

بررسی تاثیر رنگدانه‌های طبیعی مختلف بر بازدهی سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه

۱ محمدحسین عباسپور فرد*، ۲ شادمان منصوری

چکیده

سه رنگدانه طبیعی گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه به عنوان حساس کننده سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه (DSSCs) استفاده شد. نتایج نشان داد که سلول با رنگدانه پوست انار سیاه به دلیل پیوند قوی با نانوذرات TiO₂ بازدهی بیش‌تری نسبت به سایر سلول‌ها داشت. عمر مفید بیش‌تر الکترون، بازنشانی الکترونی و مقاومت داخلی کم‌تر، از دیگر مشخصه‌های برتری این سلول نسبت به دیگر سلول‌ها بود. این عوامل بازدهی بیش‌تری (بازدهی تبدیل انرژی ۱/۷۰ درصد، چگالی جریان اتصال کوتاه 08/4 (JSC) میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع، ولتاژ مدار باز 541/0 (VOC) ولت و فاکتور پر شدگی ۷۷ درصد) را حاصل کرد. در حالیکه سلول حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی با مقادیر متناظر بترتیب برابر ۰/۵۹ درصد، ۲/۱۲۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع، ۰/۳۳۱ ولت و ۸۴ درصد پایین‌ترین عملکرد را داشت. همچنین سلول حساس به رنگدانه انگور سیاه با بازدهی تبدیل انرژی ۱/۴۱ درصد، چگالی جریان ۴/۵۷ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع، ولتاژ مدار باز ۰/۳۷۷ ولت و فاکتور پرشوندگی ۸۲ درصد، عملکرد متوسطی داشت.

تاریخ دریافت:

۱۳۹۸ / ۱۱ / ۲۰

تاریخ پذیرش:

۱۳۹۹ / ۶ / ۲۰

کلمات کلیدی:

سلول خورشیدی حساس به رنگدانه، گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه، انگور سیاه

۱. مقدمه

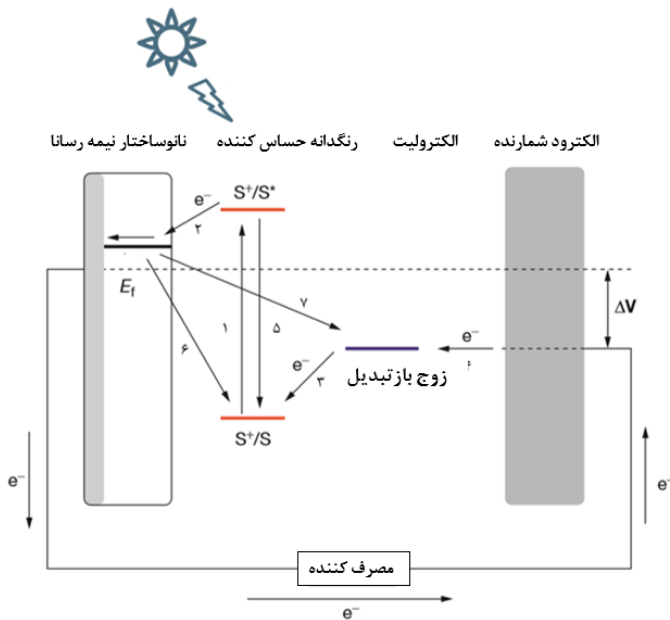
خورشید به عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر، رایگان و در دسترس می‌تواند مشکل بحران انرژی را با انرژی عظیمی که دارد مرتفع نماید. در یک ساعت، زمین $۱۳/۶$ تراوات انرژی از خورشید دریافت می‌کند که بیش‌تر از کل مصرف انرژی جهان (۱۳ تراوات) در یک سال است (کالوگرو^۱ و همکاران، ۲۰۱۵). انرژی خورشیدی از دو طریق نور و حرارت به زمین می‌رسد. انرژی گرمایی از طریق کلکتورهای خورشیدی و نور از طریق فرآیند فتوولتاییک جذب شده و تبدیل به الکتریسیته می‌شود (سلاوی^۲ و همکاران، ۲۰۰۷). پدیده‌ی فتوولتاییک در سال ۱۸۳۶ یعنی زمانی که الکساندر ادمنود بکرل مشاهده کرد که جریان‌های الکتریکی خاصی از واکنش شیمیایی ناشی از نور به وجود می‌آیند، به دنیا معرفی شد (چاپین^۳ و همکاران، ۱۹۵۴). اصلی‌ترین قسمت سیستم فتوولتاییک از اتصال دو کترود متصل به یک سیستم جامد یا مایع که در اثر تابش خورشید ولتاژ تولید می‌کنند، ساخته می‌شود. این سیستم به عنوان سلول خورشیدی شناخته می‌شود (گوترزبرگر^۴ و همکاران، ۲۰۰۳). سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه (DSSC) به دلیل فرآیند ساخت ساده، سازگاری زیست محیطی و بازدهی مناسب زیر نور پراکنده و هوای ابری توجهات زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این نوع سلول خورشیدی به دلیل فرایند تولید آسان، می‌تواند جز بهترین گزینه‌های پیشبرد اهداف کشور در عرصه هوا فضا و تامین انرژی فضاپیما باشد. از طرفی به دلیل برخورداری از تابش مناسب آفتاب و ایجاد پیشرفت در صنعت انرژی پاک می‌تواند باعث ترقی دز این عرصه شود. این پژوهش می‌توان گامی موثر و مسیر مناسبی برای مطرح شدن کشور در زمینه انرژی پاک در دنیا باشد.

-
1. Calogero
 2. Slaoui
 3. Chapin
 4. Goetzberger

۲- مرور ادبیات

DSSCها اولین بار توسط گراتزل و همکاران در سال ۱۹۹۱ معرفی شد (ملکشاهی و همکاران، ۱۳۸۹). اولین سلول DSSC پیشرفته که نور مرئی را در محدوده ۸۰۰-۴۰۰ نانومتر جذب می‌کرد و بازدهی ۷ درصد را حاصل نمود، در سال ۲۰۱۱ ساخته شد. همچنین بازدهی ۱۱/۴ درصد با استفاده از الکترودهای رسانای نانو ساختار نیز در این سال به دست آمد (سوهایمی^۱ و همکاران، ۲۰۱۵؛ تیان^۲ و همکاران، ۲۰۱۳). اخیراً بازدهی تبدیل انرژی ۱۳ درصد به وسیله محققین با استفاده از الکترودهای نیمه رسانای متخلخل حساس شده با رنگدانه شیمیایی پورفیرین گزارش شده است (ماتئو^۳ و همکاران، ۲۰۱۴). در DSSCها، ملکول‌های رنگدانه جذب شده روی سطح لایه متخلخل TiO_2 ، فوتون‌های برخوردی را جذب می‌کنند و برانگیخته می‌شوند. ملکول‌های رنگدانه برانگیخته شده یک الکترون به باند رسانش شبکه‌ای فوتوآند متخلخل تزریق می‌کند و ملکول رنگدانه‌ای که الکترون از دست داده است دچار اکسایش می‌شود (گانسان^۴ و همکاران، ۲۰۰۸). الکترون‌های تزریق شده از لایه رسانش TiO_2 به الکتروکاتد (CE) منتقل می‌شود. این الکترون در ادامه به الکترولیت بازتبدیل یعنی جایی که رنگدانه اکسایش یافته یک الکترون از یون I^- به جای الکترون از دست داده دریافت می‌کند. ملکول‌های یدید نیز با از دست دادن الکترون اکسایش یافته و به یون‌های تری یدید (I_3^-) تبدیل می‌شوند (نوروزی و همکاران، ۱۳۸۸). در نهایت فرآیند با تبدیل یون I_3^- در کاتد (CE) صورت می‌گیرد و با گذر الکترون از بار داخلی یک چرخه کامل می‌شود (شکل ۱).

