سنتز دو ماده رنگزای جدید برپایه تیوایندیگو و کاربرد آن‌ها در سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا

مژگان حسین‌نژاد*[۱]، سیامک مرادیان[۲،۳]، کمال‌الدین قرنجیگ[۱،۳]

[۱] موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، تهران، ایران
[۲] دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، تهران، ایران
[۳] موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، قطب علمی رنگ، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۴/۲۵، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده**: ۱۳۹۳/۱۱/۱۹، **تاریخ پذیرش قطعی**: ۱۳۹۴/۲/۲۱

چکیده دو ماده رنگزای آلی جدید برپایه تیوایندیگو حاوی فنوتیازین به عنوان گروه الکترون دهنده و آکریلیک اسید و سیانوآکریلیک اسید به عنوان گروه الکترون گیرنده توسط فرآیندهای استاندارد از فنوتیازین به عنوان ماده اولیه تهیه شد. مواد رنگزای سنتز شده به روش کروماتوگرافی خالص‌شده و توسط روش‌های آنالیز دستگاهی مانند نقطه ذوب، ^{1}HNMR، FTIR و آنالیز عنصری شناسایی گردیدند. خواص اسپکتروسکوپی مواد رنگزای سنتز شده در محلول و در حالت جذب شده بر روی دی‌اکسید تیتانیوم مورد مطالعه قرار گرفت. طول موج ماکزیمم جذب ماده رنگزای ۱ حاوی گروه الکترون گیرنده آکریلیک اسید و ماده رنگزای ۲ دارای گروه الکترون گیرنده سیانوآکریلیک اسید به ترتیب در محلول ۴۹۹ و ۵۰۵ نانومتر و بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیوم ۵۲۳ و ۵۲۷ نانومتر است. مواد رنگزای خالص در ساختار سل خورشیدی نانوساختار اعمال شد و خواص فتوولتاییک آنها نیز مورد بررسی قرار گرفت. بازده تبدیل مواد رنگزای ۱ و ۲ به ترتیب ۲/۳۴٪ و ۳/۰۷٪ است.

کلمات کلیدی: تیوایندیگو، سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، بازده تبدیل، مواد فوتونیکی.

The Synthesis of Two New Dye based on Thioindigo and Investigation of their Properties in Dye-Sensitized Solar Cells

Mojgan Hosseinnezhad*[1], Siamak Moradian[2, 3], Kamalodin Gharanjig[1, 3]

[1] *Institute for Color Science and Technology, Department of organic colorants, Tehran, iran*
[2] *Amirkabir University of Technolog, Department of polymer engineering and color technology, Tehran. iran*
[3] *Institute for Color Science and Technology, Center of Excellence of color science and technology, Tehran, iran*

Abstract: In this paper we synthesized two new organic days (dye 1 and dye 2) based on thioindigo with phenothiazine as the electron donor group. We used acrylic acid and cyanoacrylic acid as the electron acceptor anchoring group in dye 1 and dye 2 respectively. The proposed dyes were synthesized from phenothiazine as the starting material by standard reactions and characterized by different techniques such as melting point, FTIR, ^{1}HNMR, elemental analysis and UV-Visible spectroscopy after purification. Spectrophotometric measurements of the synthesized dyes in solution and on a TiO_2 substrate were carried out in order to assess changes in the status of the dyes. The wavelength of maximum absorption for dye1 and dye 2 in solution are 499 nm and 505 nm and on TiO_2 films are 523 nm and 527 nm, respectively. Finally, the proposed dyes used as sensitizer in a dye solar cell structure and their photovoltaic properties investigated. The Conversion efficiency for dye 1 and dye 2 are 2.34% and 3.07%, respectively.

Keywords: Thioindigo, Dye-sensitized solar cell, Conversion efficiency, Photovoltaic materials.

