

The synergetic effect between extracted dyes from stigma and petals of Saffron for sensitizing TiO₂ nanoparticles for harvesting the light

Shokufeh Moghiminia¹, Hossein Farsi^{2,*}, Heidar Raissi³, Mohammadali Nasser⁴

- 1) PhD graduate from the University of Birjand, Development of Nanomaterials for Environmental Protection, University of Birjand, Birjand, Iran
- 2) Associate Professor, Department of Chemistry, University of Birjand, Birjand, Iran
- 3) Professor, Department of Chemistry, University of Birjand, Birjand, Iran
- 4) Professor, Department of Chemistry, University of Birjand, Birjand, Iran

*Corresponding Author: hofarsi@birjand.ac.ir

Introduction

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have emerged as a promising alternative to conventional solar cells, largely due to their low cost and relatively simple fabrication process. The core of a DSSC is the photo-sensitizer dye, which absorbs sunlight and injects electrons into a semiconductor, typically nanostructured titanium dioxide (TiO₂). While ruthenium-based dyes have achieved high efficiencies, their high cost and toxicity have spurred research into more affordable and environmentally friendly alternatives, particularly natural dyes. Saffron, *Crocus Sativus L.*, is a valuable spice and has been studied for its health-promoting properties. The stigmas and petals of saffron contain various natural dyes, such as crocetin and pelargonidin, which are responsible for its vibrant color. This study investigates, for the first time, the potential of natural dyes extracted from the stigma and petals of Birjand saffron as co-sensitizers in DSSCs. We aim to explore the photoelectrochemical properties of these dyes and determine if a synergistic effect exists when they are used together.

Materials and Methods

Fresh saffron flowers were sourced from a farm in Noferest, Birjand, Iran. Dyes were extracted from the stigma, petals, and a 1:1 mixture of both using absolute ethanol. These extracts were then used to sensitize a commercial anatase TiO₂ paste, which was applied to an FTO conductive glass substrate using the doctor-blading technique and sintered at 400 °C. A layer of larger TiO₂ particles (300 nm) was applied as a reflector. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) was employed to analyze the absorption characteristics of the dyes adsorbed onto the TiO₂ nanoparticles. The photoelectrochemical properties of the prepared DSSCs were measured under simulated sunlight (100 mW/cm²) using I-V (current-voltage) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) via an AUTOLAB model. The resulting data allowed for the calculation of key parameters such as short-circuit current density (JSC), open-circuit voltage (VOC), fill factor (FF), and overall energy conversion efficiency (η).

Results and Discussion

UV-Vis DRS analysis revealed that the dye from saffron stigma produced an absorption peak around 450 nm, while the dye from the petals showed a peak around 625 nm. When a mixture of the dyes was adsorbed, the resulting film displayed two distinct absorption peaks, demonstrating that both dyes successfully co-adsorbed and collectively broadened the absorption range of the TiO₂ film from 375 nm to 750 nm.

The photoelectrochemical performance of the DSSCs was evaluated. The cell sensitized by the mixed dye extract exhibited a significantly higher energy conversion efficiency (η) compared to the cells sensitized by the individual stigma and petal extracts. Notably, the efficiency of the co-sensitized cell was 46% higher than the linear superposition of the individual cell efficiencies. This non-linear effect confirms a synergistic interaction between the dyes, where their combined performance is greater than the sum of their individual contributions. This synergistic effect is likely due to more efficient energy transfer and enhanced light harvesting across the broader absorption spectrum.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data further supported this finding. The EIS Nyquist plots showed a deviated semicircle for each cell, with the characteristic frequency for electron lifetime being 14.3 Hz, 20.3 Hz, and 4.9 Hz for the stigma, petal, and mixed-dye cells, respectively. These frequencies correspond to electron lifetimes of approximately 70 ms, 50 ms, and 200 ms. The significantly longer electron lifetime in the co-sensitized cell indicates that the co-adsorption of the saffron stigma and petal dyes effectively reduces the recombination rate of electrons, contributing to the enhanced performance.

Conclusion

This study successfully demonstrated the use of natural dyes extracted from both the stigma and petals of saffron as photo-sensitizers for DSSCs. We found that co-adsorption of these dyes on nanostructured TiO₂ particles results in a broad and effective light absorption spectrum. The energy conversion efficiency of the co-sensitized cell was found to be 46% higher than the linear sum of the individual dye-sensitized cells, revealing a significant synergistic effect. Furthermore, impedance spectroscopy confirmed that this synergistic effect is coupled with a reduced electron recombination rate and an increased electron lifetime. These findings suggest that saffron extracts, particularly when used in combination, hold great promise as a viable, low-cost, and non-toxic alternative to conventional synthetic dyes for solar cell applications.

Conflict of interests: No conflicts of interest are declared by the authors.

Keywords: Saffron, Solar cell, Sensitizer, Stigma, Petal

اثر همیاری بین رنگ‌های استخراج شده از گلبرگ و پرچم گل زعفران برای حساس‌سازی نانوذرات TiO_2 جهت به دام انداختن نور

شکوفه مقیمی‌نیا^۱، حسین فرسی^{۲*}، حیدر رئیسی^۳، محمد علی ناصری^۴

(۱) دانش آموخته مقطع دکتری دانشگاه بیرجند، آزمایشگاه تحقیقاتی توسعه نانومواد جهت حفاظت محیط زیست، دانشگاه بیرجند،

بیرجند، ایران

(۲) دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

(۳) استاد، گروه شیمی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

(۴) استاد، گروه شیمی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

*نویسنده مسئول: hofarsi@birjand.ac.ir

چکیده

سل‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ، نسل سوم سل‌های خورشیدی می‌باشند که کاربرد روزافزونی به عنوان سل فوتوولتاییک پیدا کرده‌اند. یکی از معضلات این سل‌ها گرانی و سمی بودن رنگ‌های سنتزی است که به عنوان حساس‌کننده در این سل‌ها به کار می‌روند. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل استفاده از رنگ دانه‌های طبیعی است. در این تحقیق، رنگ‌های طبیعی از پرچم و گلبرگ زعفران استخراج شده و به عنوان حساس‌کننده نوری مورد استفاده قرار گرفتند. مطالعات طیف‌سنجی نشان داد که جذب رنگ‌های پرچم و گلبرگ، فاصله نوارهای انرژی آناز را به $2/4$ و $1/8$ الکترون ولت کاهش می‌دهد. همچنین، مشخص شد که برای سلولی که توسط مخلوطی از رنگ‌های استخراج شده حساس شده است، یک راندمان تبدیل انرژی (η) معادل $0/51\%$ بدست آمد که حدود 46% بیشتر از راندمانی است که با برهم‌نهی خطی سلول‌های حساس‌شده توسط رنگ‌های استخراج شده از پرچم ($0/22\%$) و گلبرگ ($0/13\%$)، به صورت جداگانه به دست می‌آید. این نشان می‌دهد که حساس‌سازی هم‌زمان رنگ‌های مخلوط شامل یک اثر هم‌افزایی در انتقال انرژی سل‌های خورشیدی مزومتخلخل TiO_2 حساس شده با رنگ است. همچنین، مطالعات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که طول عمر الکترون تحریک شده در مخلوط رنگ‌های استخراج شده از گلبرگ و پرچم زعفران، بیشتر از طول عمر این الکترون در هر کدام از رنگ‌های استخراج شده از پرچم و یا گلبرگ به تنهایی می‌باشد.

