



مروری بر اثرات گروه‌های مختلف الکترون‌گیرنده مواد رنگزا بر روی ویژگی‌های اپتیک و الکترونیک سلول‌های خورشیدی

مژگان حسین‌نژاد^{۱*}، کمال‌الدین قرنجیگ^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴

۲- استاد، الف) گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، ب) قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران،

صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۸/۱۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۱۰/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۳ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۴/۱۱/۵

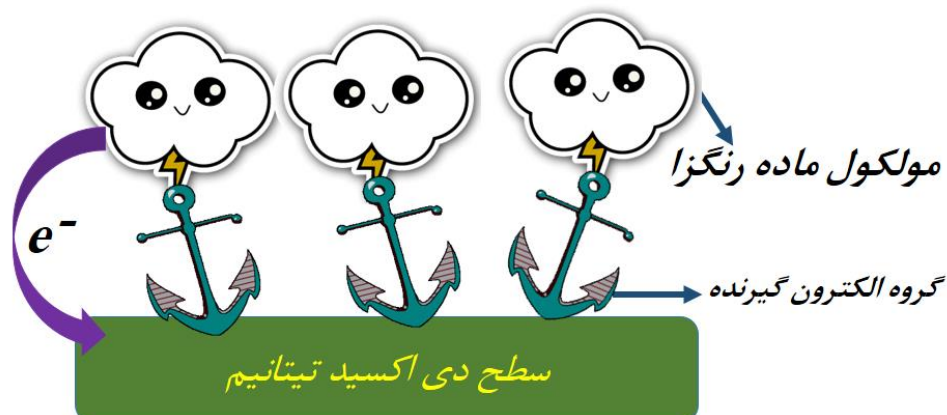
چکیده

مواد رنگزا با قابلیت استفاده در سلول‌های خورشیدی نیاز به یک و یا بیشتر استخلاف الکترون‌گیرنده دارند تا بتوانند بر روی ساختار اکسید فلزی جذب شوند. این اتصال سبب تزریق الکترون به ساختار اکسید فلزی شده که اولین مرحله در فرآیند تولید جریان الکتریکی در سلول خورشیدی است. برای طراحی یک مولکول با بازده تبدیل بالا، آگاهی کامل از طبیعت گروه‌های الکترون‌گیرنده دارای اهمیت به‌سزایی است. اسید کربوکسیلیک و سیانو آکرلیک اسید دو استخلاف الکترون‌گیرنده مرسوم در مواد رنگزا با قابلیت استفاده در سلول خورشیدی هستند. اما در سال‌های اخیر گروه‌های الکترون‌گیرنده جدیدی معرفی شده‌اند که سبب ایجاد تنوع در تهیه مواد رنگزای مناسب برای سلول‌های خورشیدی شده‌اند که اثرات جالبی در فصل مشترک ماده رنگزا و اکسید فلزی ایجاد می‌کنند. این مقاله بر روی ابعاد ساختاری و خواص کاربردی گروه‌های الکترون‌گیرنده مختلف مانند برونیک اسید، فسفونیک اسید، هیدروکسی، رودانین و غیره متمرکز شده است. ما پیش‌بینی می‌کنیم که درک بیشتر عملکرد گروه‌های الکترون‌گیرنده بر روی سطوح اکسید فلزی مانند دی‌اکسید تیتانیوم نه تنها سبب پیشرفت سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا می‌گردد بلکه بر گسترش تمام فناوری‌های تک‌لایه مونتاژ شونده موثر است.

واژه‌های کلیدی

سلول خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا، گروه‌های الکترون‌گیرنده، تزریق الکترون، جذب، مواد رنگزا.

چکیده تصویری





Review on Effect of Various Anchoring Groups on Optical and Electronic Properties Dye-Sensitized Solar Cells

M. Hosseinnzhad^{1*}, K. Gharanjig²

1-Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box: 16765-654

2-a) Department of Organic Colorants, b) Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box: 16765-654

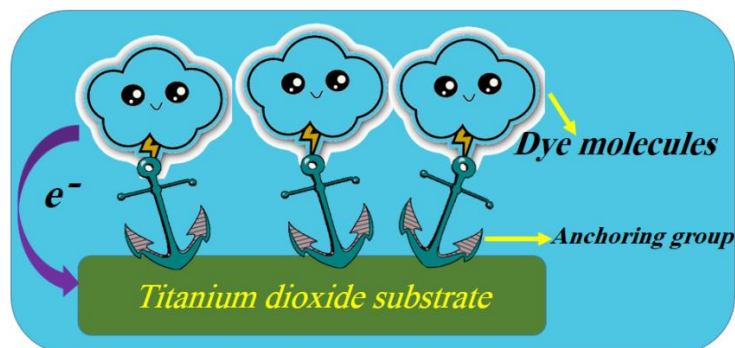
Abstract

The dyes in dye-sensitized solar cells (DSSCs) require one or more anchoring substituents, enabling their adsorption onto a metal oxide substrate. This adsorption provides a via for electron injection, which is the process that initiates the electrical circuit in DSSCs. To design a high efficiency dye, the deeper understanding of the nature of anchoring substituents is of significance. Carboxylic acid and cyanoacrylic acid groups are traditional substituents as dye anchors in DSSCs. In recent years, novel anchoring groups have presented, which make a larger number of dyes for DSSCs, and their associated physical and chemical characteristics offer interesting effects at the interface between dye and metal oxide. This paper focuses especially on the structural aspects of various anchoring groups on dyes for DSSCs, including tetracyanate, acetylacetonate, 8-hydroxyquinoline, rhodanine and etc. We anticipate that further understanding of anchoring groups operation will not only contribute to the development of advanced DSSCs, but also self-assembled monolayer-based technology.

Keywords

Dye-sensitized solar cells, Anchoring groups, Electron injection, Adsorption, Organic dyes.

Graphical abstract



۱- مقدمه

یکی از چالش‌های پیش‌روی بشر تامین انرژی به صورت ارزان و با کمترین آلاینده‌گی است. سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا در مقایسه با سایر منابع تولیدکننده انرژی بسیار ارزان‌تر و موثرتر هستند [۱]. در این افزاره‌ها با نسخه‌برداری از پدیده فتوسنتز، از یک جاذب مولکولی استفاده می‌شود تا نور به الکتروسیته تبدیل شود [۲]. در سلول‌های خورشیدی نسل سوم، معمولاً از مواد رنگزا به عنوان جاذب نور و تولیدکننده الکترون استفاده می‌شود. مواد رنگزای حساس به نور بر روی سطح یک اکسید فلزی لایه نشانی می‌شود و بدین صورت الکترون در کار یا آند تهیه می‌گردد [۳]. گروه‌های الکترون‌گیرنده استخلاف شده بر روی مولکول ماده رنگزا سبب جذب این ترکیبات حساس به نور بر روی اکسید فلزی می‌شوند [۲]. معمولاً گروه‌های کربوکسیلیک اسید و سیانوآکرلیک اسید به عنوان عوامل الکترون‌گیرنده در مواد رنگزای آلی مناسب برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شوند [۴]. با رشد تحقیقات بر روی سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، بخش عمده‌ای از مطالعات بر روی سنتز مواد رنگزای آلی جدید با بازده قابل قبول متمرکز شده است. یکی از رویکردهای مورد توجه محققان معرفی گروه‌های الکترون‌گیرنده جدید جهت ایجاد پیوندهای قوی بین مواد رنگزا و سطح اکسید فلزی و در نتیجه تزریق راحت‌تر الکترون‌های تولیدی است [۵].