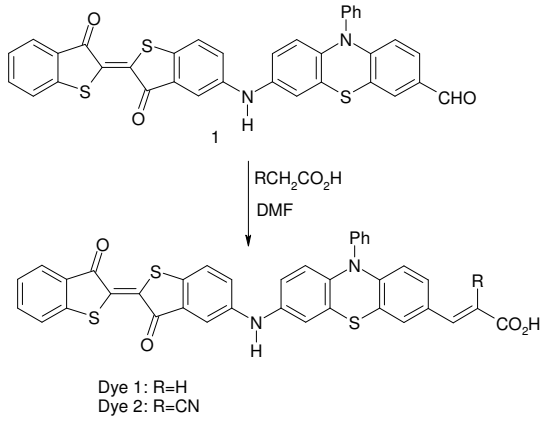
*عهده دار مکاتبات

نشانی: تهران، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش ، تلفن: ۰۹۱۲۳۸۵۶۶۸۹، دورنگار: -، پیام نگار: hosseinnezhad-mo@ icrc.ac.ir

۱– مقدمه

در دو دهه گذشته سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا (DSSCs) به دلیل راندمان تبدیل بالا و قیمت پایین نسبت به سلول‌های خورشیدی سیلیکونی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. اولین سلول خورشیدی توسط گراتزل و همکارانش در سال ۱۹۹۱ ارائه شد [۲]. آنها در ساخت سلول خورشیدی از کمپلکس روتنیوم به عنوان ماده رنگزا استفاده کردند. سلول تهیه شده از کمپلکس روتنیوم و سایر ترکیبات آلی– معدنی اغلب دارای بازده کوانتومی بالایی بوده (۱۰٪ تا ۱۴٪) و گستره وسیعی از طول موج نور مرئی را جذب می‌کنند اما در مقابل تهیه و خالص‌سازی آنها دشوار است و به همین دلیل قیمت این ترکیبات بسیار بالا می‌باشد [۳]. بنابراین ساختارهای آلی عاری از فلز با قیمت پایین که دارای راندمان تبدیل و پایداری نزدیک به کمپلکس‌های آلی– معدنی هستند مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴]. مواد رنگزای آلی که در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند به صورت D-π-A نشان داده می‌شوند که در آن D یک گروه الکترون دهنده، π یک سیستم مزدوج (پل مزدوج) و A یک گروه الکترون گیرنده است. ساختارهای متنوعی مانند کومارین‌ها، تیوفن‌ها، ایندولین‌ها و ... به عنوان مواد رنگزا در سلول‌های خورشیدی به کار می‌روند [۵، ۶]. در سال ۲۰۰۳ طبقه جدیدی از مواد رنگزا با عنوان ایندولین‌ها معرفی شد که برای تهیه این مواد رنگزا از ایندولین به عنوان ماده اولیه استفاده گردید [۷]. در سال‌های ۲۰۰۴ تا ۲۰۰۷ استخلاف‌های متنوعی بر روی نیتروژن حلقه قرار گرفت که نتایج نشان داد حضور استخلاف‌های آروماتیک به دلیل افزایش سیستم مزدوج باعث بهبود بازده تبدیل خواهد شد [۸]. در سال ۲۰۰۸ از ماده اولیه هگزاهیدروسیکلوپنتاایندول در ساخت مواد رنگزای آلی استفاده گردید که نتایج نشان داد خلوص سنتز و بازده افزایش یافته، و با افزایش استخلاف‌های آروماتیک راندمان تبدیل نیز بهبود می‌یابد [۹]. در سال ۲۰۱۰، فنوتیازین و ایمینودی‌بنزیل به عنوان ماده شروع کننده مورد استفاده قرار گرفت که کاربرد فنوتیازین سبب بهبود راندمان تبدیل و ثبات نوری گردید [۱۰]. در مجموع ساختار ایندولین به دلیل ثبات فنی مناسب، راندمان تبدیل بالا و سهولت سنتز بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است.

یکی از معایب مواد رنگزای ایندولینی ثبات نوری پایین و گستره محدود رنگی آن است. با توجه به این‌که مواد رنگزا یکی از مهمترین اجزا در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بوده و نقش تولید الکترون را برعهده دارند، مطالعات زیادی بر روی این بخش انجام می‌شود. در این مقاله برای اولین بار دو ماده رنگزای آلی عاری از فلز با استفاده از اجزای تیوایندیگوییدی با قابلیت استفاده در سلول خورشیدی، معرفی و خواص نوری آن را بررسی نمودیم. در این مواد رنگزا N – فنیل فنوتیازین به عنوان بخش الکترون دهنده و آکریلیک اسید و سیانوآکریلیک اسید به عنوان واحد الکترون گیرنده استفاده می‌شود (شکل ۱). پس از تهیه و خالص‌سازی، خواص جذبی و نشری هر یک از مواد رنگزای سنتز شده در حلال و در حالت لایه‌نشانی شده بر روی دی‌اکسید تیتانیوم بررسی می‌شود. سپس پتانسیل اکسایش هر یک از مواد رنگزا با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای تعیین و صحت ساختار مورد نظر برای کاربرد در سلول خورشیدی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در نهایت مواد رنگزای خالص‌سازی شده در ساختار سلول خورشیدی نانوساختار اعمال گردید و خواص فتوولتاییک و راندمان تبدیل هر یک از آنها مشخص شد.



