



مروری بر مواد رنگزا: انواع، پیشرفت و سازوکار عملکرد آن‌ها به منظور کاربرد در سلول‌های خورشیدی آلی

شعله کاظمی فرد^۱، لیلا ناجی^{۲*}، فرامرز افشار طارمی^۳

۱- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۲- استادیار، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۳- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۱۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۱۳۹۶/۱۱/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۲۵ در دسترس بصورت الکترونیک: ۱۳۹۶/۱۲/۰۸

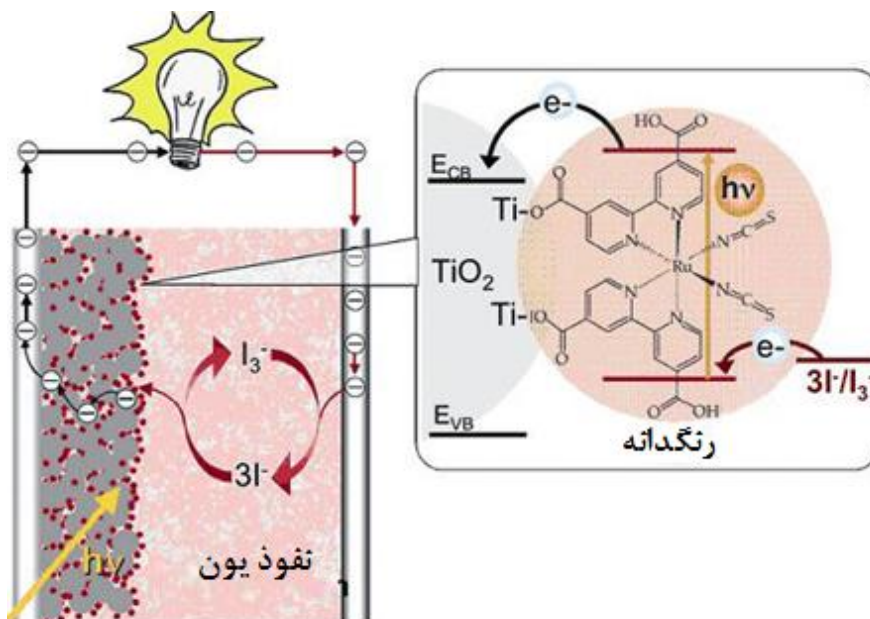
چکیده

امروزه کاربرد انرژی‌های نو و در راس آنها انرژی خورشیدی بدلیل ظرفیت بالا، دسترسی آسان و هزینه‌های پایین بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. بنابراین درک و شناخت روش‌های تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی در توسعه کاربرد این انرژی تاثیر بسزایی دارد. سلول خورشیدی دستگامی است که انرژی خورشیدی را طی پدیده فوتولتائیک بطور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. دو گروه مهم از سلول‌های خورشیدی شامل سلول‌های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا و سلول‌های خورشیدی پلیمری می‌باشند که نقطه تمرکز مقاله مروری پیش رو نیز هستند. از اجزای اصلی سلول‌های خورشیدی، ترکیبات جاذب نور یا تولیدکننده الکترون-حفره می‌باشند. در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، مواد رنگزا مسئول جذب نور و انتقال الکترون به نیمه‌هادی می‌باشند. از اینرو، شناخت ساختار و عملکرد ماده رنگزا در سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به همین دلیل معرفی مواد رنگزا، سازوکار عملکرد و پیشرفت‌های حاضر در ارتباط با کاربرد آن‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا ارائه شده است. همچنین اخیرا کاربرد ماده رنگزا در سلول‌های خورشیدی پلیمری نیز مشاهده شده است و در این مقاله، به نمونه‌هایی از این پیشرفت‌ها اشاره شده است. در نهایت سازوکار عملکرد ماده رنگزا در حضور پلیمر (سازوکار فورستر) در سلول‌های خورشیدی پلیمری ارائه گردید.

واژه‌های کلیدی

سلول خورشیدی پلیمری، ماده رنگزای آلی، سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا، سطح انرژی، کمپلکس فلزی.

چکیده تصویری





A Review on Dyes: Types, Improvement and their Performance Mechanism for Application in Organic Solar Cells

Sholeh Kazemifard¹, Leila Naji*¹, Faramarz Afshar Taromi²

1- Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

2- Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413 Tehran, Iran.

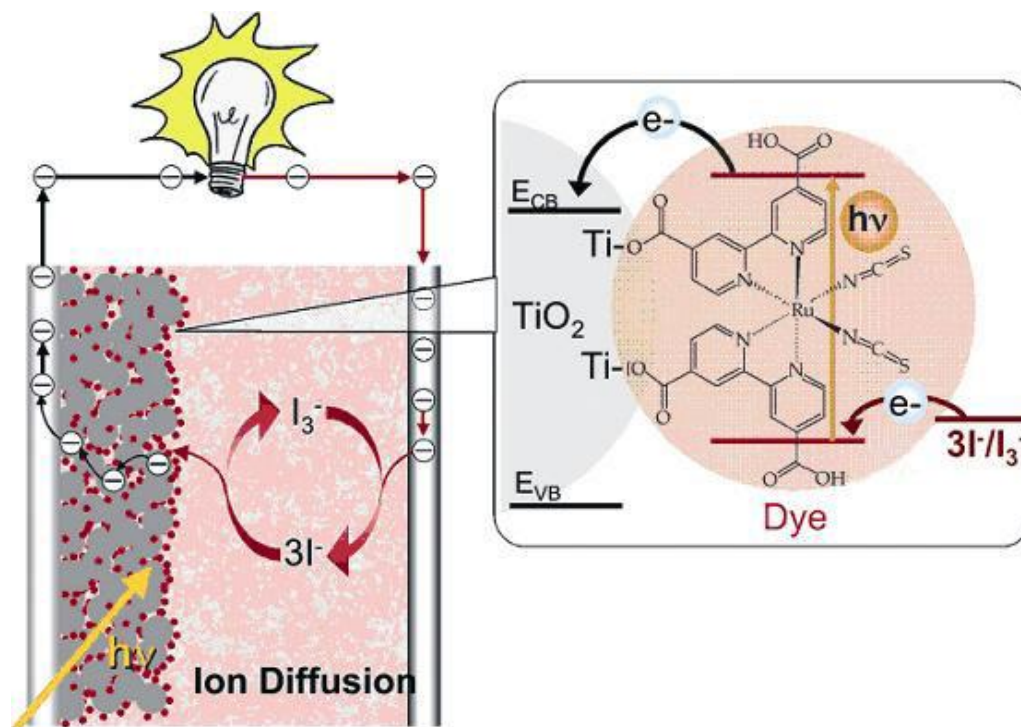
Abstract

Today, scientists pay much attention to application of renewable energy resources, especially solar energy, due to its high capacity, availability and low cost. Thus, understanding and realizing the methods to convert solar energy to electricity is a key to improvement of this technology. Solar cells are devices that convert directly solar energy to electricity based on photovoltaic effect. Two main categories of solar cells including dye sensitized solar cells (DSSCs) and polymer solar cells (PSCs) have been considered in the present review paper. Photon absorber materials or electron-hole generators are one of the main components in the structure of solar cells. In DSSC, dye absorbs light and transfer electron to semiconductor material. Therefore it's an important parameter to recognition the dye structure and performance. So, different dyes introduction, performance mechanism and their improvement for application in DSSCs is considered in this paper. Also in recent years, application of dyes in PSCs has been reported; therefore some of these applications have been investigated. Finally, the performance mechanism of dye in the presence of polymer (Forster Mechanism) in PSCs is presented.

Keywords

Polymer solar cell, Organic dye, Dye sensitized solar cell, Energy level, Metal complex.

Graphical abstract



۱- مقدمه

خورشیدی پلیمری بیان شده است. توسعه‌های اخیر نیز در مواد رنگزا به‌همراه گزارشی از عملکرد ماده رنگزا بر بازده سلول‌های خورشیدی آلی بررسی شده است.

۱-۱- پدیده فوتوولتائیک و سلول‌های خورشیدی

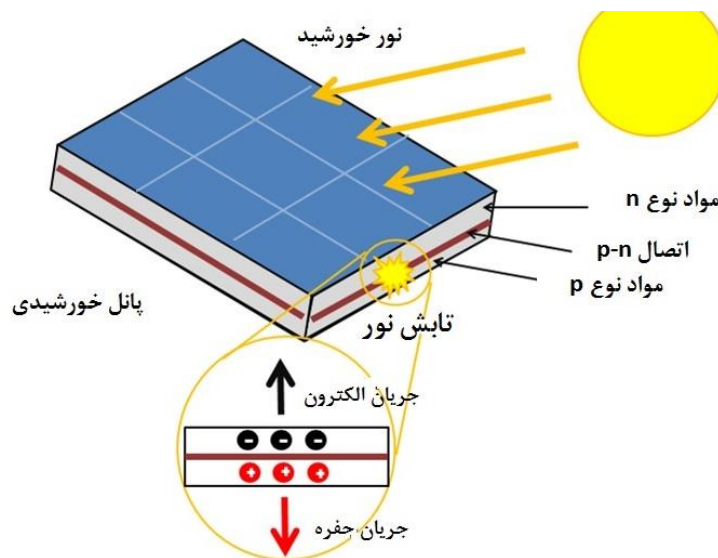
سلول خورشیدی دستگاهی الکتریکی است که به واسطه اثر فوتوولتائیک نور خورشید را با استفاده از یک نیمه‌رسانا به طور مستقیم به الکتریسیته تبدیل می‌نماید. به همین دلیل به سلول‌های خورشیدی، سلول‌های فوتوولتائیک نیز گفته می‌شود [۳]. همانگونه که در شکل ۱ نمایش داده شده است اثر فوتوولتائیک در اثر تماس دو نیمه‌هادی نوع n و نوع p ایجاد می‌شود. هنگامی که نیمه‌هادی نوع n در تماس با نیمه‌هادی نوع p قرار می‌گیرد در فصل مشترک آنها اتصال p-n تشکیل می‌شود. در برخورد نور به نیمه‌هادی نوع p الکترون و حفره تولید می‌شود. الکترون-حفره تشکیل شده به سمت فصل مشترک دو نیمه‌هادی حرکت کرده و در فصل مشترک آن دو جدایش بار اتفاق می‌افتد. در صورت بسته شدن مدار خارجی، الکترون‌ها و حفرات، تولید جریان الکتریسیته می‌نمایند [۴]. سلول‌های خورشیدی عموماً به دو گروه آلی و معدنی تقسیم‌بندی می‌شوند. سلول‌های خورشیدی سیلیکونی، سلول‌های خورشیدی لایه نازک، پروسکایت‌ها و نقاط کوانتومی در گروه سلول‌های خورشیدی معدنی قرار می‌گیرند و سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا و سلول‌های خورشیدی پلیمری، در گروه سلول‌های خورشیدی آلی قرار می‌گیرند. جدول ۱، مقایسه‌ای میان سلول‌های خورشیدی آلی و معدنی را ارائه می‌دهد.

۱-۲- سازوکار عملکرد سلول‌های خورشیدی

اثر فوتوولتائیک از چهار مرحله اساسی شامل جذب نور، تولید الکترون-حفره، انتقال بار، و جمع‌آوری آن تشکیل شده است [۶].