واژگان کلیدی: زعفران، سل خورشیدی، حساس‌کننده، پرچم، گلبرگ

با صنعتی شدن جوامع بشری و رشد جمعیت، تامین انرژی مورد نیاز جامعه تبدیل به یکی از بزرگترین چالش‌های دولت‌ها شده است. قسمت اعظم این انرژی از سوخت‌های فسیلی نظیر نفت، گاز و ذغال سنگ تامین می‌شود که علاوه بر تجدیدناپذیر بودن، موجب آلودگی هوا و افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای در اتمسفر زمین شده که مشکلات زیست-محیطی و تغییرات اقلیمی را به دنبال داشته است. برای غلبه بر این مشکلات، محققان بر روی تامین انرژی از منابع غیر فسیلی تمرکز کرده‌اند. یکی از منابع انرژی تجدیدپذیر، نور خورشید است که با استفاده از قطعات فوتوولتائیک و سل‌های خورشیدی می‌توان انرژی نور خورشید را به انرژی الکتریکی تبدیل کرد. سل‌های خورشیدی ساخته شده از سیلیکون، سلول‌های خورشیدی نسل اول هستند، که دارای هزینه ساخت بالا، قابلیت ماشین‌کاری کم و راندمان پایین بودند. برای غلبه بر این مشکل سل‌های خورشید مبتنی بر سیلیکون آمورف (نسل دوم)، و سپس فیلم‌های نازک توسعه یافتند که جزو نسل سوم سل‌های خورشیدی می‌باشند (Dambhare et al., 2021). نسل سوم سل‌های خورشیدی دربرگیرنده سل‌های خورشیدی آلی، پروسکاپتی، و حساس شده با رنگ می‌باشند، که با هدف دستیابی به میزان تبدیل انرژی بالاتر توسعه یافته‌اند (Shah et al., 2023). در میان سل‌های خورشیدی نسل سوم، سل‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ به دلیل هزینه‌های پایین‌تر مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. پس از گزارش گراتزل به مجله نیچر (O'Regan & Grätzel, 1991) در خصوص به‌دست آوردن یک بازده کلی تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته ۱۲ درصدی با حساس‌سازی TiO_2 کلئیدی با استفاده از یک رنگ مصنوعی، مطالعات بیشتری بر ارزیابی رنگ‌های مختلف برای این منظور متمرکز شدند. در فرآیند حساس‌سازی، مولکول‌های رنگ، نور مرئی را جذب می‌کنند و الکترون‌ها را از حالت برانگیخته به نوار هدایت اکسید فلز تزریق می‌کنند. در یک سل خورشیدی حساس‌شده با رنگ، الکترون‌های تزریق‌شده از طریق لایه TiO_2 نانو ساختاری به سمت جمع‌آوری‌کننده جریان حرکت می‌کنند و رنگ توسط یک دهنده الکترون در محلول الکترولیت بازسازی می‌شود. سل خورشیدی حساس‌شده با رنگ کاملاً بازتولید شونده است و دهنده الکترون از طریق انتقال الکترون به گیرنده الکترون در الکتروود مقابل بازتولید می‌شود. بنابراین، رنگ حساس‌کننده نور باید دارای طیف جذبی باشد که کل ناحیه مرئی را پوشش دهد، دارای گروه‌های اتصال دهنده برای اتصال محکم رنگ به سطح نیمه‌رسانا باشد، سطح انرژی پایین‌ترین تراز پرنشده آن بالاتر از سطح انرژی لبه نوار هدایت TiO_2 باشد، سطح حالت اکسیدشده آن دارای پتانسیل مثبت‌تر در مقایسه با پتانسیل ردوکس الکترولیت بوده، و دارای پایداری الکتروشیمیایی، نوری و حرارتی مناسب باشد (Hagfeldt et al., 2010). موفق‌ترین رنگ‌ها بر پایه ترکیبات روتنیوم بی‌پیریدیل هستند که با ضریب جذب مرئی قوی، خواص جذب خوب، زمان ماندگاری تحرک طولانی، پایداری عالی و انتقال کارآمد بار از فلز به لیگاند و تزریق کارآمد الکترون مشخص می‌شوند (De Angelis et al., 2007). با این حال، رنگ‌های پایه روتنیوم هزینه‌های سنتز بالایی دارند و همچنین دارای ماهیت سمی هستند. چنین معایبی نیاز به رنگ‌های ارزان‌تر و ایمن‌تر را به عنوان جایگزین ایجاد می‌کنند. رنگ‌های آلی با ویژگی‌های مشابه و حتی ضرایب جذب بالاتر

قادر به ایفای این نقش هستند. در واقع، بازدهی تا ۹ درصد نیز با این رنگ‌ها گزارش شده است (Babu et al., 2015). رنگ‌های آلی مورد استفاده در یک سل خورشیدی حساس‌شده با رنگ اغلب شباهتی به رنگ‌های موجود در گیاهان، میوه‌ها و سایر محصولات طبیعی دارند و بنابراین، رنگ‌های طبیعی باید قادر به حساس‌سازی نوری TiO_2 باشند (Hug et al., 2014). در واقع، چندین سل خورشیدی حساس‌شده با رنگ با استفاده از رنگ‌های طبیعی گزارش شده‌اند (Zhou et al., 2011). اخیراً، گزارش‌هایی مبنی بر اصلاح الکترولیت یا نیمه‌رسانای سل‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ زعفران نیز منتشر شده‌است. رزاقی زاده و همکاران نشان دادند که دوپه کردن TiO_2 با نانوذرات نقره سبب افزایش بازدهی سل‌های خورشیدی حساس با زعفران تا ۱/۲۸٪ می‌شود (Razaghizadeh et al., 2025). همچنین، علی‌نژاد و همکاران از یک ژل پلیمری برپایه پلی‌وینیل الکل در سل‌های خورشیدی حساس‌شده با زعفران به عنوان الکترولیت استفاده کردند و یک شدت جریان مدار کوتاه $2/8 \text{ mA/cm}^2$ با بازدهی ۰/۶۲٪ را گزارش دادند (Alinejad et al., 2023).

در این تحقیق، استفاده از رنگ‌های طبیعی به‌دست‌آمده از عصاره پرچم و گلبرگ‌های زعفران به عنوان حساس‌کننده بررسی می‌شود. زعفران (*Crocus Sativus L.*) به طور سنتی به عنوان یک عامل رنگ‌دهنده و طعم‌دهنده در صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما تحقیقات اخیر پتانسیل آن را برای ارتقاء سلامت نشان داده‌اند، به عنوان مثال، تأثیرات زعفران بر اختلالات گوارشی، سیستم قلبی عروقی، اضطراب و بی‌خوابی، سندرم پیش از قاعدگی، پیشگیری و حفظ در برابر سرطان، افسردگی و مقاومت به انسولین مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (M. Hosseinzadeh & Moudi, 2022; Melnyk et al., 2010; Samira, 2025). اولین تحقیقات بر خواص پرچم زعفران و ترکیبات شیمیایی آن متمرکز شده بودند. مشخص شد که تلخی شناخته‌شده طعم زعفران از پیکروکروسین، $\beta\text{-D}$ -گلوکوزید هیدروکسی سافرانال، نشأت می‌گیرد (Ríos et al., 1996). برخی ترکیبات معطر مانند سافرانال، ایزوفورون، گلوکوزید، فلاونوئیدها، کامفرول سوفوروزیدها و غیره مسئول بوی زعفران هستند (Winterhalter and Strabinger 2000)، و رنگ شدید زعفران ناشی از مخلوطی از متابولیت‌های کاروتنوئیدی بسیار محلول در آب است که از نظر شیمیایی استرهای قندی اسید دی‌کربوکسیلیک کروسیتین هستند (Serrano-Díaz et al., 2011). برخلاف پرچم زعفران که گران‌ترین ادویه جهان است، گلبرگ‌های آن بسیار ارزان هستند. با این حال، گزارش‌هایی درباره ترکیبات شیمیایی گلبرگ‌های زعفران و پتانسیل آن‌ها به عنوان یک عامل رنگ‌دهنده و دارویی به دلیل وجود برخی ترکیبات شیمیایی مانند پلارگونیدین (Bathaie et al. 2014)، کامفرول (Hosseinzadeh et al. 2007)، ترکیبات فنولی (Goli et al. 2012)، فلاونول‌ها (Kubo & Kinst-Hori, 1999)، و کروسیتین‌ها (Qadir et al., 2024) وجود دارد. البته باید توجه داشت که ترکیبات شیمیایی هم گلبرگ‌ها و هم پرچم زعفران علاوه بر رژیم‌های مختلف آبیاری (Dehghani Bidgoli et al., 2018) به منشأ جغرافیایی آن بستگی دارد (Maggi et al., 2011).