شکل ۱. مواد رنگزای سنتز شده.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

مواد اولیه مصرفی در این مقاله شامل دی‌متیل فرمامید، مالانوییک اسید، سیانواستیک اسید و پی‌پیریدین همه از نوع آزمایشگاهی، از شرکت مرک تهیه گردید. ماده واسطه ۱ مطابق روش گزارش شده شد [۱۱]. مواد رنگزای سنتز شده به وسیله دستگاه‌های FTIR: Perkin Elmer ساخت کشور آلمان، ^{1}HNMR Brucher Evance 500 MHz و دستگاه تجزیه عنصری C.H.N O-Rapid Analysis Hereuse شناسایی گردیدند. نقطه ذوب هریک از مواد رنگزای سنتزشده به وسیله دستگاه DSC: Perkin Elmer تولید کشور آلمان اندازه‌گیری شد. برای بررسی مشخصات جذبی و نشری مواد رنگزای سنتزشده به ترتیب از دستگاه اسپکتروفتومتری در ناحیه مریی- فرابنفش Double beam CECIL 9200 و دستگاه فلورومتر Ocean Optics Usb2000flg استفاده گردید. منحنی مشخصه چگالی جریان - ولتاژ هر سلول تحت روشنایی، با استفاده از یک شبیه‌ساز خورشیدی با شدت ۱۰۰۰ W/m^2 و دستگاه مشخصه‌یاب جریان - ولتاژ (Cassy-e 524000) اندازه‌گیری شد.

۲-۲- سنتز مواد رنگزا

۲-۲-۱- سنتز ماده رنگزای ۱ (Dye 1)

۱۷/۶ میلی‌مول- فنیل-۳-فرمیل-۷-(N- تیواینديگو) فنوتیازین (۱) و ۵/۲۸ میلی‌مول مالانوئیک اسید به ۲۰ میلی‌لیتر استونیتریل اضافه شد. به مخلوط واکنش ۸ قطره پی‌پیریدین نیز اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت رفلاکس شد. پس از پایان واکنش مخلوط به دست آمده تا دمای اتاق سرد و رسوب به دست آمده صاف گردید. محصول به دست آمده توسط کروماتوگرافی صفحه‌ای با حلال اتیل استات - هگزان به نسبت ۱:۱۰ خالص‌سازی شد. راندمان واکنش ٪۹۱ بود.

۲-۲-۲- سنتز ماده رنگزای ۲ (Dye 2)

۹ میلی‌مول N - فنیل -۳- فرمیل-۷- (N- تیواینديگو) فنوتیازین (۱) و ۱۶ میلی‌مول (۱/۳۶ گرم) سیانواستیک اسید به ۴۰ میلی‌لیتر استونیتریل افزوده شد. سپس به مخلوط واکنش ۸ میلی‌مول (۰/۶۸ گرم) پی‌پیریدین نیز اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۰ ساعت رفلاکس شد و پس از پایان واکنش مخلوط به دست آمده تا دمای اتاق سرد و رسوب به دست آمده صاف گردید. محصول به دست آمده توسط کروماتوگرافی صفحه‌ای با حلال اتیل استات - هگزان به نسبت ۱:۱۰ خالص‌سازی شد. راندمان واکنش ٪۸۵ بود.

۲-۳- بررسی ویژگی‌های جذبی و نشری مواد رنگزای سنتز شده

برای تعیین ویژگی‌های جذبی و نشری هریک از مواد رنگزا از روش‌های اسپکتروفتومتری در ناحیه مریی- ماورای بنفش استفاده گردید. برای این کار مقدار معینی از هر یک از مواد رنگزای سنتزشده در مقدار مشخصی از استونیتریل حل شد و پروفیل نوار جذبی و نشری برای هر یک از آن‌ها به دست آمد. بدین ترتیب شکل نوار جذبی، نشری، ماکزیمم طول موج جذب و نشر نیز به دست آمد.