فناوری فوتوولتائیک^۱ (PV) در طی سال‌های اخیر توسعه چشمگیری داشته است. این فناوری که با سلول‌های فوتوولتائیک نسل اول (سلول‌های خورشیدی سیلیکونی) آغاز شده است، شامل مجموعه‌ای از توسعه‌یافته‌ترین سلول‌های خورشیدی می‌باشد که امروزه به بازار فوتوولتائیک جهان تسلط یافته‌اند. این سلول‌ها به‌صورت کاملاً تجاری و در انواعی مانند تک‌بلور (sc-Si) یا چندبلور (mc-Si)، موجود هستند. سپس، سیستم‌های فوتوولتائیک نسل دوم توسعه یافتند که در مراحل اولیه توسعه خود قرار دارند، این سلول‌ها به‌صورت آهسته در حال رشد و جایگیری در بازار می‌باشند. اصلی‌ترین دلیل توسعه نسل جدیدتر سلول‌های فوتوولتائیک، هزینه تولید نسبتاً پایین فوتوولتائیک‌های نسل سوم در مقایسه با نسل اول و دوم بود که شامل فناوری‌هایی از جمله سلول‌های فوتوولتائیک آلی است که هنوز در مرحله توسعه قرار داشته و به‌طور گسترده تجاری نشده‌اند [۱، ۲].

به دلیل اهمیت انرژی خورشیدی به‌عنوان یکی از منابع انرژی تجدیدپذیر و پیشرفت در افزایش بازده تبدیل انرژی^۲ (PCE)، مقاله مروری پیش رو، به معرفی اجمالی سلول‌های خورشیدی آلی می‌پردازد. اما اساس مقاله حاضر، بررسی و بحث در خصوص مطالعات اخیر و پیشرفت‌های رخ داده در زمینه مواد رنگزا برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا^۳ (DSSC) و سلول‌های خورشیدی پلیمری می‌باشد. این مواد رنگزا شامل ماده رنگزا بر پایه کمپلکس Ru، مواد رنگزا آلی فاقد فلز و مواد رنگزا طبیعی هستند. همچنین ویژگی‌های یک ماده رنگزای مناسب برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی بیان شده است و روش‌های ارتقاء ثابت یک ماده رنگزا برای کاربرد طولانی مدت در ساختار سلول خورشیدی ارائه گردیده است. ضمناً سازوکار عملکرد ماده رنگزا در سلول‌های DSSC و سلول‌های



شکل ۱- شکل شمایی از اثر فوتوولتائیک [۴].

¹ Photovoltaic

² Power Conversion Efficiency (PCE)

³ Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)

جدول ۱- مقایسه سلول‌های خورشیدی آلی و معدنی [۵].

معایب	مزایا	نوع
از دست دادن فوتون‌ها در انتهای طول موج آبی، فرآیند ساخت مشکل و پرهزینه، فرآیندهای حرارتی دمای بالا در حین تولید، نشت الکترولیت در سلول‌های حساس شده به مواد رنگزا، پایداری کوتاه مدت، بازده پایین (گاف انرژی نسبتاً بزرگ)	قابلیت انعطاف‌پذیری در سیستم‌های لایه نازک معدنی، بازده بالا، پایداری محیطی بسیار خوب، امکان سنتز مواد آلی، سازگاری با محیط‌زیست، هزینه پایین، قابلیت انعطاف‌پذیری، روش ساخت سریع و آسان، امکان فرآیندپذیری در حالت محلول برای پلیمری‌ها	سلول‌های خورشیدی معدنی سلول‌های خورشیدی آلی (حساس شده به مواد رنگزا، پلیمری)

می‌گرفتند، به‌عنوان بهترین و کارآمدترین مواد برای فوتون‌ها و به‌عنوان سلول‌های خورشیدی با بازده بالا محسوب می‌شدند [۹]. یک DSSC، سه مرحله مهم برای تبدیل نورخورشید به انرژی الکتریکی ارائه می‌کند که در شکل ۲ نمایش داده می‌شود. تولید انرژی به برانگیختگی مواد رنگزا توسط نور مرئی بستگی دارد که منجر به انتقال الکترونی به داخل نوار رسانای نیمه‌هادی اکسید فلزی می‌گردد. بازسازی مولکول‌های ماده رنگزا اکسید شده توسط الکترون دهنده از زوج اکسایش-کاهش در داخل الکترولیت ادامه می‌یابد و در نهایت حرکت الکترون از طریق بار خارجی جهت تکمیل مدار صورت می‌گیرد [۱۰]. عملیات کلی با کمک اجزاء مختلف DSSC، از قبیل جذب‌کننده نور (ماده رنگزا/حساسگر)، عامل انتقال الکترون (نیمه رسانای نانوبلور با گاف انرژی پهن مانند TiO_2) و عامل انتقال حفره^۵ (جفت اکسایش-کاهش در داخل الکترولیت)، انجام می‌شود [۱۱]. علاوه بر این، به منظور موفقیت DSSC، تمامی اجزای تشکیل‌دهنده سیستم باید بطور مؤثری نقش خود را ایفا کنند.

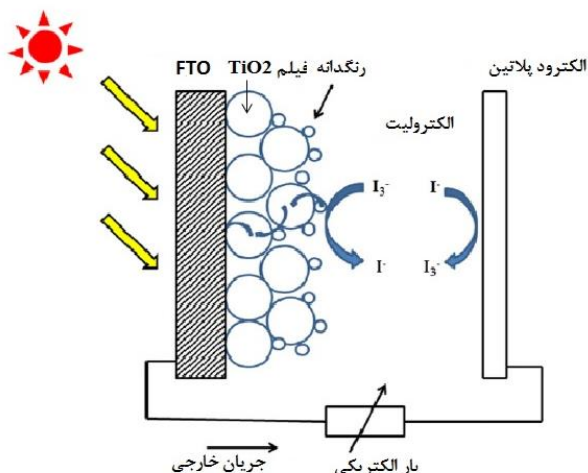
سلول‌های خورشیدی پلیمری نسل دیگری از انواع سلول‌های خورشیدی هستند که امروزه توسعه فراوانی یافته‌اند. لایه فعال سلول خورشیدی آلی از دو ترکیب آلی الکترون‌دهنده و الکترون‌پذیرنده تشکیل می‌شود که بین یک اتصال نیمه‌رسانا مانند ایندیم قلع اکسید (ITO) با تابع کار بالا و یک اتصال فلزی با تابع کار پایین مانند Ca ، Al و Mg ساندویچ شده است.

جذب نور هنگامی رخ می‌دهد که مواد دارای خصلت نیمه‌هادی باشند به گونه‌ای که بتوانند به نور ورودی پاسخ دهند. خصوصیات جذبی به میزان باندگپ (گاف انرژی) مواد و ضریب جذب ذاتی آنها بستگی دارد. پس از جذب نور تولید الکترون-حفره اتفاق می‌افتد، یعنی هنگامی که نور ورودی به الکترون‌های حالت پایه در ترکیبات نیمه‌هادی معدنی برخورد می‌کند، حاملان بار شامل الکترون‌ها و حفره‌های آزاد تولید می‌کند. در حالیکه در مواد نیمه‌هادی آلی الکترون‌های برانگیخته به آرامی به آسایش رسیده و اکسایتون^۱ (جفت الکترون-حفره) را تولید می‌کنند. برای ساخت یک سلول فوتولتائیک آلی کارآمد، تفکیک مناسب اکسایتون کلید اصلی است زیرا انرژی پیوندی اکسایتون بسیار بزرگ است. مرحله بعدی پس از تفکیک اکسایتون، انتقال الکترون-حفره می‌باشد. این مرحله شامل انتقال بارهای تفکیک شده به الکترودها از طریق مسیرهای انتقال بار است. اگر مسیر انتقال بار دارای نقص‌هایی مانند دام‌های بار^۲ یا سدهایی که از انتقال بار ممانعت می‌کنند، باشد عملکرد مناسب سلول خورشیدی کاهش می‌یابد. هنگامی که فصل مشترک به درستی طراحی و بهینه نشده باشد منجر به هدررفت بار جمع‌آوری شده می‌گردد [۷].

۲- آشنایی با سلول‌های خورشیدی آلی

همانگونه که در بخش قبل اشاره شد، سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا و سلول‌های خورشیدی پلیمری در گروه سلول‌های خورشیدی آلی قرار می‌گیرند. در ادامه شرح مختصری از ساختار و سازوکار عملکرد این دو گروه از سلول‌های خورشیدی ارائه می‌شود.

پیرو تحقیقات صورت‌گرفته بر روی سلول‌های خورشیدی حساس شده با مواد رنگزا، گزارش‌های متعددی در ارتباط با در نظر گرفتن DSSC‌ها به عنوان یک جایگزین مقرون به صرفه برای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی معمول، ارائه شده است [۸]. اجزاء بنیادی DSSC شامل فوتوآند (آند حساس به نور)، حساسگر (ماده رنگزا)، الکترولیت (عموماً I^-/I_3^-) و الکتروکاتود^۳ (معمولاً پلاتین Pt) است. تا مدت‌ها مواد نانو ساختار TiO_2 و خانواده مواد رنگزای روتنیم بی-پیریدیل^۴ مانند N3، N719 و C101 که بر روی زیرلایه FTO ^۵ قرار



شکل ۲- طرح شمایی از ساختار و عملکرد یک DSSC [۱۲].

⁵ Florin Tin Oxide

⁶ Hole-transport agent

¹ Exciton

² Charge Trap

³ Counter electrode

⁴ Ruthenium (Ru) bipyridyl dye families

پتانسیل یونیزاسیون بالاتر ترکیب پذیرنده، الکترون برانگیخته شده بواسطه جذب نور به ترکیب پذیرنده انتقال می‌یابد. سرانجام الکترون‌ها به سمت کاتد و حفرات به سمت آند حرکت کرده و در الکترودهای مربوطه بار الکتریکی ذخیره می‌شود [۱۷].

همانگونه که در بخش قبل اشاره شده، از اجزای مهم در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، حساس‌کننده‌ها می‌باشند که نقش کلیدی در جذب نور و در نتیجه تولید و انتقال الکترون در ساختار سلول خورشیدی دارند.

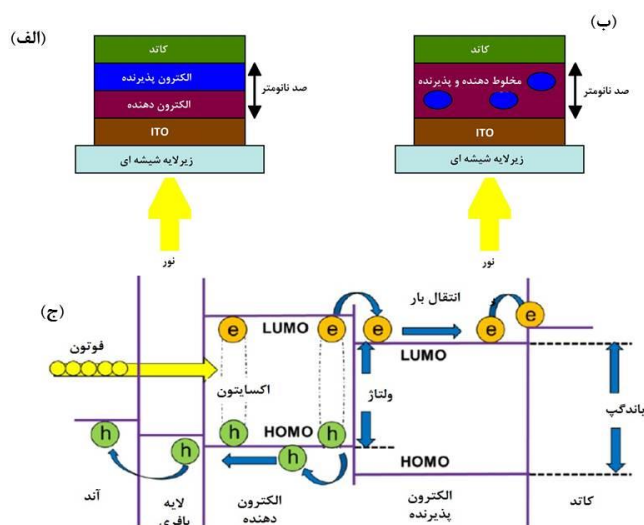
همچنین گزارش‌های محدودی به کاربرد مواد رنگزا در سلول‌های خورشیدی پلیمری اشاره دارد. بنابراین در ادامه معرفی مواد رنگزا و کاربرد آنها در این دو گروه از سلول‌های خورشیدی بحث می‌گردد.