در این مطالعه، استفاده از رنگ‌های طبیعی به‌دست‌آمده از عصاره پرچم و گلبرگ‌های زعفران بیرجند، خراسان جنوبی، ایران (مختصات جغرافیایی: ۳۲/۸۶۶۷ درجه شمالی، ۵۹/۲۰۰۰ درجه شرقی) بررسی می‌شود. گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از رنگ استخراج شده از گلبرگ زعفران (Hosseiniapanahi et al., 2017)، از پرچم زعفران (Arof et al., 2017)، و کارتنوئیدهای مستخرج از زعفران (Khalili et al. 2017)، به عنوان حساس‌کننده نوری در سل‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگ منتشر شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد، مخلوط رنگ‌های طبیعی برگرفته از پرچم و گلبرگ زعفران هرگز به عنوان حساس‌کننده در سل‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ استفاده نشده است و کار حاضر یک دید جامع در مورد استفاده از این عصاره‌ها در سل‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ ارائه می‌دهد. رنگ‌های استخراج‌شده بر روی TiO_2 آناتاز نانوساختاری جذب شدند و با استفاده از طیف‌سنجی نفوذی-انعکاسی (UV-Vis (DRS) آنالیز شدند. خواص فوتوالکتروشیمیایی سل‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ با استفاده از رنگ‌های زعفران استخراج‌شده به عنوان حساس‌کننده ارزیابی شد و نتایج مورد بحث و مقایسه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

گل‌های تازه زعفران از مزرعه‌ای در نوفرست، بیرجند، خراسان جنوبی-ایران تهیه شده و پرچم‌ها و گلبرگ‌های آن‌ها به دقت جدا شده و در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. پس از آسیاب کردن آن‌ها، ۰/۲ گرم از پرچم‌ها، ۰/۲ گرم از گلبرگ‌ها و مخلوطی از ۰/۱ گرم پرچم و ۰/۱ گرم گلبرگ به طور جداگانه در ۵ میلی لیتر اتانول مطلق قرار داده شد و پس از ۲۰ دقیقه، به مدت یک ساعت در حمام فراصوت با تحت تاثیر امواجی با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز قرار گرفتند. مواد جامد جداسازی شده و محلول زیر کاغذ صافی به عنوان حساس‌کننده نوری مورد استفاده قرار گرفت. برای آزمایشات DRS تقریباً ۰/۲ گرم آناتاز نانوساختاری (با قطر ذرات کمتر از ۵۰ نانومتر، خریداری شده از شرکت US-NANO، در ۵ میلی لیتر از هر کدام از محلول‌های فوق قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت در تاریکی نگهداری شد. پس از صاف کردن در دمای اتاق خشک شد و نمونه‌های جذب شده با استفاده از طیف سنج AvaSpec2048-TEC با AvaLight DH-S به عنوان منبع نور، مورد آنالیز قرار گرفتند.

برای مطالعات فتوولتائیک و بیناب‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، ابتدا یک قطعه از FTO^1 با یک محلول شوینده تمیز، با آب و اتانول شستشو داده شده و سپس خشک شد. در مرحله بعد، یک مساحت ۵×۵ سانتیمتر مربعی از آن با یک خمیر تجاری از فرم آناتاز TiO_2 حاوی ذرات ۱۰ نانومتری (تهیه شده از شرکت شریف سولار-ایران)، با استفاده از روش دکتر بلید^۲ پوشانیده و سپس در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد سینتره شد. پس از سرد شدن فیلم سینتره شده با خمیری از TiO_2 حاوی ذرات بزرگتر

¹ Fluorinated Tin Oxide

² Doctor Blade's method

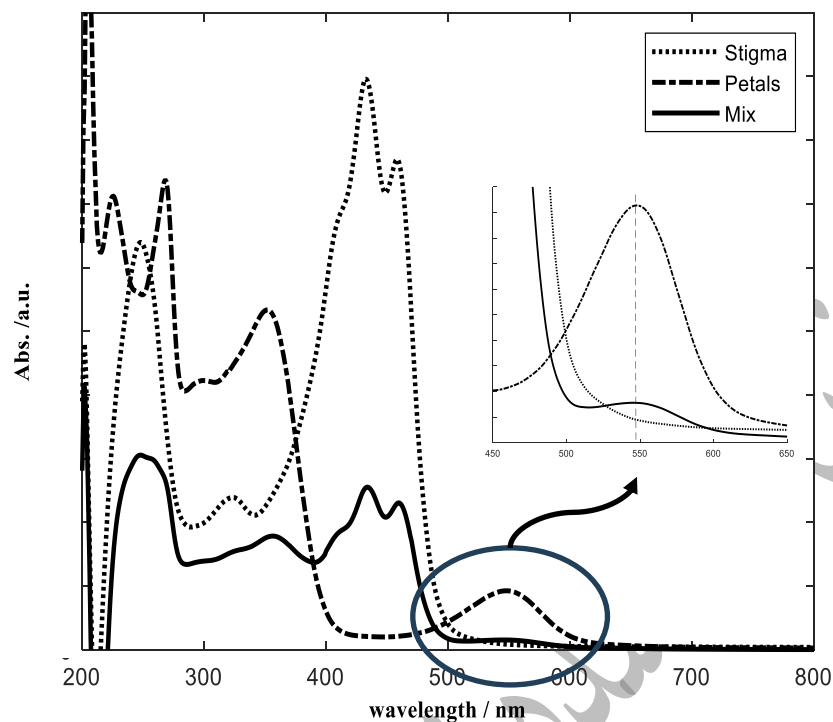
از ۳۰۰ نانومتر به عنوان لایه منعکس کننده پوشیده شد و دوباره در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد سینتره شد. پس از سرد شدن تا دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، الکتروهای تهیه شده در هر کدام از سه محلول تهیه شده فوق به مدت دو ساعت برای جذب رنگ قرار داده شد و سپس چند بار با اتانل شستشو داده شده و به عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت. قطعه دیگری از FTO تمیز شده، با مساحت 0.5×0.5 سانتیمتر مربعی پوشیده شده با پلاتین به عنوان الکترود مقابل یا کاتد مورد استفاده قرار گرفت. فوتوآند و کاتد پلاتینی برای ساختن یک سل به هم چسبانده شده و با محلولی از I_3^- / I^- در استونیتریل برای مطالعات فوتوالکتروشیمیایی و بیناب نگاری امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه AUTOLAB مدل FRA32M مورد استفاده قرار گرفتند.

نتایج و بحث

طیف UV-Vis هر کدام از رنگ‌های استخراج شده و همچنین مخلوط آنها در شکل ۱ نمایش داده شده است. رنگ استخراج شده از پرچم یک پیک جذبی در حوالی ۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد که مربوط به کارتنوئیدهای موجود در پرچم زعفران بوده (Kandjani et al., 2007)، در حالیکه رنگ استخراج شده از گلبرگ زعفران نور را در دو ناحیه جذب می‌کند: زیر ۴۰۰ نانومتر و بین ۵۰۰ و ۶۰۰ نانومتر. ناحیه جذبی اخیر در این رنگ را می‌توان به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ پلارگونیدین^۳، (شکل ۲) نسبت داد. پلارگونیدین مولکولی است که مسئول رنگ بنفش رنگ استخراج شده از گلبرگ زعفران است (Kianmehr & Khazdair, 2020).