۲-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی مواد رنگزای سنتز شده

رفتار الکتروشیمیایی مواد رنگزای آلی سنتز شده در حلال استونیتریل بررسی گردید. پتانسیل اکسایش (E_{ox}) هر یک از مواد رنگزا با استفاده از سیستم سه الکترودی شامل الکترود جیوه به عنوان الکترود مرجع (QRE) و سیم پلاتین به عنوان الکترود کار و الکترود مخالف اندازه‌گیری شد. پتانسیل تمام الکترودها با استفاده از زوج فروسن (Fc)/فروسنیوم (Fc^+) کالیبره و محلولی شامل محلول ماده رنگزا در استونیتریل، تترابوتیل آمونیوم (۰/۱M) و فروسن (۱M) به دست آمد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با سرعت اسکن ۱۰۰ mVs^{-1} نیز انجام گردید.

۲-۵- تهیه سل خورشیدی با استفاده از مواد رنگزای سنتز شده

خمیر شفاف نانوکریستال TiO_2 به روش اسکرین پرینت بر روی شیشه FTO اعمال شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $^{\circ}C$ ۴۵۰ خشک گردید. فیلم دی‌اکسید تیتانیوم با محلول آبی $TiCl_4$ و غلظت mM ۱ به روش حمام شیمیایی لایه‌نشانی شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $^{\circ}C$ ۴۵۰ خشک گردید و سپس تا دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰ سرد شد. لایه دی‌اکسید تیتانیوم به مدت ۱۸ ساعت در محلول ماده رنگزای مورد نظر غوطه‌ور و پس از آن به مدت ۱۵ دقیقه در اتانول قرار گرفت تا ماده رنگزای جذب نشده برطرف گردد. الکترود تیتانیوم، الکترود مقابل و یک فیلم Sealing به روش اعمال حرارت مجتمع گردید. یک قطره از محلول الکترولیت درون حفره ایجاد شده روی الکترود مقابل ریخته و با ایجاد خلاء، کل سیستم پر شد و در نهایت حفره با یک تکه شیشه اضافی مسدود گردید. عملکرد سلول‌های خورشیدی تهیه شده تحت نور AM ۱/۵ مورد بررسی قرار گرفت .

۳- نتایج و بحث

مواد واسطه مورد استفاده برای سنتز مواد رنگزای آلی عاری از فلز (شکل ۱) مطابق روش تشریح شده قبلی سنتز گردید [۱۱]. در این ترکیبات N- فنیل فنوتیازین به عنوان گروه الکترون دهنده و آکریلیک اسید و سیانوآکریلیک اسید به عنوان گروه الکترون کشنده درنظر گرفته شدند. مواد رنگزای سنتز شده پس از خالص‌سازی به روش کروماتوگرافی صفحه‌ای توسط روش‌های آنالیز دستگاهی شناسایی و صحت ساخت آنها مورد تایید قرار گرفت (جدول ۱).

مواد رنگزای سنتز شده در بوتانول حل گردید تا خواص جذبی و نشری آنها بررسی شود (جدول ۲). طول موج بیشینه جذب (λ_{max}) و ضریب جذب مولی (ε_{max}) برای مواد رنگزا مهم هستند. طول موج بیشینه جذب نوار مریی، فام ماده رنگزا و شدت نوار مریی یا ε_{max}، قدرت رنگی ماده رنگزا را تعیین می‌کند. ضریب جذب مولار برای یک ماده رنگزای تجاری قابل قبول باید در حدود ۲×۱۰^{۴} $lmol^{-1}cm^{-1}$ باشد. هرچه مقدار ضریب جذب مولی ماده رنگزا بیشتر باشد قدرت رنگی آن نیز بالاتر است [۱۱ و ۱۲].

جدول۱. آنالیز و شناسایی مواد رنگزای سنتز شده.