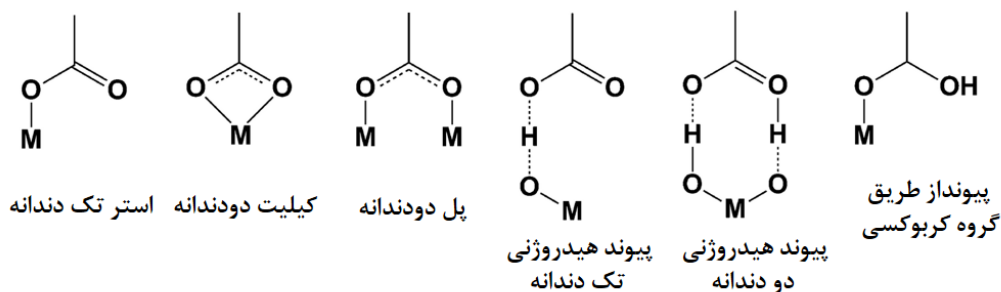
مولکول‌های مواد رنگزا می‌توانند از طریق سازوکارهای مختلف از جمله ایجاد پیوند کووالانسی، تعامل الکتروستاتیک، تشکیل پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های واندوالس و به دام افتادن فیزیکی بر روی سطح اکسیدهای فلزی جذب شوند [۶]. در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، پیوند کووالانسی اتصال پراهمیت بین مولکول ماده رنگزا و سطح اکسید فلزی است که سبب ایجاد یک اتصال قوی، همگن و با ثبات می‌گردد و سایر برهم‌کنش‌ها بسیار ضعیف هستند [۷]. با این وجود با توجه به حضور گروه‌های هیدروکسی سطحی، نمی‌توان ایجاد پیوند هیدروژنی بین ماده رنگزا و سطح اکسید فلزی را نادیده گرفت. برای مثال در مورد گروه الکترون‌گیرنده اسید کربوکسیلیک شش نوع حالت لنگری شناسایی شده است که عبارتند از: استر تک‌دندانه، کیلیت دودندانه، پیل دودندانه، پیوند هیدروژنی تک‌دندانه، پیوند هیدروژنی دو دندانه و پیوند یگانه از طریق گروه کربوکسیل (شکل ۱). در این بین

اتصالات دارای پیل و یا کیلیت از ثبات بیشتری برخوردارند [۸]. بنابراین مطالعه دقیق گروه‌های الکترون‌گیرنده استخلاف شده در مواد رنگزای حساس به نور ضروری است. در این مقاله مواد رنگزای حساس به نور حاوی گروه‌های الکترون‌گیرنده مختلف به لحاظ ساختاری تجزیه و تحلیل می‌شود سپس خواص اپتوالکترونیک آنها مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. لازم به ذکر است که تمرکز اصلی بر روی ابعاد ساختاری گروه‌های الکترون‌گیرنده و نحوه تزریق الکترون سطحی است.

۲- روش‌های شناسایی اتصالات لنگری گروه‌های الکترون‌گیرنده

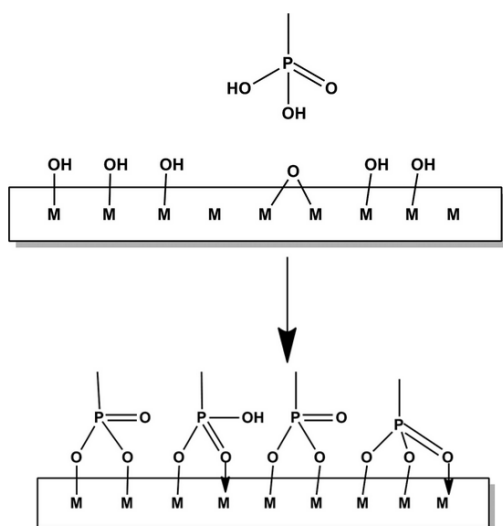
معمولاً برای مطالعه تجربی ویژگی‌های اتصالات لنگری بین مواد رنگزا و سطح اکسید فلزی از روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز (FTIR) در هندسه انتقال، طیف‌سنجی زیر قرمز بازتابشی کاهش یافته (ATR-FTIR) و طیف‌سنجی فوتوالکترون (PES)^۱ استفاده می‌شود. طیف‌سنجی FTIR یک گزینه مرسوم برای شناسایی بسامدهای ارتعاشی و کششی انواع پیوندها است. برای مثال بسامدهای ارتعاشی متقارن و غیرمتقارن پیوندهای کربوکسیلات در محدوده $1650-1300\text{ cm}^{-1}$ و پیوند کششی آن در ناحیه 1720 cm^{-1} است [۹]. توجه به این نکته ضروری است که تمام پیوندهای مولکولی قادر به جذب انرژی مادون قرمز نیستند، حتی اگر بسامد پرتو با بسامد حرکت تطبیق کند فقط پیوندهایی که دارای گشتاور دوقطبی هستند قادر به جذب پرتو زیر قرمز می‌باشند. از طرف دیگر طیف‌سنجی FTIR در هندسه انتقال معمولی دارای بازده نسبت سیگنال به نویز ضعیفی است در نتیجه ATR-FTIR ابزار موثرتری برای مطالعه اتصالات لنگری گروه‌های الکترون‌گیرنده است. موج بازتابش شده از ناحیه اتصال ماده رنگزا و اکسید فلزی توسط ابزار ATR-FTIR، نوع پیوند در ناحیه مرزی را با دقت خوبی مشخص می‌کند. به علاوه این روش یک روش غیرمخرب است. گاهی اوقات از طیف‌سنجی رامان به عنوان یک ابزار مکمل برای شناسایی گروه‌های ارتعاشی ویژه که در محدوده زیر قرمز غیرفعال هستند، استفاده می‌شود [۱۰].

^۱ Photoelectron spectroscopy (PES)



شکل ۱- انواع پیوند بین گروه الکترون‌گیرنده اسید کربوکسیلیک و اکسید فلزی [۸].

اسید فسفونیک بسیار عالی بوده و قدرت جذب آن بر روی سطوح اکسید فلزی حدود ۸۰ برابر قوی‌تر از اتصالات کربوکسیلیک اسید تخمین زده شده است [۱۷]. شیمی فضایی گروه فسفات سبب تشکیل اتصالات فلزی مختلف از طریق پیوند P-O-M بر روی سطح اکسید فلزی می‌شود. آزمون‌های متعددی تایید کرده است که سرعت جدایش اسید کربوکسیلیک ۵-۱۰۰۰ برابر سریع‌تر از اسید فسفونیک است. متاسفانه به دلیل تشکیل اتصالات چهار ضلعی با مرکزیت فسفر بر روی سطح اکسید فلزی، نرخ انتقال بار از اسید فسفونیک بسیار پایین‌تر از اسید کربوکسیلیک است [۱۸]. اتم اکسیژن از طریق مکان‌های اسید لوئیس جذب اکسید فلزی می‌گردد. حضور سه اتم اکسیژن امکان تشکیل حالت‌های مختلفی از اتصالات شامل مونو، دی و تری دندانه‌ای و حتی پیوند هیدروژنی را فراهم می‌کند (شکل ۲) [۱۹].



شکل ۲- انواع واکنش‌های فسفونیک اسید با سطح اکسید فلزی [۱۹].

در جدول ۲ مثال‌هایی از مواد رنگزای آلی حساس به نور حاوی گروه اسید فسفونیک آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که عملکرد مواد رنگزای آلی حساس به نور حاوی گروه الکترون کشنده اسید فسفونیک در سلول‌های خورشیدی متوسط است [۱۸]. یکی از راه‌های برطرف کردن این نقص استخلاف نمودن یک گروه کربوکسیلیک اسید بر روی مولکول است. به این ترتیب استحکام اتصالات از طریق اسید فسفونیک و انتقال بار مطلوب از طریق اسید کربوکسیلیک تامین می‌شود (ماده رنگزای ۳). زمان تزریق الکترون تهییج یافته از طریق گروه الکترون کشنده اسید فسفونیک به نوع اتصال ایجاد شده بر روی سطح اکسید فلزی دارد [۱۷]. سریع‌ترین زمان تزریق الکترون مربوط به حالت دودندانه است که هردو پروتون هیدروکسی اسید فسفونیک جذب سطح اکسید فلزی شده است [۲۰].

طیف‌سنجی فوتوالکترون انرژی الکترون‌های تهییج یافته بر اثر تابش نور را اندازه‌گیری می‌کند. بنابراین این فناوری می‌تواند تغییرات انرژی سطح که در نتیجه پیوند ماده رنگزا با اکسید فلزی به وجود آمده را تعیین کند بنابراین وسعت ناحیه پوشش داده شده با ماده رنگزا و ناحیه بدون پوشش و نوع آن مشخص می‌گردد [۱۱]. این فرآیند مشابه نتایج حاصل از روش پراکنش پرتو ایکس است که تغییرات ناشی از تشکیل پیوندهای شیمیایی را نشان می‌دهد [۱۲]. علاوه بر ابزارهای تجربی، روش‌های محاسباتی مختلفی نیز برای مطالعه رفتار سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا به کار می‌رود. تئوری تابع چگالش (DFT¹) یک ابزار توانمند برای بررسی تغییرات انرژی بر حسب توابع تراکم الکترونی است. این روش برای مطالعه رفتار اتصالات لنگری گروه‌های الکترون کشنده مختلف مناسب است زیرا انتقال الکترون در فصل مشترک ماده رنگزا/ اکسید فلز یعنی محل حضور اتصالات الکترون گیرنده روی داده و مرکز تغییرات انرژی در همین ناحیه است [۱۳].