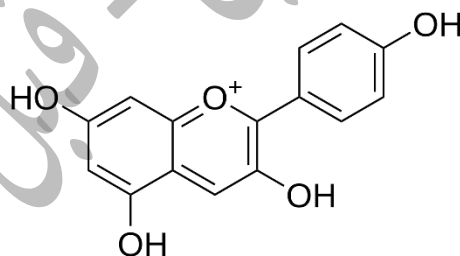
همچنین در شکل ۱، طیف UV-Vis مخلوط این دو رنگ نیز به تصویر کشیده شده است. واضح است که این طیف، ترکیب طیف‌های دو رنگ استخراج شده بدون هیچ جابجایی در موقعیت پیک می‌باشد، که این تاکید بر این موضوع دارد که هیچگونه برهم کنشی بین این دو رنگ استخراج شده در فاز محلول وجود ندارد. بعلاوه، مخلوط دو رنگ در گستره وسیعتری از طول موج‌ها جذب نشان می‌دهد، که این یکی از ویژگی‌های رنگ‌های مناسب برای حساس‌سازی نیمه رساناها می‌باشد. حال باید بررسی شود که آیا این رنگ‌ها پس از جذب بر روی سطح نانوذرات TiO_2 ، این ویژگی‌های خود را حفظ می‌کنند. بدین منظور از طیف سنجی نفوذی-انعکاسی در ناحیه مرئی-فرابنفش، DRS UV-Vis، استفاده شد.

³ pelargonidin



شکل ۱ طیف UV-Vis محلول رنگهای استخراج شده از پرچم و گلبرگ زعفران و مخلوط آنها

Fig. 1 UV-Vis spectrum of extracted dye from stigma and petals of Saffron and their mixture

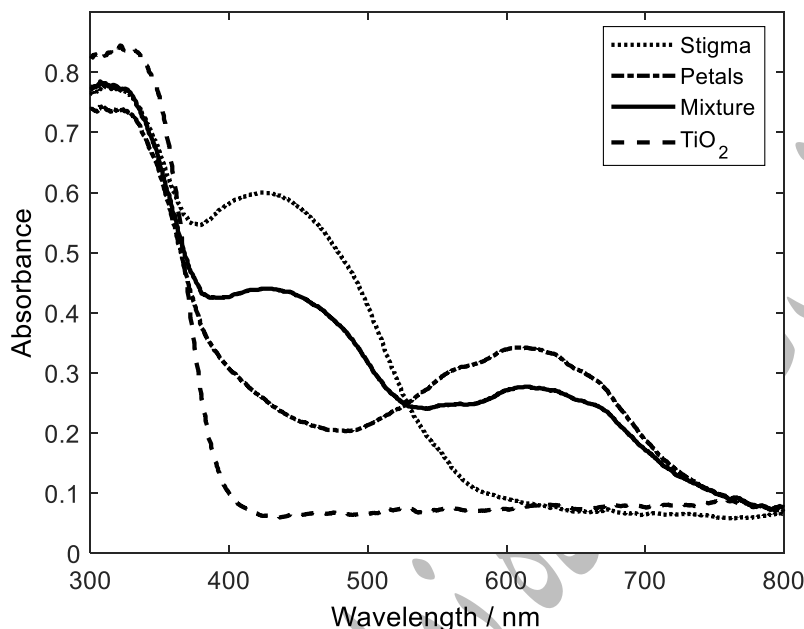


شکل ۲: مولکول پلارگونیدین

Fig. 2: Pelargonidin molecule

شکل ۳ طیف UV-Vis نفوذی-انعکاسی رنگهای طبیعی جذب شده بر روی نانوذرات آنتاز استخراج شده از گلبرگ و پرچم زعفران و مخلوط آنها را نشان می دهد. جهت مقایسه طیف جذبی نانوذرات آنتاز بدون هیچ رنگ جذب شده ای نیز نشان داده شده است. جذب رنگ استخراج شده از پرچم گل زعفران بر روی نانو ذرات TiO_2 منجر به یک پودر زرد رنگ می شود که دارای یک پیک جذبی در گستره طول موج های ۳۷۵ تا ۶۰۰ نانومتر با طول موج ماکزیممی نزدیک به ۴۵۰ نانومتر

می‌باشد. جذب رنگ استخراج شده از گلبرگ زعفران باعث بنفش رنگ شدن نانوذرات آنتاز شده که طیف DRS آن یک پیک در محدوده طول موج های ۵۰۰ تا ۷۵۰ نانومتر با طول موج جذب ماکزیممی در ۶۲۵ نانومتر تولید می‌کند.

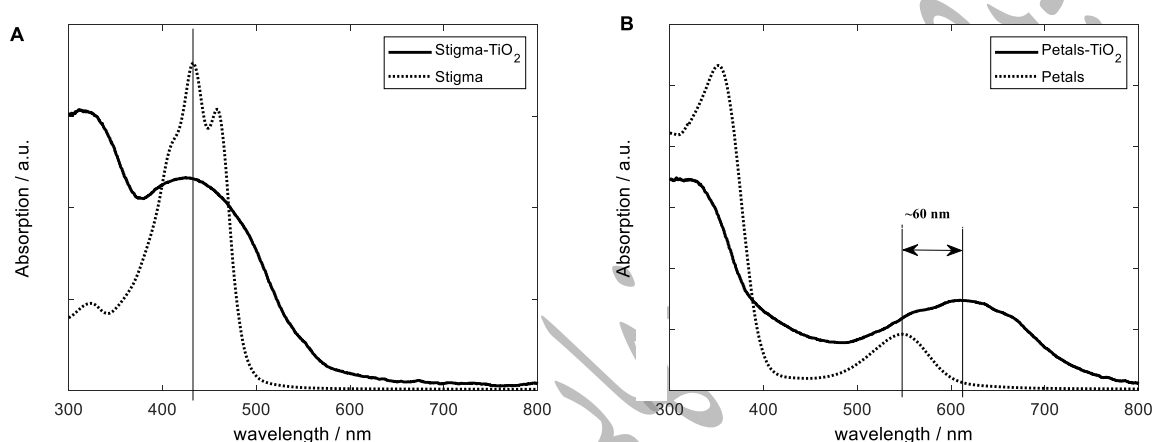


شکل ۳ طیف UV-Vis نفوذی-انعکاسی رنگ‌های مستخرج از پرچم، گلبرگ و مخلوط آن‌ها جذب شده بر روی نانوذرات آنتاز

Fig. 3 DRS UV-Vis spectrum of adsorbed extracted dye from stigma and petals of Saffron and their mixture on the surface of anatase nanoparticles

بالاخره جذب مخلوط رنگ‌های جذب شده بر روی سطح ذرات آنتاز باعث می‌شود که طیف UV-Vis نفوذی-انعکاسی آن دو طول موج ماکزیمم در گستره طول موج‌های ۳۷۵ تا ۷۵۰ نانومتر را از خود نشان می‌دهد. این بدان معنا است که رنگ‌های استخراج شده از گلبرگ‌ها و پرچم گل زعفران آنتاز را برای جذب نور در ناحیه فرابنفش و بینایی حساس می‌کند. همچنین، رنگ‌های استخراج شده از گلبرگ‌ها و پرچم‌های گل زعفران بر روی سطح TiO₂ هم جذب می‌شوند، که منجر به افزایش دامنه طول موج‌هایی که در آن جذب نور رخ می‌دهد، می‌گردد. بنابراین، انتظار می‌رود که سل‌های خورشیدی تهیه شده از مخلوط رنگ گلبرگ و پرچم زعفران عملکرد بهتری در مقایسه با هر کدام از این رنگ‌ها به تنهایی داشته باشد.

اما فاکتور دیگری که در عملکرد سل‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ موثر است، استحکام اتصال رنگ به سطح نانوذرات آناتاز می‌باشد. بدین منظور مولکول رنگ بایستی دارای گروه‌های اتصال‌دهنده خوب نظیر کربوکسیلات باشند (Hagfeldt et al., 2010). از میان ترکیبات رنگی مختلفی که در رنگ استخراج شده از پرچم زعفران وجود دارد، کروسینها و کروستینها (Winterhalter and Straubinger 2000) و دی‌هیدروکسی بوتریک اسید استخراج شده از گلبرگ زعفران (Li et al. 2004)، دارای گروه کربوکسیلیک می‌باشند. بواسطه وجود گروه -OH در این ترکیبات، آن‌ها می‌توانند با سایر رنگ‌های موجود در پرچم و گلبرگ برهم کنش داشته و منجر به هم‌جذبی آن‌ها شوند. برای بررسی این موضوع طیف UV-Vis و DRS UV-Vis رنگ‌های استخراج شده از پرچم و گلبرگ در شکل ۴ با هم مقایسه شده‌اند.



