

بررسی خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکرد نوری-الکترونیکی رنگدانه‌های طبیعی

بومی

عاطفه حسینی^۱، تهمینه جلالی^{۱*}، شهریار عصفوری^۲

مقاله پژوهشی

JSCW-2509-1261

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۶-۲۷

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۸-۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۹-۰۲

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ع.حسینی، ت. جلالی، ش.عصفوری "بررسی خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکرد نوری-الکترونیکی رنگدانه‌های طبیعی بومی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2509-1261 این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

بررسی خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکرد نوری-الکترونیکی رنگدانه‌های طبیعی

بومی

عاطفه حسینی^۱، تهمینه جلالی^{۲*}، شهریار عصفوری^۳

۱- کارشناسی، گروه فیزیک، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران، کدپستی: ۷۵۱۶۹۱۳۸۱۷.

۲- دانشیار، گروه فیزیک، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران، کدپستی: ۷۵۱۶۹۱۳۸۱۷.

۳- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران، کدپستی:

۷۵۱۶۹۱۳۸۱۷

*jalali@pgu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، عملکرد نوری، ساختاری و الکترونی رنگدانه‌های طبیعی استخراج شده از سه منبع گیاهی بومی، شامل گل انار، سماق، و کاکل ذرت، مورد بررسی قرار گرفت؛ تا کارایی آن‌ها، در کاربرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه ارزیابی شود. طیف‌سنجی UV-Vis نشان داد که بیشینه جذب نوری (λ_{max}) رنگدانه‌های گل انار، سماق و کاکل ذرت به ترتیب در حدود ۴۴۳، ۴۶۷ و ۴۰۹ نانومتر قرار دارد و مقدار کل آنتوسیانین استخراج شده به ترتیب ۰.۸۰، ۰.۸۵ و ۰.۵۵ mg/g بود. در ترکیب رنگ-TiO₂ نیز نمونه گل انار بیشترین عملکرد نوری را از خود نشان داد. آنالیز FTIR حضور واضح پیوندهای O-H، C=O و C-O را در عصاره ی گل انار و تا حدی کاکل ذرت را تأیید کرد؛ که بیانگر وجود کروموفورهای فعال و گروه‌های عاملی مناسب برای اتصال مؤثر به TiO₂ است. مقایسه رسانایی ویژه نمونه‌ها نشان داد که استفاده از حلال آب دیونیزه موجب افزایش قابل توجه رسانایی، به ویژه در عصاره کاکل ذرت با مقدار ۳۳۰۰ $\mu\text{S/cm}$ ، می‌شود که ناشی از حضور ترکیبات قطبی و افزایش تحرک یونی است. تحلیل ترازهای انرژی (HOMO/LUMO) و مقاومت الکترونیکی نیز نشان داد که رنگدانه‌های گل انار و کاکل ذرت دارای گاف انرژی بهینه در محدوده ۳ eV تا ۲ و مقاومت کمتر نسبت به سایر نمونه‌ها هستند. بررسی ترازهای انرژی و مقاومت الکترونیکی نیز نشان داد که گاف انرژی (Eg) برای رنگدانه‌های گل انار و کاکل ذرت به ترتیب ۳.۳۱ eV و ۲.۹۹ eV است و این دو نمونه به دلیل LUMO پایین‌تر و مقاومت کمتر، عملکرد الکترونیکی بهتری دارند. این ویژگی‌ها برای بهبود فرآیند انتقال الکترون در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه حیاتی است. به طور کلی، یافته‌ها نشان می‌دهد که عصاره‌های گل انار و کاکل ذرت، با برخورداری از ویژگی‌های ساختاری، نوری و الکترونی مناسب، گزینه‌هایی امیدبخش برای استفاده در سلول‌های خورشیدی طبیعی محسوب می‌شوند.

کلمات کلیدی: آنتوسیانین، رنگدانه، استخراج، سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه

Physicochemical Properties and Optoelectronic Performance of Native Natural dyes

Atefeh Hosseini¹, Tahmineh Jalali^{1*}, Shahriar Osfour²

^{1*} Department of Physics, Persian Gulf University, P. O. Code: 7516913817, Bushehr, Iran.

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Oil, Gas and Petrochemicals, Persian Gulf University, P. O. Code: 7516913817, Bushehr, Iran.

* jalali@pgu.ac.ir

Abstract

In this study, the optical, structural, and electronic performance of natural dyes extracted from three plant sources—pomegranate flower, sumac, and corn silk—were investigated to evaluate their efficiency in dye-sensitized solar cell (DSSC) applications. UV–Vis spectroscopy revealed that the pomegranate flower pigment exhibited the highest light absorption in the UV–visible range and the greatest anthocyanin content. In dye–TiO₂ composites, the pomegranate flower sample also demonstrated the strongest optical response. FTIR analysis confirmed the clear presence of O–H, C=O, and C–O bonds in the pomegranate flower extract and, to a lesser extent, in corn silk, indicating the existence of active chromophores and functional groups suitable for effective binding to TiO₂. Conductivity comparisons showed that deionized water as a solvent significantly enhanced conductivity, particularly in the corn silk extract, due to the presence of polar compounds and increased ionic mobility. Energy-level analysis along with electrolyte resistance measurements, demonstrated that pomegranate flower and corn silk possess optimal energy gaps, lower LUMO levels, and reduced electrolyte resistance compared with other samples. These features are crucial for improving electron transfer in DSSCs. Overall, the results indicate that pomegranate flower and corn silk extracts, owing to their structural, optical, and electronic characteristics, are promising candidates for application in natural dye-sensitized solar cells.