۳- گروه‌های الکترون گیرنده

۳-۱- گروه اسید کربوکسیلیک و سیانو آکرلیک اسید

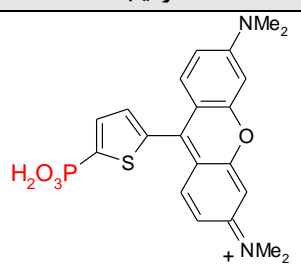
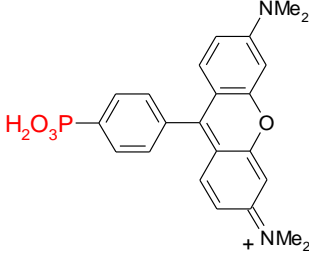
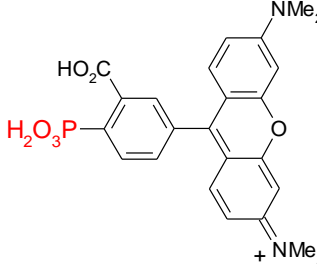
کربوکسیلیک اسید و سیانو آکرلیک اسید دو گروه الکترون گیرنده رایج در مواد رنگزای حساس به نور است که سبب ایجاد اتصالات قوی بین مواد رنگزا و سطح اکسید فلزی می‌گردند. توانایی تزریق الکترونی در سیانو آکرلیک اسید در مقایسه با کربوکسیلیک اسید بسیار بالاتر است که این پدیده ناشی از کاهش انرژی بالاترین تراز الکترونی خالی به دلیل حضور گروه سیانو است. بنابراین استخلاف سیانوآکرلیک اسید یکی از بهترین عوامل الکترون گیرنده برای طراحی و تهیه مواد رنگزای حساس به نور می‌باشد [۱۴]. تحقیقات نشان می‌دهد که حضور گروه سیانو سبب بهبود شش برابری فرآیند تزریق الکترون می‌باشد که این افزایش به دلیل کاهش چشمگیر پدیده بازترکیب در فصل مشترک ماده رنگزا/ اکسید فلز است [۱۵]. در سال ۲۰۱۰ وو و همکارانش [۱۶] دو ماده رنگزای آلی بر پایه ایندولین با دو گروه الکترون گیرنده کربوکسیلیک اسید و سیانو آکرلیک اسید تهیه نمودند که به ترتیب دارای بازده تبدیل ۳۴/۳٪ و ۵۳/۵٪ بودند. همانطور که انتظار می‌رفت بازده تبدیل در مواد رنگزای حاوی گروه سیانو در بخش الکترون گیرنده بالاتر بوده که با گزارشات سایر محققین مطابقت دارد.

۳-۲- گروه اسید فسفونیک

دومین گروه پس از کربوکسیلیک اسیدها و سیانوآکرلیک اسیدها که به عنوان گروه الکترون گیرنده در سنتز مواد رنگزای حساس به نور استفاده می‌شود، اسید فسفونیک است. ثبات اتصالات لنگری ایجاد شده توسط

¹ Density Functional Theory

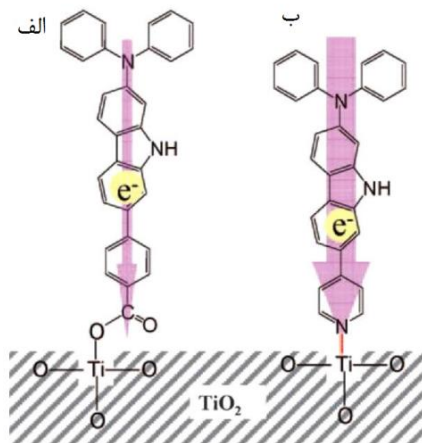
جدول ۱- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کشنده اسید فسفونیک.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|---|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۱ |  | ۵۷۶ | ۰/۲۴ | ۳/۲۵ | ۰/۳۶ | ۱۷ |
| ۲ |  | ۵۵۰ | ۰/۲۵ | ۰/۶۹ | ۰/۴۸ | ۱۷ |
| ۳ |  | ۶۰۰ | ۰/۵۴ | ۴/۹۴ | ۱/۹۰ | ۱۹ |

۳-۳- گروه پیریدین

برای اولین بار در سال ۲۰۱۱ از پیریدین به عنوان گروه الکترون‌گیرنده در مواد رنگزای حساس به نور استفاده شد و بازده تبدیل ۱-۲٪ برای آن‌ها گزارش شد [۲۱] پس از آن با توسعه این ترکیبات مواد رنگزای متنوعی تهیه گردید (جدول ۲). نوع اتصال پیریدین به سطح اکسید فلزی با اتصال کربوکسیلات متفاوت است. اتصال این ترکیبات ناشی از تشکیل پیوند بین اتم نیتروژن حلقه پیریدین و مکان‌های اسیدی اکسید فلزی است (شکل ۳). این پیوند سبب ظهور یک پیک جدید در ناحیه جذب بر روی مکان‌های اسیدی لوئیس بوده در حالیکه کربوکسیلات‌ها بر روی مکان‌های اسیدی برونشند جذب می‌شوند. این تفاوت بارگذاری به علاوه افزایش جریان تاریک و پدیده بازترکیب باعث شده است این مواد رنگزا دارای بازده پایین‌تری نسبت به ترکیبات کربوکسیلاتی مشابه باشند [۲۲]. در سال ۲۰۱۳ یک سری ترکیبات حاوی دو گروه پیریدین (ترکیبات ۶ و ۷) تهیه شد. حضور دو گروه پیریدین سبب ایجاد یک جایجایی باتوکرومیک بزرگتر در حالت جذب شده بر روی سطح اکسید فلزی نسبت به حضور یک گروه پیریدین می‌شود بعلاوه میزان بارگذاری ماده رنگزا نیز افزایش می‌یابد اما بازده تبدیل افزایش چشمگیری نداشت [۲۳]. با توجه به اینکه گروه پیریدین یک عامل الکترون‌کشنده متوسط است، پیش‌بینی شد که با افزایش قدرت الکترون‌گیرندگی بازده تبدیل بهبود یابد. به همین منظور یک گروه سیانو بر روی حلقه پیریدین قرار

گرفت و مواد رنگزای ۹ و ۱۰ تهیه شد. در این مواد رنگزا گروه سیانو در موقعیت اورتو نسبت به نیتروژن حلقه پیریدین و پارا نسبت به بدنه مولکول قرار داده شد. این مواد رنگزا بازده تبدیل بالاتری نسبت به ترکیب مشابه بدون گروه سیانو (ماده رنگزای ۸) نشان دادند. عامل الکترون‌کشنده ۲-سیانو پیریدین باعث کاهش شکاف HOMO-LOMO می‌شود در نتیجه پدیده بازترکیب کاهش یافته و بازده تبدیل بهبود می‌یابد. تاکنون بالاترین بازده تبدیل برای مواد رنگزای حساس به نور حاوی گروه پیریدین مربوط به ترکیب ۶ و معادل ۴/۰۲٪ است [۲۴].



شکل ۳- اتصال گروه‌های الکترون‌کشنده، الف) کربوکسیلیک اسید و ب) پیریدین [۲۱].