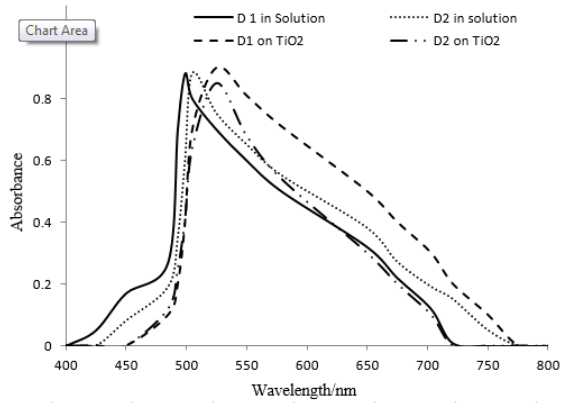
ماده رنگزا	نقطه ذوب، FTIR، ^{1}H-NMR و تجزیه عنصری
Dye 1	FTIR (KBr) (Cm^{-1}): mp 315.5 °C; 1763: C=O str., 1635, 1655: C=C str, 1284: C-N str; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 6.60-6.62(dd, 2H), 6.63-6.65 (d, 2H), 6.88 (s, 1H, NH), 7.28 (t, 3H), 7.62 (t, 2H), 7.82-7.84 (d, 2H), 7.88-7.90 (d, 7H), 8.25 (s, 2H), 10.17 (s, 1H, CO_2H); Elem. Anal. Calcd. for $C_{37}H_{22}S_3NO_4$: C, 67.89%; H, 3.36%; N, 4.28%. Found: C, 67.85%; H, 3.31%; N, 4.24%.
Dye 2	FTIR (KBr) (Cm^{-1}): mp 319.34 °C; 3442: NH str., 1687: C=O str, 1563, 1448: C=C str, 1267: C-N str; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), 6.92-6.93 (2H, d), 7.32 (s, 1H, NH), 7.63 (t, 5H), 7.95-7.98 (d, 4H), 8.13-8.15 (d, 4H), 8.35 (s, 2H), 10.15 (s, 1H, COH); Elem. Anal. Calcd. for $C_{38}H_{21}N_2S_3O_4$: C, 67.15%; H, 3.09%; N, 6.18%. Found: C, 67.15%; H, 3.08%; N, 6.17%.

میزان جذب مولار این مواد رنگزا به ترتیب $lmol^{-1}cm^{-1}$ ۲۵۹۸۱ و $lmol^{-1}cm^{-1}$ ۲۳۶۷۸ می‌باشد. در این مواد رنگزا یک نوار جذبی شدید در محدوده مریی دیده می‌شود (شکل ۲) که به جابجایی $n\rightarrow\pi^*$ نسبت داده می‌شود [۱۳]. ویژگی‌های نشری مواد رنگزای سنتزشده در حلال استونیتریل با غلظت $mol\ l^{-1}$ $^{-۴}$ ۱۰ اندازه‌گیری شد (جدول ۲). هرچه مولکول قطبی‌تر باشد ممان دوقطبی بالاتر بوده و برهم‌کنش با حلال قطبی بالاتر رفته و جابجایی استوکس افزایش می‌یابد [۱۴]. نشر فلورسنس به دلیل انتقال بار از گروه الکترون دهنده به گروه الکترون گیرنده است، بنابراین هر چه گروه الکترون دهنده، قوی‌تر باشد نشر ساده‌تر انجام شده و طول موج ماکزیمم نشر جابجایی باتوکرومیک را نشان خواهد داد. از

مقایسه مواد رنگزای سنتزشده برپایه آکریلیک اسید و سیانوآکریلیک اسید مشخص می‌شود که مواد رنگزای حاوی گروه سیانو که یک گروه الکترون گیرنده قوی است [۱۰]، دارای جابجایی باتوکرومیک هستند. طول موج بیشینه جذب مواد رنگزای سنتز شده در حالت اعمال بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیوم بررسی گردید (جدول ۲). نتایج نشان داد که طول موج بیشینه جذب مواد رنگزا بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیوم نسبت به حالت محلولی به ترتیب دارای ۲۴ نانومتر و ۲۲ نانومتر شیفت باتوکرومیک بوده که ناشی از تجمعات J مواد رنگزا بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیوم است [۱۱].

جدول۲. طول موج ماکزیمم جذب و نشر مواد رنگزای سنتز شده.