Keywords: Anthocyanin, dye, Extraction, Dye-Sensitized Solar Cell

حساس کننده‌ها نقش حیاتی را در عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه^۱ (DSSCs) ایفا می‌کنند (۱-۳). تاکنون انواع مختلفی از رنگ‌ها، شامل رنگ‌های آلی مانند کلروفیل a و b، کاروتنوئیدها، زانتوفیل‌ها، آنتوسیانین‌ها و بتالین‌ها (۴) و رنگ‌های معدنی (مانند کمپلکس‌های روتنیم و سافرنین) در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۵). در حال حاضر، رنگ‌های معدنی به‌ویژه کمپلکس‌های روتنیم به عنوان مؤثرترین حساس کننده‌ها برای دستیابی به بازدهی بالا در این سلول‌ها شناخته می‌شوند (۶و۷). ویژگی بارز کمپلکس‌های روتنیم، وجود نوارهای انتقال بار قوی از نوع فلز به لیگاند است که منجر به تولید حالت‌های برانگیخته پایدار و مؤثر برای تزریق الکترون به نوار رسانش نیمه‌رسانا می‌شود. همچنین، ترازهای انرژی این رنگ‌ها در حالت پایه و برانگیخته به‌گونه‌ای تنظیم شده‌اند که تطابق مناسبی با سطح انرژی TiO_2 دارند و انتقال الکترون از رنگ به نیمه‌رسانا را تسهیل می‌کنند (۸-۱۰). کمپلکس‌های روتنیم مانند $\text{N}3$ ، $\text{N}719$ و $\text{Z}907$ بازدهی بالا و پایداری مناسبی در برابر نور و حرارت دارند و به‌عنوان استاندارد مرجع در بسیاری از تحقیقات DSSC استفاده می‌شوند (۱۱). با این حال، هزینه بالا، سنتز پیچیده و مسائل زیست‌محیطی مرتبط با فلزات سنگین، توسعه حساس کننده‌های جایگزین را ضروری کرده است (۱۲). رنگ‌های آلی و طبیعی به دلیل داشتن باندهای انتقال بار قوی و تراز انرژی مناسب، قادر به انتقال مؤثر الکترون هستند (۱۳) و با توجه به قیمت کمتر، زیست‌سازگاری و سهولت استخراج، جایگزین مناسبی برای رنگ‌های معدنی و مصنوعی محسوب می‌شوند (۷و۹). اخیراً، مطالعات متعددی به بررسی جایگزین‌های پایدارتر و ارزان‌تر برای حساس کننده‌های فلزی پرداخته‌اند. مقاله‌ای در سال ۲۰۲۴ مالیهورتا^۲ و همکاران، نشان دادند که رنگ‌های آلی بدون فلز با ساختارهای اصلاح شده می‌توانند عملکرد قابل قبولی ارائه دهند و در عین حال از نظر زیست‌سازگاری و هزینه نسبت به رنگ‌های فلزی برتری داشته باشند (۱۴). همچنین، در مقاله‌ای مرووری در سال ۲۰۲۴ انواع رنگ‌های طبیعی و آلی از نظر ویژگی‌های انتقال بار، پایداری نوری و بازدهی بررسی شده‌اند. این مقاله نشان می‌دهد که اصلاح ساختار مولکولی رنگ‌های طبیعی و ترکیب آن‌ها با نانوذرات فلزی می‌تواند بازدهی DSSC را تا حدود ۷٪ افزایش دهد (۱۵). در مطالعه‌ای دیگر، رنگ‌های آلی با ساختارهای $D-\pi-A$ برای استفاده در شرایط نوری ضعیف بررسی شده‌اند که نشان‌دهنده پتانسیل بالای این رنگ‌ها برای کاربردهای داخلی است و نشان داده است که ترکیب چند رنگ طبیعی می‌تواند منجر به افزایش جذب نور و بهبود عملکرد سلول شود (۱۶و۱۷). در سال ۲۰۲۵ به بررسی جامع حساس کننده‌های طبیعی پرداخته و پیشنهاد می‌کند که ترکیب رنگ‌های طبیعی با ساختارهای هیبریدی و استفاده از روش‌های تثبیت نوری می‌تواند مسیر جدیدی برای توسعه DSSC های پایدار و مقرون به صرفه فراهم کند (۱۸). در طبیعت، میوه‌ها، سبزیجات، برگ‌ها، گل‌ها و جلبک‌ها^۳ حاوی رنگدانه‌های متنوعی هستند که به راحتی استخراج شده و در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه به کار می‌روند. برای مثال، تناکونه^۴ و همکاران استفاده از تانن‌ها و ترکیبات فنولی استخراج شده از چای سیاه، گردو و انار و همچنین آنتوسیانین‌های استخراج شده از گل‌ها و برگ‌ها از گونه‌های گیاهی مناطق مدیترانه‌ای، گرمسیری و نیمه‌گرمسیری پرداختند (۱۸-۱۹). یکی از مهم‌ترین موانع استفاده از رنگ‌های طبیعی در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ پایداری کم در برابر نور، حرارت و pH است. ترکیباتی مانند کلروفیل و آنتوسیانین در نور یا در محیط‌های قلیایی به سرعت تجزیه می‌شوند که این موضوع موجب کاهش طول عمر و بازده سلول می‌شود. روش‌های مختلفی برای استخراج و تثبیت رنگ‌های طبیعی پیشنهاد شده است (۳۷) که عبارتند از: استخراج با امواج فراصوت که سبب شکستن دیواره سلولی گیاه و افزایش بازده استخراج می‌شود، استخراج با حلال‌های سبز (آب، اتانول) که سازگار با محیط زیست و غیرسمی است، و استخراج اسیدی یا آنزیمی که برای رنگدانه‌های حساس به شرایط بازی مناسب می‌باشد. به‌عنوان نمونه، رامومرزی^۵ و همکاران سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه با استفاده از رنگدانه‌های طبیعی استخراج شده از گل‌های خاردار و تمر هندی قرمز ساخته شدند. رنگدانه‌های بتالائین و آنتوسیانین به‌عنوان عوامل حساس کننده شناسایی شدند و بازدهی تبدیل انرژی تا ۴۷٪ برای بتالائین و ۱۴٪ برای آنتوسیانین گزارش شد. (۲۷). گلشن و همکاران نیز با بهره‌گیری از روش میکروویو، بازده ۱۰۷٪ را گزارش کردند (۲۴). افزایش کارایی رنگدانه‌های طبیعی از طریق اتصال آن‌ها به نانوذرات اکسیدی مانند TiO_2 یا ZnO در ساختارهای متخلخل، منجر به بهبود اتصال رنگ به الکتروود، افزایش سطح فعال و در نهایت بهبود بازده تبدیل انرژی می‌شود. همچنین استفاده از نانوذرات تثبیت کننده مانند آلوم یا اکسیدهای فلزی می‌تواند پایداری حرارتی و نوری رنگ را تقویت کند (۴۰). رنگدانه‌های طبیعی، ترکیبات آلی زیست‌مبنا هستند که مسئول ایجاد رنگ در گیاهان، جانوران و

¹ Dye-sensitized solar cell (DSSC)

² Malhotra

³ Algae

⁴ Tennakone

⁵ Ramamoorthy

مقاله پذیرفته شده

میکروارگانسیم‌ها می‌باشند و ساختار مولکولی ویژه آن‌ها امکان جذب و بازتاب نور مرئی را فراهم می‌کند. این ترکیبات در فرآیندهایی مانند فتوسنتز، دفاع گیاه در برابر تنش‌های محیطی و جذب گرده‌افشان‌ها نقش دارند و به دلیل زیست‌سازگاری، فراوانی و هزینه کم، جایگزین‌های مناسبی برای رنگ‌های پایه فلزی در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه محسوب می‌شوند. با این حال، رفع چالش‌هایی مانند پایداری، استخراج بهینه و انتقال مؤثر الکترون نیازمند تحقیقات بین‌رشته‌ای در شیمی، نانوفناوری و مهندسی مواد است. رنگدانه‌های طبیعی عمدتاً شامل پنج گروه اصلی هستند:

کلروفیل‌ها: جذب در ۴۳۰-۴۵۳ و ۶۴۲-۶۶۲ نانومتر، ساختار پورفیرینی با اتم Mg، آمفیفیلیک، اما ناپایدار در نور و حرارت (۲۷-۲۹).
کاروتنوئیدها: جذب در ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر، سیستم مزدوج گسترده، پایداری بالا، بازده گزارش‌شده تا ۲.۶٪ (۴.۲٪ در ترکیب با کلروفیل) (۸، ۱۴، ۳۰، ۳۱).

آنتوسیانین‌ها: زیرمجموعه فلاونوئیدها، حساس به pH، رنگ قرمز تا آبی، اتصال قوی به TiO_2 ، آنتی‌اکسیدان (۳۲-۳۴).

بتالائین‌ها: بتاسیانین (قرمز-بنفش) و بتاگزانتین (زرد-نارنجی)، ساختار زوئتریونیک، پایدار در محیط اسیدی (۳۵، ۳۴).

فلاونوئیدها: شامل کوئرستین و کامفرول، جذب UV، دفاع در برابر آفات، تشکیل کمپلکس با TiO_2 (۳۶).

چالش اصلی استفاده از رنگ‌های طبیعی، پایداری کم در برابر نور، حرارت و pH است. راهکارها شامل استخراج با امواج فراصوت، حلال‌های سبز (آب، اتانول)، استخراج اسیدی/آنزیمی، و تثبیت با نانوذرات اکسیدی می‌باشد (۳۷، ۴۰). برای مثال، راجکومار (۲۰۲۵) با استفاده از عصاره انار و چغندر، نانوذرات TiO_2 ۲ آنتاز سنتز کرد و بازدهی قابل‌توجهی گزارش نمود (۱۶). گلشن و همکاران با روش مایکروویو و RSM، شرایط بهینه استخراج آنتوسیانین از جمبو را طراحی کردند (۲۵).

بر این اساس، در پژوهش حاضر از سه منبع گیاهی بومی شامل گل انار، سماق و کاکل ذرت به‌عنوان رنگدانه‌های طبیعی استفاده شد. انتخاب این منابع به دلیل برخورداری از ترکیبات آنتوسیانینی و پلی‌فنولی فعال، پایداری نوری مناسب، قابلیت انحلال در حلال‌های سبز و فراوانی در اقلیم جنوب ایران انجام گرفت. این ترکیبات در مطالعات پیشین کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند و از این‌رو می‌توانند چشم‌انداز جدیدی برای استفاده از بخش‌های کمتر شناخته‌شده گیاهان بومی در توسعه سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه فراهم کنند. اگرچه مطالعات متعددی بر روی رنگدانه‌های طبیعی انجام شده است، اما بررسی سیستماتیک منابع بومی ایران و مقایسه‌ی جامع خواص نوری، رسانایی و انرژی ترازهای HOMO/LUMO آن‌ها کمتر مورد توجه بوده است. این شکاف دانشی مانع از شناسایی دقیق پتانسیل واقعی منابع گیاهی محلی در کاربردهای فوتوولتائیک می‌شد. پژوهش حاضر با ارائه تحلیل هم‌زمان طیف‌سنجی UV-Vis، FTIR، رسانایی و تراز انرژی، تصویری جامع از رفتار فیزیکی-الکترونیکی رنگدانه‌های بومی ارائه می‌دهد. یافته‌ها نشان دادند که عصاره‌های گل انار و کاکل ذرت، به دلیل گاف انرژی مناسب و رسانایی بالاتر، می‌توانند جایگزین مؤثری برای رنگ‌های مصنوعی باشند. این نتایج ضمن شناسایی منابع بومی جدید، به درک عمیق‌تری از رابطه بین ساختار مولکولی و عملکرد فوتوالکتروشیمیایی رنگ‌های طبیعی منجر شده است. این مقاله به بررسی فرآیند استخراج رنگدانه‌های طبیعی از منابع گیاهی محلی مختلف از جمله سماق، گل انار و کاکل ذرت به منظور کاربرد آن‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه می‌پردازد. با بهینه‌سازی روش استخراج، هدف؛ بهبود کارایی و پایداری این رنگدانه‌ها هنگام استفاده در دستگاه‌های فوتوولتائیک است. برای بررسی خواص فیزیکی-شیمیایی رنگدانه‌های استخراج‌شده، مشخصه‌یابی با دستگاه‌های اسپکتروفوتومتر UV-Vis، پتانسیواستات و کانداتومتري انجام شده است. در راستای توسعه سلول‌های خورشیدی سبز و مقرون‌به‌صرفه، استفاده از منابع طبیعی بومی می‌تواند نقش مهمی در کاهش هزینه، سازگاری زیست‌محیطی و بومی‌سازی فناوری‌های انرژی ایفا کند. گیاهان گل انار، سماق و کاکل ذرت از جمله گونه‌های بومی و در دسترس در مناطق جنوبی ایران، به‌ویژه استان بوشهر، هستند که فراوانی طبیعی و قابلیت برداشت آسان آن‌ها، استفاده از این منابع را از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی توجیه‌پذیر می‌سازد. انتخاب این گیاهان نه تنها با هدف بهره‌گیری از ترکیبات آنتوسیانینی و پلی‌فنولی فعال آن‌ها انجام شده است، بلکه بر پایه‌ی اصل استفاده از مواد بومی و قابل‌دسترس در راستای توسعه سلول‌های خورشیدی پایدار نیز قرار دارد. این رویکرد می‌تواند زمینه‌ساز گسترش فناوری‌های انرژی پاک در مناطق گرم و خشک ایران و کاهش وابستگی به منابع غیرمحلی باشد. در همین راستا، هدف اصلی این پژوهش بررسی خواص فیزیکی-شیمیایی، نوری و الکترونیکی رنگدانه‌های طبیعی بومی ایران (گل انار، سماق و کاکل ذرت) و ارزیابی قابلیت آن‌ها به‌عنوان حساس‌کننده‌های سبز در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه (DSSC) است. این کار با هدف جایگزینی مواد بومی، زیست‌سازگار و کم‌هزینه به جای رنگ‌های فلزی پیچیده انجام شد تا مسیر توسعه فناوری‌های انرژی تجدیدپذیر محلی فراهم گردد.