جدول ۲- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کشنده پیریدیل.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|-------|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۴ | | ۳۷۲ | ۰/۵۲ | ۳/۱۶ | ۱/۰۴ | ۲۱ |
| ۵ | | ۳۷۵ | ۰/۵۲ | ۳/۳۵ | ۱/۱۵ | ۲۱ |
| ۶ | | ۳۲۷ | ۰/۴۹ | ۱/۸۴ | ۰/۵۷ | ۲۳ |
| ۷ | | ۳۷۸ | ۰/۵۶ | ۴/۷۲ | ۱/۶۱ | ۲۳ |
| ۸ | | ۴۶۱ | ۰/۵۲ | ۱/۰۰ | ۰/۹۸ | ۲۴ |
| ۹ | | ۴۷۳ | ۰/۶۰ | ۹/۴۵ | ۴/۰۲ | ۲۴ |
| ۱۰ | | ۵۱۹ | ۰/۵۷ | ۵/۲۴ | ۲/۰۹ | ۲۴ |

اولیه توسعه سلول‌های خورشیدی، اغلب تحقیقات بر روی سنتز مواد رنگزای آلی با گروه الکترون‌کشنده انیدرید دی‌کربوکسیلیک پیریلن و همراه با یکی از گروه‌های کروکسیلیک اسید و یا فسفونیک اسید متمرکز شده بود [۲۵]. البته این گروه به تنهایی یک گروه الکترون‌کشنده

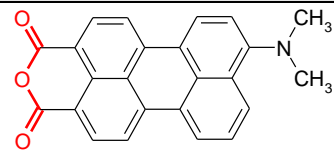
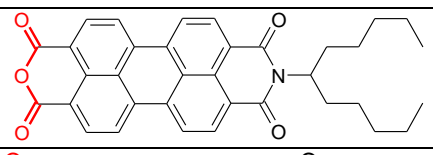
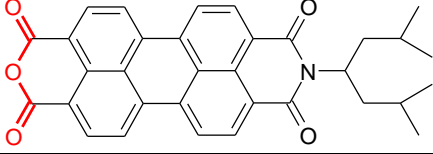
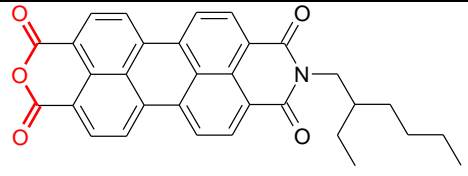
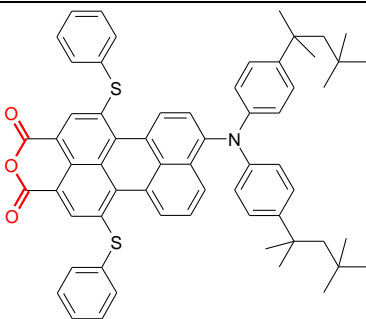
۳-۴- گروه انیدرید دی‌کربوکسیلیک پیریلن اسید
انیدرید دی‌کربوکسیلیک پیریلن اسید یک گروه الکترون‌کشنده خوب در مواد رنگزای حساس به نور است و عملکرد خوبی در سلول‌های خورشیدی بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید قلع دارد. در مراحل

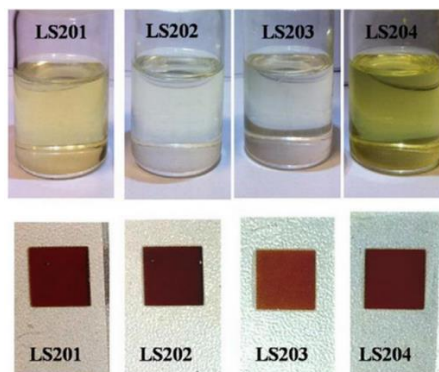
۳-۵- گروه هیدروکسی

گروه هیدروکسی توسط تعدادی از استخلاف‌های الکترون‌گیرنده به ساختار مواد رنگزای حساس به نور اضافه می‌گردد. این عوامل عبارتند از: ۲-هیدروکسی بنزونیترول، ۸-هیدروکسی کوئینولین، پیریدین-N-اکساید، ۳-هیدروکسی-N-متیل پیریدینیم، کتکول و هیدروگرامیت. اتصالات ناشی از این عوامل که بین اتم اکسیژن و گروه هیدروکسی سطحی اکسید فلزی تشکیل می‌شود، دارای استحکام کمی بوده و اغلب با ۳ تا ۵ ساعت قرار گرفتن در معرض نور خورشید نابود می‌شوند [۲۸]. مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کننده هیدروکسی اغلب دارای بازده تبدیل پایینی هستند که این پدیده به دلیل توانایی الکترون‌کشندگی پایین این استخلاف بوده که ناشی از ویژگی‌های انتقال بار درون مولکولی آن است [۲۹]. یکی دیگر از معایب مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کننده هیدروکسی آن است که گاهی اوقات این ترکیبات پس از جذب بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیم تغییر فام داده بنابراین کنترل گستره جذب نور مرئی در این ترکیبات مشکل است (شکل ۴) [۲۷]. نمونه‌هایی از این گروه در جدول ۴ آورده شده است.

مناسب است و مواد رنگزای متعددی با استفاده از این گروه تهیه شده است. ترکیبات سنتز شده با این گروه الکترون‌کننده دارای پایداری ضعیفی هستند اما در مقابل بسیاری از این ترکیبات دارای خواص جذب نور و تزریق الکترونی خوبی هستند (جدول ۳). ظفر و همکارانش اثر تغییر طول زنجیره آلکیل متصل به اتم نیتروژن را بر ویژگی‌های فوتوالکتروشیمیایی بررسی کردند (مواد رنگزای ۱۴-۱۲) و نتایج نشان داد که با افزایش خطی و متقارن طول زنجیر، بازده تبدیل بهبود می‌یابد [۲۶]. در سال ۲۰۰۸ یکسری مواد رنگزای جدید با گروه الکترون‌کننده انیدرید دی‌کربوکسیلیک پرلین اسید همراه با استخلاف تیوفن تهیه گردید که دارای بازده تبدیل خوبی بودند. بهترین بازده تبدیل مربوط به ماده رنگزای ۱۵ و در حدود ۶/۸٪ بود. در این طبقه از مواد رنگزای تهیه غلظت بهینه برای دستیابی به حداکثر بازده تبدیل ضروری است. برای مثال ماده رنگزای ۱۵ در غلظت‌های بالا تجمعات نامطلوبی بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیم ایجاد کرده در نتیجه بازده تبدیل تا ۳/۱۵٪ کاهش می‌یابد [۲۷]. متاسفانه تاکنون مطالعه‌ای در مورد تجزیه و تحلیل دقیق ساختاری پیوندهای این گروه الکترون‌کننده و سطح اکسید فلزی انجام نشده است.

جدول ۳- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کننده انیدرید دی‌کربوکسیلیک پرلین.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|--|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۱۱ |  | ۵۵۶ | ۰/۴۱ | ۴/۰ | ۰/۵۹ | ۲۵ |
| ۱۲ |  | ۵۲۲ | ۰/۳ | ۹/۷۹ | ۱/۶۱ | ۲۶ |
| ۱۳ |  | ۵۲۲ | ۰/۳ | ۸/۴۰ | ۱/۱۶ | ۲۶ |
| ۱۴ |  | ۵۲۲ | ۰/۲۶ | ۶/۷۳ | ۰/۶۵ | ۲۶ |
| ۱۵ |  | ۶۲۰ | ۰/۷۳ | ۱۲/۶۰ | ۶/۸ | ۲۷ |

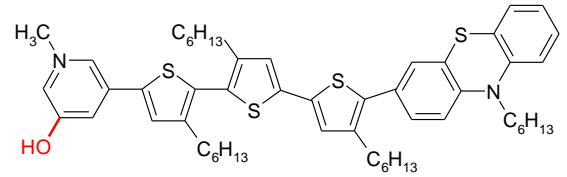
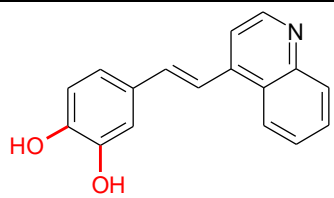
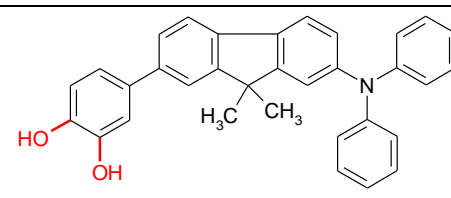
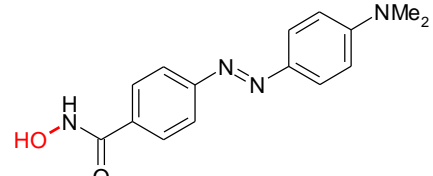


شکل ۴- تغییر فام مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کشنده هیدروکسی پس از جذب بر روی اکسید فلزی [۲۷].