-
1. Suhaimi
 2. Tian
 3. Mathew
 4. Ganesan



شکل (۱) اصول عملکرد سلول‌های خورشیدی DSSC

همانطور که اشاره شد جذب نور در DSSC‌ها به وسیله‌ی حساس کننده روی ساختارهای TiO₂ انجام می‌گیرد. حساس کننده‌ها شامل: ملکول‌های رنگدانه غیرآلی، آلی و فلزات آلی می‌باشند. تاکنون رنگدانه‌های مشتق شده از فلزات آلی و رنگدانه‌های آلی با موفقیت به عنوان حساس کننده نانوساختارهای نیمه رسانا به کار برده شده‌اند (نظیرالدین^۱ و همکاران، ۲۰۱۱). براساس پایداری و بازدهی، موفق‌ترین حساس کننده روتینیوم (Ru) بوده است (گوکیلامانی^۲ و همکاران، ۲۰۱۳). اگرچه رنگدانه‌های بر پایه روتینیوم بازدهی تبدیل انرژی بالایی (بیشتر از ۱۰ درصد) را حاصل می‌کنند، ولی آماده‌سازی آن‌ها معمولاً نیازمند فرآیندهای چند مرحله‌ای و روش‌های کروماتوگرافی زمان بر می‌باشد (مالدونادو^۳ و همکاران، ۲۰۱۳).

1. Nazeeruddin
2. Gokilamani
3. Maldonado

از طرف دیگر رنگدانه‌های آلی مانند فتالوسیانین، سیانین، زانتن، کومارین و غیره حساس کننده‌های ضعیفی هستند که پیوند ضعیفی با فیلم TiO_2 برقرار می‌کنند، انتقال شار پایین و جذب نور پایین در تمام نواحی نور مرئی دارند (هاو^۱ و همکاران، ۲۰۰۶). رنگدانه‌های استفاده شده در DSSC ها اغلب شبیه رنگدانه‌های استخراج شده از محصولات طبیعی مانند: گل، میوه، برگ، ریشه و غیره هستند (نارایان^۲ و همکاران، ۲۰۱۲). ویژگی مثبت رنگدانه‌های طبیعی (آلی) این است که برخلاف رنگدانه‌های مصنوعی و غیر آلی، آماده سازی ساده، قیمت پایین، دوستدار محیط زیست هستند که به طور وسیعی در دسترس بوده و قابلیت تجزیه زیستی دارند (القمدی^۳ و همکاران، ۲۰۱۴).

بطور کلی یک رنگدانه خوب باید دارای ویژگی‌های زیر باشد (۱):

- محدوده‌ی وسیع‌تری از نور خورشید را جذب کند، تا بازده کوانتومی قابل قبولی داشته باشند.
- دارای گروه‌های پیوندی مانند CO_2H ، PO_3H ، SO_3H و OH باشد تا بتواند روی سطح TiO_2 جذب شود.
- سطح انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی LUMO آن از باند هدایت الکترون TiO_2 بیشتر باشد تا الکترون تهییج شود و به لایه رسانش TiO_2 منتقل شود.
- باید ثبات نوری متوسط یا بالا داشته باشد.

در میان رنگدانه‌های طبیعی آنتوسیانین‌ها به دلیل داشتن گروه‌های پیوندی OH می‌توانند پیوند مناسبی با TiO_2 برقرار کنند و بهتر از سایر رنگدانه‌ها در انتقال الکترون به نیمه رسانا عمل کنند (سینگ^۴ و همکاران، ۲۰۱۴). محققان زیادی بر روی استفاده از رنگدانه‌های طبیعی با بازدهی بالا پژوهش انجام داده‌اند. لای و همکاران و بازرگان (لای^۵ و همکاران، ۲۰۰۸ : بازرگان^۶ و ۲۰۰۹) بترتیب با استفاده از رنگدانه‌های استخراجی از پرتقال و آب انار بازدهی‌های قابل قبول ۱/۴۹ و ۱/۵ درصد را به دست آورده‌اند. اما تحقیقات بر روی رنگدانه‌های بهتر همچنان ادامه دارد تا بتوان به بازده‌های نسبتاً بالاتری دست یافت. در این مقاله سه رنگدانه گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه مورد بررسی قرار گرفت.

1. Hao
2. Narayan
3. Al-ghamdi
4. Singh
5. Lai
6. Bazargan

انتظار می‌رود این سه رنگدانه به دلیل داشتن مقادیر زیادی آنتوسیانین پیوند مناسبی با نانوذرات برقرار کند و از طرفی با جذب طیف گسترده تری از نور خورشید تعداد فوتون دریافتی بیشتری را به الکترون تبدیل کنند و در نهایت با داشتن ویژگی‌های یک رنگدانه خوب اثر مناسبی در افزایش بازدهی سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه داشته باشند.

۳- روش تحقیق و آزمایش

استخراج رنگدانه

گل زنبق وحشی از کوه‌های شرقی سنندج، انار سیاه از پاوه و انگور سیاه از مریوان جمع آوری شد. گلبرگ‌های تازه حاوی رنگدانه گل زنبق وحشی، پوست روبی انار (بدون قسمت سفید رنگ پوست) و میوه انگور از سایر قسمت‌ها جدا شد و سپس در آب دی یونیزه شست و شو و تمیزکاری شدند. همه نمونه‌ها پس از تمیز کردن در سایه به مدت ۳ روز به دور از نور آفتاب قرار گرفته تا خشک شدند. مقداری از هر کدام با آسیاب کامل خرد شد و به حالت پودری درآمد. پودر حاصله در محلول اتانول و آب با نسبت ۱:۱ ریخته شد. به دلیل اثر منفی تابش مستقیم نور خورشید بر محلول رنگدانه، ظرف حاوی محلول داخل فویل پیچیده شد. این محلول‌ها به مدت یک هفته در شرایط تاریکی، جهت عملکرد بهتر نگه داشته شدند تا رنگدانه‌های آن‌ها کاملاً استخراج شود. بعد از یک هفته مخلوط جهت جداسازی فازها از کاغذ صافی واتمن شماره ۱ عبور داده شد. ذرات یا قسمت جامد آن از کاغذ عبور نکرده و حذف گردید. مابقی محلول در شیکر با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد جهت غلیظ سازی و حذف حلال‌ها قرار گرفت. محلول غلیظ شده در یخچال و در دمای زیر ۴ درجه نگهداری شد تا رنگدانه حساس کننده آن از بین نرود. در نهایت می‌توان این محلول را برای حساس‌سازی سلول خورشیدی استفاده کرد (شکل ۲).



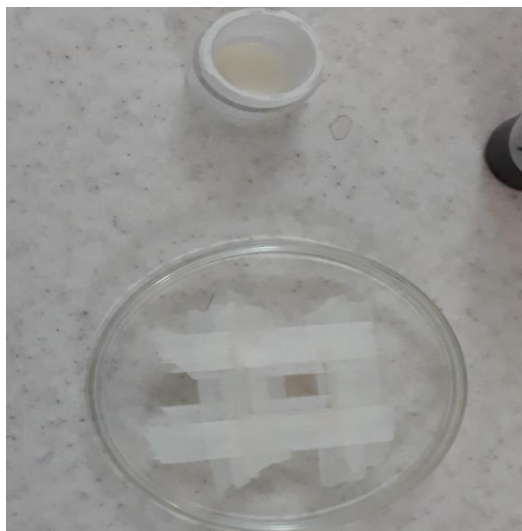
شکل ۲) مراحل مختلف استخراج رنگدانه به ترتیب از بالا به پایین گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه

آماده‌سازی الکترود آند

ساخت سلول خورشیدی DSSC دارای مراحل مختلفی است که باید با دقت فراوان انجام شود. هر کدام از مراحل ساخت می‌تواند بر بازدهی سلول تاثیر بسزایی داشته باشد. برای ساخت سلول ابتدا شیشه FTO به اندازه مناسب (در این پژوهش اندازه FTO برش خورده ۱/۵ در ۲ سانتی‌متر مربع بود) که برای انجام تست‌های مختلف قابل استفاده باشد برش داده شد. برش شیشه با الماسه و از سمت نارسانای FTO صورت گرفت.