شکل ۴ مقایسه طیف UV-Vis رنگ‌های استخراج شده در محلول و رنگ‌های متصل‌شده به نانوذرات TiO_2 (A) رنگ استخراج شده از پرچم زعفران، و (B) رنگ استخراج شده از گلبرگ زعفران

Fig. 4 The comparison of UV-Vis spectrum of adsorbed and non-adsorbed extracted dyes from A) stigma, B) petals of Saffron

همانطور که در شکل نشان داده شده، برای جذب رنگ‌های استخراج شده هم از پرچم و هم از گلبرگ یک پهن‌شدگی مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به هم‌جذبی رنگدانه‌های مختلف موجود در رنگ‌های استخراج شده بر روی سطح نانوذرات TiO_2 نسبت داد. بعلاوه، طول موج ماکسیمم جذب برای رنگ استخراج شده از گلبرگ پس از جذب بر روی سطح TiO_2 یک شیفت حدوداً ۶۰ نانومتری نشان می‌دهد که حکایت از تغییر ساختار مولکولی بواسطه جذب قوی بر روی سطح TiO_2 دارد. نکته دیگر اینکه، همانطور که طیف جذبی مخلوط رنگ‌ها نشان می‌دهد، نور در گستره وسیع‌تری از طول موج‌ها، از ۴۰۰ نانومتر تا ۷۵۰ نانومتر، که تقریباً کل ناحیه مرئی را در برمی‌گیرد، جذب می‌شود و این مزیت بزرگی برای عملکرد یک رنگ به عنوان حساس‌کننده نوری در یک سل خورشیدی به شمار می‌رود.

برای بررسی آثار جذب رنگ بر روی موقعیت‌های نوار انرژی TiO_2 ، آنالیز کابلکا-مانک^۵ و رابطه تاک^۶ مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس رابطه تاک (Tauc et al. 1966):

$$(\alpha E_{ph})^{1/n} = A(E_{ph} - E_g) \quad (۱)$$

که در آن $E_{ph} = h\nu$ ، انرژی فوتون، h ثابت پلانک، ν فرکانس فوتون، α ضریب جذب، E_g فاصله نوارهای انرژی^۷ و A ثابت تناسب است. مقدار نمای n تعیین کننده طبیعت انتقالات الکترونی نمونه بوده و برای انتقالات الکترونی مجاز مستقیم و غیر مستقیم به ترتیب دارای مقادیر ۰/۵ و ۲ می‌باشد.

استفاده از رابطه تاک نیازمند به دانستن مقدار n است که با استفاده از نظریه کابلکا-مانک محاسبه می‌شود. بر طبق این نظریه، در نمونه‌های بی‌نهایت ضخیم، ضخامت و نگهدارنده نمونه هیچ تأثیری بر انعکاس نور ندارند. در اینچنین شرایطی رابطه کابلکا-مانک می‌شود (Kubelka & Munk, 1931):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (۲)$$

که K و S به ترتیب ضرایب جذب و پراش کابلکا-مانک و $F(R_\infty)$ تابع کابلکا-مانک و $R_\infty = \frac{R_{sample}}{R_{stand}}$ میزان انعکاس از سطح یک ماده استاندارد با میزان انعکاس بالای معین است. در این تحقیق، BaSO_4 به عنوان ماده استاندارد مورد استفاده قرار گرفت. وقتی که مواد به صورت کامل و یکمواخت پخش شده باشند، K برابر با 2α می‌شود. با در نظر گرفتن S به صورت مستقل از طول موج، و استفاده از تابع کابلکا-مانک و رابطه (۱)، روابط ذیل برای انتقالات مستقیم و غیر مستقیم بدست می‌آید:

$$(F(R_\infty)E_{ph})^2 = C_1(E_{ph} - E_g) \quad (۳)$$

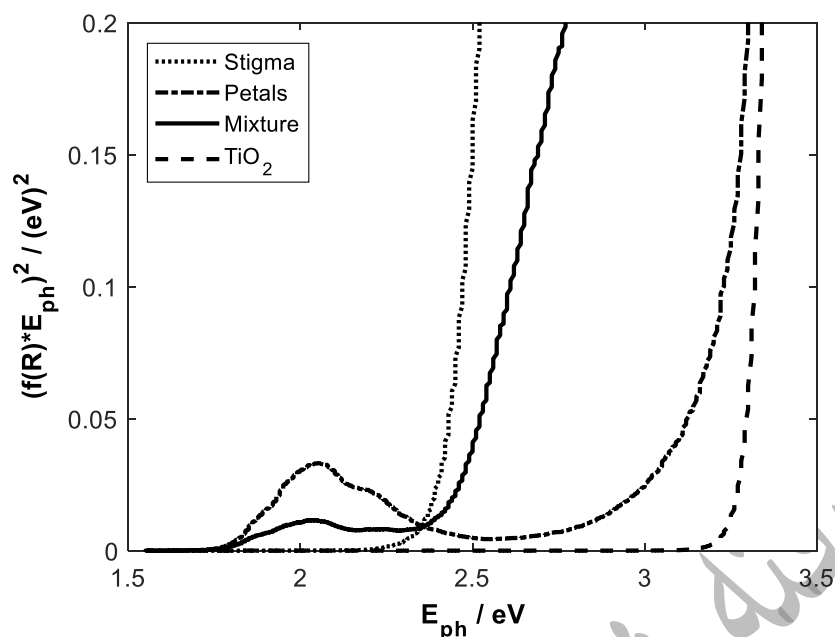
$$(F(R_\infty)E_{ph})^{1/2} = C_2(E_{ph} - E_g) \quad (۴)$$

که C_1 و C_2 ثابت‌های تناسب می‌باشند. تحقیقات نشان داده است که انتقالات الکترونی در نانوذرات آنتاز از نوع مستقیم می‌باشند (Reddy et al. 2003). لذا، داده‌های DRS برای هر سه نمونه با استفاده از روابط (۲) و (۳)، آنالیز شدند و نتیجه در شکل ۵ به تصویر کشیده شده است. مقادیر فاصله نوارهای انرژی با برون یابی منحنی E_{ph} با $F(R_\infty)E_{ph} = 0$ تعیین شدند.

⁵ Kubelka-Munk Theory

⁶ Tauc

⁷ Band gap



شکل ۵ آنالیز داده های DRS به روش کابلکا-مانک برای انتقالات مستقیم

Fig. 5 The analysis of DRS data using Kubelka-Munk method for direct transitions

در شکل ۵ داده های DRS برای TiO_2 بدون رنگ جهت مقایسه نیز ارائه شده است. همانطور که این شکل نشان می دهد آنا تاز دارای فاصله نوارهای انرژی مستقیم حدود $3/3$ الکترون ولت می باشد. اما فاصله نوارهای انرژی در نمونه های مورد آزمون این تحقیق کاهش می یابد. برای رنگ استخراج شده از پرچم گل زعفران فاصله نوار انرژی مستقیم حدود $2/4$ الکترون ولت مشاهده می شود که در نمونه مخلوط این فاصله انرژی نیز وجود دارد. در نمونه ای که با رنگ مستخرج از گلبرگ های گل زعفران حساس شده فاصله نوار انرژی معادل $1/8$ الکترون ولت مشاهده می شود که در نمونه مخلوط هم این جذب مشاهده می شود. این نمودارها به خوبی نشان دهنده انتقالات الکترونی در رنگ های جذب شده و نیز TiO_2 می باشند.

حال باید توانایی تزریق الکترون تحریک شده در این رنگ ها به TiO_2 و مشاهده پدیده فوتوولتائیک را آزمود. بدین منظور منحنی های ولتاژ-جریان هر سه نمونه تحت تابش نور شبیه سازی شده خورشید با یک لامپ سفید 100 mw/cm ترسیم شده اند و نتیجه در شکل ۶ نشان داده شده است.