جدول ۴- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کشنده هیدروکسی.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|------------------------|-------|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۲- هیدروکسی بنزونیترول | | | | | | |
| ۱۶ | | ۳۷۶ | ۰/۶۲ | ۶/۳ | ۲/۸ | ۲۷ |
| ۱۷ | | ۳۶۴ | ۰/۵۵ | ۶/۹ | ۲/۶ | ۲۷ |
| ۸- هیدروکسی کوئینولین | | | | | | |
| ۱۸ | | ۳۴۲ | ۰/۵۶ | ۳/۸۶ | ۱/۵۶ | ۲۷ |
| پیریدین-N-اکساید | | | | | | |
| ۱۹ | | ۳۷۰ | ۰/۶۳ | ۳/۶۷ | ۱/۸۲ | ۳۰ |
| ۲۰ | | ۴۰۵ | ۰/۶۱ | ۸/۶۵ | ۳/۷۲ | ۳۰ |

ادامه جدول ۴

| شماره | ترکیب | λ_{max} | Voc (V) | Jsc (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|------------------------------|---|-----------------|---------|---------------------------|------------|------|
| ۳-هیدروکسی-N-متیل پیریدینیوم | | | | | | |
| ۲۱ |  | ۳۸۱ | ۰/۶۱ | ۶/۳۵ | ۲/۶ | ۲۸ |
| کنتکول | | | | | | |
| ۲۲ |  | ۳۷۲ | ۰/۵۶ | ۳/۵۳ | ۱/۳ | ۲۹ |
| ۲۳ |  | ۳۶۲ | ۰/۴۲ | ۱/۳۶ | ۰/۲۹ | ۲۹ |
| هیدروگزامیت | | | | | | |
| ۲۴ |  | ۳۷۷ | ۰/۳۸ | ۰/۵۱ | ۰/۰۹ | ۳۱ |

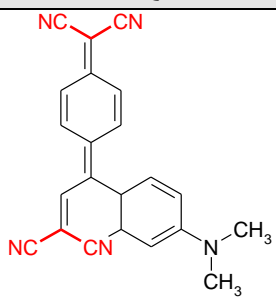
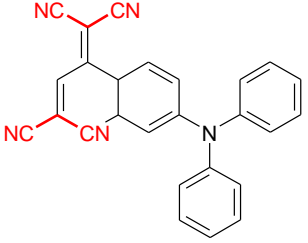
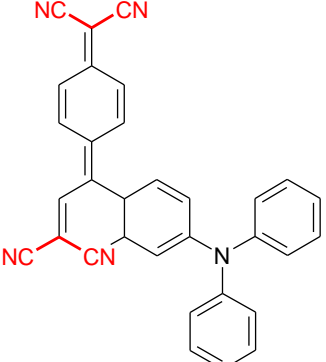
۳-۶- گروه تتراسیانات

گروه الکترون کشنده تتراسیانات از در واقع واحد تتراسیانوکوئینودی‌متان است. مواد رنگزای حاوی گروه الکترون کشنده تتراسیانات از طریق واکنش هسته‌دوستی جذب گروه‌های هیدروکسی اکسید فلزی می‌گردد. این عامل به دلیل حضور چهار گروه سیانید دارای بار منفی بیشتری نسبت به سایر گروه‌های الکترون کشنده در مواد رنگزای حساس به نور بوده بنابراین انتقال بار سطحی نیز بیشتر می‌باشد [۳۲]. با این حال بازده تبدیل مواد رنگزای حاوی گروه الکترون کشنده تتراسیانات در سلول‌های خورشیدی به دلیل انتقال بار درون مولکولی (پدیده بازترکیب) بسیار پایین است [۳۳]. نمونه‌هایی از مواد رنگزای حاوی گروه الکترون کشنده تتراسیانات در جدول ۵ آورده شده است.

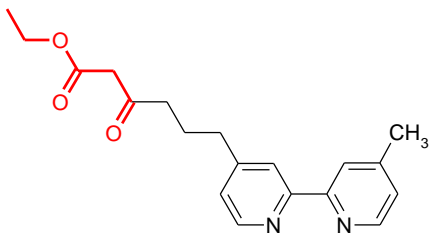
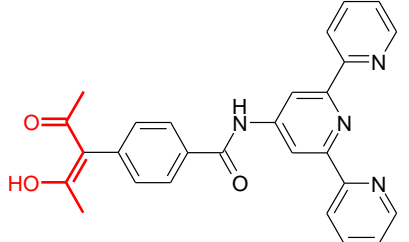
۳-۷- گروه استیل‌استونوات

گروه استیل‌استونوات به دلیل تشکیل پیوند مستحکم با فلزات واسطه و پایداری در محدوده وسیعی از pH بسیار معروف است [۳۴]. مقایسه جذب مواد رنگزای حاوی دو گروه الکترون کشنده کربوکسیلیک اسید و استیل‌استونوات بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیوم نشان می‌دهد که میزان پوشش‌دهی مواد رنگزای حاوی گروه استیل‌استونوات ۲۰٪ کمتر از مواد رنگزای دارای گروه کربوکسیلیک است. این پوشش‌دهی کمتر سبب کاهش بازده تبدیل این مواد رنگزا می‌گردد [۳۵]. اغلب بازده تبدیل مواد رنگزای حاوی گروه الکترون کشنده استیل‌استونوات کمتر از ۲٪ است [۳۶]. نمونه‌هایی از مواد رنگزای حساس به نور حاوی گروه الکترون کشنده استیل‌استونوات در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۵- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون کشنده تتراسیانات.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|---|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۲۵ |  | ۴۱۲ | ۰/۲۴ | ۱/۴۱ | ۰/۲۰ | ۳۲ |
| ۲۶ |  | ۴۲۸ | ۰/۱۹ | ۰/۶۵ | ۰/۰۶ | ۳۲ |
| ۲۷ |  | ۴۳۱ | ۰/۲۴ | ۱/۷۱ | ۰/۲۵ | ۳۲ |

جدول ۶- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون کشنده استیل استونات.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|--|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۲۸ |  | ۴۶۲ | ۰/۴۹ | ۲/۰۲ | ۰/۵۵ | ۳۴ |
| ۲۹ |  | ۴۸۲ | ۰/۳۹ | ۴/۲۵ | ۱/۰۵ | ۳۴ |

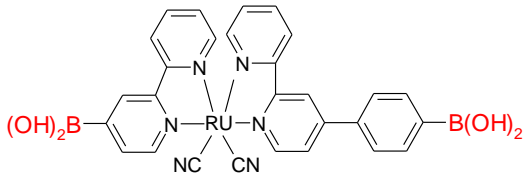
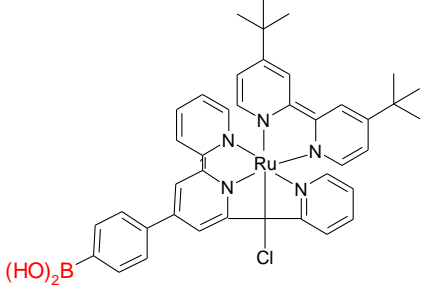
۳-۸- گروه اسید برونیک

مطالعات برای تولید مواد رنگزای حساس به نور حاوی گروه الکترون‌کشنده اسید برونیک تنها بر روی ترکیبات آلی-معدنی متمرکز شده است (جدول ۷). طیف جذبی مواد رنگزای حاوی اسید برونیک به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسی دارای جابجایی باتوکرومیک نسبت به ترکیبات آلی-معدنی بای‌پیریدین است. ویژگی‌های فوتوالکتروشیمیایی این ترکیبات وابسته به تعداد عوامل اسید برونیک است و حداقل دو استخلاف برای دستیابی به بازده تبدیل متوسط ضروری است [۳۷].