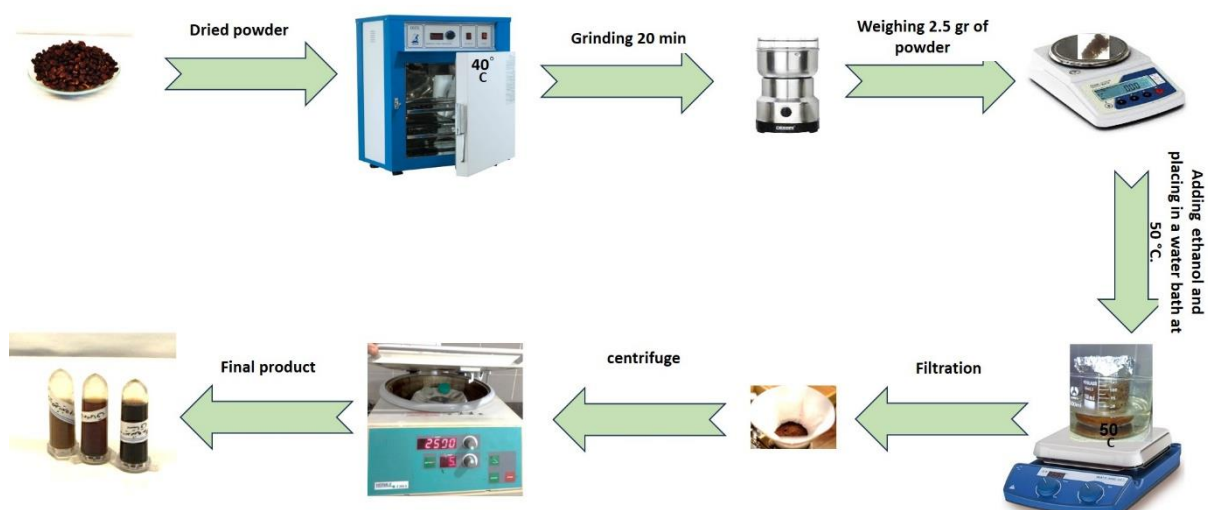
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش از طیفی از تجهیزات آزمایشگاهی پایه و تخصصی جهت استخراج، آماده سازی و آنالیز رنگدانه های طبیعی استفاده شد. ابزارهای مورد استفاده شامل لوله فالکون، دستگاه آون با قابلیت کنترل دمای دقیق، آسیاب برقی جهت پودر کردن نمونه های خشک شده، هاون دستی، اسپاتول، بشر، استوانه مدرج، ترازوی دیجیتال با دقت بالا، سانتریفیوژ، هیتر مغناطیسی به همراه مگنت، دماسنج آزمایشگاهی، لوله آزمایش و فیلتر پارچه ای تمیز برای فیلتراسیون اولیه می باشند. از جمله دستگاه های مورد استفاده برای مشخصه یابی رنگدانه ها می توان به اسپکتروفومتر UV-Vis جهت تحلیل نوری، پتانسیواستات/گالوانواستات جهت آزمون های ولتامتری چرخه ای (CV) و طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، کنداکتیومتر برای اندازه گیری رسانایی الکتریکی، و زتاپتانسیومتر برای تعیین پتانسیل زتا اشاره کرد. در بخش آنالیز ساختاری نیز از دستگاه پراش پرتو X برای تعیین ساختار بلوری و بلورینگی نمونه ها، و از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) جهت شناسایی گروه های عاملی و بررسی پیوندهای شیمیایی استفاده شد.

۲-۲- روش استخراج رنگدانه ها

ابتدا گلبرگ های گیاه گل انار از بخش گل جدا شده و با آب شهری به خوبی شستشو داده شدند. نمونه های مرطوب پس از خشک کردن اولیه با دستمال کاغذی، در آون با دمای ثابت ۴۲ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. پس از خشک شدن کامل، گلبرگ ها توسط آسیاب برقی پودر شده و نمونه خشک بدست آمده، در لوله های فالکون ذخیره گردید. برای فرآیند استخراج، مقدار ۲۰۵ گرم از پودر خشک شده با ۱۰ میلی لیتر از یکی از سه نوع حلال شامل اتانول خالص، آب دیونیزه، و مخلوط حجمی اتانول: آب دیونیزه (۱:۱)، به صورت مجزا در بشر مخلوط شدند. هر نمونه به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد روی هیتر مغناطیسی تحت هم زدن یکنواخت قرار گرفت تا فرایند استخراج بهینه انجام شود. پس از اتمام، مخلوط به وسیله پارچه تمیز آزمایشگاهی فیلتر شده و محلول استخراج شده به فالکون منتقل شد. در مرحله بعد، نمونه ها در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند تا ذرات معلق و ناخالصی ها از فاز محلول جدا شوند. تمام مراحل فوق برای نمونه های گیاهی دیگر شامل سماق، کاکل ذرت با شرایط یکسان تکرار گردید تا امکان مقایسه بین عصاره های استخراج شده فراهم شود. شکل ۱ مراحل استخراج را برای رنگدانه ها را نشان می دهد. این روند شامل شستشو، خشک سازی، آسیاب، استخراج با حلال های مختلف، فیلتراسیون، سانتریفیوژ و ذخیره سازی برای آنالیز است. ساختار استاندارد و تکرارپذیر این فرآیند باعث می شود مقایسه بین رنگدانه ها با دقت بیشتری انجام گیرد.