لایه بستر استفاده شده در این پژوهش اکسید قلع داپ شده با فلئورین (FTO) با ضخامت ۲/۲ میلی‌متر می‌باشد. مقاومت لایه FTO تقریباً 15ohm/m^2 است و توانایی انتقال بیشتر از ۸۰ درصد نور با طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر را دارد. قبل از استفاده از شیشه FTO اول با آب مقطر و محلول ۰/۱ مولار HCl در اتانول برای حذف محتوای آهن شسته شد. سپس شیشه FTO با استون به مدت ۱۵ دقیقه، با متانول به مدت ۱۵ دقیقه و در نهایت با آب دی‌یونیزه و متانول شسته شد. با استفاده از التراسونیک عمل تمیزکاری بهبود یافت. در مرحله آخر تمیز کاری شیشه FTO به مدت ۱۸ دقیقه در

سیستم UV-O₃ تحت تیمار قرار گرفت (ایتوا^۱ و همکاران، ۲۰۰۸). استفاده از این تیمار شرایطی را ایجاد می‌کند که کلیه مواد آلی روی سطح اکسید شده و سطح به طور کامل تمیز می‌شود. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) در محلول آبی ۰/۰۵ مولار از TiCl₄ غوطه‌ور شد. این نانوذرات با قطر متوسط حدود ۲۵ نانومتر می‌باشند که قطر رایج نانوذرات قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی DSSC در گزارشات مختلف است. این نانوذرات از شرکت نانوتک ایتالیا تهیه شد. محلول آبی TiCl₄ با ترکیب آب دی یونیزه و TiCl₄ حاصل می‌شود که در آن TiCl₄ بصورت قطره قطره به آب دی یونیزه اضافه می‌شود. لازم بذکر است که چون بخارات حاصل از TiCl₄ بسیار سمی می‌باشد اینکار در زیر هود انجام شد و در دمای زیر صفر درجه سانتیگراد نگهداری شد (لی^۲ و همکاران، ۲۰۱۱).



شکل ۳) آماده‌سازی و لایه نشانی خمیر نانوذرات بر روی FTO

لایه نشانی نانوذرات به روش دکتر بلید انجام شد (همالاثا^۳ و همکاران، ۲۰۱۲). برای اینکار ابتدا شیشه FTO روی سطحی صاف قرار گرفت. سپس با چسب دور آن کامل محکم شد. طوری که روی سطح تکان

-
1. Ito
 2. Li
 3. Hemalatha

نخورد. هنگامی که FTO ثابت شد خمیر نانوذرات روی آن قرار داده شد و با استفاده از کاردک پلاستیکی یا میله شیشه‌ای خمیر پخش شد تا بطور یکنواخت در سطح آن پخش شده و به ضخامت مورد نظر، در حد چند میکرو متر برسد (شکل ۳). بعد از آماده شدن نانوذرات لایه نشانی شده روی FTO، جهت بهبود چسبندگی و ارتباط الکتریکی بین آن‌ها باید حرارت داده شود. برای این کار FTO لایه نشانی شده به مدت ۳ دقیقه در دمای اتاق استراحت داده شد. سپس در آن به مدت ۶ دقیقه تحت دمای ۱۲۵ درجه سانتی گراد قرار گرفت. پس از حرارت‌دهی می‌توان لایه دیگر از نانوساختار را لایه نشانی کرد. در غیر اینصورت جهت تثبیت لایه نانوذرات بر روی FTO و فعال سازی الکتریکی نانوساختار و ایجاد یک لایه متخلخل مناسب، در کوره و با جریان هوا تحت تیمار حرارتی ۳۲۵، ۳۷۵، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد بترتیب به مدت ۵، ۵، ۱۵ و ۱۵ دقیقه قرار گرفت (لی و همکاران، ۲۰۱۱). در مرحله نهایی لایه با محلول ۴۰ میلی مول $TiCl_4$ تیمار شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت (ایتو و همکاران، ۲۰۰۸). تیمار $TiCl_4$ سبب افزایش راندمان سلول از طریق جلوگیری از به دام افتادن الکترون یا عبارتی جلوگیری از بازترکیبی الکترون می‌شود (اورگان^۱ و همکاران، ۲۰۰۷). لازم بذکر است که بعد از حرارت‌دهی الکتروود ساخته شده به آرامی سرد شد تا از جدا شدن و ترک خوردن لایه نانوذرات TiO_2 جلوگیری به عمل آید. سپس لایه نانوذرات را تراشیده تا به مساحت و شکل خاص و موردنظر درآید. ضخامت لایه TiO_2 لایه نشانی شده بطور میانگین در حدود ۸ میکرومتر بود.

محلول رنگدانه‌ها به نسبت ۱:۱ اتانول و رنگدانه آماده شد و آند (FTO پوشش داده شده با نانوساختار) جهت حساس سازی در آن قرار داده شد. آند به مدت ۲۴ ساعت در محلول رنگدانه نگهداشته شد. این عمل باعث می‌شود تا ملکول‌های رنگدانه فرصت کافی برای ایجاد پیوند با نانوذرات را داشته باشند. پس از ۲۴ ساعت فوتو آند با اتانول شسته شده تا رنگدانه‌های اضافی که با سطح نانوذرات پیوند برقرار نکرده‌اند از سطح آن جدا شوند.

آماده‌سازی الکتروکاتد

برای الکتروکاتد نیز از بستر FTO استفاده شد. قبل از تمیز کاری، کاتد با استفاده از دریل مجهز به مته الماسه دو سوراخ کوچک با قطر کسری از میلیمتر و از سمت رسانا در آن ایجاد شد. از این سوراخ‌ها برای تزریق الکتروولیت استفاده شد. بعد از سوراخ کاری همانند روش استفاده شده برای آند FTO تمیزکاری شد. بعد از آماده سازی کاتد چند قطره از خمیر Pt (خمیر تهیه شده از محلول ۵ میلی مولار $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ و ایزوپروپیل الکل (کرده^۱ و همکاران، ۲۰۱۶) بر روی شیشه FTO (با ضخامت ۲/۲ میلی‌متر می‌باشد. مقاومت لایه FTO تقریباً 15ohm/m^2 است و توانایی انتقال بالای ۸۰ درصد برای نور با طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر را دارد) لایه نشانی شد. در نهایت شیشه FTO با لایه Pt تحت دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت (ایتو و همکاران، ۲۰۰۸). همانند آند باید عمل سرد کردن به آرامی صورت گیرد تا از ترک خوردن و شکستن FTO جلوگیری شود.