۳-۹- گروه نیترو

گروه نیترو یک استخلاف الکترون‌کشنده قوی است که وقتی همراه با یک عامل کربوکسیلیک اسید بر روی بدنه یک مولکول آلی قرار می‌گیرد سبب ایجاد پدیده جالبی هنگام جذب بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیم می‌گردد. به این ترتیب که پس از اعمال ولتاژ، یک پیوند اضافی بین گروه نیترو و سطح دی‌اکسید تیتانیم تشکیل شده که باعث ایجاد یک تغییر رنگ غیرمعمول می‌گردد بعلاوه این پیوند اضافی تزریق الکترون را به سطح اکسید فلزی تسهیل می‌کند (شکل ۵). برای مثال بازده تبدیل ماده رنگزای ۳۲ (جدول ۸) در حدود ۳ برابر بهتر از ترکیب مشابه بدون گروه نیترو است [۳۸].

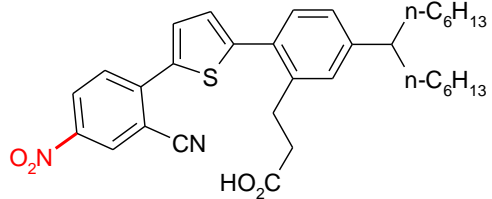
جدول ۷- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کشنده اسید برونیک.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|---|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۳۰ |  | ۴۱۸ | ۰/۲۹ | ۰/۳۲ | ۰/۰۴ | ۳۷ |
| ۳۱ |  | ۴۲۳ | ۰/۵۶ | ۳/۸۶ | ۱/۵۶ | ۳۷ |



شکل ۵- تشکیل پیوند بین گروه نیترو و دی‌اکسید تیتانیم و تغییر فام ناشی از آن [۳۸].

جدول ۸- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کشنده نیترو.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|--|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۳۲ |  | ۴۴۸ | ۰/۵۹ | ۲/۱۲ | ۰/۸۱ | ۳۸ |

۳-۱۰- گروه تترازول

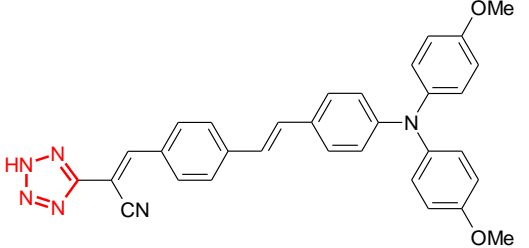
انتقال الکترون کوتاه می‌گردد. بازده تبدیل ماده رنگزای ۳۵ در حدود ۷/۱۱٪ بوده که بالاتر از ماده رنگزای مشابه با گروه الکترون‌کشنده سیانوآکرلیک اسید است. ماده رنگزای حاوی گروه رودانین با ایجاد اتصالات لنگری بین اتم اکسیژن و نیتروژن رودانین و مکان‌های اسیدی دی‌اکسید تیتانیم، جذب آن می‌شود [۲۴]. مطالعات DFT نشان می‌دهد که مواد رنگزای حساس به نور حاوی گروه رودانین به شدت تمایل به ترکیب شدن با الکترولیت دارند بنابراین قبل از تزریق الکترون به سطح اکسید فلزی، ممکن است دچار پدیده بازترکیب شوند. بنابراین مواد رنگزای حساس به نور حاوی گروه رودانین دارای یک و یا چند استخلاف الکترون‌کشنده دیگر نیز هستند [۴۰].

اخیراً گروه تترازول به عنوان یک گروه الکترون‌کشنده در مواد رنگزای حساس به نور استفاده شده است. این استخلاف از طریق پل‌زدن دودندانه با مکان‌های آزاد تیتانیم سبب اتصال ماده رنگزا به سطح دی‌اکسید تیتانیم می‌گردد. ماده رنگزای ۳۳ (جدول ۹) با گروه الکترون‌کشنده تترازول و ثبات نوری متوسط، بازده تبدیل ۵/۲۷٪ را نشان می‌دهد [۳۹].

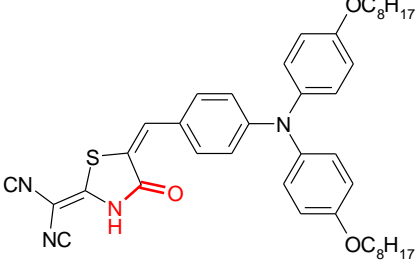
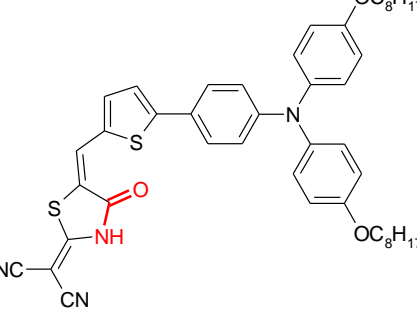
۳-۱۱- گروه رودانین و رودانین-۳-استیک اسید

در سال ۲۰۱۲ رودانین به عنوان گروه الکترون‌کشنده در ساختار ماده رنگزای ۳۴ و ۳۵ (جدول ۱۰) استفاده شد. اتم‌های نیتروژن و اکسیژن رودانین سبب ایجاد یک پیوند قوی با سطح اکسید فلزی شده و مسیر

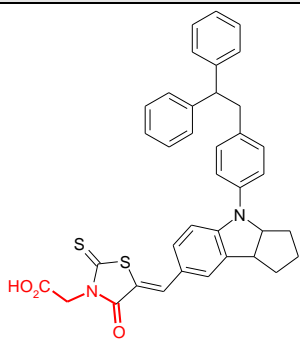
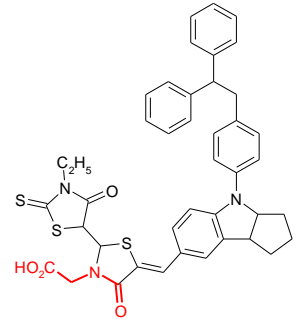
جدول ۹- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کشنده تترازول.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|---|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۳۳ |  | ۴۶۵ | ۰/۷۲ | ۱۰/۱ | ۵/۲۷ | ۳۹ |

جدول ۱۰- ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌کشنده رودانین.

| شماره | ترکیب | λ_{max} | V_{oc} (V) | J_{sc} (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|--|-----------------|--------------|--------------------------------|------------|------|
| ۳۴ |  | ۴۷۳ | ۰/۷۴ | ۹/۳ | ۵/۰۰ | ۲۴ |
| ۳۵ |  | ۴۷۷ | ۰/۷۵ | ۱۳/۹۴ | ۷/۱۱ | ۲۴ |

ادامه جدول ۱۰

| شماره | ترکیب | λ_{max} | Voc (V) | Jsc (mAcm ⁻²) | η (%) | مرجع |
|-------|--|-----------------|---------|---------------------------|------------|------|
| ۳۶ |  | ۶۰۴ | ۰/۶۰ | ۱۷/۷۶ | ۶/۱ | ۴۰ |
| ۳۷ |  | ۵۳۰ | ۰/۶۴ | ۱۹/۰۸ | ۸/۲۶ | ۴۰ |

(شکل ۱). مطالعات نشان می‌دهد که پیوندهای بدون پروتون دارای ثبات بالاتری نسبت به اتصالات پروتون‌دار هستند. بالاترین ثبات پیوندی هنگامیکه به دست می‌آید که ماده رنگزا با سه پیوند یکی ناشی از پل زدن دودندانه و دو پیوند تک دندانه، جذب سطح دی‌اکسید تیتانیوم می‌گردد. مطالعه پیوندها از لحاظ حضور پروتون بسیار مهم است زیرا حضور پروتون‌ها (اسیدی و یا غیراسیدی) امکان تشکیل پیوند هیدروژنی را فراهم می‌کند و پیوندهای هیدروژنی سبب تغییر موقعیت باند هدایت اکسید فلزی شده سپس گستره جذب نوری مرئی توسط ماده رنگزا و در نهایت بازده تزریق الکترون تولید شده را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۴۳].