۳- معرفی مواد رنگزا

قبل از ورود تخصصی به بحث مواد رنگزا ابتدا باید تعریف مشخصی از آنها ارائه گردد. ماده رنگزا ترکیبی است که در نتیجه جذب طول موج تابش شده به آن، منجر به تغییر رنگ نور منعکس شده یا عبور داده شده از خود می‌گردد. این فرآیند فیزیکی با پدیده‌هایی مانند فلورسانس، فسفرسانس و به طور کلی لومینسانس، که در آن‌ها مواد از خود نور نشر می‌کنند، متفاوت است. بسیاری از مواد به صورت گزینش پذیر، بخش معینی از طول موج را جذب می‌کنند و به واسطه این جذب، تغییر رنگ می‌دهند که به آن‌ها ماده رنگزا گفته می‌شود. اساساً مواد رنگزا از ابتدای شناسایی و بررسی خصوصیات جذبی‌شان، به عنوان یکی از مهم‌ترین بخش‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا مورد استفاده قرار گرفتند. مواد رنگزا برای آنکه بتوانند سلول خورشیدی را به نحو مطلوبی نسبت به نور حساس نمایند، باید دارای ویژگی‌های بسیار مهمی باشند.

سلول‌های خورشیدی آلی به راحتی و با هزینه‌ای پایین ساخته می‌شوند. از ویژگی بارز این دستگاه‌ها سبکی و انعطاف پذیری است که آنها را برای کاربردهای مختلف قابل استفاده می‌نماید [۱۳]. در نهایت می‌توان گفت که عملکرد آنها با طراحی‌های مولکولی، سنتز پلیمرهای جدید یا ترکیبات نیمه‌هادی آلی، قابل تغییر و افزایش می‌باشد. بازده سلول‌های خورشیدی پلیمری در مقایسه با سلول‌های خورشیدی DSSC پایین‌تر است که به دلیل عدم تطابق طیفی بین ترکیبات جذب نور در این سلول‌ها و طیف تابشی خورشید می‌باشد. همچنین تحرک پایین حاملان بار و جمع‌آوری ناکارآمد الکترون و حفره توسط الکترودها به عنوان مهم‌ترین چالش در این مسیر مطرح می‌گردد. تاکنون انواع مختلفی از این سلول‌ها شامل سلول‌های خورشیدی پلیمری طراحی و ساخته شده‌اند [۱۶-۱۴]. شکل ۳ دو معماری مهم از ساختار سلول‌های خورشیدی پلیمری را نمایش می‌دهد. بخش الف، ساختار اتصال ناهمگن دولایه را نمایش می‌دهد که در آن یک لایه پلیمری انتقال‌دهنده الکترون در تماس با یک لایه پلیمری پذیرنده الکترون می‌باشد. بخش ب نیز یک معماری اتصال ناهمگن توده‌ای^۱ را نمایش می‌دهد. در این معماری هردو ترکیب پلیمری دهنده و پذیرنده الکترون با یکدیگر مخلوط می‌گردند. در بخش ج عملکرد سلول خورشیدی پلیمری به اختصار نمایش داده شده است. همانگونه که در شکل مشخص است، سازوکار عملکرد سلول خورشیدی پلیمری شامل ۴ مرحله می‌باشد. ابتدا نور خورشید توسط لایه فعال (ترکیب‌دهنده الکترون) جذب می‌شود. بعد از جذب نور، اکسایتون (جفت الکترون-حفره) تشکیل می‌شود. اکسایتون در لایه پلیمری دهنده الکترون نفوذ می‌کند تا به فصل مشترک دو ترکیب‌دهنده و پذیرنده الکترون برسد. در فصل مشترک با توجه به الکترون‌خواهی و

¹ Bulk Heterojunction (BHJ)



شکل ۳- ساختارهای مختلف سلول خورشیدی پلیمری (الف) ساختار اتصال نامتوازن دولایه، (ب) ساختار اتصال ناهمگن توده‌ای) و (ج) سازوکار عملکرد آن‌ها [۱۸].

کمک می‌کند. این لایه مولکولی امکان آسایش مولکول‌های برانگیخته ماده رنگزا را در داخل نوار رسانای نیمه‌هادی توسط تزریق الکترون تضمین می‌کند. یک گروه لنگر^۶ عادی، یک گروه کربوکسیلات است که می‌تواند یک پیوند استری با سطح TiO_2 تشکیل دهد و موجب ارتباطات الکترونی آسان گردد [۲۸، ۲۷].

۳-۱-۳- سطح انرژی

تراز رسانش ماده رنگزا باید به لحاظ انرژی بالاتر از تراز رسانش نیمه‌هادی نوع n باشد به نحوی که ماده رنگزا بتواند الکترون را به طور مؤثری به نیمه‌هادی منتقل کند: به منظور حصول اطمینان از تزریق بارالکترونیکی مؤثر، تفاوت بین سطح LUMO و HOMO مولکول ماده رنگزای برانگیخته باید به ترتیب به میزان $0.7-0.3$ الکترون ولت بالاتر از تراز رسانش TiO_2 باشد [۲۹]. در این مورد، انرژی فعال‌سازی برای احیای ماده رنگزای اکسید شده توسط یک الکترون از تراز رسانش TiO_2 افزایش می‌یابد و ثابت نرخ متناظر^۷ برای رقابت‌کردن با احیای ماده رنگزا توسط الکترونیکی بسیار پایین می‌آید. اگر ماده رنگزا روی سطح TiO_2 انباشته شود، سطح انرژی ماده رنگزا می‌تواند تغییر یابد. این تغییر ممکن است منجر به خصوصیات الکترونیکی حالت پایه و یا حالت برانگیخته شود که معمولاً بر بازده تزریق بارالکترونیکی تأثیرگذار است [۳۰].

۳-۱-۴- تزریق و باز ترکیب بارالکترونیکی

معمولاً تزریق بار الکترونیکی از اوربیتال π^* گروه لنگر تا اوربیتال 3d تیتانیم اتفاق می‌افتد. تنها زمانی می‌توان از تزریق بارالکترونیکی اطمینان حاصل کرد که این اوربیتال‌ها روی همدیگر همپوشانی داشته باشند. تزریق الکترون‌ها از ماده رنگزا به نوار رسانش TiO_2 ، در مقیاس زمانی یک فمتو ثانیه تا پیکوثانیه اتفاق می‌افتد، در حالیکه باز ترکیب بارالکترونیکی در مدت زمان میکرو تا میلی ثانیه انجام می‌گیرد [۳۱، ۲۲]. رابطه تزریق بارالکترونیکی و باز ترکیب الکترونیکی به ترتیب در رابطه‌های ۲ و ۳ ارائه شده است:



واکنش برگشتی^۸ الکترون نوار رسانش TiO_2 به ماده رنگزا اکسید شده باید بسیار آهسته‌تر از احیای ماده رنگزا اکسید شده توسط الکترونیکی باشد، این امر پیش نیاز لازم برای یک تزریق بارالکترونیکی مؤثر محسوب می‌شود. همینطور، تزریق بارالکترونیکی می‌تواند از حالت یک‌تابی و یا سه‌تابی اتفاق افتد. نرخ سرعت یک واکنش برای تزریق، بسته به تزریق الکترون از حالت یک‌تابی و یا سه‌تابی متفاوت است. در هر دو حالت ثابت سرعت برای تزریق بار، برابر با مقیاس زمانی کمتر از ۱۰۰ فمتو ثانیه (fs) است [۳۱].

برخی از این ویژگی‌ها شامل: جذب قوی و گسترده از منطقه مرئی تا زیرقرمز نزدیک^۱ [۲۰، ۱۹]، پایداری شیمیایی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) و بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) برای تزریق بارالکترونیکی مؤثر داخل نیمه‌رسانا [۲۱] و بازسازی ماده رنگزا از الکترونیکی، ضرایب جذب مولار زیاد^۲ در منطقه مرئی و زیرقرمز نزدیک برای جمع‌آوری نور، پایداری نوری^۳ و انحلال‌پذیری جهت منع بازسازی می‌باشد [۲۲]. برخی از خصوصیات مهم مواد رنگزا در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرند.

۳-۱-۱- الزامات عملکرد مؤثر یک ماده رنگزا به‌منظور کاربرد در

سلول‌های خورشیدی DSSC

نقش یک ماده رنگزا در سلول خورشیدی DSSC، به عنوان یک پمپ الکترونی مولکولی است. ماده رنگزا به جذب نور مرئی، مکش یک الکترون به داخل نوار رسانای لایه TiO_2 ، پذیرش یک الکترون از زوج اکسایش-کاهش و سپس تکرار چرخه کمک می‌کند [۲۳]. برخی خصوصیات مهم و تأثیرگذار یک ماده رنگزا در عملکرد سلول خورشیدی در ادامه ارائه می‌گردد.

۳-۱-۱- طیف جذبی

طیف جذب ماده رنگزای به‌کاربرده شده باید کل محدوده مرئی و حتی بخش‌هایی از محدوده زیرقرمز نزدیک را بپوشاند: غلظت ماده رنگزا در داخل سطح TiO_2 نانو متخلخل و همچنین ضریب جذب، کسری از نور جذب شده توسط لایه TiO_2 را مشخص می‌کند [۲۲]. یک ماده رنگزا بهتر است دارای ضریب جذب بالا در محدوده مرئی باشد و همچنین به منظور تضمین پوشش متراکم سطح، باید کشش زیاد به سطح TiO_2 داشته باشد [۲۴]. بطور کلی در طول موج‌های بلندتر، میزان جذب بطور چشمگیری افزایش می‌یابد، بنابراین کسر قابل توجهی از طیف خورشید ناپدید خواهد شد. جذب ماده رنگزا توسط قانون بیر-لامبرت^۴ قابل توصیف است (رابطه ۱) [۲۵، ۲۲].

$$I(x)/I_0 = 10^{-\alpha(\lambda) \cdot x \cdot C_{dye}} \quad (1)$$

که در آن $I(x)$ شدت نور در نقطه x (Wm^{-2})، I_0 شدت نور اولیه (Wm^{-2})، α ضریب جذب ($M^{-1}cm^{-1}$)، λ طول موج (nm)، C_{dye} غلظت ماده رنگزا (M) و x طول مسیر (Cm) می‌باشند.

۳-۱-۲- گروه‌های اتصال^۵

ماده رنگزا باید حاوی گروه‌های عاملی مانند $-COOH$ ، $-H_2PO_3$ ، $-SO_3H$ باشد زیرا این گروه‌های عاملی سبب اتصال ماده رنگزا به سطح نیمه‌هادی می‌شوند [۲۶]. زمانی که اکسید فیلم نیمه‌رسانا در معرض محلول ماده رنگزا قرار می‌گیرد، گروه اتصال ماده رنگزا به شکل‌گیری یک لایه تک‌مولکولی

¹ Near-infrared

² High-molar extinction coefficients

³ Photostability

⁴ Beer-Lambert's law

⁵ Attachment groups

⁶ Anchoring group

⁷ Corresponding rate constant

⁸ Back reaction

۳-۱-۵- پایداری

- تراکم ماده رنگزا یک موضوع جدی است که بازده DSSC را کاهش می‌دهد. این مشکل را می‌توان بوسیله ترکیب کردن زنجیره‌های آلکیل طویل و گروه‌های آروماتیک داخل ساختار ماده رنگزا حل نمود.