بستن سلول

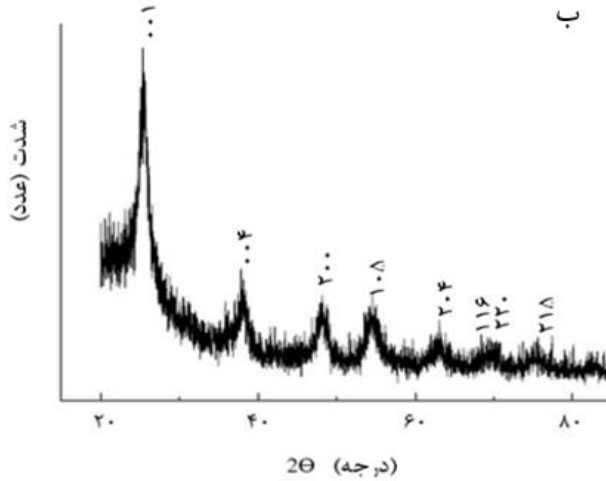
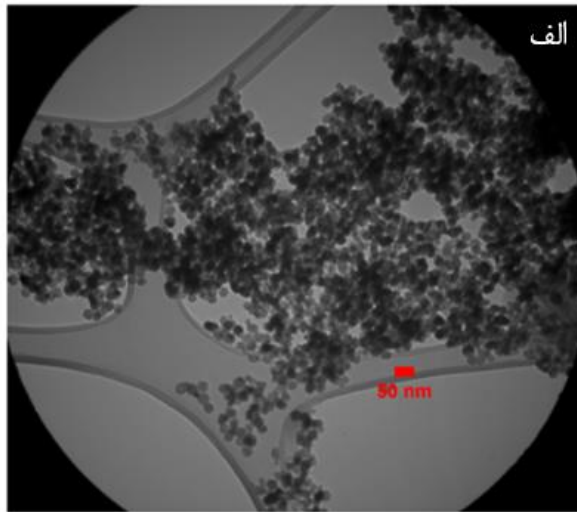
فوتوآند حاوی نانوذرات TiO_2 حساس شده به رنگدانه و الکتروکاتد Pt بر روی همدیگر قرار گرفتند. برای چسبیدن محکم دو لایه و عدم نشتی و تبخیر الکتروولیت باید عایق کاری صورت بگیرد. به همین دلیل از یک ماده پلیمری به نام سولارینکس استفاده شد. پلیمر به اندازه مناسب بریده شد و در بین دو لایه قرار گرفت تا از نشتی الکتروولیت جلوگیری به عمل آید. در این مرحله الکتروولیت که همان الکتروولیت است از طریق سوراخ ایجاد شده به مقدار ۲ قطره در الکتروکاتد تزریق شد. در انتها سوراخ‌ها با استفاده از تکه‌ای کوچک سولارینکس پوشانده می‌شود. در نهایت سلول‌های ساخته شده مورد آنالیزهای مختلف (I-V، IPCE، FTIR، UV-Vis) قرار گرفتند.

۳. بررسی نتایج و یافته‌های تحقیق

شکل ۴ الف تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانوذرات TiO_2 استفاده شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. همچنین برای بررسی بلورینگی و فاز نانوذرات TiO_2 آنالیز XRD انجام شد. شکل ۴ ب، الگوی پراکنش XRD نانوذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش ارائه شده بجز فاز آناتاز، فاز دیگری مشاهده نمی‌شود. دلیل اهمیت فاز آناتاز، ساختار پایدار آن و همچنین انتقال الکترون موثرتر و بهبود کارایی DSSC است (هوانگ^۱ و همکاران، ۲۰۱۲). بنابراین نانوذرات استفاده شده در این پژوهش کاملاً مناسب و از معیارهای قابل قبول برخوردار می‌باشند.

جذب شیمیایی رنگدانه‌ها بر روی سطح نانوساختارهای TiO_2 به واسطه وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل ($-\text{OH}$)، استرها و گروه‌های کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) در رنگدانه گیاهان اتفاق می‌افتد (منگ^۲ و همکاران، ۲۰۰۸ : مائوریا^۳ و همکاران، ۲۰۱۶). رنگدانه گیاهان غالباً آنتوسیانین و کلروفیل هستند که فوتون‌های تابیده شده از نورخورشید را جذب و الکترون‌های خود را از حالت پایین‌ترین اوربیتال خالی (LUMO) به حالت بالاترین اوربیتال خالی (HOMO) تهیج می‌کنند و گروه‌های عاملی، الکترون را به باند انرژی TiO_2 تزریق می‌کنند (۲۷).

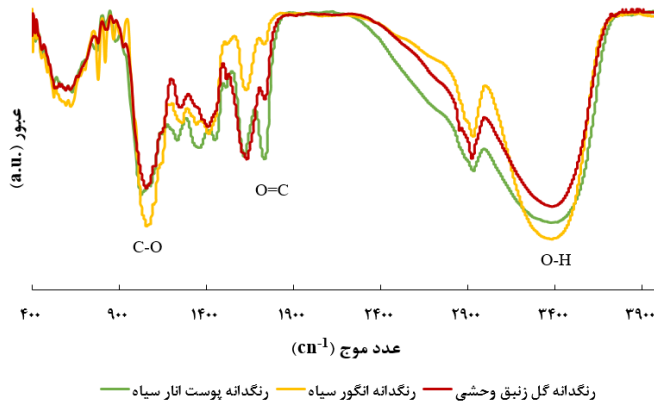
-
1. Hwang
 2. Meng
 3. Maurya



شکل ۴) آنالیز SEM (الف) و XRD (ب) مربوط به نانوذرات TiO_2

آنالیز FTIR، جهت بررسی وجود این گروه‌های عاملی موثر در جذب رنگدانه روی فیلم TiO_2 ، انجام شد.

با گرفتن طیف FTIR هر سه رنگدانه مورد استفاده در این تحقیق، وجود گروه‌های عاملی مناسب برای پیوند با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مشاهده شد و قابلیت این رنگدانه‌ها را بعنوان حساس کننده، از نظر ساختاری نشان داد. باتوجه به شکل ۵، در طیف مزبور رنگدانه‌ها باند پهن در ناحیه 3500cm^{-1} - 2800 ، پیک نشان دهنده‌ی گروه عاملی هیدروکسیل (OH) ساختار آنتوسیانیدین و قند متصل به آن می‌باشد. باند 1600cm^{-1} در طیف رنگدانه‌ها مربوط به گروه کربونیل در ساختار آنتوسیانین است. علاوه بر این پیک‌های ظاهر شده در طیف FTIR در بازه 3500cm^{-1} - 2800 ، مربوط به گروه عاملی O-C در حدود 3500cm^{-1} و گروه عاملی متیل (CH_3) در 3500cm^{-1} می‌باشد (سینگ و همکاران، ۲۰۱۴).

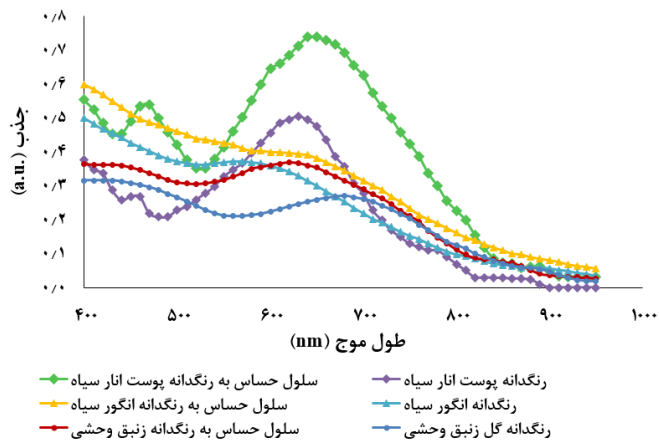


شکل ۵) طیف FTIR رنگدانه‌های گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و رنگدانه پوست انار سیاه

این نتایج با نتایج طیف سنجی جذبی (که در قسمت طیف سنجی جذبی ارائه شده‌است) که نشان دهنده حضور رنگدانه آنتوسیانین و کلروفیل همراه با گروه‌های جذب رنگدانه روی فیلم TiO_2 بود کاملاً هم‌خوانی دارد.