ماده رنگزا	λ_{max} (nm) (جذب در محلول)	λ_{max} (nm) (روی TiO_2)	λ_F (nm) (نشر در حلال)
Dye 1	۴۹۹	۵۲۳	۶۲۹
Dye 2	۵۰۵	۵۲۷	۶۵۴



شکل ۲. طیف جذبی مواد رنگزا در حالت محلول و جذب شده بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیوم.

رفتار الکتروشیمیایی مواد رنگزای آلی سنتز شده در حلال استونیتریل بررسی گردید. پتانسیل اکسایش حالت پایه (E_{ox}) هریک از مواد رنگزا با استفاده از اطلاعات نمودار ولتامتری چرخه‌ای به دست آمد. برای به دست آوردن این نمودارها از سیستم سه‌الکترودی شامل الکترود جیوه به عنوان الکترود مرجع (QRE) و سیم پلاتین به عنوان الکترود کار و الکترود مخالف استفاده گردید. پتانسیل تمام الکترودها با استفاده از زوج فروسن (Fc)/ فروسنیوم (Fc^+) کالیبره شد [۱۵]. محلولی شامل ماده رنگزا در استونیتریل، تترابوتیل آمونیوم (۰/۱M) و فروسن (۱M) تهیه و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با سرعت اسکن mVs^{-1} ۱۰۰ انجام شد. پتانسیل اکسایش حالت پایه (E_{ox}) در واقع انرژی بالاترین تراز الکترونی پرشده می‌باشد. پس از تعیین E_{0-0} (انرژی در نقطه تماس طیف جذبی و نشری ماده رنگزای آلی) هر یک از مواد رنگزای آلی مقدار E_{red} محاسبه گردید. پتانسیل کاهش (E_{red}) در واقع انرژی پایین‌ترین تراز الکترونی خالی است [۱۶]. پارامترهای 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 دی‌اکسید تیتانیوم) برای انتقال الکترون به لایه دی‌اکسید تیتانیوم ۰/۲ V و بیشتر بودنش نشان دهنده آن است که الکترون تهییج یافته به راحتی به صورت ترمودینامیکی به باند هدایت دی‌اکسید تیتانیوم انتقال می‌یابد. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود تمام مواد رنگزای سنتز شده قابلیت انتقال الکترون به باند هدایت دی‌اکسید تیتانیوم را دارند. تراز انرژی الکترولیت استفاده شده ۰/۴ V بوده که برای تامین الکترون انتقال یافته به باند هدایت لایه دی‌اکسید تیتانیوم لازم است تراز انرژی E_{ox} پایین‌تر از این مقدار باشد. همان‌طور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود تمام مواد رنگزای سنتزشده قابلیت دریافت الکترون از الکترولیت را دارند. از طرف دیگر نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای تمام مواد رنگزای سنتز شده دارای رفتار برگشت‌پذیر بوده بنابراین فرآیند تهییج الکترونی این ترکیبات تکرارپذیر است، در نتیجه این ترکیبات برای کاربرد در سلول خورشیدی مناسب هستند.

جدول ۳. پارامترهای الکتروشیمیایی مواد رنگزای سنتز شده.

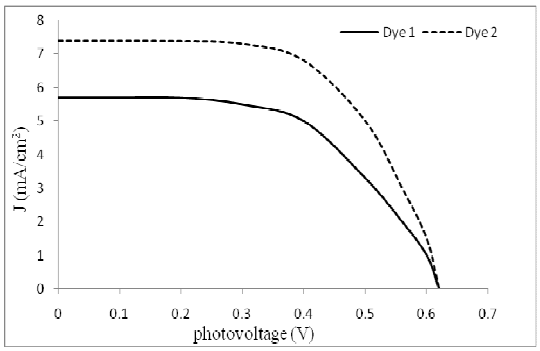
ماده رنگزا	E_{OX} (V)	E_{red} (V)	E_{o-o} (V)	E_{gap} (V)
Dye 1	۰/۷	−۱/۵	۲/۲۰	۰/۳۸
Dye 2	۰/۶۷	−۱/۵۸	۲/۲۵	۰/۳۱

در نهایت سلول‌های خورشیدی نانوساختار با استفاده از مواد رنگزای آلی سنتزشده به عنوان تولید کننده جریان بر روی لایه نانو کریستال دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز تهیه گردید [۱۷] و رفتار فوتوولتاییک آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای فتوجریان- فتوولتاژ برای سلول‌های خورشیدی تهیه شده از مواد رنگزای آلی سنتز شده در شکل (۲) و پارامترهای فوتوولتاییک در جدول (۴) نشان داده شده است. راندمان تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته سلول‌های خورشیدی نانوساختار (η) مطابق معادله (۱) محاسبه می‌گردد.