- ضریب جذب مواد رنگزا نوری و تأثیر پراکندگی نور فیلم نیمه‌هادی، منجر به بهبود عملکرد IPCE (بازده تبدیل نور به جریان الکتریکی) در منطقه طول موج بلندتر می‌شود. همچنین بهبود ولتاژ مدار باز (Voc) نیز برای تحقق بازده بالاتر حائز اهمیت است [۳۵].

۵-نگاهی به مواد رنگزای کاربردی در سلول‌های خورشیدی آلی

۵-۱-۱- کمپلکس‌های فلزی، پورفیرین‌ها و فتالوسیانین‌ها

موفق‌ترین مواد رنگزا از نظر کارایی و ثبات، بر پایه ترکیبات روتنیم بی پیریدیل قرار دارند. به‌علاوه، این مواد رنگزا ویژگی‌های ممتازی از قبیل پایداری عالی، جذب بالاتر در محدوده مرئی از طیف خورشید، تزریق الکترونی بسیار مطلوب و انتقال بار کارآمد فلز به لیگاند را دارا می‌باشند [۳۷، ۳۶]. همچنین مواد رنگزای مبتنی بر Ru قادر به ایجاد بازده تبدیل انرژی بزرگ‌تر از ۱۰٪ هستند [۳۸]. دلیل دیگری که مواد رنگزای مبتنی بر Ru را مورد توجه قرار داده، قیمت آنها می‌باشد. از آنجایی که Ru یک فلز کمیاب است قیمت بالایی دارد و همچنین این فلز دارای طبیعت سمی است [۳۹]. همچنین این مواد رنگزا دارای ضریب جذب مولار کم و جذب محدود شده زیر قرمز نزدیک (NIR) هستند [۲۱]. شکل ۴ تعدادی از مواد رنگزا برپایه روتنیم که در سلول‌های خورشیدی آلی بکار برده می‌شوند را نمایش می‌دهد [۴۰، ۴۱]. به علت قیمت بالای فلز Ru، مطالعات در خصوص مواد رنگزای عاری از Ru شامل، ترکیبات آلی فاقد فلز و مواد رنگزا کمپلکس فلزی پورفیرین شدت گرفته است. یکی از ضعف‌های مواد رنگزای برپایه روتنیم محدودیت جذب طیف خورشید در منطقه زیرقرمز نزدیک می‌باشد. پورفیرین‌ها و فتالوسیانین‌ها برخلاف مواد رنگزای فلزی برپایه روتنیم، جذب خوبی در ناحیه زیرقرمز نزدیک نشان می‌دهند و در مقابل پایداری نوری و شیمیایی خوبی دارند که آنها را به گزینه‌های مطلوب در جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی تبدیل نموده است.

پورفیرین‌ها به دلیل موقعیت مناسب ترازهای HOMO و LUMO خود توانایی جذب محدوده وسیعی از نور از حدود ۴۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر را نشان می‌دهند که می‌توانند متناسب با نیمه‌هادی، انتقالات الکترونی مؤثری به آن داشته باشند [۴۲]. گروه دیگر فتالوسیانین‌ها هستند. جذب گونه‌های فتالوسیانین تا حدود ۷۰۰ نانومتر امتداد می‌یابد. به‌علاوه امیددهنده ویژگی‌های فوتوشیمیایی/حرارتی هستند و برای سلول‌های DSSC به عنوان جذب زیرقرمز نزدیک عمل می‌کنند. انحلال‌پذیری این مواد رنگزا در حالت معمول بسیار کم است و نیازمند بهینه‌سازی ساختار برای تسهیل فرآیندهای حساس‌سازی نوری می‌باشند. مشکل دیگر فتالوسیانین‌ها تمایل شدید این ترکیبات برای تجمع بر روی سطح نیمه‌رسانا است. امروزه تعداد زیادی از مواد رنگزای فتالوسیانین برای کاربرد در DSSC‌ها سنتز شده‌اند [۴۳]. شکل ۵ نمونه‌ای از مواد رنگزای پورفیرین و فتالوسیانین را نشان می‌دهد. تعداد زیادی از مواد رنگزای پورفیرین به عنوان اجزا جمع‌کننده نور برای DSSC‌ها مورد آزمایش قرار گرفتند [۴۴].

هر ماده رنگزا باید در یک DSSC ثابت باشد و نباید در طول حداقل ۲۰ سال فعالیت، تخریب مهمی داشته باشد و باید نور طبیعی خود را در این دوره زمانی حفظ کند [۳۲]. بطور ایده آل، تزریق و بازترکیب الکترون کاملاً برگشت‌پذیر هستند. اما، در هر وسیله واقعی، تخریب‌هایی در ماده رنگزا رخ می‌دهد. ثابت سرعت برای تجزیه (k) توسط رابطه ۴ ارائه شده است [۳۲].

$$k = -\ln \frac{C_{dye, lifetime}}{C_{dye, 0}} \times \text{life time} \quad (4)$$

که در آن k ثابت سرعت برای تخریب از حالت پایه (S^{-1})، $C_{dye, 0}$ غلظت اولیه ماده رنگزا (M)، $C_{dye, lifetime}$ غلظت ماده رنگزا در یک مدت 't' (M) و طول عمر^۱ طول عمر سلول است (مثال: ۲۰ سال معادل 6.3×10^8 s).
تحت تابش، تخریب از حالت برانگیخته ماده رنگزا (ماده رنگزا⁺) یا از حالت اکسید شده ماده رنگزا (ماده رنگزا⁺) اتفاق می‌افتد. به علت اینکه تزریق از حالت برانگیخته ماده رنگزا بسیار سریع است، باور بر آن است که تخریب ناشی از نور اساساً از حالت اکسید شده ماده رنگزا اتفاق می‌افتد. تخریب برگشت ناپذیر مولکول رنگ اکسیده با بازترکیب به وسیله الکتروولت رقابت می‌کند (ثابت سرعت k) و در رابطه ۵ ارائه شده است [۲۷، ۲۲].



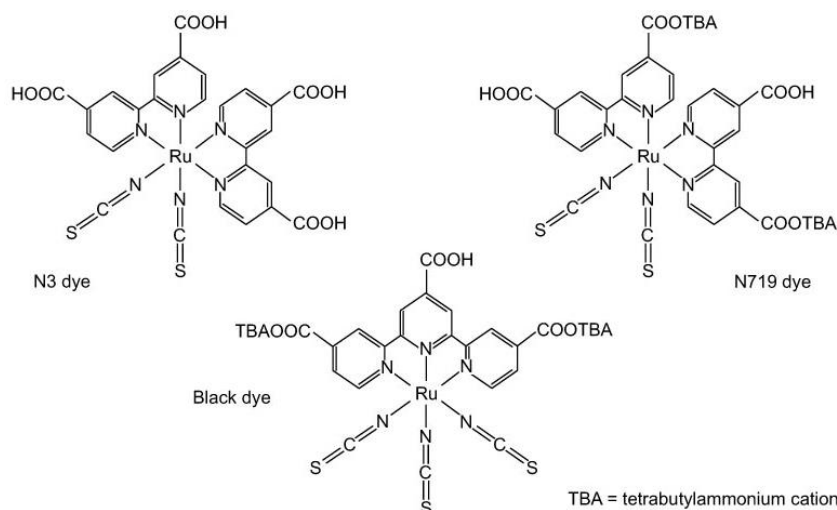
که در این رابطه I غلظت ید است (M).

۴-توصیه‌هایی برای ارتقاء ثبات ماده رنگزا و بازده سلول خورشیدی

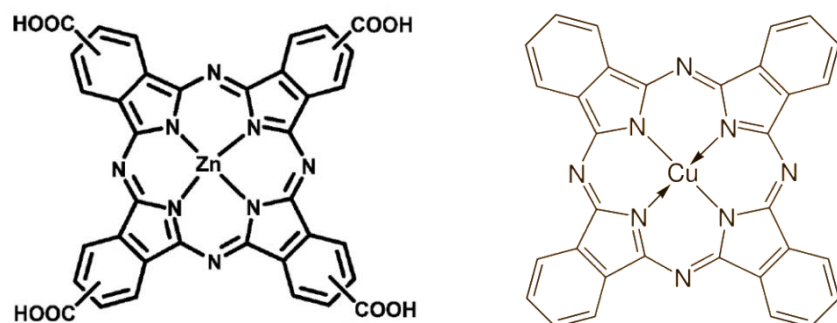
به‌منظور افزایش ثبات ماده رنگزا در یک سلول خورشیدی DSSC به‌گونه‌ای که ماده رنگزا در مدت زمان طولانی‌تری فعالیت کند و همچنین بازده سلول خورشیدی را بهبود بخشد، توصیه‌هایی وجود دارد که به اختصار در ادامه به آنها اشاره شده است:

- ثبات زیاد ماده رنگزا می‌تواند در یک سامانه DSSC توسط یون‌های I⁻ به عنوان دهنده‌الکترون به کاتیون‌های ماده رنگزا بدست آید [۳۳].
- مولکول‌های ماده رنگزا موجود در عصاره ماده رنگزا باید فاصله کوتاهتری بین بدنه اصلی ماده رنگزا و نقطه متصل شده به سطح TiO₂ داشته باشند. این امر می‌تواند انتقال بهتر الکترون را از حساس‌کننده به سطح TiO₂ تسهیل نموده و منجر به افزایش بازده DSSC گردد.
- انتقال بارالکترونیکی در فاصله بین الکتروولت/ماده رنگزا/TiO₂ به‌دلیل وجود مقاومت الکتریکی در مسیر، باعث کاهشی در چگالی جریان اتصال کوتاه می‌شود. معرفی یک گروه عاملی و بهینه‌سازی ساختار ماده رنگزا برای ارتقاء بازده DSSC ضروری است.
- کنترل کردن دمای عصاره‌گیری ماده رنگزای طبیعی، در تعیین انتقال بارالکترونیکی مؤثر آن حائز اهمیت است و بنابراین دارای یک تأثیر مستقیم روی بازده تولید انرژی DSSC است [۳۴].

¹ Lifetime



شکل ۴- تعدادی از مواد رنگزای برپایه روتنیم در سلول‌های خورشیدی آلی [۴۱، ۴۰].



شکل ۵- نمونه‌ای از ساختار مواد رنگزا: الف) مشتقات پورفیرین و ب) مشتقات فتالوسیانین [۴۳، ۴۲].