بازده تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی نهایی، η ، برای یک سل خورشیدی با اندازه‌گیری دانسیته جریان نوری در شرایط اتصال کوتاه، ولتاژ نوری^۸ در شرایط مدار باز^۹، V_{oc} ، فاکتور پرکننده^{۱۰} سل، FF و شدت نور برخورد کننده با سطح، P_{in} ، طبق رابطه ذیل به دست می‌آید:

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (۵)$$

فاکتور پرکننده مقداری بین صفر و یک دارد و با نسبت ماکزیمم توان P_{max} سل خورشیدی در واحد سطح به حاصل ضرب J_{sc} و V_{oc} بدست می‌آید:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc}V_{oc}} \quad (۶)$$

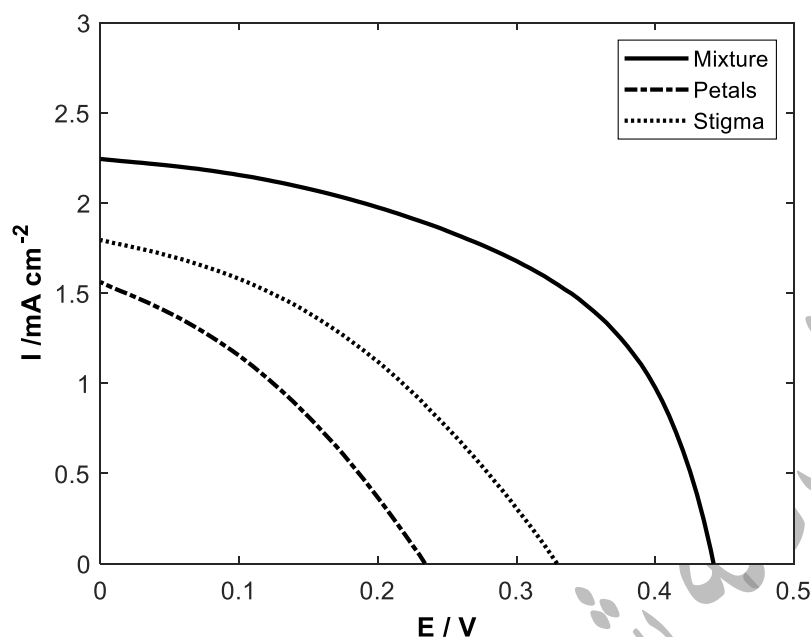
ماکزیمم توان از حاصل ضرب جریان نوری و ولتاژ نوری در ولتاژی که خروجی سل ماکزیمم است، بدست می‌آید.

خواص فوتوالکتروشیمیایی سل‌های حساس شده به رنگ ساخته شده در این تحقیق، مشتمل بر جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پراکندگی و بازده با استفاده از منحنی‌های شکل ۶ و روابط ۵ و ۶ محاسبه شده و در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. همانطور که شکل ۶ و داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهند تحت تابش نور مقدار جریان غیرصفری مشاهده می‌شود که ناشی از تزریق الکترون تحریک شده رنگ به TiO_2 می‌باشد. همچنین، رنگ حاصل از پرچم گل زعفران مقدار جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز بزرگتری نسبت به رنگ استخراج شده از گلبرگ زعفران نشان می‌دهد. روند مشابهی برای مقادیر فاکتور پراکندگی و بازده سل‌های حساس شده با این دو رنگ مشاهده می‌شود. اما نکته قابل توجه اینست که مقدار بازده سل حساس شده به مخلوط رنگ‌های استخراج شده نه تنها بیشتر از تک تک رنگ‌هاست بلکه حتی بیشتر از مجموع آن‌ها می‌باشد. بعلاوه طبق شکل ۳ مقدار جذب نور در هر طول موج ماکزیمم در مخلوط کمتر از هر کدام از تک تک رنگ‌هاست.

⁸ Photovoltage

⁹ Open Circuit voltage

¹⁰ Fill Factor



شکل ۶ منحنی‌های I-V برای سل‌های خورشیدی حساس به رنگ ساخته شده در این تحقیق

Fig. 6 I-V curves for dye-sensitized solar cells prepared in this study

دلیل این کاهش عبارتست از اینکه اولاً غلظت رنگ اولیه (قبل از جذب) در مخلوط تقریباً نصف هر کدام از محلول‌ها به تنهایی است و ثانیاً می‌تواند یک جذب رقابتی بین رنگ‌های استخراج شده برای جذب شدن بر روی سطح TiO_2 می‌تواند وجود داشته باشد. به هر حال، دلیل افزایش بازدهی مخلوط رنگ‌ها نمی‌تواند فقط گستره وسیع‌تر جذب نور توسط رنگ‌های هم-جذب شده بر روی سطح TiO_2 باشد. این بدان معنی است که هم-حساس سازی^{۱۱} با دو رنگ مستخرج از گلبرگ و پرچم زعفران درگیر با یک اثر همیاری بین دو رنگ در انتقال انرژی در سل خورشیدی حساس شده با رنگ می‌باشد. نتایج عددی گزارش شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که η سل حساس شده با مخلوط، ۴۶٪ بیشتر از مجموع بازده سل‌های حساس شده با هر کدام از رنگ‌ها می‌باشد. اینچنین اثر همیاری بین حساس کننده‌هایی نظیر CdS/CdSe (Seol et al., 2010) و $\text{CdSe}/\text{N719}$ (González-Pedro et al., 2013) و دو رنگدانه کلروفیل و زانتوفیل (Liu et al. 2008) گزارش شده است. در جدول ۲ خواص فوتوالکتروشیمیایی سل خورشیدی حساس شده با مخلوط رنگ‌ها با داده‌های گزارش شده سایر پژوهش‌ها مقایسه شده‌اند.

¹¹ Co-sensitization

جدول ۱ خواص فوتوالکتروشیمیایی سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ در این تحقیق

Table 1 Photoelectrochemical properties of dye sensitized solar cells prepared in this study

رنگ مستخرج	$I_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	Fill factor	% η
Extracted dye				
پرچم	1.79	0.330	0.380	0.22
Stigma				
گلبرگ	1.56	0.235	0.341	0.13
Petal				
مخلوط	2.24	0.445	0.512	0.51
mixture				

مکانیسم پیشنهادی برای اثر همیاری در انتقال انرژی بدین شرح است که الکترون‌های پرنرژی تولید شده توسط یکی از حساس‌کننده‌ها که هنوز به TiO_2 تزریق نشده است توسط حساس‌کننده دیگر به دام می‌افتد و این از باز ترکیب زوج حفره-الکترون حاصل از تحریک نوری در حساس‌کننده اول جلوگیری می‌کند که این می‌تواند منجر به افزایش طول عمر الکترون تحریک شده شود. لذا، تعیین طول عمر الکترون در هر کدام از نمونه‌ها می‌تواند ما را در تأیید اینچنین مکانیسمی برای اثر همیاری در رنگ‌های استخراج شده از زعفران یاری کند. طول عمر الکترون با روش‌های مختلفی نظیر بیناب نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، طیف سنجی فوتولتاژ با نور مدوله شده، روش واپاشی V_{oc} و غیره می‌تواند اندازه‌گیری شود (Bisquert et al., 2009). در این تحقیق، از روش بیناب نگاری امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد.