شکل ۶ طیف جذبی رنگدانه‌ها و رنگدانه‌های جذب شده توسط نانوذرات TiO_2 لایه نشانی شده بر روی فوتو آند را نشان می‌دهد. همانطور که از نمودار این شکل مشخص است رنگدانه گل زنبق وحشی در بازه 470 تا 670 نانومتر، رنگدانه پوست انار سیاه در بازه 440 تا 720 و رنگدانه انگور سیاه در بازه 450 تا 690 نانومتر جذب نور دارد. با مقایسه این سه رنگدانه می‌توان مشاهده کرد که رنگدانه پوست انار سیاه نور را در بازه بیش‌تری از طول موج تابش جذب می‌کند که می‌تواند نشانه‌ای بر برتری این

رنگدانه نسبت به دو رنگدانه دیگر باشد. بنابراین انتظار می‌رود که رنگدانه پوست انار سیاه به عنوان حساس کننده بازده بیش‌تری ارائه نماید. این جذب قوی در این محدوده نشان دهنده‌ی باند تهیج رنگدانه پوست انار سیاه و تاییدی بر نتایج حاصل از داده‌های IPCE است که بعداً ارائه می‌شوند. رنگدانه انگور سیاه در این آنالیز دارای بازه جذب حدوداً با اختلاف کمی از رنگدانه گل زنبق وحشی دارای جذب نور در بازه بیش‌تری می‌باشد. در طی این تحقیق مقدار رنگدانه جذب شده روی فوتوآند نیز مورد بررسی قرار گرفت. فوتوآندهای حساس شده با رنگدانه گل زنبق وحشی، انگور سیاه و پوست انار سیاه بترتیب مقدار جذب رنگدانه ۰.۷۶mg/cm^2 ، ۰.۸۸mg/cm^2 و ۰.۸۹mg/cm^2 را داشته‌اند. براساس نتایج به دست آمده واضح است که فوتوآند حساس شده با رنگدانه پوست انار سیاه نسبت به سایر فوتوآندها، بطور موثرتری رنگدانه را جذب کرده‌است. بعبارتی فوتوآند حساس شده با رنگدانه پوست انار سیاه، سطح جذب نور بیش‌تری را ایجاد کرده و در نهایت بهبود چشم‌گیری در جذب نور موثر داشته است. به عبارت دیگر می‌تواند نقش موثری در عملکرد بهتر سلول داشته باشد.

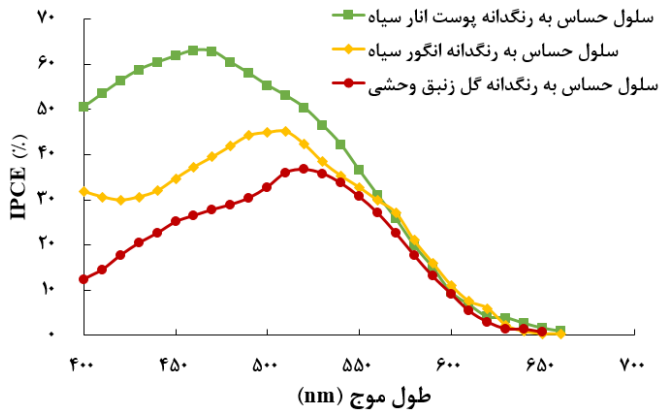


شکل ۶) طیف جذبی رنگدانه‌ها و رنگدانه‌های جذب شده توسط نانوذرات TiO_2

بازده تبدیل فوتون برخوردی به الکترون (IPCE) اطلاعاتی درباره‌ی میزان جذب موثر فوتون نور سلول DSSC را نشان می‌دهد. شکل ۷ طیف IPCE مربوط به رنگدانه گل زنبق وحشی، رنگدانه پوست انار سیاه و رنگدانه انگور سیاه جذب شده بر روی نانوذرات TiO_2 می‌باشد. در این آزمایش همانطور که از شکل مشاهده می‌شود سلول DSSC حساس شده با رنگدانه پوست انار سیاه بیشینه پیک تبدیل فوتون

به الکترون را دارا می‌باشد. این در حالیکه سلول حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی مقدار بیشینه بسیار کمتری را نسبت به سلول ساخته شده با پوست انار از خود نشان داده است. بعبارتی می‌توان گفت رنگدانه استفاده شده در سلول تاثیر بسزایی در بازده تبدیل فوتون (IPCE) دارد.

طبق نتایج حاصل، مقدار بیشینه IPCE برای سلول حساس به رنگدانه پوست انار سیاه می‌باشد. ولی کمترین مقدار برای سلول حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی مشاهده شد. مقدار طول موج بیشینه برای تمام سلول‌ها در حدود ۴۴۰-۶۳۰ نانومتر بود. واضح است که IPCE متاثر از نور برخوردی یا شدت و گاف انرژی نور برخوردیست.



شکل ۷) نمودار بازدهی تبدیل فوتون به الکترون (IPCE) برای سه نوع سلول ساخته شده بر پایه نانوذرات (P25) حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه

اگر شدت بالا و انرژی نامتناسب نور جذب شود (همانند طول موج ۵۳۰ نانومتر برای سلول حساس به رنگدانه پل زنبق وحشی) بازده تبدیل فوتون به جریان سلول خورشیدی بیشترین مقدار نخواهد بود. همچنین اگر نور برخوردی دارای انرژی مناسب با شدت قابل قبول باشد (همانند طول موج ۴۶۰ نانومتر برای سلول حساس به رنگدانه پوست انار) بیشترین بازدهی تبدیل فوتون به جریان اتفاق می‌افتد (روی^۱

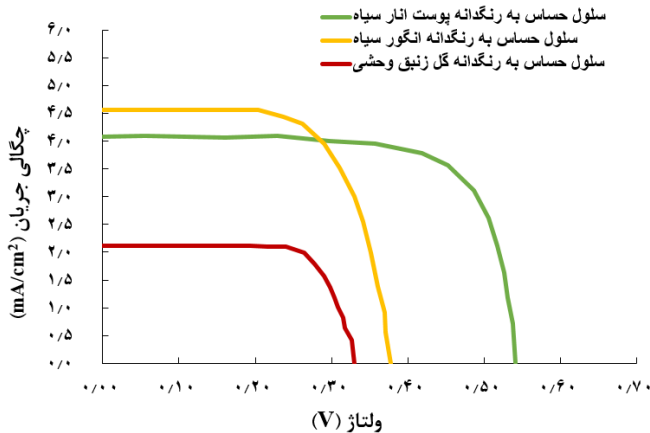
و همکاران، ۲۰۰۸). مقدار بیشینه بازدهی فوتون به الکترون سلول‌های بر پایه نانوذرات TiO_2 و حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی، انگور سیاه و پوست انار سیاه بترتیب برابر $۳۶/۶۷$ ، $۴۵/۱۵$ و $۶۳/۰۶$ درصد به دست آمدند.