۴-۳- تجمع بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیوم

کاهش ضرایب جذب مواد رنگزای آلی بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل تجمع ناخواسته، یکی از محدودیت‌های آنها است از طرف دیگر این تجمعات فرآیند انتقال الکترون از حالت تهییج یافته ماده رنگزا به باند هدایت دی‌اکسید تیتانیوم را دچار اختلال کرده و سبب تضعیف عملکرد سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا می‌شود. بنابراین معمولاً یک عامل ضد تجمع در محلول مواد رنگزای آلی استفاده می‌شود تا سبب تسهیل انتقال الکترون تهییج یافته شده و در نتیجه بازده تبدیل افزایش یابد [۴۴]. بنابراین لایه نشانی مولکول‌های آلی با حداقل تجمعات بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیوم ضروری است. یکی از عواملی که سبب ایجاد تجمع‌های ناخواسته می‌شود تشکیل پیوند هیدروژنی در این مولکول‌های مواد رنگزا است بنابراین طبقه‌های مختلف مواد رنگزای آلی، میزان تجمع‌های متنوعی را نشان می‌دهند. واحدهایی که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند، اغلب در بخش الکترون‌گیرنده مولکول متمرکز هستند.

۴-۲- ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی گروه‌های الکترون‌کشنده

۴-۱- جهت‌گیری گروه‌های الکترون‌کشنده

اغلب گروه‌های الکترون‌کشنده از طریق فنیل به بدنه مولکول ماده رنگزا متصل می‌شوند. با این وجود چه اتصالات از طریق گروه فنیل باشد و یا نباشد تمام آنها در سه موقعیت اورتو، متا و پارا نسبت به بدنه اصلی مولکول قرار می‌گیرند. مطالعات نشان می‌دهد که بهترین جهت برای اتصال گروه الکترون‌کشنده، موقعیت پارا نسبت به بدنه اصلی ماده رنگزا است، در این صورت ماده رنگزا به صورت عمودی جذب سطح اکسید فلزی می‌گردد و تجمعات نامطلوب به حداقل می‌رسند [۹]. در مواد رنگزای پورفین، واحدهای الکترون‌کشنده در هردو موقعیت پارا و یا متا دارای عملکرد فوتوالکتروشیمیایی بهتری نسبت به حالت اورتو هستند [۴۱]. اثر جهت‌گیری گروه‌های الکترون‌کشنده مواد رنگزای آزو بر ویژگی‌های فوتوالکتروشیمیایی آنها بسیار اندک است. هر چند بازده تبدیل قرارگیری گروه الکترون‌کشنده در موقعیت اورتو، متا و پارا مواد رنگزای آزو متفاوت است اما این تفاوت چشمگیر نیست [۴۲].

۴-۲- نحوه اتصال گروه‌های الکترون‌کشنده به سطح اکسید

فلزی

بسیاری از گروه‌های الکترون‌کشنده دارای خواص اسیدی هستند بنابراین دارای تجمع از بار منفی می‌باشند که برای جذب بر روی سطح اکسید فلزی، جریانی از بار مثبت ضروری است. در نتیجه دو نوع کلی از پیوندها هنگام اتصال ماده رنگزا به سطح اکسید فلزی ممکن است ایجاد شود یک پیوند ناشی از حضور هیدروژن و پیوند دیگر بدون حضور هیدروژن است















مواد رنگزا و بازده تبدیل سلول خورشیدی شود. رفتار فیزیکی-شیمیایی بسیاری از گروه‌های الکترون‌کشنده توسط ابزارهای تحلیلی و مطالعات تئوری مورد مطالعه قرار گرفته است اما برخی از گروه‌های الکترون‌کشنده جدید مانند رودانین‌ها هنوز به صورت جامع بررسی نشده‌اند. با این حال مطالعات نشان می‌دهد که هنگام جذب ماده رنگزا بر روی اکسید فلزی امکان تشکیل دو نوع اتصال یکی حاوی پروتون و دیگری بدون پروتون وجود دارد. اتصالات بدون پروتون که ناشی از پیوند کووالانسی هستند، پایداری بیشتری دارند. کربوکسیلیک اسید و سیانو آکرلیک اسید رایج‌ترین گروه‌های الکترون‌کشنده در مواد رنگزای حساس به نور می‌باشند. بالاترین بازده تبدیل برای مواد رنگزای حاوی گروه الکترون‌گیرنده سیانوآکرلیک اسید گزارش شده است.

تحقیقات نشان می‌دهد که مواد رنگزای آلی دارای گروه‌های کربوکسیلیک اسید دارای بیشترین شیفیت باتوکرومیک هنگام لایه‌نشانی بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیم است در مقابل واحدهایی مانند تترازول و تتراسیانات دارای تجمعات کمتری می‌باشند (جدول ۱۱).

۵- نتیجه‌گیری

ساختار مولکولی و ویژگی‌های اپتوالکترونیک گستره وسیعی از گروه‌های الکترون‌کشنده برای کاربرد در مواد رنگزای حساس به نور بررسی گردید. این گروه‌های الکترون‌کشنده عبارتند از: اسید کربوکسیلیک، سیانوآکرلیک اسید، اسید فسفونیک، هیدروکسی، اسید برونیک، نیترو، پیریدین، انیدرید دی‌کربوکسیلیک پرین اسید، تتراسیانات، استیل استونات، تترازول و رودامین. انتخاب آگاهانه گروه الکترون‌کشنده می‌تواند سبب بهبود پایداری

جدول ۱۱- طول موج بیشینه جذب مواد رنگزای آلی در حالت محلول و جذب شده بر روی دی‌اکسید تیتانیم.

| مرجع | در حالت جذب شده | | در محلول | | شماره | استخلاف |
|------|---|-----------------|---|-----------------|-------|---------------------------------|
| | تصویر | λ_{max} | تصویر | λ_{max} | | |
| ۱۶ |  | ۴۱۲ |  | ۳۸۱ | - | آکرلیک اسید |
| ۱۶ |  | ۴۲۶ |  | ۴۰۰ | - | سیانوآکرلیک اسید |
| ۱۷ | - | ۵۹۸ | - | ۵۷۶ | ۱ | فسفونیک اسید |
| ۲۱ |  | ۳۸۴ |  | ۳۷۲ | ۴ | پیریدین |
| ۲۵ | - | ۵۷۱ | - | ۵۵۶ | ۱۱ | انیدرید دی‌کربوکسیلیک پرین اسید |
| ۲۷ |  | ۳۶۶ |  | ۳۴۲ | ۱۸ | هیدروکسی |
| ۳۲ | - | ۴۲۸ | - | ۴۱۲ | ۲۵ | تتراسیانات |
| ۳۴ | - | ۴۷۷ | - | ۴۶۲ | ۲۸ | استیل استونات |
| ۳۷ |  | ۴۴۳ |  | ۴۱۸ | ۳۰ | برونیک اسید |
| ۳۸ |  | ۳۶۹ |  | ۳۴۸ | ۳۲ | نیترو |
| ۳۹ | - | ۴۸۱ | - | ۴۶۵ | ۳۳ | تترازول |
| ۲۴ |  | ۴۹۸ |  | ۴۷۳ | ۳۴ | رودانین |