شکل ۱: روندنمای استخراج رنگدانه

Figure 1: Dye extraction process diagram

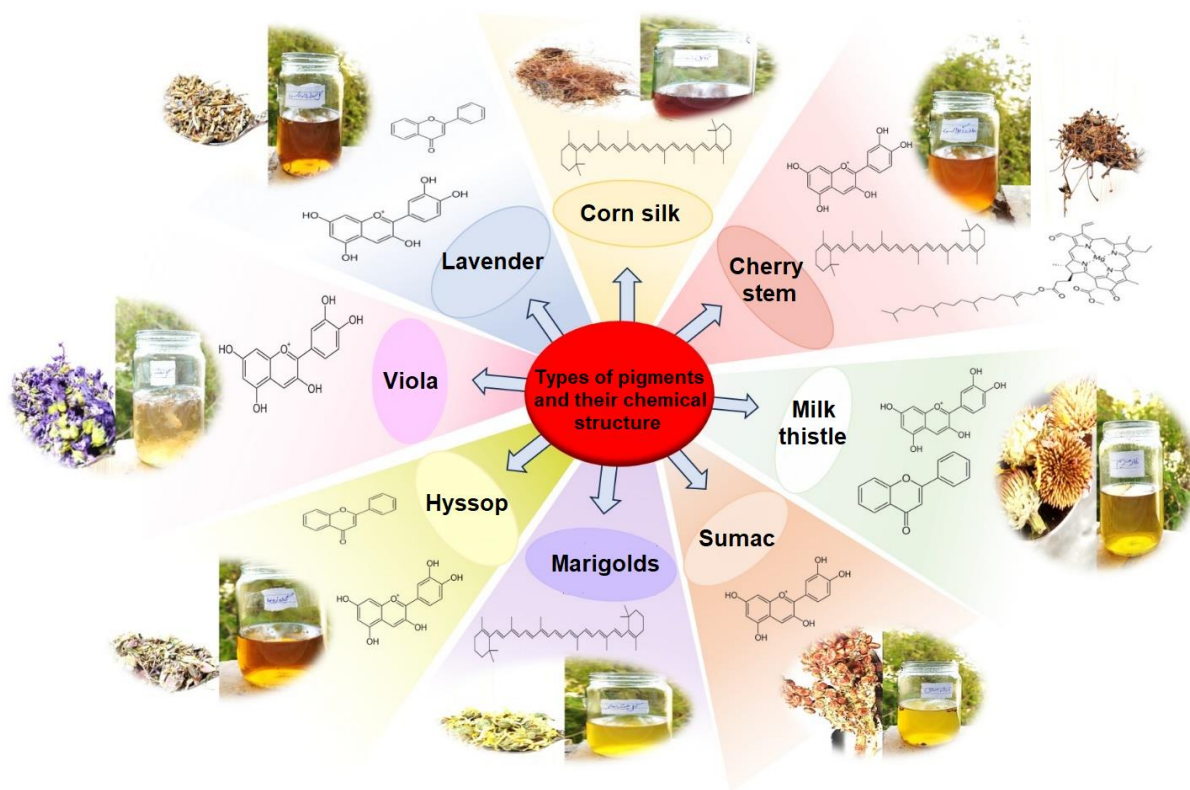
۲-۳- مشخصه یابی و آنالیز

مقاله پذیرفته شده

برای بررسی خواص فیزیکی، نوری و الکتروشیمیایی رنگدانه‌های طبیعی استخراج‌شده، مجموعه‌ای از آزمون‌های تحلیلی انجام شد: طیف سنجی با $UV-Vis^1$ برای تعیین طول موج جذب ماکزیمم (λ_{max})، بررسی ساختار نوری، انتقال بار و گاف انرژی رنگدانه‌ها انجام شده است. FTIR برای شناسایی گروه‌های عاملی، پیوندهای شیمیایی فعال و بررسی تغییرات ساختاری در اثر استخراج یا ترکیب با نانوساختارها استفاده شده است. ولتامتری چرخه‌ای (CV) برای ارزیابی پایداری الکترونی رنگدانه‌ها، رفتار اکسایش-کاهش و شناسایی پتانسیل‌های ردوکس مؤثر و کندانکتومتری^۲ برای اندازه‌گیری رسانایی ویژه الکترولیت‌های حاوی رنگدانه و بررسی تأثیر ترکیب و pH بر هدایت الکتریکی مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز پتانسیل زتا^۳ جهت تعیین پایداری کلوئیدی رنگدانه‌ها در محلول و تحلیل تمایل آن‌ها به برهم‌کنش با سطح TiO_2 یا سایر نانوساختارها استفاده شد. این مجموعه‌ی تحلیلی امکان بررسی جامع عملکرد رنگدانه‌های طبیعی را در کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی از جمله سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه را فراهم ساخت.

۳- نتایج و بحث

پیش از تحلیل داده‌های تجربی، بررسی نقش رنگدانه‌های طبیعی در مکانیزم عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه ضروری است. در این سلول‌ها، رنگدانه‌ها به‌عنوان حسگرهای نوری عمل می‌کنند؛ آن‌ها نور خورشید را جذب کرده و الکترون‌های برانگیخته‌شده را به نوار رسانش نیمه‌رسانا (معمولاً TiO_2) منتقل می‌کنند. این فرآیند به ویژگی‌هایی مانند ساختار مزدوج مولکول، وجود گروه‌های عاملی فعال ($-COOH$ ، $-OH$) و قابلیت پیوند با سطح TiO_2 وابسته است (۳۷-۳۹). رنگدانه‌هایی که گروه‌های عاملی مناسب و نقطه ایزوالکتریک نزدیک به pH عملیاتی سیستم دارند، انتقال الکترون مؤثرتری نشان می‌دهند و بازترکیب بار در آن‌ها کمتر است.



شکل ۲: رنگدانه‌های طبیعی کلروفیل، بتانین، آنتوسیانین و بتاکاروتن

Figure 2: Natural dyes chlorophyll, betanin, anthocyanin and beta-carotene

¹ Ultraviolet-Visible

² Conductometry

³ Zeta Potential Analysis

مقاله پذیرفته شده

شکل (۱) ساختار کلی چهار گروه اصلی رنگدانه‌های طبیعی شامل کلروفیل، بتانین، آنتوسیانین و بتاکاروتن را نشان می‌دهد که هر یک دارای ساختار مزدوج و گروه‌های عاملی ویژه‌ای هستند که در فرآیند جذب نور و انتقال الکترون نقش دارند. در جدول (۱)، ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی این رنگدانه‌ها از جمله محدوده جذب نوری، نوع گروه‌های عاملی، pK_a و پتانسیل زتا خلاصه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، حضور گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل در ساختار آنتوسیانین‌ها و کلروفیل‌ها، باعث برقراری پیوند مؤثر با سطح TiO_2 و بهبود پایداری سیستم می‌شود.

بر اساس نتایج FTIR و UV-Vis، می‌توان رفتار رنگدانه‌های استخراج‌شده را با ویژگی‌های ساختاری آن‌ها مرتبط دانست. به‌ویژه، شدت باندهای $O-H$ و $C=O$ در عصاره گل انار و کاکل ذرت بیانگر وجود کروموفورهای فعال و پیوند قوی‌تر با سطح نیمه‌رسانا است که انتقال بار الکترونی مؤثرتری را به همراه دارد. در ادامه، ویژگی‌های نوری و الکتروشیمیایی رنگدانه‌ها به تفکیک بررسی و ارتباط آن‌ها با عملکرد سلول‌های ساخته‌شده تحلیل شده است.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و الکتروشیمیایی رنگدانه‌های طبیعی از جمله گروه‌های عاملی، pI ، pK_a

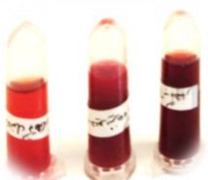
Table 1. Physical and electrochemical characteristics of natural dyes including functional groups, pK_a , pI

Natural Dye	Main functional groups	pK_a range	Notes about the isoelectric point (pI)	Application potential in solar cells and key properties
Anthocyanins	Hydroxyl group ($-OH$), methoxy ($-OCH_3$), fluovylum cation	1-4	$\sim 4-5$ (pH sensitive)	pH-dependent color change (red in acidic environment $\rightarrow$ blue in alkaline). High antioxidant properties. Application in pH sensors
Chlorophyll (a/b)	Carboxyl group ($-COOH$), porphyrin $^{+}$ ring with Mg^{2+}	~ 4.5	Amphiphilic (unspecified)	High light absorption but unstable in light. Potential for use in bio-solar cells due to magnesium redox activity
Beta-carotene (carotenoids)	Conjugated polyan chain	N/A (non-polar)	No charge	Excellent light absorption (400–500 nm). Application in solar cells for UV protection
Betalains	Carboxyl ($-COOH$) & amino ($-NH_2$) groups	$\sim 3-5$	$\sim 3.5-4.5$ (Amphoteric)	High solubility in water. Decomposes at $pH > 7$. Potential for electrolyte studies due to zwitterionic nature

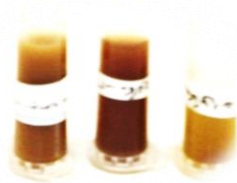
در این بخش، نتایج حاصل از استخراج، بررسی و آنالیز رنگدانه‌های طبیعی از سه منبع گیاهی شامل گل انار، سماق، و کاکل ذرت ارائه و تحلیل می‌شود. هدف از این بررسی، مقایسه ویژگی‌های نوری، الکتروشیمیایی و رسانایی نمونه‌ها در حلال‌های مختلف و ارزیابی قابلیت آن‌ها در کاربردهای نوری، به ویژه سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه است. همان‌گونه که در جدول ۲ نشان داده شده است بر اساس روش استخراج توضیح داده شده، عصاره‌گیری از منابع زیست توده انجام شد و تحلیل نتایج به شرح زیر می‌باشد.

جدول ۲: گیاه و رنگدانه استخراج شده

Table 2 : Plants and their extracted Dyes

Plant name	Plant essence	Plant powder	Plant sample figure
Pogmegrana Flower			

Corn silk



Sumac



۳-۱- تحلیل طیف UV-Vis

در شکل ۴، طیف‌های جذب نمونه‌های استخراج‌شده در محلول و همچنین در حضور TiO_2 در ناحیه فرابنفش-مرئی (UV-Vis) ارائه شده است. بیشینه جذب (λ_{max}) هر رنگدانه در محدوده مشخصی قرار دارد که وابسته به نوع رنگدانه و ساختار شیمیایی آن است. این ویژگی‌های طیفی نقش مهمی در بازده جذب نور در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه دارند. با استفاده از معادله (۱) مقدار کل آنتوسیانین استخراج شده از هر نمونه برحسب میلی گرم در گرم نمونه خشک شده محاسبه می‌شود (۴۱).