جدول ۲ خواص فوتوالکتروشیمیایی سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ مستخرج از زعفران

Table 2 Photoelectrochemical properties of dye sensitized solar cells prepared in this study

رنگ مستخرج	$I_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	Fill factor	% η	مرجع
Extracted dye					Reference
پرچم	0.61	0.54	0.74	0.24	(Arof et al., 2017)
Stigma					

پرچم	0.17	0.51	0.71	0.06 (Khalili et al., 2017)
Stigma				
گلبرگ	2.32	0.397	0.71	0.66 (Hosseinpanahi et al., 2017)
Petal				
مخلوط	2.24	0.445	0.512	0.51 این تحقیق
mixture				This work

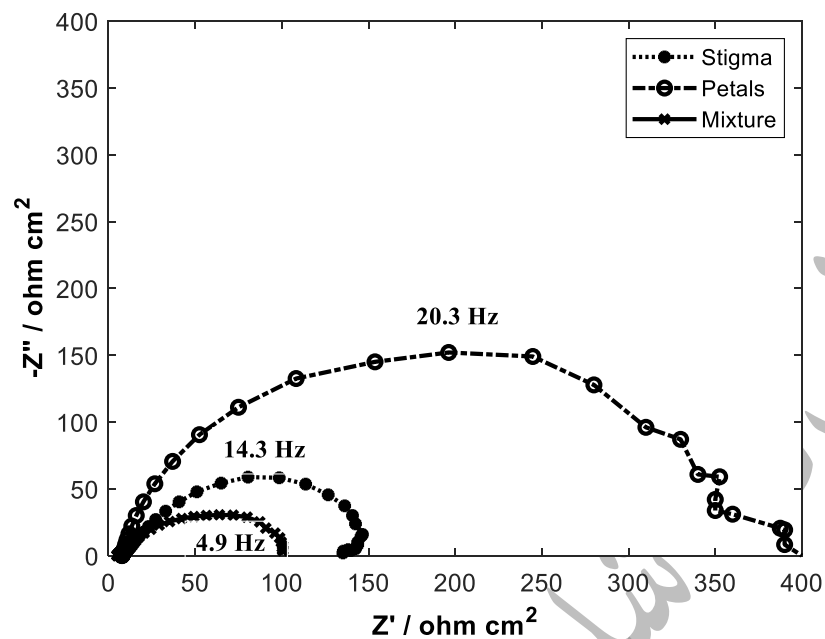
شکل ۷ دیاگرام نایکوئیست همه سل‌های ساخته شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. واضح است که یک نیم دایره تغییر شکل یافته برای هر کدام از سل‌ها مشاهده می‌شود که دارای فرکانسی در بالاترین نقطه قوس برابر با $14/3$ ، $20/3$ و $4/9$ هرتز به ترتیب برای سل‌های حساس شده با رنگ پرچم، گلبرگ و مخلوط آن‌هاست. این فرکانس‌ها مطابق با معکوس زمان ویژه‌ای است که طول عمر الکترون نامیده می‌شود. طول عمر الکترون در سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ کمیت مهمی است که تعیین کننده دینامیک فرایند بازترکیب جفت حفره-الکترون می‌باشد و دارای مقادیر 70 ، 50 و 200 میلی ثانیه به ترتیب برای سل‌های حساس شده با پرچم، گلبرگ و مخلوط آن‌ها می‌باشد. این بدان معنی است که هم-جذبی دو رنگ استخراج شده از گلبرگ و پرچم زعفران، سبب کاهش سرعت بازترکیب می‌شود و این تأییدیه‌ای بر مکانیسمی است که قبلاً توسط گنزالس-پدرو^{۱۲} و همکارانش ارائه شده (González-Pedro et al., 2013)، می‌باشد.

اگرچه در اغلب مقالات فرکانس نقطه ماکزیم را برابر معکوس طول عمر الکترون می‌دانند، اما واقعیت اینست که این فرکانس وقتی در دیاگرام نایکوئیست یک نیم‌دایره کامل وجود داشته باشد، با معکوس طول عمر الکترون در نوار هدایت برابری می‌کند. اما معمولاً یک نیم‌دایره منحرف شده مشاهده می‌شود که از مشخصه‌های امپدانس مواد متخلخل است. برای توصیف عملکرد اینچنین الکترودهایی از مدل نفوذ-بازترکیب^{۱۳} استفاده می‌شود (Bisquert, 2002). بیسکرت فرض کرد که الکترون‌ها در نوار هدایت نیمه رسانا نفوذ می‌کنند و یک فرآیند برگشت ناپذیر مرتبه اول برای بازترکیب الکترون و حفره وجود دارد.

این الکترون، می‌تواند از تحریک نوری رنگ بوجود آید. براساس این مدل، مقدار طول عمر الکترون 14 ، 8 و 25 میلی ثانیه به ترتیب برای سل‌های حساس شده با رنگ گلبرگ، پرچم و مخلوط می‌باشد. مقادیر طول عمر الکترون اصلاح شده بدست آمده همان روند قبلی را دنبال می‌کنند. لذا، می‌توان احتمال داد که مکانیسم پیشنهادی برای انتقال الکترون از حساس کننده به نوار هدایت نیمه رسانا صادق باشد، که در شکل ۸ به تصویر کشیده شده است.

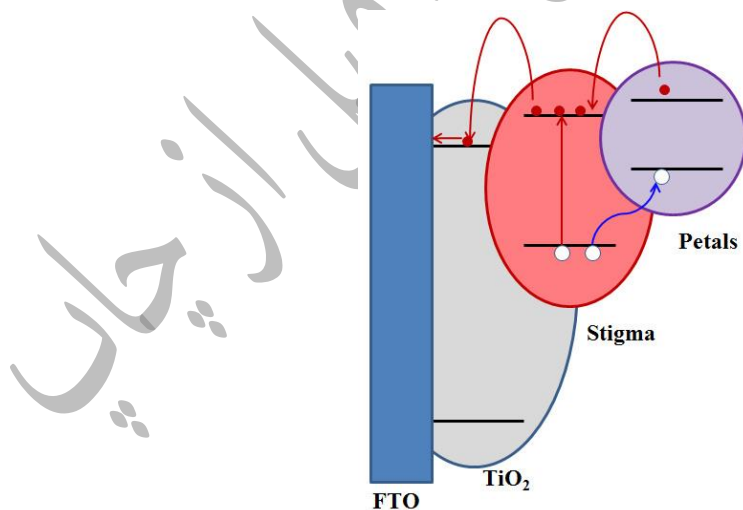
¹² González-Pedro

¹³ Diffusion-recombination



شکل ۷ دیاگرام نایکوئیست سل های خورشیدی حساس شده به رنگ در این تحقیق

Fig. 7 Nyquists for dye sensitized solar cells prepared in this study



شکل ۸ مکانیسم پیشنهادی برای اثر همیاری دو رنگ هم-جذب شده برای انتقال الکترون

Scheme 8 The suggested mechanism for the synergetic effect of two co-adsorbed dyes in electron transfer

نتیجه گیری

در این تحقیق، اثر هم-جذبی رنگ‌های استخراج شده از گلبرگ‌ها و پرچم‌های گل زعفران بر روی سطح نانوذرات آنتاز مطالعه شد. حساس‌سازی سل با مخلوط رنگ‌ها باعث افزایش هم V_{oc} و هم J_{sc} و در نتیجه η می‌شود. بازده سل حساس‌شده با مخلوط دو رنگ یک افزایش غیرخطی نسبت به هر کدام از رنگ‌ها به تنهایی نشان می‌دهد، یعنی یک اثر همیاری بین دو رنگ مستخرج از پرچم و گلبرگ زعفران در انتقال انرژی از خود نشان می‌دهند. رفتار این دو رنگ با مکانیسم پیشنهادی توسط گنزالس-پدرو و همکارانش هم‌خوانی دارد. علاوه بر این، مطالعات طیف‌سنجی امپدانس تایید کرد که این اثر همیاری با کاهش سرعت باز ترکیبی الکترون و افزایش طول عمر آن همراه است. یافته‌های این تحقیق نشان داد که رنگ‌های استخراج شده از زعفران بویژه در حالت مخلوط، نوید بخش جایگزینی مناسب، کم‌هزینه و غیر سمی برای رنگ‌های سنتزی مرسوم در سل‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ می‌باشد.