- B. Oregan, M. Gratzel, "A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal solar films", *Nature*, 353, 737-740, **1991**.
- M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414, 338-344, **2001**.
- J. B. Baxter, C. Richter, C. A. Schmuttenmaer, "Ultra-fast carrier dynamics in nanostructures for solar fuels", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 67, 423-447, **2014**.
- G. Paramagura, R. V. Solomon, S. Jagadeeswari, P. Venuvanalingam, "Effect of electron withdrawing anchoring groups on the optoelectronic properties of pyrene sensitizers and their interaction with TiO₂: A combined experimental and theoretical approach", *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 271, 31-44, **2013**.
- M. Hosseinnzhad, S. Moradian, K. Gharanjig, "The synthesis of two new dye based on thioindigo and investigation of their properties in dye-sensitized solar cells", *Prog. Color Colorants Coat.*, 8, 309-315, **2015**.
- K. Kalyanasundaram, "Application of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices", *Coord. Chem. Rev.*, 177, 347-414, **1998**.
- H. Zhang, B. He, Q. Tang, L. Yu, "Bifacial dye-sensitized solar cells from covalent-bonded polyaniline-multiwalled carbon nanotube complex counter", *J. Power Source*, 275, 489-497, **2015**.
- E. Galppini, "Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles", *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1283-1297, **2004**.
- Y. Bai, L. Mora-Sero, F. DeAngelis, J. Bisquert, P. Wang, "Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications", *Chem. Rev.*, 114, 10095-10130, **2014**.
- C. Perezleon, L. Kador, B. Peng, M. Thelakhat, "Characterization of the adsorption of Ru-Bpy dyes on mesoporous TiO₂ films with UV-Vis, Raman and FTIR spectroscopies", *J. Phys. Chem. B*, 110, 8723-8730, **2006**.
- A. O. Patrocinio, E. B. Paniago, R. M. Panoago, N. Y. Iha, "Characterization of sensitized N-TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cells applications", *Appl. Surf. Sci.*, 254, 1874-1879, **2008**.
- T. Marinado, D. P. Hagberg, M. Hedlund, T. Edvinsson, E. Johansson, G. Boschloo, H. Rensmo, T. Brinck, L. Sun, A. Hagfeldt, "Rhodanine dyes for dye-sensitized solar cells: spectroscopy, energy levels and photovoltaic performance", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 133-141, **2009**.
- F. Deangelis, "Modeling materials and processes in hybride/organic photovoltaics: from dye-sensitized to perovskite solar cells", *Acc. Chem. Res.*, 47, 3349-3360, **2014**.
- Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa, Y. Yamada, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Harima, "Synthesis of new donor-accepter π -conjugated benzofuro [2, 3-c] oxazolo [4, 5-A] carbazole fluorescent dyes and their photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells", *Tetrahedron Lett.*, 48, 9167-9170, **2007**.
- S. Haid, M. Marszalek, A. Mishra, M. Wielopolski, J. Teuscher, J. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, "Significant improvement of dye-sensitized solar cell performance by small structural modification in π -conjugated donor-acceptor dyes", *Adv. Funct. Mater.*, 22, 1291-1320, **2012**.
- T. Wu, M. Tsao, F. Chen, S. Su, C. Chang, H. Wang, Y. Lin, W. Yang, I. Sun, "Synthesis and characterization of organic dyes containing various donors and acceptors", *Int. J. Mol. Sci.*, 11, 329-353, **2010**.
- A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells", *Chem. Rev.*, 110, 6595-6663, **2010**.
- G. Guerrero, J. G. Alauzun, M. Granier, D. Laurencin, P. H. Mutin, "Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials", *Dalton Trans.*, 42, 12569-12585, **2013**.
- S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, "Covalent surface modification of oxide surfaces", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 53, 6322-6356, **2014**.
- F. Ambrosio, N. Martsinovich, A. Troisi, "Effect of the anchoring group on electron injection: theoretical study of phosphonated dyes for dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. C*, 116, 2622-2629, **2012**.
- Y. Ooyama, S. Inoue, T. Nagano, K. Kushimoto, J. Ohshita, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Harima, "Dye-Sensitized solar cells based on donor-acceptor π -conjugated fluorescent dyes with a pyridine ring as an electron-withdrawing anchoring group", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 123, 7567-7571, **2011**.
- M. Zhang, H. Xie, X. Ju, L. Qin, Q. Yang, H. Zheng, X. Zhou, "D-D- π -A organic dyes containing 4, 4'-di (2-Thienyl) triphenylaminemoiety forefficient dye-sensitized solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 634-641, **2013**.
- Y. Ooyama, N. Yamaguchi, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita, Y. Harima, "Dye-sensitized solar cells based on D- π -A fluorescent dyes with two pyridyl groups as an electron-withdrawing-injecting anchoring group", *Chem. Commun.*, 49, 2548-2550, **2013**.
- J. Mao, D. Wang, S. H. Liu, Y. Hang, Y. Xu, Q. Zhang, W. Wu, P. T. Chou, J. Hua, "Dye-sensitized solar cells based on functionally separated D- π -A dyes with 2-cyanopyridine as an electron-accepting and anchoring group", *Asian J. Org. Chem.*, 3, 153-160, **2014**.
- S. Ferrere, B. A. Gregg, "New perylenes for dye sensitization of TiO₂", *New J. Chem.*, 26, 1155-1160, **2002**.
- C. Zafer, M. Kus, G. Turkmen, H. Dincalp, S. Demic, B. Kuban, Y. Teoman, S. Icli, "New perylene derivative dyes for dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 427-431, **2007**.
- C. Li, J. H. Yum, S. J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, J. Schooneboom, K. Müllen, M. Grätzel, M. Nazeeruddin, "An improved perylene sensitizer for solar cell applications", *Chem. Sus. Chem.*, 1, 615-618, **2008**.
- S. F. Li, X. C. Yang, M. Cheng, J. H. Zhao, Y. Wang, L. C. Sun, "Novel D- π -A type II organic sensitizers for dye sensitized solar cells", *Tetrahedron Lett.*, 53, 3425-3428, **2012**.
- L. Wang, X. Yang, J. Zhao, F. Zhang, X. Wang, L. Sun, "Efficient organic sensitizers with pyridine-N-oxide as an anchor group for dye-sensitized solar cells", *Chem. Sus. Chem.*, 7, 2640-2646, **2014**.
- L. Wang, X. Yang, S. Li, M. Cheng, L. Sun, "A new type of organic sensitizers with pyridine-N-oxide as the anchoring group for dye-sensitized solar cells", *RSC Adv.*, 3, 13677-13680, **2013**.
- T. P. Brewster, S. J. Konezny, S. W. Sheehan, L. A. Martini, C. A. Schmuttenmaer, V. S. Batista, R. H. Crabtree, "Hydroxamate anchors for improved photoconversion in dye-sensitized solar cells", *Inorg. Chem.*, 52, 6752-6764, **2013**.
- T. Michinobu, N. Satoh, J. Cai, Y. Li, L. Han, "Novel design of organic donor-acceptor dyes without carboxylic acid anchoring groups for dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem. C*, 2, 3367-3372, **2014**.
- J. Mao, N. He, Z. Ning, Q. Zhang, F. Guo, L. Chen, W. Wu, J. Hua, H. Tian, "Stable dyes containing double acceptors without COOH as anchors for highly efficient dye-sensitized solar cells", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 9873-9876, **2012**.
- D. Xiao, L. A. Martini, R. C. Snoberger, R. H. Crabtree, V. S. Batista, "Inverse design and synthesis of acac-

- coumarinanchors for robust TiO₂ sensitization", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 9014-9022, **2011**.
35. B. K. An, W. Hu, P. L. Burn, P. Meredith, "New type II catechol-thiophenesensitizers for dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. C*, 114, 17964-17974, **2010**.
36. Y. Ooyama, T. Yamada, T. Fujita, Y. Harima, J. Ohshita, "Development of D- π -Cat fluorescent dyes with a catechol group for dye-sensitized solar cells based on dye-to-TiO₂ charge transfer", *J. Mater. Chem. A*, 2, 8500-8511, **2014**.
37. S. Altobello, C. Bignozzi, S. Caramori, G. Larramona, S. Quici, G. Marzanni, R. Lakhmiri, "Sensitization of TiO₂ with ruthenium complexes containing boronic acid functions", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 166, 91-98, **2004**.
38. J. Cong, X. Yang, J. Liu, J. Zhao, Y. Hao, Y. Wang, L. Sun, "Nitro group as a new anchoring group for organic dyes in dye-sensitized solar cells", *Chem. Commun.*, 48, 6663-6665, **2012**.
39. J. Massin, L. Ducasse, T. Toupance, C. Olivier, "Tetrazole as a new anchoring group for the functionalization of TiO₂ nanoparticles: A joint experimental and theoretical Study", *J. Phys. Chem. C*, 118, 10677-10685, **2014**.
40. T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, "Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells", *Chem. Commun.*, 3036-3037, **2003**.
41. L. Zhang, J. M. Cole, "Anchoring groups for dye-sensitized solar cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 3427-3455, **2015**.
42. L. Zhang, J. M. Cole, P. G. Waddell, K. S. Low, X. Liu, "Relating electron donor and carboxylic acid anchoring substitution effects in azodyes to dye-sensitized solar cell performance", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 1, 1440-1452, **2013**.
43. K. Sodeyama, M. Sumita, C. O'Rourke, U. Terranova, A. Islam, L. Han, D. R. Bowler, Y. Tateyama, "Protonated carboxyl anchor for stable adsorption of Ru N749 dye (black dye) on a TiO₂ anatase (101) surface", *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 472-477, **2012**.
44. M. Hosseinezhad, S. Moradian, K. Gharanjig, "Novel organic dyes based on thioindigo for dye-sensitized solar cells", *Dyes Pigment*, 123, 147-153, **2015**.