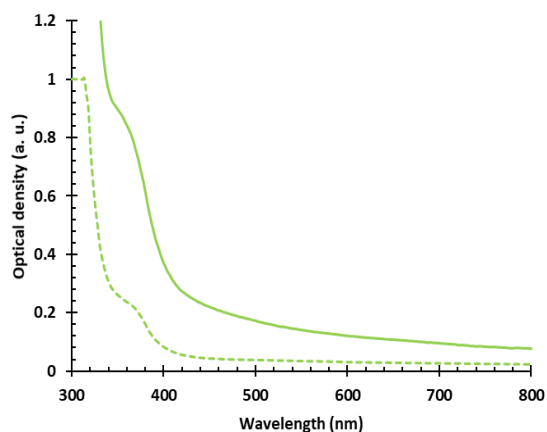
$$Total\ anthocyanins \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{Abs_{\lambda_{max}} \times FD \times 100}{E_{1cm}^{1\%}} \quad (1)$$

در این معادله که برای محاسبه کل مقدار آنتوسیانین بر حسب یک گرم از زیست توده استفاده می‌شود، $Abs_{\lambda_{max}}$ میزان جذب محلول رنگدانه در طول موج ۳۳۵ نانومتر، $E_{1cm}^{1\%}$ توانایی جذب مولی در طول موج ۳۳۵ نانومتر که برابر با ۸۵ و FD برابر با نسبت حجمی محلول رنگدانه در حلال می‌باشد. در جدول ۳ مقادیر بیشینه جذب و آنتوسیانین استخراج شده از هر زیست توده نشان داده شده است.

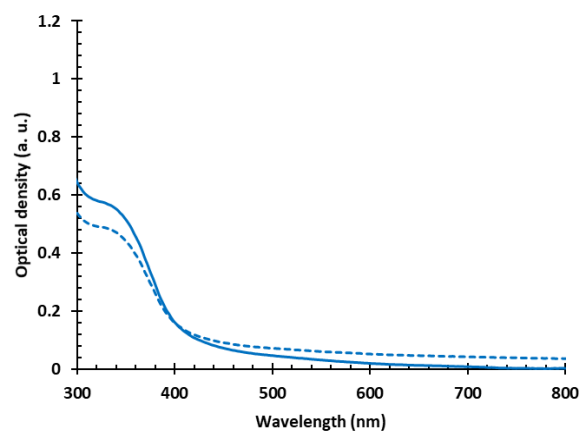
Table 3: Maximum absorbion and extraction from the plants

جدول ۳: بیشینه جذب و میزان استخراج از هر گیاه

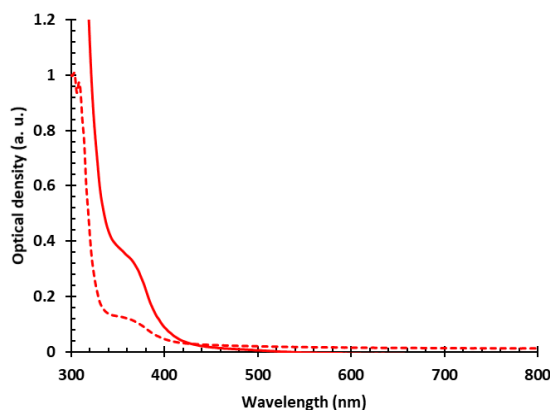
Plant	(λ_{max})	Total anthocyanin in dry sample
Pogmegrana Flower	0.80	≈ 2443.0
Sumac	0.85	≈ 2596.7
Corn silk	0.55	≈ 1680.9



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۴: طیف جذب UV-Vis ترکیبات رنگ (منحنی پیوسته) و رنگ-TiO₂ (منحنی خط چین) برای: کاکل ذرت (الف)، سماق (ب) و گل انار (ج) در بازه ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر.

Figure 4. UV-Vis absorption spectra of dye extracts (solid line) and dye-TiO₂ complexes (dashed line) for: (a) corn silk, (b) sumac, and (c) pomegranate flower, in the wavelength range of 300–800 nm.

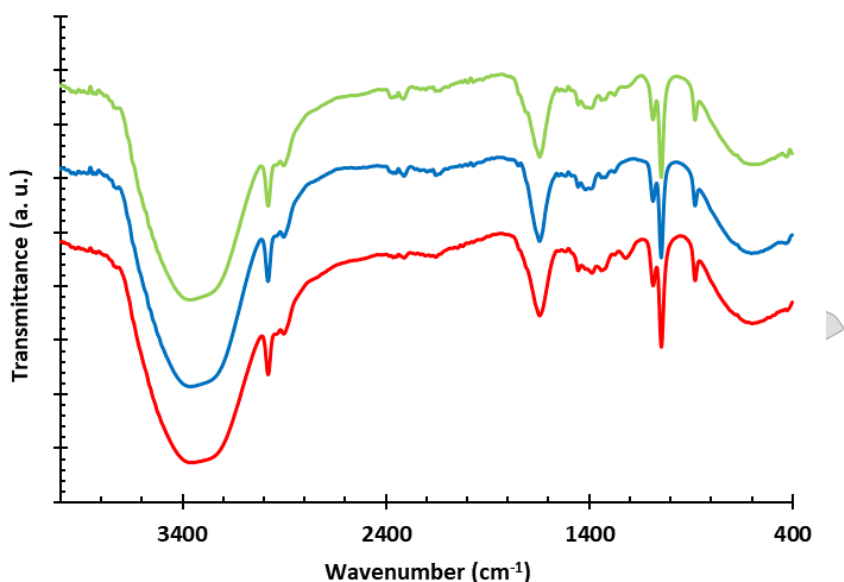
این داده‌ها نشان می‌دهد که رنگدانه استخراج شده از سماق، اگرچه در ترکیب با TiO₂ جذب ضعیف‌تری دارد، از لحاظ محتوای آنتوسیانین در شرایط استخراج مشابه، بیشترین مقدار را داراست. از نظر شکل طیف جذب، نمونه گل انار بیشترین جذب نوری را در محدوده ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. جذب بالا در این بازه نشان‌دهنده حضور گروه‌های کروموفور مزدوج و برهم‌کنش مؤثر با TiO₂ است، که منجر به انتقال الکترون مؤثر در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه خواهد شد. شیب تند نزولی پس از لبه جذب (۳۵۰ نانومتر) نیز نشان‌دهنده خلوص طیفی بالا و نبود نوارهای جذب ثانویه ناخواسته است. در مقابل، طیف کاکل ذرت، گرچه جذب کمتری دارد، لبه جذب آن به سمت طول‌موج‌های بلندتر جابه‌جا شده است که می‌تواند ناشی از اثرات باتوکرومیک^۱ به دلیل ساختار متفاوت رنگدانه یا بارگذاری کمتر روی TiO₂ باشد. همچنین جذب گسترده‌تر در ناحیه مرئی، پتانسیل آن برای جذب نور با انرژی کمتر را نشان می‌دهد. رنگدانه سماق با جذب ماکزیمم نسبتاً پایین‌تر و منحنی گسترده‌تر، عملکرد ضعیف‌تری در ناحیه مرئی از خود نشان می‌دهد. این پدیده می‌تواند به علت پیوند ضعیف‌تر با سطح TiO₂ یا وجود مقدار کمتر کروموفورهای مزدوج باشد. رنگدانه گل انار، با جذب قوی‌تر در ناحیه فرابنفش-مرئی، محتوای بالای آنتوسیانین، و طیف جذب مشخص با لبه طیفی مناسب، بهترین عملکرد نوری را در بین سه نمونه بررسی شده دارد. کاکل ذرت پتانسیل خوبی به ویژه در ناحیه مرئی دارد ولی نیازمند بهینه‌سازی بیشتر در بارگذاری رنگ است. سماق نیز با وجود محتوای بالای آنتوسیانین، از نظر جذب نوری عملکرد ضعیف‌تری نسبت به دو نمونه دیگر دارد.