طراحی شده‌اند و کاربرد این مواد رنگزا برای استفاده در DSSC بعد از سال ۲۰۱۱ در مقایسه با حساسگرهای مبتنی بر Ru افزایش یافته است [۴۵]. مزایای انتخاب مواد رنگزای آلی بدون فلز به عنوان جایگزینی برای کمپلکس‌های مبتنی بر Ru، شامل ضریب جذب مولار بسیار بالای آنها، عاری بودن از فلز گران قیمت و سمی Ru، سنتز آسان، تنظیم‌پذیری آسان انرژی‌های جذب، قیمت پایین و پایداری تحت دمای بالا و یا روشنایی طولانی مدت می‌باشند [۲۷]. اخیراً حساس‌کننده‌های جدید مانند مواد رنگزا بر پایه کورمارین، مروسیانین، سیانین، ایندولین، همی‌سیانین، تری‌فنیل‌آمین، دی‌آلکیل‌آنیلین، فنوتیازین^۳، تتراهیدروکینولین^۴ و کاربازول^۵ به ضریب تبدیل انرژی خورشیدی بیش از ۹-۵٪ دست یافتند [۴۵]. مواد رنگزای آلی بدون فلز متناسب با رفتار ماده رنگزا در انتقال‌دهنده یا پذیرنده بودن الکترون، به واسطه ترازهای انرژی آن در حضور ترازهای انرژی نیمه‌هادی مجاور آن و معمولاً بر اساس ساختار مولکولی به سه بخش اصلی از قبیل، دهنده‌ها^۶، پیونددهنده‌ها^۷ و پذیرنده‌ها^۸ تقسیم

دلیل این امر جذب زیاد این مواد رنگزا در محدوده مرئی طیف خورشید و مشخصات مناسب اکسایش-کاهش آن‌ها برای حساس‌سازی فیلم‌های TiO₂ می‌باشد [۴۴]. موفقیت این مواد رنگزا در خواص تنظیم‌پذیری فیزیکوشیمیایی و همچنین ضریب جذب آنها در بخش مرئی طیف خورشیدی نهفته است. خواص ذکر شده، این مواد رنگزا را گزینه مناسبی برای کاربردهایی مانند، الکترونیک نوری، کاتالیزورها و حسگرهای شیمیایی^۱ می‌کند. در مورد پورفیرین‌های خود مونتاژ^۲، ساختار مولکولی آنها نقش مهمی در فتوسنتز باکتری‌ها و گیاهان حاوی مواد رنگزای مبتنی بر پورفیرین ایفاء می‌کند که بطور مؤثر انرژی خورشید را جمع کرده و تبدیل به انرژی الکتریکی می‌کنند [۴۴]. با الهام گرفتن از انتقال مؤثر انرژی در طبیعت طی فرآیند فتوسنتز، تعداد زیادی پورفیرین و فتالوسیانین‌ها در DSSC‌ها سنتز و آزمایش شدند.

۵-۲- مواد رنگزای آلی فاقد فلز

برخلاف مزایای بسیار، بدلیل مشکلات ذکر شده، مواد رنگزای آلی فاقد فلز در سال‌های اخیر توسعه یافتند. مواد رنگزای آلی بدون فلز در سال‌های اخیر

³ Phenothiazine,
⁴ Tetrahydroquinoline
⁵ Carbazole
⁶ Donors
⁷ Linkers
⁸ Acceptors

¹ Chemosensing
² Self-assembled porphyrins

افزایش ضریب جذب را می‌توان با توسعه دادن زوج π پیونددهنده‌ها و افزایش قابلیت الکترون‌دهندگی و پذیرندگی، ترکیبات دهنده و پذیرنده الکترون‌ها، بدست آورد. علاوه بر این، باید از تراکم مولکول‌های ماده رنگزا روی سطح TiO_2 اجتناب گردد، هرچند که یک تراکم کنترل‌شده می‌تواند سودمند تلقی گردد. این مشکل را می‌توان با آمیختن زنجیره طویل آلکیل و گروه‌های آروماتیک داخل ساختار ماده رنگزا برطرف نمود [۴۹]. بسیاری از رده‌های حساسگرهای آلی بدون فلز برای کاربرد در DSSC مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

در تحقیقات دیگری ماده رنگزای آلی بدون فلز با یک بخش تری فنیل آمین به عنوان الکترون‌دهنده، یک سیانواکرلیک اسید به عنوان پذیرنده الکترون و یک تترا تینواسین^۵ جدید به عنوان واحد پل π ، ضریب جذب بالا ($1.04 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)، قدرت بازده تبدیل ۱۰/۱٪ با ولتاژ ۰/۸۳۳ ولت و با استفاده از یک مسیر رفت و برگشت اکسایش کاهش I_3^- و جریان $J_{sc} = 16/5 \text{ mAcm}^{-2}$ را نشان می‌دهد [۵۰].

نمونه‌هایی از کاربرد ماده رنگزا در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به ماده رنگزا در جدول ۲ آمده است. همان‌گونه که در جدول ۲ نشان داده شده است، حضور گروه‌های عاملی و زنجیره‌های جانبی و اختلاف میان آنها در ساختار ماده رنگزا، بر عملکرد سلول خورشیدی طراحی شده بسیار تاثیرگذار می‌باشد.

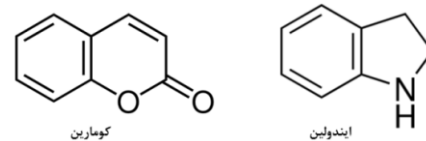
۵-۳- مواد رنگزای طبیعی

میوه‌ها، گل‌ها، برگ‌ها، باکتری‌ها و غیره که بطور طبیعی در دسترس می‌باشند، مواد رنگزای مختلفی را ارائه می‌دهند و شامل مواد رنگزای مختلفی می‌شوند که می‌توان آن‌ها را در سلول‌های خورشیدی DSSC بکار برد [۵۳]. از مزایای کاربرد این مواد در سلول‌های خورشیدی DSSC می‌توان به ضریب جذب بالای آنها در منطقه مرئی و دوست‌دار محیط‌زیست بودن اشاره نمود [۵۵، ۵۴، ۱۷، ۱۶]. نکته حائز اهمیت آن است که روش‌های سنتز مواد رنگزا برای سلول‌های خورشیدی DSSC بسیار مقرون به‌صرفه می‌باشد که دلیل آن عدم حضور فلزات سنگین مانند روتنیم (Ru) در ساختار این ترکیبات می‌باشد [۵۶، ۱۸].

می‌شوند. پیونددهنده‌ها معمولاً سیستم مزدوج- π هستند که گروه‌های الکترون‌دهنده (D) و الکترون‌گیرنده (A) را توسط پل‌ها به هم متصل می‌کنند و به عنوان حساسگر D- π -A نامیده می‌شوند [۴۶]. نمونه‌ای از مواد رنگزای آلی فاقد فلز در شکل ۶ نمایش داده شده‌اند.

باید در مواد رنگزای آلی بدون فلز یا اصطلاحاً حساسگرهای D- π -A، گروه‌های الکترون‌دهنده برای تشکیل حساسگرهای کارآمد از بخش‌های غنی از الکترون مانند فنیل آمین، آمینوکومارین، ایندولین (دی فلورنیل) تری فنیل آمین، تری آریل آمین‌ها^۱ و کاربازول‌ها انتخاب شوند. گروه‌های مزدوج- π باید از تیوفن‌ها، پلی این‌ها^۲ و بنزوتیادیازول انتخاب شوند. موفق‌ترین گروه‌های مزدوج، از ترکیب حاوی واحدهای تیوفن از قبیل اولیگو تیوفن‌ها، تینیلین وینیلین‌ها^۳ یا دی تینوتیوفن^۴ انتخاب می‌شوند. سیانواکرلیک اسید، رودامین‌ها و پیریدین‌ها به عنوان بخش‌های پذیرنده انتخاب شده‌اند [۴۷].

نمونه‌هایی از پیشرفت‌های حاصل شده با استفاده از مواد رنگزای آلی فاقد فلز در ادامه ارائه می‌گردند. مواد رنگزای با اتصال محکم جدید با (D- π -A) شاخه‌ای شامل هسته کاربازول آلکیل عامل‌دار سفت به عنوان بخش دهنده، واحدهای تیوفن به عنوان پل π و بخش سیانواکرلیک اسید به عنوان بخشی از پذیرنده طراحی شده‌اند. ولتاژ مدار باز در حدود ۰/۷۰ ولت و چگالی جریان $10/52 \text{ mAcm}^{-2}$ حاصل شد [۴۸]. بازده سلول خورشیدی حاضر با حضور دو بخش ۴- ترشیو-بوتیل بنزو در بخش دهنده گروه تری فنیل آمین ارتقاء یافت. این امر یک حساسگر آلی D- π -A مؤثر را با بازده تبدیل ۵/۳۵٪ تحت نور خورشید (AM 1.5) بهبود بخشید [۴۹]. تا به امروز، بهترین ضریب جذب DSSC‌های استفاده‌کننده از مواد رنگزای آلی نوع D- π -A در حدود ۱۰٪ می‌باشد. اخیراً، مواد رنگزای آلی نوع D-A- π -A و نوع D-D- π -A به‌وسیله الحاق کردن پذیرنده/دهنده فرعی از قبیل ۲، ۳-دی فنیل کوئینوکسالیین، ۳،۶-دی تری-باتیل کاربازول برای تسهیل مهاجرت الکترون، جلوگیری از تراکم ماده رنگزا و ارتقاء ثبات نوری توسعه داده شدند [۴۷].



شکل ۶- دو نمونه از مواد رنگزای آلی عاری از فلز [۴۵].

⁵ Tetrathienoacene

¹ Triarylamines
² Polyenes
³ Thienylenevinylene
⁴ Dithienothiophene

جدول ۲- عملکرد نمونه‌هایی از DSSC در حضور مواد رنگزای مختلف.

ساختار	چگالی جریان (mA/cm ²)	ولتاژ مدار باز (V)	فاکتور انباشتگی (FF)	(%) بازده	مرجع
TCO/ TiO ₂ :Comarone/ I/I ₃ / Pt	۱۰/۱	۰/۶۰	۰/۶۹	۶/۷	[۵۱]
FTO/TiO ₂ :ZnPc (t-Butyle group)/ I/I ₃ / Pt	۶/۵	۰/۶۳	۰/۷۴	۳/۰۵	[۵۲]
FTO/TiO ₂ :ZnPc (Butoxy group)/ I/I ₃ / Pt	۲/۸۱	۰/۵۲	۰/۷۶	۱/۱۳	[۵۲]

راستای موقعیت ۵- یا ۱۵ (گروه لنگر در موقعیت -۲۰ قرار دارد) انرژی فوتون بهتری را برای بازده تبدیل الکتریسیته می‌دهد. در کار پژوهشی دیگر، دو ماده رنگزای ایندولین D-A-Pi-A (XS45 و XS46) را با الکترون‌دهنده‌های اضافی متفاوتی سنتز کردند تا بتوانند تأثیر ترکیب الکترون‌دهنده و ساختار پل^۲ موجود در مواد رنگزای ایندولین را روی ویژگی‌های فتولتائیک سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به ماده رنگزا که از الکترولیت ید/کبالت استفاده می‌کردند، بررسی نمایند [۶۳]. واحد دی پروپیل فلئورن حجیم^۳، در بخش دهنده به‌طور قابل توجهی قابلیت جذب نور را افزایش داد و به‌طور فوق‌العاده‌ای بازترکیب بار الکتریکی را در فصل مشترک تیتانیا / الکترولیت به تأخیر انداخت. معرفی بنزوتیادiazول^۴ (BTD)، منجر به برانگیختن دامنه جذبی طول‌موج‌ها به داخل منطقه IR شد، اما همچنین منجر به کاهش ضریب جذب مولار ماده رنگزا ایندولین گردید. در تحقیق دیگری چهار ماده رنگزا آلی کددار شده به‌عنوان CSORG6، CSORG7، CSORG8 و CSORG9 ساخته شدند [۶۴]. این ماده رنگزا دارای محصول جانبی تیوفن غنی از الکترون به‌عنوان آنتن و دارای سیانواستیک اسید به‌عنوان پذیرنده هستند که توسط فتوتیازین^۵ یا فنواکرازین^۶ متصل شده‌اند. قابلیت جمع‌آوری نور مواد رنگزا می‌تواند توسط آلکیل جانشین شده واحدهای تیوفن ارتقاء یابد. همچنین دو حساس‌گر جدید مبتنی بر تری فنیل آمین دی سیانو وینیلین^۷ گزارش شد که برای سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با ماده رنگزای نوع P مورد استفاده قرار گرفت [۶۵]. این مطالعه بیان نمود که ترمیم پل‌بندی یا اتصال به‌صورت مساوی بین تری فنیل آمین و گروه کربوکسیلی توسط واحدهای تیوفن متراکم، یک مسیر محتمل برای منحرف کردن بازترکیب بار الکتریکی است، از این‌رو بازده تبدیل انرژی می‌تواند بهبود پیدا کند. توسعه مواد رنگزای متنوع و عملکرد فتولتائیک آن‌ها در جدول ۴ به‌صورت خلاصه بیان شده است.