سلول‌های ساخته شده با استفاده از نانوساختارهای TiO_2 و رنگدانه‌های مورد استفاده به عنوان حساس کننده در دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی در شرایط استاندارد با تابش ۱۰۰ میلی وات بر سانتیمتر مربع مورد ارزیابی قرار گرفتند. شکل ۸ نمودار ولتاژ-جریان سلول‌های بر پایه نانوذرات با قطر ۲۵ نانومتر و سه رنگدانه مذکور (گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه) را نشان می‌دهد. داده‌های فتوولتاییک سلول‌های ساخته شده در جدول ۱ آورده شده است. سلول خورشیدی DSSC ساخته شده با نانوذرات ۲۵ نانومتری TiO_2 حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی (۱) چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) $۲/۱۲۲$ میلی آمپر بر سانتی مترمربع، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) $۰/۳۳۱$ ولت، فاکتور پرشوندگی (Fill Factor) ۸۴ درصد و بازدهی تبدیل انرژی $۰/۵۹$ درصد را از خود نشان داد. در حالیکه سلول خورشیدی DSSC ساخته شده با نانوذرات ۲۵ نانومتری TiO_2 حساس به رنگدانه پوست انار سیاه (۲) بازدهی $۱/۷$ درصد، جریان اتصال کوتاه $۴/۰۸$ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، ولتاژ مدار باز $۰/۵۴۱$ ولت و فاکتور پرشوندگی ۷۷ درصد را حاصل کرد. از طرفی همانطور که ملاحظه می‌شود نمونه حساس به رنگدانه انگور سیاه (۳) نیز به ترتیب دارای بازدهی تبدیل انرژی، فاکتور پرشوندگی، ولتاژ مدار باز و چگالی جریان اتصال کوتاه بترتیب $۱/۴۱$ درصد، ۸۲ درصد، $۴/۵۷$ میلی آمپر بر سانتی مترمربع و $۰/۳۷۷$ ولت بود. از نتایج حاصل شده می‌توان دریافت که سلول ساخته شده با رنگدانه پوست انار سیاه با بازدهی $۱/۷$ درصد بیش‌ترین بازدهی تبدیل انرژی را دارد (جدول ۱).

جدول ۱ مشخصات فتوولتاییک سلول‌های ساخته شده در این تحقیق

سلول	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
۱	$۰/۳۳۱$	$۲/۱۲۲$	۸۴	$۰/۵۹$
۲	$۰/۵۴۱$	$۴/۰۸$	۷۷	$۱/۷۰$
۳	$۰/۳۷۷$	$۴/۵۷$	۸۲	$۱/۴۱$

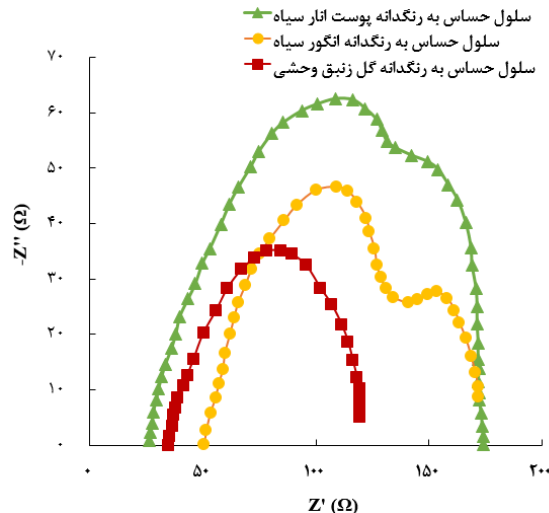
این نتیجه تایید کننده نتایج IPCE نیز می‌باشد. در واقع می‌توان گفت سلول حساس شده با رنگدانه پوست انار سیاه بیش‌ترین مقدار پیوند موثر با نانوذرات بر روی سطح سلول و بیش‌ترین مقدار جذب نور یعنی بیش‌ترین مقدار تبدیل فوتون به الکترون را حاصل کرده است. البته در بررسی V_{oc} می‌توان گفت که تفاوت در مقدار V_{oc} متأثر از مقاومت در انتقال الکترون در الکترولیت اتفاق می‌افتد که باعث افزایش مقاومت در سلول، افزایش به دام افتادن الکترون و در نهایت کاهش بازدهی سلول می‌شود (داو^۱ و همکاران، ۲۰۱۱). عبارتی می‌توان اظهار کرد که مقاومت داخلی سلول حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی و انگور سیاه از مقاومت داخلی سلول حساس به رنگدانه پوست انار سیاه بیشتر می‌باشد. این موضوع بطور دقیق به وسیله‌ی آنالیز طیف امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد.



شکل ۸) نمودار جریان-ولتاژ ۳ سلول ساخته شده با نانوذرات به قطر ۲۵ نانومتر حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه

مقاومت داخلی سلول و ویژگی‌های انتقال الکترون در سلول حساس به رنگدانه (DSSC) به وسیله آنالیز EIS مورد بررسی قرار می‌گیرد. آنالیز EIS در شرایط تاریک انجام گرفت. نتایج برازش شده و داده‌های آنالیز بصورت خلاصه در جدول ۲ و شکل ۹ مشاهده می‌شوند. عموماً EIS مربوط به سلول

خورشیدی از سه گراف شبه دایره‌ای که از فرکانس کم تا فرکانس زیاد ظاهر می‌شوند تشکیل شده‌است (شکل ۹).



شکل ۹) طیف آمپدانس الکتروشیمیایی سلول‌های DSSC ساخته شده از نانوذرات TiO_2 و رنگدانه‌های گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه

این شبه دایره‌ها به مقاومت انتقال بار الکتروود آند و الکترولیت (R_1)، مقاومت انتقال بار در الکترولیت-رنگدانه-نانوذرات TiO_2 و مقاومت سری دستگاه ساخته شده از TiO_2 -رنگدانه و الکتروود (R_s) مربوط می‌شود. شبه دایره در ناحیه فرکانس بالا (۲۰ تا ۱۰۰ هرتز) به مقاومت انتقال بار R_1 و خازن C_{PE1} در الکترولیت-الکتروود ارتباط دارد. شبه دایره در ناحیه با فرکانس متوسط (۱ تا ۱۰ کیلوهرتز) به مقاومت انتقال بار R_2 ، بازنشانی الکترون و ظرفیت شیمیایی رنگدانه- TiO_2 مربوط می‌شود. مقاومت انتقال بار و بازنشانی الکترون (R_1) و ظرفیت شیمیایی (C_{PE1}) در رنگدانه- TiO_2 به طول عمر الکترون در TiO_2 مرتبط است. فرکانس‌های بزرگتر از ۱۰۰ مگاهرتز می‌تواند با مقاومت عمومی (R_s) ربط داشته باشد (مالی^۱ و همکاران، ۲۰۱۵).

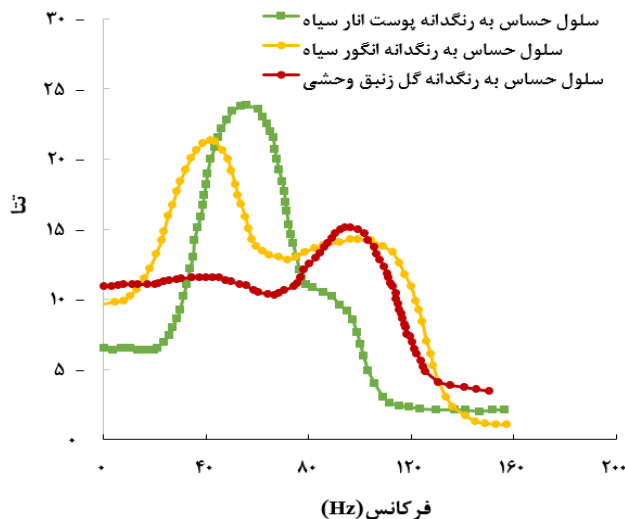
جدول ۲) پارامترهای آمیدانس (اهم) سلول‌های ساخته شده با نانوذرات TiO_2 و رنگدانه‌های گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه

سلول	بازدهی (%)	R_1	R_2	R_s
۱	۰/۵۹	۲۵/۳۰	۱۵۸/۲۵	۸۳/۰
۲	۱/۷۰	۲۸/۵۸	۱۶۲/۰۰	۷۲/۰
۳	۱/۴۱	۲۶/۲۰	۱۵۵/۰۰	۷۷/۵