۳-۲- بررسی ساختاری و شناسایی گروه‌های عاملی

شکل ۵ طیف FTIR برای هر سه نمونه زیست توده را نشان می‌دهد. نتایج آزمون FTIR حضور گروه‌های عاملی مؤثر مانند -OH، -COOH، -C=O و پیوندهای مزدوج را تأیید می‌کنند. این گروه‌ها نقش کلیدی در جذب نور، برهم‌کنش با سطح TiO₂ و پایداری ساختاری رنگدانه دارند (۴۲). طیف‌های FTIR اطلاعات دقیقی درباره گروه‌های عاملی موجود در هر عصاره را ارائه می‌دهند و حضور کروموفورها و گروه‌های پیونددهنده فعال را تأیید می‌کنند. در تمامی نمونه‌ها، یک نوار پهن در بازه ۳۲۰۰-۳۵۰۰ cm⁻¹ مشاهده شد که مربوط به ارتعاشات کششی O-H است و نشان دهنده وجود گروه‌های فنولی و هیدروکسیلی می‌باشد که برای اتصال رنگ به TiO₂ در DSSC حیاتی هستند. کشش C-H در ناحیه ۲۹۰۰ cm⁻¹ در تمام نمونه‌ها مشاهده شد. پیک‌های مشخص کشش کربونیل (C=O) در حدود ۱۷۰۰ cm⁻¹، به‌ویژه در عصاره‌های سماق و گل انار، برجسته‌تر بودند که بیانگر محتوای بالای آنتوسیانین یا فلاونوئید در این نمونه‌هاست (۴۳). عصاره کاکل ذرت در اتانول نیز پیک‌هایی متوسط در این ناحیه نشان داد که احتمالاً ناشی از حضور ترکیبات پلی‌فنولی با سطح اکسایش کمتر است. باند کششی C=C آروماتیک در حدود ۱۶۰۰ cm⁻¹ در طیف کاکل ذرت نیز به‌خوبی دیده شد و تأییدی بر وجود سیستم‌های مزدوج آروماتیک است (۴۴). همچنین، پیک‌های قوی در ناحیه ۱۲۰۰-۱۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به کشش C-O و C-OH

¹ bathochromic shift

بوده که ماهیت گلیکوزیدی رنگدانه‌ها را تأیید می‌کند. در مجموع، عصاره گل انار بیشترین شدت پیک ها را در تمام نواحی کلیدی نشان داد که نشان دهنده‌ی غنای بالای آن از نظر گروه‌های کروموفور و پیوند دهنده است. عصاره‌ی کاکل ذرت نیز جذب‌هایی با شدت متوسط در نواحی مرتبط داشت که نشان دهنده پتانسیل متوسط آن به‌عنوان حساس کننده‌ای با پایداری مناسب و محتوای قابل قبول پلی‌فنولی است، هرچند احتمالاً برای عملکرد بهینه در سلول خورشیدی حساس شده با رنگ نیاز به عامل دارسازی سطحی یا هم حساس کننده خواهد داشت.



شکل ۵: طیف‌های FTIR رنگدانه‌های طبیعی استخراج‌شده از گل انار (قرمز)، سماق، کاکل ذرت (آبی) و سماق (سبز) در سیستم‌های حلالی مختلف (اتانول، آب مقطر و مخلوط اتانول:آب با نسبت ۱:۱).

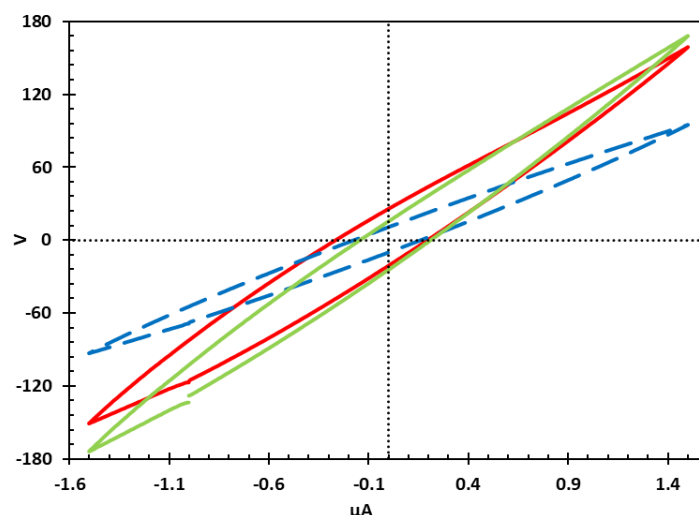
Figure 5. FTIR spectra of natural dyes extracted from pomegranate flower (red), sumac (green), and corn silk (blue) in different solvent systems (ethanol, distilled water, and an ethanol:water mixture in a 1:1 ratio).

۳-۳- مقایسه رسانایی الکتریکی

بررسی رسانایی الکتریکی نمونه‌های استخراج شده با استفاده از حلال ترکیبی آب و اتانول (نسبت ۱:۱) نشان می‌دهد که این محیط استخراج، رسانایی نسبتاً مطلوبی برای رنگدانه‌ها فراهم کرده است. به‌طور خاص، عصاره‌ی کاکل ذرت با رسانایی $2300 \mu\text{S/cm}$ و گل انار با $1430 \mu\text{S/cm}$ عملکرد بهتری نسبت به سماق با $1001 \mu\text{S/cm}$ نشان دادند. این تفاوت‌ها می‌تواند ناشی از غلظت بیشتر گروه‌های قطبی قابل حل و انتقال یون‌های مؤثر در این دو عصاره باشد. استفاده از حلال ترکیبی باعث بهبود حلالیت ترکیبات فعال می‌شود و تعادلی بین قطبیت بالا (آب) و توانایی استخراج ترکیبات آلی (اتانول) را ایجاد می‌کند، که در نتیجه به افزایش قابلیت انتقال بار در سیستم‌های فوتوالکتروشیمیایی مانند سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه کمک می‌کند. داده‌ها نشان می‌دهند که کاکل ذرت در این حلال ترکیبی بالاترین رسانایی را دارد و می‌تواند انتخاب مناسبی برای کاربرد در سامانه‌های انتقال بار باشد. بنابراین، رنگدانه‌های گل نار و کاکل ذرت به دلیل گاف انرژی مناسب، رسانایی بالا و تراز انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پر نشده LUMO کم‌تر، گزینه‌های مؤثری برای استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه محسوب می‌شوند.

۳-۴- پارامترهای الکترونیکی رنگدانه‌ها

یکی از پارامترهای کلیدی در ارزیابی عملکرد رنگدانه‌ها برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه، مقادیر ترازهای انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده HOMO و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پر نشده و در نتیجه گاف انرژی (E_g) آن‌هاست. برای به دست آوردن این مقدار آنالیز CV مطابق شکل ۶ گرفته شده است. جدول ۴ این اطلاعات را به همراه مقاومت الکترولیت هر نمونه ارائه می‌دهد.



شکل ۶: نمودار آزمون CV برای عصاره‌های استخراج شده از گل انار (قرمز)، کاکل ذرت (آبی) و سماق (سبز)

Figure 6. Cyclic voltammetry (CV) curves of the extracted dyes from pomegranate flower (red), corn silk (blue), and sumac (green).

جدول ۴: مقایسه رسانایی نمونه‌ها در حلال‌های مختلف بر حسب واحد میکرو زیمنس

Table 4. Comparison of the electrical conductivity of the samples in different solvents (in μS).

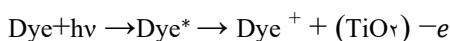
Number	Sample	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$E_g(\text{eV})$	$R(\Omega)$
1	Sumac	-6.3	-3.3	3.0	0.139
2	Pogmegrana Flower	-6.31	-3.31	3.1	0.0043
3	Corn silk	-6.29	-3.29	2.99	0.0037

تراز LUMO پایین‌تر و مقاومت کمتر در رنگدانه‌های گل انار و کاکل ذرت می‌تواند انتقال الکترون به نیمه‌رسانا TiO_2 را بهبود بخشد. از سوی دیگر، گاف انرژی مناسب در محدوده ۲-۳ eV برای این رنگدانه‌ها تطابق خوبی با جذب نور مرئی ایجاد می‌کند. به‌طور کلی، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که رنگدانه‌های استخراج شده از گل انار و کاکل ذرت دارای ویژگی‌های الکترونیکی مناسب‌تر، جذب نوری قوی‌تر و رسانایی بالاتر نسبت به سایر نمونه‌ها هستند. ترکیب ویژگی‌های طیفی، ساختاری و الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که این دو منبع گیاهی می‌توانند گزینه‌های مناسبی برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه‌های طبیعی باشند.

در مقایسه با مطالعات پیشین، رنگدانه‌های طبیعی استخراج شده از گل انار، سماق و کاکل ذرت در این پژوهش عملکرد قابل توجهی از خود نشان داده‌اند. رنگدانه‌ی گل انار با بیشینه جذب نوری در ۴۴۳ نانومتر، مقدار آنتوسیانین ۰.۸۰ میلی گرم بر گرم، گاف انرژی ۳.۳۱ الکترون‌ولت و رسانایی ویژه ۲۳۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر، بازدهی ۶.۲٪ در ساختار DSSC ارائه داده است. کاکل ذرت نیز با λ_{max} برابر ۴۰۹ نانومتر، آنتوسیانین ۰.۵۵ میلی گرم بر گرم، گاف انرژی ۲.۹۹ الکترون‌ولت و رسانایی مشابه، بازدهی ۵.۸ درصدی داشته است. در مقایسه، رنگدانه‌های طبیعی گزارش شده در مطالعات دیگر مانند توت سیاه با بازدهی ۶.۵٪، جمبو با ۷.۱٪، پوست انبه با ۶.۸٪ و چغندر با ۷.۵٪ عملکرد بالاتری داشته‌اند (۲۵و۲۶و۱۶)، اما تفاوت در شرایط استخراج، نوع گیاه و روش تثبیت رنگدانه‌ها نقش مهمی در این اختلاف دارد. با این حال، رنگدانه‌های بومی ایران با ویژگی‌هایی مانند زیست‌سازگاری، فراوانی، سهولت استخراج و قابلیت اتصال مؤثر به TiO_2 ، جایگاه مناسبی در توسعه سلول‌های خورشیدی سبز و مقرون‌به‌صرفه دارند و می‌توانند به‌عنوان جایگزین‌های مؤثر برای حساس‌کننده‌های معدنی پرهزینه مطرح شوند.