بعد از بررسی پیشرفت‌های حاصل‌شده در مواد رنگزا به‌منظور کاربرد آنها در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به ماده رنگزا، در ادامه به بررسی کاربرد ماده رنگزا در سلول‌های خورشیدی پلیمری پرداخته می‌شود.

ماده رنگزای این گیاهان، از ساختاری الکترونیک بهره می‌برد که با نور خورشید واکنش می‌دهد و طول موجی که توسط بافت گیاه منعکس می‌شود و یا عبور می‌کند را دگرگون ساخته و تحت تأثیر قرار می‌دهد. این فرآیند منجر به رنگی شدن گیاه می‌گردد و هر ماده رنگزا از طریق طول بیشینه جذبی (λ_{max}) و رنگی که توسط انسان مشاهده می‌شود، تعریف می‌گردد [۵۷]. طبقات مواد رنگزای طبیعی شامل کروفیل، کاروتنوئید، فلاوونوئید و آنتوسیانین می‌باشند که در مقایسه با مواد رنگزای مصنوعی، به‌راحتی از محصولات طبیعی استخراج می‌شوند [۵۸].

کلروفیل‌ها رنگدانه‌های فوتوسنتزی طبیعی هستند که به دو گروه a و b طبقه‌بندی می‌شوند [۵۹، ۶۰]. مشتقات کلروفیل در سلول‌های خورشیدی DSSC بکار برده می‌شوند زیرا تمایل بالایی به جذب نور آبی و قرمز دارند [۵۷]. فلاوونوئیدها ساختارهایی متشکل از اسکلت کربنی C3-C6-C3 می‌باشند که از حلقه‌های بنزنی در ساختار خود بهره می‌برند که شامل گروه‌های فعال می‌باشند [۵۷]. آنتوسیانین‌ها نمک‌های گلیکوزیدی برپایه فنیل-۲-بنزوپیریلیم بر روی اسکلت کربنی C15 می‌باشند. آنتی سیانین‌ها دلیل وجود فام‌های جذاب (قرمز مایل به زرد تا آبی) در گیاهان، میوه‌ها و برگ‌ها می‌باشند [۵۷]. کاروتنوئیدها خانواده بزرگی (بیش از ۶۰۰ عضو) از ایزوپرنوئیدها هستند که منجر به مشاهده فام زرد، نارنجی و قرمز در بسیاری از میوه‌ها و گل‌ها می‌شوند [۹۹]. همچنین این ساختارها با اسکلت C40 خود از ساختارهای دیگر متمایز می‌گردند [۵۷]. جدول ۳، نمونه‌هایی از کاربرد مواد رنگزای طبیعی در DSSC را نمایش می‌دهد.

۵-۴- توسعه مواد رنگزای جدید

تلاش‌های زیادی برای ساخت مواد رنگزای جدید صورت گرفته است که بتوانند کارایی کلی سلول‌های خورشیدی را ارتقاء دهند. تعدادی از محققین ایده‌ای برای توسعه ترکیب‌کننده‌های جدید با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی نوین منتشر ساختند. برخی از آن‌ها که قابل توجه بودند در اینجا مورد بحث قرار گرفته‌اند. لئو^۱ و همکارانش، آماده‌سازی چهار حساس‌گر مصنوعی نوع کلروین را در تحقیق خود گزارش کردند [۶۲]. کلروین دارای مشخصات جذبی بالا است که به ارتقاء و بهبود عملکرد سلول فتولتائیک کمک می‌کند. قابلیت تبدیل انرژی فوتون DSSC به‌طور تنگ‌تنگ در ارتباط با هندسه مواد رنگزای استفاده شده می‌باشد. جهت‌گیری گروه ۲، ۶- دی کلروفنیل در

² Bridge structure

³ Bulky dipropylfluorene unit

⁴ Benzothiadiazole

⁵ Phenothiazine

⁶ Phenoxazine

⁷ Triphenylamine- dicyanovinylene

¹ Liu

جدول ۳- تأثیر مواد رنگزای طبیعی بر عملکرد DSSC ها.

مرجع	بازده (%)	فاکتور انباشتگی (FF)	ولتاژ (V)	جریان (mA.cm ⁻²)	محلول رنگینه طبیعی
[۵۸]	۰/۳۸	۰/۶۵	۰/۵۹	۰/۹۷	گل رز
[۵۸]	۰/۱۷	۰/۶۶	۰/۴۹	۰/۵۱	سوسن سفید
[۵۸]	۰/۳۳	۰/۶۸	۰/۵۵	۰/۸۵	درخت قهوه
[۶۰]	۰/۳۸	۰/۶۱	۰/۳۴	۰/۰۹	انگور
[۶۱]	۰/۱۳	۰/۵۱	۰/۵۵	۰/۴۷	اسفناج

خورشیدی با معماری لایه فعال دولایه را از خود به نمایش می‌گذارد. طراحی و ساخت برخی از این سلول‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است.

۷- سازوکار عملکرد سلول خورشیدی پلیمری در حضور ماده رنگزا

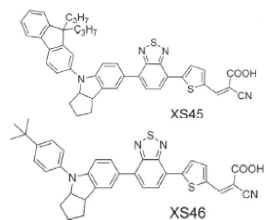
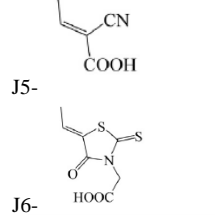
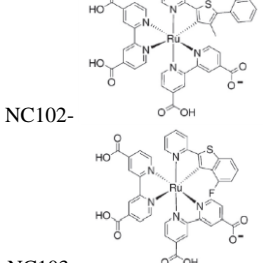
در گذشته مطالعاتی بر روی پلیمر/ماده رنگزا برای سلول‌های خورشیدی مورد بررسی قرار گرفت [۷۱] و اتصالات نامتقارن چندلایه با استفاده از ماده رنگزا برای جذب بهتر نور نیز پیشنهاد شد. تصور بر آن است که عملکرد سلول خورشیدی پلیمری در حضور ماده رنگزا از سازوکار فورستر^۱ پیروی می‌کند.

^۱ Forster mechanism

۶- کاربرد ماده رنگزای آلی در سلول‌های خورشیدی پلیمری

حال پس از شناخت مواد رنگزا، انواع آن‌ها و همچنین کاربرد آنها در ساختارهای DSSC، به بررسی اثر استفاده از مواد رنگزا در سلول‌های خورشیدی پلیمری پرداخته می‌شود. اولین مواد رنگزایی که خصوصیتی از نیمه‌هادی بودن را از خود نشان می‌دادند گروه فتالوسیانین‌ها بودند که همانطور که در بخش‌های قبل اشاره شد این کاربرد به دهه ۱۹۵۰ باز می‌گردد. اساساً دو روش در سلول‌های خورشیدی پلیمری برای افزایش بازده وجود دارد: افزایش طول موج طیف جذبی و برداشت کارآمد اکسایتون‌های تولید شده. انتخاب ماده رنگزا با تراز مناسب می‌تواند منجر به بهبود خصوصیات عملکردی سلول‌های پلیمری گردد. نمونه‌هایی از کاربرد ماده رنگزا در سلول‌های خورشیدی پلیمری وجود دارد که در آن‌ها ماده رنگزا به عنوان انتقال‌دهنده الکترون عمل می‌کند و در کنار ترکیبات آلی و پلیمری دیگر قرار می‌گیرد که در مجموع ساختار یک سلول خورشیدی با لایه فعال BHJ دو جزئی یا ساختار یک سلول

جدول ۴- مشخصه‌های فوتوولتائیک مواد رنگزای مختلف ساخته شده.

مرجع	بازده (%)	انباشتگی (FF)	فوتو ولتاژ (V)	فوتو جریان (mA/cm ²)	نامگذاری و ساختار شیمیایی	ماده رنگزا جدید
[۶۲]	۶/۹۰ ۵/۸۷	۰/۶۸ ۰/۶۹	۰/۶۸ ۰/۶۴	۱۴/۸ ۱۳/۳		ماده رنگزای ایندولین D-A-pi-A
[۵۸]	۲/۶ ۲/۰	۰/۶۴ ۰/۶۴	۰/۴۱ ۰/۳۳	۱۰/۰۱ ۹/۴۸		ماده رنگزای آلی مبتکرانه
[۶۵]	۳/۶۴ ۴/۳۲	۰/۷۱ ۰/۷۱	۰/۶۳ ۰/۶۳	۸/۱۵ ۹/۴۵		حساسگرهای روتنیم فلزدار حلقه‌ای

جدول ۵- عملکرد سلول خورشیدی آلی پلیمری در حضور ماده رنگزا.

مرجع	بازده (%)	انباشتگی (FF)	فوتو ولتاژ (V)	فوتو جریان (mA/Cm ²)	ساختار
[۶۶]	۰/۰۰۰۳	۰/۱	۰/۵۹	۰/۰۰۰۵	Au/ZnPc/Al
[۶۷]	۳/۶	۰/۵۲	۰/۵۸	۱۸/۸	ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C ₆₀ /BCP/Al
[۶۸]	۲/۳	۰/۵۴	۰/۵۱	۷/۵	P ₃ HT:PCBM
[۶۹]	۰/۲	۰/۳	۰/۷	۸/۳	ITO/PEDOT:PSS/Cyanine/C ₆₀ /Alq ₃ /Al
[۷۰]	۰/۸	۰/۳	۰/۶۶	۳/۵	ITO/PEDOT:PSS/Squiline: PCBM/Ca/Al

انتقال بار رخ می‌دهد، که همان سازوکار شماره ۲ است و می‌توان روابط آن را به صورت رابطه‌های ۹-۱۱ نمایش داد.

$$(9) \quad \text{ماده رنگزا} \rightarrow \text{ماده رنگزا} + \text{نور}$$

$$(10) \quad \text{فولرن}^+ + \text{ماده رنگزا} \rightarrow \text{فولرن} + \text{ماده رنگزا}$$

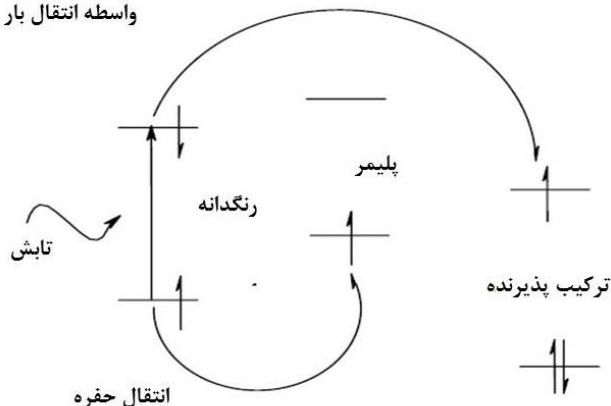
$$(11) \quad \text{پلیمر}^+ + \text{ماده رنگزا} \rightarrow \text{پلیمر} + \text{ماده رنگزا}$$

بی‌شبهت به سازوکار شماره ۱، ماده رنگزا می‌تواند به طور جداگانه به ترکیب پذیرنده، انتقال الکترون داشته باشد که منجر به مثبت شدن بار مولکول ماده رنگزا و منفی شدن فولرن می‌گردد. حفرات به تراز HOMO مرتبط با پلیمرهای انتقال می‌یابند و در این وضعیت انتقال بار به الکترودها به طور معمول رخ می‌دهد یعنی حفرات از طریق پلیمر هادی و الکترون‌ها از طریق فولرن منتقل می‌گردند. دیاگرام ترازهای انرژی و انتقال بار در این حالت در شکل ۸ نمایش داده شده‌اند [۷۴-۷۲]. بنابراین ماده رنگزا با تاثیر بر نحوه انتقال بار و انرژی در یک سلول خورشیدی پلیمری، می‌تواند بر عملکرد آن مؤثر باشد.