تعارض منافع: هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

منابع

- Alinejad, M., Buraidah, M. H., Teo, L. P., & Arof, A. K. (2023). Saffron dye-sensitized solar cells with polyvinyl alcohol based gel polymer electrolytes. *Optical and Quantum Electronics*, 55(9), 804. <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05078-z>
- Arof, A. K., Mat Nor, N. A., Ramli, N. R., Aziz, N., Noor, I. M., & Taha, R. M. (2017). Utilization of saffron (*Crocus sativus* L.) as sensitizer in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Optical and Quantum Electronics*, 49(1). <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0882-6>
- Babu, D. D., Gachumale, S. R., Anandan, S., & Adhikari, A. V. (2015). New D- π -A type indole based chromogens for DSSC: Design, synthesis and performance studies. *Dyes and Pigments*, 112, 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.07.006>
- Bathaie, S., Farajzade, A., & Hoshyar, R. (2014). A review of the chemistry and uses of crocins and crocetin, the carotenoid natural dyes in saffron, with particular emphasis on applications as colorants including their use as biological stains. *Biotechnic & Histochemistry*, 89(6), 401–411.

<https://doi.org/10.3109/10520295.2014.890741>

- Bisquert, J. (2002). Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(2), 325–333. <https://doi.org/10.1021/jp011941g>
- Bisquert, J., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Garcia-Belmonte, G., & Giménez, S. (2009). Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(40), 17278–17290. <https://doi.org/10.1021/jp9037649>
- Dambhare, M. V., Butey, B., & Moharil, S. V. (2021). Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends. *Journal of Physics: Conference Series*, 1913(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1913/1/012053>
- De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K. (2007). Influence of the Sensitizer Adsorption Mode on the Open-Circuit Potential of Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 7(10), 3189–3195. <https://doi.org/10.1021/nl071835b>
- Dehghani Bidgoli, R., Salary, A., & Bashiri, M. (2018). Effect of Irrigation Regimes on Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Saffron Stigma Extract. *Journal of Saffron Research*, 7, 109–122. [In Persian]
- González-Pedro, V., Shen, Q., Jovanovski, V., Giménez, S., Tena-Zaera, R., Toyoda, T., & Mora-Seró, I. (2013). Ultrafast characterization of the electron injection from CdSe quantum dots and dye N719 co-sensitizers into TiO₂ using sulfide based ionic liquid for enhanced long term stability. *Electrochimica Acta*, 100, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.119>
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6595–6663. <https://doi.org/10.1021/cr900356p>
- Hossein Goli, S. A., Mokhtari, F., & Rahimmalek, M. (2012). Phenolic Compounds and Antioxidant Activity from Saffron (*Crocus sativus* L.) Petal. *Journal of Agricultural Science*, 4(10), 175–181. <https://doi.org/10.5539/jas.v4n10p175>
- Hosseinpanahi, K., Abbaspour-Fard, M. H., Feizy, J., & Golzarian, M. R. (2017). Dye-Sensitized Solar Cell Using Saffron Petal Extract as a Novel Natural Sensitizer. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 139(2), 1–5. <https://doi.org/10.1115/1.4034908>
- Hosseinzadeh, H., Motamedshariaty, V., & Hadizadeh, F. (2007). Antidepressant effect of kaempferol, a constituent of saffron (*Crocus sativus*) petal, in mice and rats. *Pharmacologyonline*, 2, 367–370.
- Hosseinzadeh, M., & Moudi, M. (2022). Overview of Effective Saffron Compounds and Its Reactions on Neurodegenerative Diseases of Nervous System. *Journal of Saffron Research*, 10(2), 258–275. [In Persian]
- Hug, H., Bader, M., Mair, P., & Glatzel, T. (2014). Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Applied Energy*, 115, 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.055>
- Kandjani, S. A., Chan, S. W., Barille, R., Dabos-Seignon, S., & Nunzi, J. M. (2007). Linear and nonlinear

- holographic gratings in saffron. *Nonlinear Optics Quantum Optics*, 36(3–4), 195–205.
- Khalili, M., Abedi, M., & Amoli, H. S. (2017). Influence of saffron carotenoids and mulberry anthocyanins as natural sensitizers on performance of dye-sensitized solar cells. *Ionics*, 23(3), 779–787. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1862-3>
- Kianmehr, M., & Khazdair, M. R. (2020). Possible therapeutic effects of *Crocus sativus* stigma and its petal flavonoid, kaempferol, on respiratory disorders. *Pharmaceutical Biology*, 58(1), 1140–1149. <https://doi.org/10.1080/13880209.2020.1844762>
- Kubelka, P., & Munk, F. (1931). An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys.*, 12(1930), 593–601.
- Kubo, I., & Kinst-Hori, I. (1999). Flavonols from Saffron Flower: Tyrosinase Inhibitory Activity and Inhibition Mechanism. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10), 4121–4125. <https://doi.org/10.1021/jf990201q>
- Li, C. Y., Lee, E. J., & Wu, T. S. (2004). Antityrosinase Principles and Constituents of the Petals of *Crocus sativus*. *Journal of Natural Products*, 67(3), 437–440. <https://doi.org/10.1021/np0302854>
- Liu, B.-Q., Zhao, X.-P., & Luo, W. (2008). The synergistic effect of two photosynthetic pigments in dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells. *Dyes and Pigments*, 76(2), 327–331. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.09.004>
- Maggi, L., Carmona, M., Kelly, S. D., Marigheto, N., & Alonso, G. L. (2011). Geographical origin differentiation of saffron spice (*Crocus sativus* L. stigmas) – Preliminary investigation using chemical and multi-element (H, C, N) stable isotope analysis. *Food Chemistry*, 128(2), 543–548. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.063>
- Melnyk, J. P., Wang, S., & Marcone, M. F. (2010). Chemical and biological properties of the world's most expensive spice: Saffron. *Food Research International*, 43(8), 1981–1989. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.07.033>
- O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Qadir, M. M., Nissar, J., Dar, A. H., Ganaie, T. A., & Bashir, M. (2024). Insights into phytochemistry and bioactive potential of saffron (*Crocus sativus* L) petal. *Future Postharvest and Food*, 1(3), 300–316. <https://doi.org/10.1002/fpf2.12025>
- Razaghizadeh, A., Rafee, V., Nakhaei, R., & Ameri, F. (2025). Effect of Silver Nanoparticles Embedding in Mesoporous TiO₂ Layer on the Performance Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Using Natural Dyes. *Plasmonics*. <https://doi.org/10.1007/s11468-025-02836-5>
- Reddy, K. M., Manorama, S. V., & Reddy, A. R. (2003). Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7)

- Ríos, J. L., Recio, M. C., Giner, R. M., & Meñez, S. (1996). An update review of saffron and its active constituents. *Phytotherapy Research*, 10(3), 189–193. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1573\(199605\)10:3<189::AID-PTR754>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1573(199605)10:3<189::AID-PTR754>3.0.CO;2-C)
- Samira, A. (2025). Investigating the Effect of Saffron (*Crocus sativus* L.) and Its Active Compounds on Enhancing Sleep Quality in Adults: A Narrative Review. *Journal of Saffron Research*, 12(1), 168–181. <http://dx.doi.org/10.22077/jsr.2025.8483.1252> [In Persian]
- Seol, M., Kim, H., Kim, W., & Yong, K. (2010). Highly efficient photoelectrochemical hydrogen generation using a ZnO nanowire array and a CdSe/CdS co-sensitizer. *Electrochemistry Communications*, 12(10), 1416–1418. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.07.035>
- Serrano-Díaz, J., Sánchez, A. M., Maggi, L., Carmona, M., & Alonso, G. L. (2011). Synergic effect of water-soluble components on the coloring strength of saffron spice. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(6), 873–879. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2011.03.014>
- Shah, N., Shah, A. A., Leung, P. K., Khan, S., Sun, K., Zhu, X., & Liao, Q. (2023). A Review of Third Generation Solar Cells. *Processes*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/pr11061852>
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (B)*, 15(2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- WINTERHALTER, P., & STRAUBINGER, M. (2000). SAFFRON—RENEWED INTEREST IN AN ANCIENT SPICE. *Food Reviews International*, 16(1), 39–59. <https://doi.org/10.1081/FRI-100100281>
- Zhou, H., Wu, L., Gao, Y., & Ma, T. (2011). Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219(2–3), 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.02.008>

پذیرفته شده نهایی - قبیل از چاپ