برای سه سلول حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه بترتیب مقاومت انتقال بار R_1 برابر با ۲۵/۳۰، ۲۸/۵۸، ۲۶/۲۰ اهم، انتقال بار الکترولیت-رنگدانه- نانوذرات (R_2) TiO_2 برابر ۱۵۸/۲۵، ۱۵۶۲/۰۰، ۱۵۵/۰۰ اهم می‌باشد که در جدول ۲ نشان داده شده‌است. مقادیر R_1 و R_2 برای سلول‌های با رنگدانه مختلف متفاوت هستند که دلیل آن پیوند ملکول‌های رنگدانه با نانوذرات TiO_2 می‌باشد. مقادیر کوچک‌تر R_1 و R_2 باعث افزایش مقاومت الکترولیت- TiO_2 می‌شود که دلیل بازنشانی الکترون در سلول می‌باشد (۳۰). مقایسه سلول‌های ساخته شده نشان می‌دهد که سلول حساس به رنگدانه پوست انار سیاه دارای کم‌ترین مقدار بازنشانی الکترون و بالاترین بازدهی بود که با نتایج حاصل از آنالیز I-V هم‌خوانی کامل دارد. البته در مقایسه با رنگدانه‌های سنتزی (شیمیایی) همانطور که موکرجی و همکاران (موکرجی^۱ و همکاران، ۲۰۰۹) عنوان کردند، رنگدانه N719 مقدار بسیار کمی بازنشانی الکترون دارد که دلیل بازدهی بالای آن است. این بازدهی بالا و کم بودن بازنشانی الکترون در رنگدانه N719 بخاطر ایجاد پیوند قوی با نانوذرات و مقاومت آن است. بعبارت دیگر مقدار R_2 بالا مقدار J_{sc} پایین‌تری را حاصل می‌کند و باعث کاهش بازدهی سلول می‌شود که این مورد در سلول حساس به رنگدانه گل زنبق وحشی نمود پیدا می‌کند. بنابراین وجود گروه عاملی COOH و بهینه‌سازی رنگدانه طبیعی در جهت ارتقاء بازدهی سلول‌های DSSC بسیار لازم و ضرور است.

شکل ۱۰ نمودارهای فازی سلول‌های ساخته شده را در بازه ۰ تا ۲۰۰ هرتز را نشان می‌دهد که به طول عمر مفید الکترون روی فوتوآند TiO_2 مرتبط است. پیک فرکانس روی هر منحنی به طول عمر

الکترون در ارتباط است (بشار^۱ و همکاران، ۲۰۱۹). ویژگی‌های پیک در عبور از فرکانس پایین به فرکانس بالا براساس سلول‌های ساخته شده قابل مقایسه است. ۷۶/۰۸ هرتز، ۱۰/۴۹ هرتز و ۲۴/۱۲ هرتز بترتیب برای سلول‌های حساس به گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه نشان داده شده‌اند.



شکل ۱۰ نمودار فازی سلول‌های ساخته شده. محور افقی نمودار فرکانس و محور عمودی مقدار فاز θ (Theta).

ذکر این نکته واجب است که گذار از فرکانس بالا به فرکانس پایین که یک انتقال سریع را نشان می‌دهد، طول عمر الکترون (τ_e) می‌باشد و از معادله زیر قابل محاسبه است (وانگ^۲ و همکاران، ۲۰۰۶):

$$\tau_e = 1/2\pi f_{\max} \quad (1)$$

که در آن f_{\max} بیش‌ترین فرکانس در بازه فرکانسی می‌باشد. طول عمر الکترون در سلول‌های ساخته شده با رنگدانه‌های گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه بین ۶/۷۲ تا ۱۶/۴۳ میلی ثانیه می‌باشد که برای سلول حساس به رنگدانه پوست انار سیاه بیش‌ترین مقدار و بین ۱۳/۳۲ تا ۱۶/۴۳ میلی ثانیه

1. Bashar
2. Wang

است. این سلول دارای کم‌ترین میزان بازنشانی الکترون و بیش‌ترین طول عمر الکترون می‌باشد. ضمن اینکه نتایج حاصل از نمودار فازی با نتایج I-V نیز همخوانی دارد.

۴. جمع بندی و نتیجه گیری

در بین سه رنگدانه گل زنبق وحشی، پوست انار سیاه و انگور سیاه استفاده شده برای حساس‌سازی سلول خورشیدی DSSC، رنگدانه پوست انار سیاه (با بازدهی تبدیل انرژی ۱/۷۰ درصد، فاکتور پرشوندگی ۷۷ درصد، چگالی جریان اتصال کوتاه J_{sc} ۴/۰۸ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع و ولتاژ مدار باز V_{oc} ۰/۵۴۱ ولت بازدهی مناسبی فراهم کرد. دلیل این بازدهی با توجه به آنالیزهای مختلفی که صورت گرفت پیوند بهتر ملکول‌های رنگدانه پوست انار (به دلیل وجود گروه‌های عاملی کربوکسیل و کربونیل) بر روی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، جذب نور در طیف‌های مختلف و تبدیل فوتون به الکترون بسیار مناسب و انتقال مناسب الکترون از رنگدانه به نانوذرات و گرفتن مناسب الکترون از رنگدانه بود. از دیگر دلایل این امر می‌توان به کاهش مقاومت درون ساختار سلول و کاهش به دام‌اندازی (بازنشانی) الکترون اشاره کرد. این عوامل باعث افزایش طول عمر الکترون و افزایش انتقال بار مناسب الکترون در ساختار سلول و در نهایت افزایش بازدهی الکترون است. البته همچنان در مقایسه با رنگدانه‌های شیمیایی مثل N719 که مقدار بسیار کمی بازنشانی الکترون دارند که دلیل بازدهی بالای آن است سلول‌های حاصل از رنگدانه‌های طبیعی هنوز نیازمند بهبود بخصوص از نقطه نظر ساختمان داخلی هستند. بازدهی بالا و کم بودن بازنشانی الکترون در رنگدانه N719 بخاطر پیوند قوی با نانوذرات و کم بودن مقاومت آن است. عبارت دیگر مقدار R_2 بالا مقدار J_{sc} پایین‌تری را حاصل می‌کند و باعث کاهش بازدهی سلول می‌شود که این مورد در سلول حساس به رنگدانه طبیعی نمود پیدا می‌کند. بنابراین وجود گروه عاملی COOH و بهینه‌سازی رنگدانه طبیعی در جهت ارتقاء بازدهی سلول‌های DSSC بسیار لازم و ضروری است. برای افزایش راندمان سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه طبیعی یافتن رنگدانه مناسب از اولویت برخوردار است که باید حتما مورد نظر قرار بگیرد. علاوه بر این بنظر میرسد برای قابل رقابت کردن سلول‌های با رنگدانه طبیعی با رنگدانه‌های شیمیایی باید تحقیقات بیشتری بر روی بهبود امپدانس الکتروشیمیایی آنها صورت گیرد.

تشکر و قدردانی

کلیه حمایت‌های مادی و معنوی این پژوهش در قالب طرح پژوهشی به کد ۲/۴۶۵۴۲ به وسیله دانشگاه فردوسی مشهد تامین شد.