۸- نتیجه گیری

در این مقاله، به بررسی و مرور موقعیت و پیشرفت‌های صورت گرفته در انواع مختلف مواد رنگزا استفاده شده در سلول‌های خورشیدی آلی (سلول‌های خورشیدی حساس شده با ماده رنگزا و سلول‌های خورشیدی پلیمری) از قبیل کمپلس Ru، مواد رنگزای آلی بدون فلز و مواد رنگزای نوین پرداخته شد. کمپلکس‌های Ru خصوصیات فتوولتائیک خوبی مانند طیف جذبی وسیع، سطوح انرژی در حالت برانگیخته و حالت پایه، طول عمر مناسب در حالت برانگیخته و پایداری خوبی را از خود نشان دادند. واضح است که تحقیقات صورت گرفته در خصوص مصارف مواد رنگزا در حال پیشرفت است و ساختارهای جدید در حال گزارش شدن هستند. کمپلکس‌های مبتنی بر Ru با بازده ۱۱-۱۰٪ به عنوان بهترین محصول کارآمد در DSSCها مورد توجه قرار گرفته‌اند.

حساس سازی به واسطه انتقال بار



شکل ۸- سازوکار شماره ۲ در طرحی شمایی از ساختار لایه فعال سلول خورشیدی پلیمری حاوی ماده رنگزا [۷۲].

در این حالت ماده رنگزا مسئولیت جذب نور و انتقال انرژی جمع‌آوری کرده از تابش خورشید به پلیمر مزدوج و فولرن را دارا می‌باشد. دو سازوکار مختلف برای افزایش محدوده طول موج جذبی سلول خورشیدی آلی از نور خورشید با استفاده از ماده رنگزا برپایه انتقال فورستر پیشنهاد می‌گردد:

(۱) سازوکار انتقال انرژی: انرژی نورانی جذب شده توسط ماده رنگزا از خورشید، می‌تواند از ماده رنگزا به پلیمری با باندگپ کوچک‌تر منتقل گردد و در پی آن انتقال بار صورت پذیرد.

(۲) سازوکار انتقال بار: پس از جذب نور توسط ماده رنگزا و تولید الکترون حفره، ماده رنگزا ممکن است انتقال الکترون به ترکیب الکترون پذیرنده را انجام داده و انتقال حفره به پلیمر با باندگپ کوچک را نیز منجر گردد.

موقعیت ترازهای انرژی ماده رنگزای کاربردی و انرژی پیوستگی اکسایتون، تعیین کننده انجام سازوکارهای مذکور می‌باشد. در این بررسی تحلیلی به عنوان مثال از فولرن به عنوان ترکیب پذیرنده الکترون استفاده می‌شود. برای حالت انتقال انرژی که همان سازوکار شماره ۱ می‌باشد، روند واکنش برپایه تهییج ماده رنگزا به شکل روابط ۶-۸ است.

$$(6) \quad \text{ماده رنگزا} \rightarrow \text{ماده رنگزا}^* + \text{نور}$$

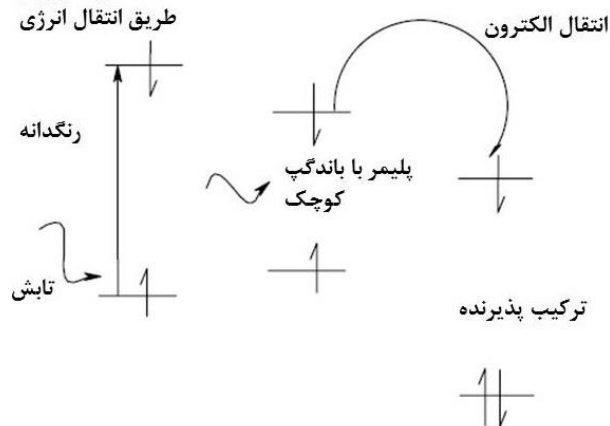
$$(7) \quad \text{پلیمر}^+ + \text{ماده رنگزا} \rightarrow \text{پلیمر} + \text{ماده رنگزا}$$

$$(8) \quad \text{فولرن}^+ + \text{پلیمر} \rightarrow \text{فولرن} + \text{پلیمر}$$

بعد از تهییج ماده رنگزا، انرژی تهییج کننده به پلیمرهای منتقل می‌گردد و پس از تشکیل اکسایتون در پلیمرهای، الکترون از پلیمرهای به فولرن انتقال می‌یابد. در چنین فرآیندی حفرات و الکترون‌ها به ترتیب از پلیمرهای و فولرن منتقل می‌گردند. در سازوکار شماره ۱ ماده رنگزا در انتقال بار شرکت نمی‌کند و تنها نقش انتقال دهنده انرژی را ایفا می‌کند. طرح شمایی نمودار انرژی برای این حالت در شکل ۷ نمایش داده شده است.

علاوه بر مسیر مذکور، مسیر محتمل دیگری برای بررسی اثر ماده رنگزا در حضور ترکیبات الکترون دهنده و پذیرنده وجود دارد که از طریق

حساس سازی از طریق انتقال انرژی



شکل ۷- سازوکار شماره ۱ در طرحی شمایی از ساختار لایه فعال سلول خورشیدی پلیمری حاوی ماده رنگزا [۷۲].

حساسگرهای نوری در سلول‌های خورشیدی هستند. تحقیقات آتی به سمت اکتشاف انواع مختلف مواد رنگزا برای افزایش بازده و پایداری سلول‌های خورشیدی آلی برای استفاده در بازار سوق می‌رود. برای مواد رنگزای آلی بدون فلز بازدهی حداکثر ۱۰٪ گزارش شده است. علاوه بر DSSC، کاربرد مواد رنگزا در سلول‌های خورشیدی پلیمری نیز اخیراً در ساختارهای BHJ یا لایه‌ای توسعه پیدا کرده است. حضور ماده رنگزا در مجاورت پلیمر، از طریق سازوکار فورستر می‌تواند بر عملکرد سلول خورشیدی پلیمری حاوی ماده رنگزا تأثیرگذار باشد.

فرصت‌های بیشماری برای توسعه آتی در خصوص تکرارپذیری و قابلیت اطمینان مواد رنگزای آلی فاقد فلز همانند سایر ترکیبات استفاده شده در سلول‌های خورشیدی برای اهداف تجاری وجود دارند. بطور خلاصه، سلول‌های خورشیدی آلی یک ویژگی مقرون‌به‌صرفه، پربازده و انعطاف‌پذیر را برای ورود به بازار تجاری سلول‌های خورشیدی پیشنهاد می‌کند. از این رو فعلاً زمینه گسترده‌ای برای پیشرفت‌های آتی این فناوری وجود دارد.

اما فلز Ru یک فلز کمیاب و گران قیمت است، بنابراین به منظور کاهش هزینه مواد رنگزا برای مصارف سلول خورشیدی، مواد رنگزا از قبیل مواد رنگزای آلی بدون فلز، مواد رنگزای پورفیرین کمپلکس فلز و مواد رنگزای طبیعی شدیداً مورد استقبال قرار گرفتند. تلاش برای تولید یک ماده رنگزا جایگزین برای کمپلکس‌های Ru، نه تنها به علت قیمت زیاد و سمی بودن آن‌ها، بلکه به علت طیف‌های جذبی NIR محدود شده و ضرایب جذب مولار پایین این ترکیبات، در حال پیشرفت هستند. اخیراً بسیاری از تحقیقات، به استفاده از مواد رنگزای آلی بدون فلز، مواد رنگزای پورفیرین کمپلکس فلز و ترکیبات طبیعی متمرکز شده‌اند. به علت جذب شدید در منطقه مرئی و ویژگی‌های مناسب و خاص اکسایش-کاهش برای حساس‌سازی فیلم‌های TiO_2 ، مواد رنگزای پورفیرین کمپلکس فلز به عنوان حساسگرها برای DSSC‌ها مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. اما این ترکیبات دارای معایبی نیز هستند. معایب این مواد رنگزا بازده تبدیل پایین آن‌ها و جذب پایین در منطقه NIR است. مشخص شده است که مواد رنگزای عاری از Ru بازده تبدیل عالی تولید می‌کنند. این امر نشان می‌دهد که آن‌ها گزینه‌های محتمل برای

۷- مراجع

- E. Cuce, S. B. Riffat, C. H. Young, "Thermal insulation, power generation, lighting and energy saving performance of heat insulation solar glass as a curtain wall application in Taiwan: A comparative experimental study", *Energy Convers. Manag.* 96, 31–38, **2015**.
- E. Cuce, C. H. Young, S. B. Riffat, "Thermal performance investigation of heat insulation solar glass: A comparative experimental study", *Energy Build.* 86, 595–600, **2015**.
- P. Gevorkian, "*Sustainable energy system engineering: The complete green building design resource*", McGraw Hill Professional, **2007**.
- ش. موسی خانی، ع. ا. صباغ الوانی، ع. ا. سربابی، س. کیانی، ح. سامعی، "نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی و روش‌های بهبود بازدهی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۲، ۸–۳، ۱۳۹۱.
- ش. کاظمی فرد، ل. ناجی، ف. افشار طارمی، ز. فخاران، "مروری بر انواع مختلف سلول‌های خورشیدی و مکانیزم عملکرد آنها"، فصلنامه علمی ترویجی انرژی‌های تجدیدپذیر و نو، ۲، ۷۱–۶۳، ۱۳۹۴.
- S. R. Forrest, "The Limits to Organic Photovoltaic Cell Efficiency", *MRS Bull.* 30, 28–32, **2005**.
- M. Knupfer, "Exciton binding energies in organic semiconductors", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 77, 623–626, **2003**.
- A. Hagfeldt, M. Grätzel, "Molecular photovoltaics", *Acc. Chem. Res.*, 33, 269–277, **2000**.
- M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells: A brief overview", *Sol. Energy*, 85, 1172–1178, **2011**.
- S. Ganesan, B. Muthuraaman, V. Mathew, J. Madhavan, P. Maruthamuthu, S. Austin Suthanthiraraj, "Performance of a new polymer electrolyte incorporated with diphenylamine in nanocrystalline dye-sensitized solar cell", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92, 1718–1722, **2008**.
- N. Raghavan, S. Thangavel, G. Venugopal, "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by reduced graphene-oxide/titanium dioxide/zinc oxide ternary nanocomposites", *Mater. Sci. Semicond. Process.* 30, 321–329, **2015**.
- J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", *Renew. Sust. Energy Rev.*, 16, 5848–5860, **2012**.
- C. Li, Y. Chen, Y. Wang, Z. Iqbal, M. Chhowalla and S. Mitra, "A fullerene-single wall carbon nanotube complex for polymer bulk heterojunction photovoltaic cells", *J. Mater. Chem.* 17, 2406–2411, **2007**.
- L. Schmidt-Mende, W. M. Campbell, Q. Wang, K. W. Jolley, D. L. Officer, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Heterojunction Photovoltaic Cells", *ChemPhysChem*, 6, 1253–1258, **2005**.
- M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, "Efficient Methanofullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells", *Angew. Chemie*, 115, 3493–3497, **2003**.
- J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing", *Science* (80), 317, **2007**.
- س. کیانی، ع. ا. صباغ الوانی، م. خراسانی، ش. موسی خانی، "سلول‌های خورشیدی پلیمری: ساختار، عملکرد و روش‌های بهبود بازدهی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۲، ۱۶–۱۱، ۱۳۹۱.
- Q. Wang, Y. Xie, F. Soltani, M. Eslamian, "Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part I: Polymer solar cells", *Renew. Sust. Energy Rev.* 56, 347–361, **2016**.
- D. D. Sahoo, G. S. Roy, "The effects of Pt doping on the photo-reactivity of TiO_2 ", *Researcher*, 5, 104–107, **2013**.

