumara, N. T. R. N., Lim, A., Lim, C. M., Petra, M. I., & Ekanayake, P. (2017). Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 301-317. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.075>
- [8] Ludin, N. A., Al-Alwani Mahmoud, A. M., Bakar Mohamad, A., Kadhum, A. A. H., Sopian, K., & Abdul Karim, N. S. (2014). Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 386-396. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.001>
- [9] Boymirzaev, A., & Yokubbayev, A. A. (2021). Recent Advances In Dye-Sensitized Solar Cells Using Plant Pigments. *Theoretical & Applied Science*, 97(5), 146-149. <https://doi.org/10.15863/TAS.2021.05.97.27>
- [10] Kokal, R. K., Bhattacharya, S., Cardoso, L. S., Miranda, P. B., Soma, V. R., Chetti, P., Melepurath, D., & Raavi, S. S. K. (2019). Low cost 'green' dye sensitized solar cells based on New Fuchsin dye with aqueous electrolyte and platinum-free counter electrodes. *Solar Energy*, 188, 913-923. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.06.066>
- [11] Zeng, K., Tong, Z., Ma, L., Zhu, W.-H., Wu, W., & Xie, Y. (2020). Molecular engineering strategies for fabricating efficient porphyrin-based dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 13(6), 1617-1657. <https://doi.org/10.1039/C9EE04200H>
- [12] Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>
- [13] Anbarasan, P., Priyadharsini, C. I., Sathiyapriya, R., Hariharan, V., Parabakaran, K., & Aroulmoji, V. (2019). Development of TiO₂ Nanomaterials and Dyes Selection (using DFT) for DSSC Applications—A Stepwise Review. *International journal of*

- advanced Science and Engineering*, 6(02), 1326-1350. <https://doi.org/10.29294/IJASE.6.2.2019.1326-1350>
- [14] Kushwaha, R., Srivastava, P., & Bahadur, L. (2013). Natural Pigments from Plants Used as Sensitizers for TiO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Energy*, 2013(11), 1-8. <https://doi.org/10.1155/2013/654953>
- [15] Dumbravă, A., Georgescu, A., Damache, G., Badea, C., Enache, I., Oprea, C., & Gîrțu, M. (2008). Dye-sensitized solar cells based on nanocrystalline TiO₂ and natural pigments. *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, 10(11), 2996-3002.
- [16] Bartolotta, A., & Calogero, G. (2020). Dye-sensitized solar cells: from synthetic dyes to natural pigments. In *Solar Cells and Light Management*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102762-2.00004-5>
- [17] Urbani, M., Ragoussi, M-E., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1-64. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.007>
- [18] Omar, A., Ali, S., & Abd Rahim, N. (2020). Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO₂-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review. *Solar Energy*, 207(4), 1088-1121. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.028>
- [19] Liang, Y., Wu, Y., Feng, D., Tsai, S-T., Son, H-J., Li, G., & Yu, L. (2009). Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(1), 56-57. <https://doi.org/10.1021/ja808373p>
- [20] Kohn, S., Großherode, C., Storck, J. L., Grötsch, G., Cornelißen, C., Streitenberger, A., Grassmann, C., Schwarz-Pfeiffer, A., & Ehrmann, A. (2019). Commercially available teas as possible dyes for dye-sensitized solar cells. *Optik*, 185, 178-182. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.128>
- [21] Yang, C-H., Chen, P-Y., Chen, W-J., Wang, T-L., & Shieh, Y-T. (2013). Spectroscopic evidences of synergistic co-sensitization in dye-sensitized solar cells via experimentation of mixture design. *Electrochimica Acta*, 107, 170-177. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.062>
- [22] Sanda, M. D., Badu, M., Awudza, J., & Boadi, N. (2021). Development of TiO₂-based dye-sensitized solar cells using natural dyes extracted from some plant-based materials. *Chemistry International*, 7(1), 9-20. https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3693716
- [23] Kwak, E. S., Lee, W., Park, N-G., Kim, J., & Lee, H. (2009). Compact Inverse-Opal Electrode Using Non-Aggregated TiO₂ Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 19(7), 1093-1099. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801540>
- [25] Sasahara, A., Pang, C. L., & Onishi, H. (2006). STM Observation of a Ruthenium Dye Adsorbed on a TiO₂(110) Surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(10), 4751-4755. <https://doi.org/10.1021/jp0562882>
- [25] Rajaei, M. (2017). Modeling and optimizing the CIGS thin film cell structure to increase efficiency. *Karafan Quarterly Scientific Journal*, 14(2), 81-94. https://karafan.tvu.ac.ir/article_100506_1bb3825c5c742b45c4a64c1ceb6eb803.pdf
- [26] Chikate, B. V., Sadawarte, Y., & Sewagram, B. (2015). The factors affecting the performance of solar cell. *International Journal of Computer Applications*, 1(1), 0975-8887. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.742.1259&rep=rep1&type=pdf>