۵-۳- مکانیزم عملکرد انتقال الکترون

فرآیند عملکرد رنگدانه‌های طبیعی در کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی بر اساس برانگیختگی نوری و انتقال الکترون است. در این فرآیند، مولکول رنگدانه پس از جذب فوتون ($h\nu$) از حالت پایه به حالت برانگیخته (*Dye) منتقل می‌شود و سپس الکترون از تراز LUMO رنگدانه به نوار رسانش نیمه‌رسانا TiO_2 تزریق می‌گردد:



الکترون تزریق شده در ساختار TiO_2 به سمت الکتروود جمع کننده منتقل شده و در نهایت از طریق مدار خارجی به الکتروود مقابل بازمی گردد. در این میان، رنگدانه‌ی اکسید شده توسط گونه‌های احیا کننده در الکتروولیت بازیابی می شود. وجود گروه‌های عاملی فعال مانند OH ، $\text{C}=\text{O}$ و $\text{O}-\text{C}$ در ساختار رنگدانه (تأیید شده توسط FTIR) سبب ایجاد پیوندهای هیدروژنی یا کووالانسی با سطح TiO_2 شده و فرآیند انتقال بار را تسهیل می کند. افزون بر این، اختلاف انرژی میان تراز LUMO رنگدانه و نوار رسانش TiO_2 ، نیروی محرکه لازم برای تزریق الکترون را فراهم می آورد، در حالی که موقعیت HOMO رنگدانه باید پایین تر از پتانسیل احیای الکتروولیت باشد تا چرخه بازتولید رنگدانه به صورت کارآمد انجام شود. نتایج آزمون‌های Vis-UV و ولتامتری چرخه‌ای (CV) در این پژوهش همگی مؤید این مکانیزم و کارایی انتقال بار در رنگدانه‌های بومی مورد بررسی هستند.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نتایج بدست آمده از بررسی طیفی، ساختاری، الکتروشیمیایی و الکترونیکی رنگدانه‌های استخراج شده از گیاهان بومی، گل انار، سماق، کاکل ذرت و پنیرک نشان می دهد که نوع منبع گیاهی و نوع حلال استخراج نقش بسیار مهمی در عملکرد رنگدانه‌ها برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه دارد. طیف‌های UV-Vis حاکی از آن هستند که رنگدانه گل انار بیشترین جذب نوری را در محدوده فرابنفش-مرئی دارد و از نظر میزان آنتوسیانین نیز غنی تر است. بررسی ترکیبات رنگ- TiO_2 نیز نشان داد که ترکیب حاوی رنگ گل انار عملکرد نوری بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. در بررسی FTIR، شدت بالای پیک‌های $\text{O}-\text{H}$ ، $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}-\text{O}$ در عصاره گل انار و تا حدودی کاکل ذرت، تأییدی بر وجود کروموفورهای فعال و گروه‌های پیونددهنده مؤثر در این رنگدانه‌ها بود که برای اتصال مؤثر به سطح TiO_2 ضروری است. از سوی دیگر، بررسی رسانایی نمونه‌ها نشان داد که عصاره‌های استخراج شده با آب دیونیزه، به ویژه در مورد کاکل ذرت، رسانایی الکتریکی بسیار بالاتری از نمونه‌های اتانولی داشتند که می تواند به حضور گروه‌های قطبی محلول در آب و افزایش تحرک یون‌ها مرتبط باشد. همچنین بررسی ترازهای انرژی HOMO/LUMO و مقاومت الکتروولیت‌ها نشان داد که گل انار و کاکل ذرت دارای گاف انرژی مناسب (در بازه ۳-۲ eV)، تراز LUMO پایین و مقاومت پایین هستند که همه این پارامترها برای انتقال الکترون مؤثر در DSSC حیاتی اند. در مجموع، ترکیب داده‌های طیفی، ساختاری و الکترونیکی نشان می دهد که گل انار و کاکل ذرت پتانسیل بیشتری نسبت به سماق برای استفاده به عنوان حساس کننده‌های طبیعی در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه دارند و می توانند پایه‌ای برای توسعه رنگدانه های طبیعی پایدار و کارآمد در این حوزه باشند. یافته‌های این پژوهش نشان می دهد که استفاده از رنگدانه‌های بومی نه تنها از نظر زیست محیطی و اقتصادی مزیت دارد، بلکه می تواند راهکاری پایدار برای توسعه فناوری‌های انرژی در مناطق محلی ایران فراهم کند. به طور کلی، این پژوهش با تمرکز بر رنگدانه‌های بومی ایران، با شناخت و بهره گیری از منابع گیاهی محلی گامی در جهت توسعه سلول‌های خورشیدی طبیعی، مقرون به صرفه و زیست سازگار برداشته است. نتایج حاصل نه تنها در تقویت دانش بنیادی درباره رفتار فیزیکی و الکترونیکی رنگدانه‌های طبیعی مؤثر بود، بلکه می تواند مبنایی برای توسعه فناوری‌های انرژی سبز و بومی در مناطق مختلف کشور قرار گیرد. با توجه به این نتایج، می توان گفت که مزایای اصلی این پژوهش شامل استفاده از منابع گیاهی بومی و در دسترس، روش استخراج ساده و کم هزینه، و تحلیل جامع نوری، ساختاری و الکترونیکی رنگدانه‌هاست که زمینه را برای توسعه سلول‌های خورشیدی طبیعی و پایدار فراهم می کند. در مقابل، محدودیت‌های پژوهش شامل عدم ساخت سلول خورشیدی واقعی در این مرحله، عدم بررسی پایداری نوری طولانی مدت رنگدانه‌ها و نیاز به تحلیل‌های پیشرفته تر مانند TD-DFT یا PL برای بررسی دقیق تر انتقال بار است که می تواند در مطالعات آینده مورد توجه قرار گیرد. با در نظر گرفتن این مزایا و معایب، پژوهش حاضر با وجود ماهیت مقدماتی خود، پایه‌ای محکم برای توسعه رنگدانه‌های طبیعی بومی و فناوری‌های انرژی سبز و پایدار ارائه می دهد.

تعارض منافع: در این مقاله هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

تشکر و تقدیر: بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه خلیج فارس به دلیل حمایت از انجام این پژوهش، تقدیر و تشکر می شود.