منابع

- [۱] ملکشاهی بیرانوند مهدی، بازرگان محمد حسین، نعمتی خراط علی. بررسی بازدهی سلول‌های خورشیدی رنگینه ای انعطاف پذیر با الکترودهای گرافیت، طلا و پلاتین. نشریه انرژی ایران. ۱۳۸۹؛ ۱۳ (۴): ۳۹-۲۸.
- [۲] نوروزی لواسانی کاوه، بازرگان محمدحسین. بررسی تاثیر ضخامت فیلم دی اکسید تیتانیوم بر ساختار فتوالکتروود و عملکرد سلول خورشیدی رنگینه ای. نشریه انرژی ایران. ۱۳۸۸؛ ۱۲ (۴): ۷۷-۸۷.
- [3] Al-Ghamdi. Ahmed A, R. K. Gupta, P. K. Kahol, S. Wageh, Y. A. Al-Turki, W. El Shirbeeney, F. Yakuphanoglu, "Improved solar efficiency by introducing graphene oxide in purple cabbage dye sensitized TiO₂ based solar cell." Solid State Communications 183, 56-59, 2014.
- [4] Bashar. H., M. Bhuiyan, M. Hossain, F. Kabir, M. Rahaman, M. Manir, T. Ikegami, "Study on combination of natural red and green dyes to improve the power conversion efficiency of dye sensitized solar cells," Optik, 185, 620-625, 2019.
- [5] Bazargan. M. H, "Performance of nanostructured dye-sensitized solar cell utilizing natural sensitizer operated with platinum and carbon coated counter electrodes" J. Nanomater. Biostruct, 4, 723-727, 2009.
- [6] Calogero Giuseppe, Bartolotta Antonio, Di Marco Guetano, Di Carlo Aldo, Bonaccorso Francesco, "Vegetable-based dye-sensitized solar cells," Chemical Society Reviews, 44(10), 3244-3294, 2015.
- [7] Cerda. B, Sivakumar. R, Paulraj. M, "Natural dyes as sensitizers to increase the efficiency in sensitized solar cells," In Journal of Physics: Conference Series, 720, 012030, IOP Publishing, 2016.
- [8] Chapin. D. M, Fuller. C. S, Pearson. G. L, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," Journal of Applied Physics, 25(5): 676-677, 1954.
- [9] Dao. V. D., S. H. Kim, H. S. Choi, J. H. Kim, H. O. Park, J. K. Lee, "Efficiency enhancement of dye-sensitized solar cell using Pt hollow sphere counter electrode," The Journal of Physical Chemistry C, 115, 25529-25534, 2011.
- [10] Ganesan. S, Muthuraaman. B, Mathew. V, Madhavan. J, Maruthamuthu. P, Suthanthiraraj. S. A, "Performance of a new polymer electrolyte incorporated

- with diphenylamine in nanocrystalline dye-sensitized solar cell,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(12), 1718-1722, 2008.
- [11] Goetzberger. A, Hebling. C, Schock. H. W, “Photovoltaic materials, history, status and outlook,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 40(1), 1-46, 2003.
- [12] Gokilamani. N, Muthukumarasamy. N, Thambidurai. M, Ranjitha. A, Velauthapillai. D, “Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells,” *Journal of sol-gel science and technology*, 66(2), 212-219, 2013.
- [13] Hao. S, Wu. J, Huang Y, Lin. J, “Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell,” *Solar energy*, 80(2), 209-214, 2006.
- [14] Hemalatha. K. V, Karthick. S. N, Raj. C. J, Hong. N. Y, Kim. S. K, Kim. H. J, “Performance of *Kerria japonica* and *Rosa chinensis* flower dyes as sensitizers for dye sensitized solar cells,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 305-309, 2012.
- [15] Hwang. S. H, Kim. C, Song. H, Son. S, Jang. J, “Designed architecture of multiscale porous TiO₂ nanofibers for dye-sensitized solar cells photoanode,” *ACS applied materials & interfaces*, 4(10), 5287-5292, 2012.
- [16] Ito. S, Murakami. T. N, Comte. P, Liska. P, Grätzel. C, Nazeeruddin. M. K, Grätzel. M, “Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%,” *Thin solid films*, 516(14), 4613-4619, 2008.
- [17] Lai. W. H, Su. Y. H, Teoh. L. G, Hon. M. H, “Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water based dye sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 195(2), 307-313, 2008.
- [18] Li. J, Chen. X, Ai. N, Hao. J, Chen. Q, Strauf. S, Shi. Y, “Silver nanoparticle doped TiO₂ nanofiber dye sensitized solar cells,” *Chemical Physics Letters*, 514(1), 141-145, 2011.
- [19] Maldonado-Valdivia. A. I, Galindo. E. G, Ariza. M. J, García-Salinas. M. J, “Surfactant influence in the performance of titanium dioxide photoelectrodes for dye sensitized solar cells,” *Solar Energy*, 91, 263-272, 2013.
- [20] Mali. S.S., C.S. Shim, H. Kim, J.V. Patil, D.H. Ahn, P.S. Patil, C.K. Hong, “Evaluation of various diameters of titanium oxide nanofibers for efficient dye sensitized solar cells synthesized by electrospinning technique: A systematic study and their application,” *Electrochimica Acta*, 166, 356-366, 2015.
- [21] Mathew. S, Yella. A, Gao. P, Humphry-Baker. R, Curchod. B. F, Ashari-Astani. N, Grätzel. M, “Dye sensitized solar cells with 13% efficiency achieved

- through the molecular engineering of porphyrin sensitizers,” *Nature chemistry*, 6(3), 242-247, 2014.
- [22] Maurya. I. C, Gupta. A. K, Srivastava. P, Bahadur. L, “Callindra haematocephata and Peltophorum pterocarpum flowers as natural sensitizers for TiO₂ thin film based dye-sensitized solar cells,” *Optical Materials*, 60, 270-276, 2016.
- [23] Meng. S, Ren. J, Kaxiras. E, “Natural dyes adsorbed on TiO₂ nanowire for photovoltaic applications: enhanced light absorption and ultrafast electron injection,” *Nano letters*, 8(10), 3266-3272, 2008.
- [24] Mukherjee. K, Teng. T. H, Jose. R, Ramakrishna. S, “Electron transport in electrospun TiO₂ nanofiber dye-sensitized solar cells,” *Applied Physics Letters*, 95(1), 012101, 2009.
- [25] Narayan. M. R, “Review: dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 208-215, 2012.
- [26] Nazeeruddin. M. K, Baranoff. E, Grätzel. M, “Dye-sensitized solar cells: a brief overview,” *Solar energy*, 85(6), 1172-1178, 2011.
- [27] O'Regan. B. C, Durrant. J. R, Sommeling. P. M, Bakker. N. J, “Influence of the TiCl₄ treatment on nanocrystalline TiO₂ films in dye sensitized solar cells. 2. Charge density, band edge shifts, and quantification of recombination losses at short circuit,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37), 14001-14010, 2007.
- [28] Roy. M. S, Balraju. P, Kumar. M, Sharma. G. D, “Dye-sensitized solar cell based on Rose Bengal dye and nanocrystalline TiO₂,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(8), 909-913, 2008.
- [29] Singh. L. K, Karlo. T and Pandey. A, “Performance of fruit extract of *Melastoma malabathricum* L. as sensitizer in DSSCs,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 938-943, 2014.
- [30] Slaoui. A, Collins. R. T, “Advanced inorganic materials for photovoltaics” *MRS bulletin*, 32(03), 211-218, 2007.
- [31] Suhaimi. S, Shahimin. M. M, Alahmed. Z. A, Chyský. J, Reshak. A. H, “Materials for enhanced dye sensitized solar cell performance: Electrochemical application,” *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 28-59, 2015.
- [32] Tian. H, Sun. L, “Organic Photovoltaics and Dye Sensitized Solar Cells,” *Center for Molecular Devices, Stockholm, Sweden*, 8.16, 2013.
- Wang. Y, “Recent research progress on polymer electrolytes for dye sensitized solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8), 1167-1175, 2009. Francis, M. (2006). "EU-25-Sugar-The economics of bioethanol production in the EU." USDA Foreign Agricultural Service (FAS) Global Agriculture Information Network (GAIN) Report(E36081).