معادله (۱)

$$\eta = \frac{[J_{sc}(mAcm^{-2})][V_{oc}(V)][FF]}{P_{in}(mV.cm^{-2})}$$

که در آن V_{oc} پتانسیل مدار باز، J_{sc} جریان مدار باز و P_{in} شدت نور تابشی است.



شکل ۲. نمودارهای فوتوجریان - فوتوولتاژ سلول‌های خورشیدی نانوساختار تهیه شده.

مشخصه V_{OC} پتانسیل مدار باز است که نشان دهنده حرکت الکترون بین‌لایه دی‌اکسیدتیتانیوم/ماده رنگزا/الکترولیت است. ولتاژ از V_{OC} تا صفر جاروب می‌شود تا جریان که همان پلاریزاسیون خطی است، به دست آید. از تقسیم جریان به دست آمده بر مساحت موثر دانسیته جریان به دست می‌آید. مساحت موثر، حداکثر مساحت سلول خورشیدی بوده که نور را جذب و الکترون تولید می‌کند. تمام این اندازه‌گیری‌ها تحت تابش نور AM 1.5 انجام شد زیرا طیف این نور منطبق بر طیف نور خورشید بوده تا عملکرد سلول خورشیدی مشابه زمانی باشد که در معرض نور خورشید قرار می‌گیرد [۱۸].

جدول ۴. پارامترهای فتوولتایی سلول‌های خورشیدی نانوساختار با استفاده از مواد رنگزای آلی سنتزشده.

ماده رنگزا	V_{OC} (V)	J_{SC} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	η (%)
Dye 1	۰/۶۲	۵/۷۱	۰/۶۶	۲/۳۴
Dye 2	۰/۶۲	۷/۳۹	۰/۶۷	۳/۰۷

مواد رنگزای حاوی گروه فنوتیازین نسبت به ترکیبات هتروسیکل حلقوی مشابه مانند کربازول دارای راندمان تبدیل بالاتری هستند که به دلیل کاهش اختلاف انرژی بالاترین تراز پرشده الکترونی و پایین‌ترین تراز الکترونی خالی و در نتیجه احتمال بهتر انتقال الکترون به باند هدایت دی‌اکسید تیتانیوم است [۱۰]. مواد رنگزای دارای گروه سیانواکریلیک اسید به دلیل حضور الکترون کشنده قوی سیانو دارای راندمان تبدیل بالاتری نسبت به مواد رنگزای بدون گروه سیانو هستند [۱۸، ۱۹].

۴- نتیجه‌گیری

دو ماده رنگزای جدید برپایه تیوایندیگو با استفاده از فنوتیازین به عنوان ماده شروع کننده با قابلیت استفاده در سلول‌های خورشیدی سنتز شد. در این ترکیبات فنوتیازین به عنوان گروه الکترون‌دهنده و آکریلیک اسید و سیانواکریلیک اسید به عنوان گروه الکترون گیرنده درنظر گرفته شدند. مواد رنگزا از طریق واکنش‌های استاندارد تهیه و پس از خالص‌سازی با روش‌های دستگاهی مختلف از قبیل FTIR، ^{1}HNMR و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند.

خواص اسپکتروسکوپی جذبی و نشری مواد رنگزای سنتز شده به ترتیب در بوتانول و استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که مواد رنگزای سنتزشده در فاز محلول دارای طول موج ماکزیمم جذب در حدود ۴۹۹ و ۵۰۵ نانومتر و در حالت جذب شده بر روی لایه دی‌اکسید تیتانوم دارای طول موج ماکزیمم جذب در حدود ۵۲۳ و ۵۲۷ نانومتر هستند. طول موج ماکزیمم جذب