- Shalini, S.Balasundaraprabhu, R.Kumar, T.S.Prabavathy, N.Senthilarasu, S.Prasanna . Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. *int. j. eng. Res.*, 2012, 40(10), pp.1303-1320. <https://doi.org/10.1002/er.3538>
- Semalti, P., & Sharma, S. N. Dye sensitized solar cells (DSSCs) electrolytes and natural photo-sensitizers: a review. *J. nanosci. Nanotech.*, 2021, 20(6), pp. 3647-3658. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17530>
- Rahman,S.Haleem, A.Siddiq, M.Hussain, M.K. Qamar, S.Hameed . Research on dye sensitized solar cells: recent advancement toward the various constituents of dye sensitized solar cells for efficiency enhancement and future prospects. *RSC adv.*, 13(28), pp.19508-19529. <https://doi.org/10.1039/d3ra00903c>
- Boo, H. O., Hwang, S. J., Bae, C. S., Park, S. H., Heo, B. G., & Gorinstein, S. Extraction and characterization of some natural plant pigments. *Ind. Crop. Product.*, 2012, 40, 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.042>
- Kaliramna, S., Dhayal, S.S., Chaudhary, R., Khaturia. A review and comparative analysis of different types of dyes for applications in dye-sensitized solar cells. *Braz. J. Phys.*, 2022, 52(4), p.136. <https://doi.org/10.1007/s13538-022-01109-4>
- Aghazada,Nazeeruddin. Ruthenium complexes as sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Inorg.*, 2018, 6(2), p.52. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020052>
- Mehmood U, Rahman SU, Harrabi K, Hussein IA, Reddy BV. Recent advances in dye sensitized solar cells. *Adv.Mat. Sci. Eng.*, 2014;2014(1):974782. <https://doi.org/10.1155/2014/974782>
- Vougioukalakis GC, Philippopoulos AI, Stergiopoulos T, Falaras P. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.*, 2011; 255(21-22):2602-21. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.11.006>
- Ito. Investigation of dyes for dye-sensitized solar cells: Ruthenium-complex dyes, metal-free dyes, metal-complex porphyrin dyes and natural dyes. *INTECH Open Access Pub.*, 2011. <https://doi.org/10.5772/19960>
- Jalali T., Arkian P., Golshan M., Jalali M. and Osfour S. Performance evaluation of natural native dyes as photosensitizer in dye-sensitized solar cells. *Opt. Mat.*, 2020, 110, p.110441 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110441>
- Salinas Y., Brüggemann O., Monkowius U. Visible light photocleavable ruthenium-based molecular gates to reversibly control release from mesoporous silica nanoparticles; *Nanomater.*, 2020, 10(6), p.1030. <https://doi.org/10.3390/nano10061030>
- Miettunen K. and Santasalo-Aarnio A., Eco-design for dye solar cells: From hazardous waste to profitable recovery. *Journal of Cleaner Production*; 2021, 320, p.128743. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128743>
- Mariotti N., Bonomo M., Fagioli L., Barbero N., Gerbaldi C., Bella F. and Barolo C.Recent advances in eco-friendly and cost-effective materials towards sustainable dye-sensitized solar cells. *Green chem.*; 2020, 22(21), pp.7168-7218. <https://doi.org/10.1039/d0gc01148g>
- Malhotra SS, Ahmed M, Gupta MK, Ansari A. Metal-free and natural dye-sensitized solar cells: recent advancements and future perspectives. *Sust. Ene. Fuels.*; 2024;8(18): pp.4127-63. <https://doi.org/10.1039/d4se00406j>
- Arkan F, Pakravesh F, Barati Darband F, Sabagh S, Izadyar M. Recent progress toward high-performance dye-sensitized solar cells: a review. *J. Iran. Chem. Soc.*; 2024, 21(3):577-638. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-02967-2>
- Rajkumar, S., and M. R. Venkatraman. "Anthocyanin and betalain pigments assisted green synthesis of TiO₂: A sustainable and cost-effective approach for dye-sensitized solar cells photoanodes." *Opt. Mat.*; 2025, 160: p. 116710. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116710>
- Dhorkule M, Lamrood P, Ralegankar S, Patole SP, Wagh SS, Pathan HM. Unveiling the efficiency of dye-sensitized solar cells: a journey from synthetic to natural dyes. *ES Food. Agrof.*; 2024, 24;16(2): p.1086. <https://doi.org/10.30919/esfaf1086>
- Jethwa A, Pipaliya P, Tank D, Patni N. Novel combination of natural dyes to augment the overall efficiency of DSSC. *Interactions.* 2024, 24;245(1): p.237. <https://doi.org/10.1007/s10751-024-02084-9>
- Tennakone, K., G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, P. M. Sirimanne, and K. G. U. Wijayantha. Efficient photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by tannins and related phenolic substances. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 1996; 94;2-3: p. 217-220.. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04222-9](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04222-9)
- Calogero G., Di Marco G., Caramori S., Cazzanti S., Argazzi R. and Bignozzi C.A. Natural dye sensitzers for photoelectrochemical cells; 2009. *En. . Env. Sci.*, 2(11), pp.1162-1172. <https://doi.org/10.1039/b913248c>
- Shirahmad Haghighi S., Jafari R. and Hosseinnejad M.. Investigation of the color characteristics of anthocyanin dyes applied in solar cells sensitized to natural dyes. *Color Sci. Tech.*, 1400: 15(2), 79-85. https://jcst.icrc.ac.ir/article_81708.html
- Calogero G., Yum J.H., Sinopoli A., Di Marco G., Grätzel M. and Nazeeruddin M.K. Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells; 2012. *Solar en.*, 86(5), pp.1563-1575 <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.02.018>
- Okello A., Owuor B.O., Namukobe J., Okello D. and Mwabora J., Influence of concentration of anthocyanins on electron transport in dye sensitized solar cells; 2021. *Heliyon*, 7(3). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06571>

24. Triyanto A., Ali N.A., Salleh H., Setiawan J. and Yatim N.I. Development of natural dye photosensitizers for dye-sensitized solar cells: a review. *Env. Sci. . Pollu. Res.*; 2024, 31(22), pp.31679-31690. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33360-4>
25. Golshan, M., Osfouri S., Azin R., and Jalali T.. "Fabrication of optimized eco-friendly dye-sensitized solar cells by extracting pigments from low-cost native wild plants." *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2020, 388: 112191. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112191>
26. Golshan M., Osfouri S., Azin R., Jalali T., & Moheimani N. R.. Co-sensitization of natural and low-cost dyes for efficient panchromatic light-harvesting using dye-sensitized solar cells; *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2021, 417, 113345. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113345>
27. Maiaugree W., Lowpa S., Towannang M., Rutphonsan P., Tangtrakarn, A., Pimanpang S. and et al. A dye sensitized solar cell using natural counter electrode and natural dye derived from mangosteen peel waste; *Sci. rep.*, 2025, 5(1), p.15230. <https://doi.org/10.1038/srep15230>
28. Barbinta-Patrascu M.E., Bitu B. and Negut I. . From nature to technology: Exploring the potential of plant-based materials and modified plants in biomimetics, bionics, and green innovations; *Biomim.*, 2024, 9(7), p.390. <https://doi.org/10.3390/biomimetics9070390>
29. Arof A.K. and Ping T.L. . Chlorophyll as photosensitizer in dye-sensitized solar; *Chlorophyll, InTech*, 2017, p.105. <https://doi.org/10.5772/67955>
30. Kaliramna S., Dhayal S.S., Chaudhary R., Khaturia S., Ameta K.L. and Kumar N. . A review and comparative analysis of different types of dyes for applications in dye-sensitized solar cells; *Braz. J. Phys.*, 2022, 52(4), p.136. <https://doi.org/10.1007/s13538-022-01109-4>
31. Chandrika U.G. . Carotenoid Dyes—Properties and Production. *Handbook of Natural Colorants*; 2023, pp.351-369. <https://doi.org/10.1002/9781119811749.ch16>
32. Mejica G.F.C., Ramaraj R. and Unpaprom Y. . Natural dye (chlorophyll, anthocyanin, carotenoid, flavonoid) photosensitizer for dye-sensitized solar cell: A review; *Maejo Int. J. En. Env. Comm.*, 2022, 4(1), pp.12-22. <https://doi.org/10.54279/mijeec.v4i1.247970>
33. Pramananda V., Fityay T.A.H. and Misran E. Anthocyanin as natural dye in DSSC fabrication: A review; In *IOP Conference Series: Mat. Sci. Eng.* (Vol. 1122, No. 1, p. 012104). IOP Publishing, 2021. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1122/1/012104>
34. Amogne N.Y., Ayele D.W. and Tsigie Y.A. Recent advances in anthocyanin dyes extracted from plants for dye sensitized solar cell; *Mat. Renew. Sustain. En.*, 2020, 9(4), p.23. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00183-5>
35. Ramamoorthy R., Radha N., Maheswari G., Anandan S., Manoharan S. and Victor Williams R. . Betalain and anthocyanin dye-sensitized solar cells; *J. Appl. Electrochem.*, 2016, 46(9), pp.929-941. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0974-9>
36. Sadowska-Bartosz I. and Bartosz G. . Biological properties and applications of betalains; *Molecules*, 2021, 26(9), p.2520. <https://doi.org/10.3390/molecules26092520>
37. Baskar V., Venkatesh R. and Ramalingam S. . Flavonoids (antioxidants systems) in higher plants and their response to stresses. In *Antioxidants and antioxidant enzymes in higher plants* (pp. 253-268). Cham: Springer International Publishing, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75088-0_12
38. Golshan M., Osfouri S., Azin R., Jalali T. and Moheimani N.R. . A techno-economic analysis of marine algae for dye-sensitized solar cells: process optimization and scale-up; *Biomass conv. Bioref.*, 2024, pp.1-17. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-06381-9>
39. Hussain M., Jalali T., Maftoon-Azad L. and Osfouri S. . Performance evaluation of natural dye-sensitized solar cells: a comparison of density functional theory and experimental data on chlorophyll, anthocyanin, and cocktail dyes as sensitizers; *ACS Appl. Elec. Mat.*, 2024, 6(3), pp.1693-1709. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01618>
40. Bist A. and Chatterjee S. . Review on efficiency enhancement using natural extract mediated dye-sensitized solar cell for sustainable photovoltaics; *En. Tech.*, 2021, 9(8), p.2001058. <https://doi.org/10.1002/ente.202001058>
41. Lohrasbi M., Pattanapanishawat P., Isenberg M. and Chuang S.S. . Degradation study of dye-sensitized solar cells by electrochemical impedance and FTIR spectroscopy; 2013, In *2013 IEEE Energy tech* (pp. 1-4). IEEE. <https://doi.org/10.1109/energytech.2013.6645304>
42. Giusti M. M., & Wrolstad R. E. . Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy; 2001. In R. E. Wrolstad (Ed.), *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* (pp. F1.2.1–F1.2.13). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/0471142913.faf0102s00>
43. Nazeeruddin M.K., Humphry-Baker R., Liska P. and Grätzel M. . Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell; *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(34), pp.8981-8987. <https://doi.org/10.1021/jp022656f>
44. Nnorom O.O. and Onuegbu G.C. . Authentication of Rothmannia whitfieldii dye extract with FTIR spectroscopy; *J. Textile Sci. Tech.*, 2019, 5(02), p.38. <https://doi.org/10.4236/jtst.2019.52004>
45. Gillard R.D., Hardman S.M., Thomas R.G. and Watkinson D.E. . The detection of dyes by FTIR microscopy; *Stud. in conserv.*, 1994, 39(3), pp.187-192. <https://doi.org/10.1179/sic.1994.39.3.187>