در حالت جذب شده بر روی دی‌اکسید تیتانیوم دارای جابجایی باتوکرومیک نسبت به حالت محلول بوده که این پدیده مربوط به تجمع J مواد رنگزا بر روی دی‌اکسید تیتانوم است. طول موج ماکزیمم نشر مواد رنگزای سنتزشده ۶۲۹ و ۶۵۴ نانومتر است که ماده رنگزای ۲ نسبت به ماده رنگزای ۱ به دلیل حضور گروه الکترون کشنده سیانو در سمت دیگر مولکول و سهولت جریان بار در طول سیستم مزدوج دارای جابجایی باتوکرومیک می‌باشد. سلول‌های خورشیدی نانوساختار با استفاده از مواد رنگزای آلی سنتزشده به عنوان تولید کننده جریان بر روی لایه نانو بلور دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز تهیه و رفتار فوتوولتاییک آن‌ها بررسی گردید. ماده رنگزای ۲ به دلیل حضور گروه الکترون کشنده سیانوآکریلیک اسید اتصالات موثرتری با لایه دی‌اکسید تیتانیوم ایجاد می‌کند در نتیجه راندمان تبدیل بالاتری نسبت به ماده رنگزای ۱ با گروه الکترون کشنده آکریلیک اسید دارد.

مراجع

1. Xu, H., Tao, X., Wang, D., Zheng, Y., Chen, J., Enhanced efficiency in dye-sensitized solar cells based on TiO_2 nanocrystal/nanotube double-layered films, *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 2280–2285.
2. O'Regan, B., Grätzel, M., A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, 1991, 353, 737-740.
3. Hosseinnezhad, M., Moradian, S., Gharanjig, K., Synthesis and characterization of two new organic dyes for dye-sensitized solar cells, *Synthetic Commun*, 2014, 44, 779-787.
4. Hosseinnezhad, M., Moradian, S., Gharanjig, K., Synthesis and application of two organic dyes for dye-sensitized solar cells, *Prog. Color. Colorants. Coat*, 2013, 6, 109-107.
5. Groningen, R., Fullerene based Organic Solar Cells, Timisoara pub., Romaine, 1978, 154-157.
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, *Energ Fuel*, 2009, 23, 3732-3736.
7. Chen, Y., Wu, T. Y., Synthesis, optical and electrochemical properties of luminescent copolymer containing N-hexyl-3,8-iminodibenzyl chromophores, *Polym J*., 2003, 42, 9895-9901.
8. Mishra, A., Fischer, M., Bauerle, P., Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules, *Angew. Chem. Int. Ed*., 2009, 48, 2474-2499.
9. 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, *Chem Mater*, 2008, 20, 3993-4003.
10. 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, *Int J Mol Sci*, 2010, 11, 329-353.
11. Hosseinnezhad, M., Moradian, S., Gharanjig, K., Afshar Taromi, F., Synthesis and characterisation of eight organic dyes for dye sensitised solar cells, *Material Technol*, 2014, 29, 112-117.
12. Hosseinnezhad, M., Khosravi, A., Gharanjig, K., Moradian, S., The Synthesis, Application and Investigation Properties of Two New Acid Dyes Based on Naphthalimide, *J. Color. Sci. Tech*, 2011, 4, 233-243.
13. Hallas, G., Towns, A. D., Dyes derived from aminothiophenes, *Dyes Pigm*, 1997, 33, 319-336.
14. Shaki, H., Gharanjig, K., Rouhani, S., Khosravi, A., Synthesis and photophysical properties of some novel fluorescent dyes based on naphthalimide derivatives, *J Photoch Photobio A*, 2010, 216, 44-52.
15. Andrienko, D., Cyclic Voltammetry, John Wiely & Sons pub., New York. 2008, 3-12.
16. Wang, Y., Yang, H., Lu, L., Three-dimensional double deck mesh like dye sensitized solar cells, *J. Appl. Phys,* 2010, 108, 64510-64516.
17. Wang, P., Zakeeruddin, S., Comte, P., Humphry, R., Gratzel, M., Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO_2 Nanocrystals, *J Phys Chem B*, 2003, 107, 14336-14341.
18. Matsui, M., Fujita, T., Kubota, Y., Funabiki, K., Jin, J., Yoshida, T., Miura, H., The use of indoline dyes in a zinc oxide dye-sensitized solar cell, *Dyes Pigm*, 2009, 80, 233-238.
19. Hosseinnezhad, M., Gharanjig, K., Moradian, S. The synthesis and application of a new disperse dye based on indoline on polyester fibers, *J. Color. Sci. Tech*, 2013, 7, 61-68.