20. R. Nivea, V. Gunasekaran, R. Kannan, T. Sakthivel, K. Govindan, "Enhanced photocatalytic efficacy of heteropolyacid pillared TiO₂ nanocomposites", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 4383–4386, **2014**.
21. L. Giribabu, R. K. Kanaparthi, V. Velkannan, "Molecular engineering of sensitizers for dye-sensitized solar cell applications", *Chem. Rec.* 12, 306–328, **2012**.
22. S. Zhang, X. Yang, Y. Numata, L. Han, "Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges", *Energy Environ. Sci.* 6, 1443, **2013**.
23. U. Mehmood, S. Rahman, K. Harrabi, I. A. Hussein, B. V. S. Reddy, "Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells", *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014, 1–12, **2014**.
24. P. A. van Hal, M. M. Wienk, J. M. Kroonb, R. A. J. Janssen, "TiO₂ sensitized with an oligo (p-phenylenevinylene) carboxylic acid: a new model compound for a hybrid solar cell", *J. Mater. Chem.*, 13, 1054–1057, **2003**.
25. M. S. Zakerhamidi, A. Ghanbarzadeh, M. Moghadam, "Solvent Effects on the UV/ Visible Absorption Spectra of Some Aminoazobenzene Dyes", *Chem. Sci. Trans.* 1, 1–8, **2012**.
26. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 110, 6595–6663, **2010**.
27. A. Fattori, "Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Dyes used in Dye-sensitized Solar Cells," PhD Diss. Univ. Bath, **2010**.
28. M. Grätzel, "Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells", *Inorg. Chem.*, 44, 6841–6851, **2005**.
29. V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose, S. Ramakrishna, "Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells", *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 63, 81–99, **2009**.
30. M. Pastore, A. Selloni, S. Fantacci, F. De Angelis, "Electronic and optical properties of dye-sensitized TiO₂ interfaces", *Top. Curr. Chem.*, 347, 1–46, **2014**.
31. J. Sa, P. Friedli, R. Geiger, P. Lerch, M. H. Rittmann-Frank, C. J. Milne, J. Szlachetko, F. G. Santomauro, J. A. van Bokhoven, M. Chergui, M. J. Rossia, H. Sigg, "Transient mid-IR study of electron dynamics in TiO₂ conduction band", *Analyst*, 138, 7420, **2013**.
32. N. Mohammadi, P. J. Mahon, F. Wang, "Toward rational design of organic dye sensitized solar cells (DSSCs): An application to the TA-St-CA dye", *J. Mol. Graph. Model.* 40, 64–71, **2013**.
33. K. Hara, H. Arakawa, "*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*", Dye-Sensitized Solar Cells, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 663–700, **2005**.
34. H. M. Shibl, H. S. Hafez, R. I. Rifai, M. S. A. Abdel Mottaleb, "Environmental Friendly, Low Cost Quasi Solid State Dye Sensitized Solar Cell: Polymer Electrolyte Introduction", *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 23, 944–949, **2013**.
35. E. M. Abdou, H. S. Hafez, E. Bakir, M. S. A. Abdel-Mottaleb, "Photostability of low cost dye-sensitized solar cells based on natural and synthetic dyes", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 115, 202–207, **2013**.
36. N. Gokilamani, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, A. Ranjitha, D. Velauthapillai, "Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 66, 212–219, **2013**.
37. M. R. Narayan, "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16, 208–215, **2012**.
38. A. A. Al-Ghamdi, R. K. Gupta, P. K. Kahol, S. Wageh, Y. A. Al-Turki, W. El Shirbeen, F. Yakuphanoglu, "Improved solar efficiency by introducing graphene oxide in purple cabbage dye sensitized TiO₂ based solar cell", *Solid State Commun.* 183, 56–59, **2014**.
39. م. حسین نژاد، ک. فرنجیگ، "مروری بر آخرین تحقیقات درباره کاربردهای مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی، مواد خوراکی و سلول های خورشیدی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۷، ۲۷–۱۷، **۱۳۹۶**.
40. F. Call, N. A. Stolwijk, "Impact of I₂ additions on iodide transport in polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells: Reduced pair formation versus a grothuss-like mechanism", *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2088–2093, **2010**.
41. T. Bessho, "New Paradigm in Molecular Engineering of Sensitizers for Solar Cell Applications", *J. Am. Chem. Soc.* 131, 5930–5934, **2009**.
42. Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant, D. R. Klug, "Electron Injection and Recombination in Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films: A Comparison of Ruthenium Bipyridyl and Porphyrin Sensitizer Dyes", *J. Phys. Chem. B.* 104, 1198–1205, **2000**.
43. T. Rawling, C. Austin, F. Buchholz, S. B. Colbran, A. M. McDonagh, "Ruthenium Phthalocyanine-Bipyridyl Dyads as Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: Dye Coverage versus Molecular Efficiency", *Inorg. Chem.* 48, 3215–3227, **2009**.
44. M. E. Ragoussi, M. Ince, T. Torres, "Recent Advances in Phthalocyanine-Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells", *European J. Org. Chem.* 2013, 6475–6489, **2013**.
45. R. S. Shelke, S. B. Thombre, S. R. Patrikar, "Status and perspectives of dyes used in dye sensitized solar cells", *Int. J. Renew. Energy Resour.* 3, 12–19, **2013**.
46. Y. Ooyama, Y. Harima, "Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells", *European J. Org. Chem.* 2009, 2903–2934, **2009**.
47. M. Ye, "Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes" *Mater. Today*, 18, 155–162, **2015**.
48. S. Bose, V. Soni, K. R. Genwa, "Recent Advances and Future Prospects for Dye Sensitized Solar Cells: A Review", *Int. J. Sci. Res.* 5, 1–9, **2015**.
49. M. Pastore, F. De Angelis, "Aggregation of organic dyes on TiO₂ in dye-sensitized solar cells models: An Ab initio investigation", *ACS Nano*, 4, 556–562, **2010**.
50. N. Zhou, "Metal-Free Tetrathienoacene Sensitizers for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.* 137, 4414–4423, **2015**.
51. Z. S. Wang, "Photophysical and (photo) electrochemical properties of a coumarin dye", *J. Phys. Chem. B.* 109, 3907–3914, **2005**.
52. V. K. Singh, R. K. Kanaparthi, L. Giribabu, "Emerging molecular design strategies of unsymmetrical phthalocyanines for dye-sensitized solar cell applications", *RSC Adv.*, 4, 6970, **2014**.
53. H. Chang, Y. J. Lo, "Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy* 84, 1833–1837, **2010**.
54. N. M. Gómez-Ortiz, I. A. Vázquez-Maldonado, A. R. Pérez-Espadas, G. J. Mena-Rejón, J. A. Azamar-Barrios, G. Oskam, "Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 40–44, **2010**.
55. A. A. Al-Ghamdi, "Improved solar efficiency by introducing graphene oxide in purple cabbage dye sensitized TiO₂ based solar cell", *Solid State Commun.* 183, 56–59, **2014**.
56. A. I. Maldonado-Valdivia, E. G. Galindo, M. J. Ariza, M. J. García-Salinas, "Surfactant influence in the performance of titanium dioxide photoelectrodes for dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy* 91, 263–272, **2013**.

57. N. T. R. N. Kumara, "Layered co-sensitization for enhancement of conversion efficiency of natural dye sensitized solar cells", *J. Alloys Compd.*, 581, 186–191, **2013**.
58. X. F. Wang, "Dye-sensitized solar cells using a chlorophyll a derivative as the sensitizer and carotenoids having different conjugation lengths as redox spacers", *Chem. Phys. Lett.*, 408, 409–414, **2005**.
59. B. R. Green, W. W. Parson, "*Light-harvesting antennas in photosynthesis*", *Advances in photosynthesis and respiration*, vol. 13. Springer Netherlands, Dordrecht, 513, **2003**.
60. H. Zhou, L. Wu, Y. Gao, T. Ma, "Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 219, 188–194, **2011**.
61. M. Alhamed, A. Issa, A. Doubal, "Studying of natural dyes properties as photo-sensitizer for dye sensitized solar cells (DSSC)", *J. Electron Devices*, 16, 1370–1383, **2012**.
62. H. Chang, H. M. Wu, T. L. Chen, K. D. Huang, C. S. Jwo, Y. J. Lo, "Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from spinach and ipomoea", *J. Alloys Compd.*, 495, 606–610, **2010**.
63. X. Liu, "Performance of four artificial chlorin-type sensitizers with different stereostructures in dye-sensitized solar cells", *Dye. Pigment*. 98, 181–189, **2013**.
64. L. Wang, M. Liang, Y. Zhang, F. Cheng, X. Wang, Z. Sun, S. Xue, "Influence of donor and bridge structure in D-A- π -A indoline dyes on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells employing iodine/cobalt electrolyte", *Dye. Pigment*. 101, 270–279, **2014**.
65. M. Anil Reddy, "Highly conjugated electron rich thiophene antennas on phenothiazine and phenoxazine-based sensitizers for dye sensitized solar cells", *Synth. Met.*, 195, 208–216, **2014**.
66. L. Zhu, H. Bin Yang, C. Zhong, C. M. Li, "Rational design of triphenylamine dyes for highly efficient p-type dye sensitized solar cells", *Dye. Pigment*. 105, 97–104, **2014**.
67. G. Wu, "Influence of different acceptor groups in julolidine-based organic dye-sensitized solar cells", *Dye. Pigment*. 99, 653–660, **2013**.
68. C. Y. Li, "Design and development of cyclometalated ruthenium complexes containing thiophenyl-pyridine ligand for dye-sensitized solar cells", *Dye. Pigment*. 100, 57–65, **2014**.
69. P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells", *Journal of Applied Physics*, 93, Am Institute Phys. 3693–3723, **2003**.
70. W. Cai, X. Gong, Y. Cao, "Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance", *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, 94, 114–127, **2010**.
71. A. Mishra, P. Buerle, "Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology", *Angew. Chemie Int. Ed.* 51, 2020–2067, **2012**.
72. L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein, J. M. Nunzi, "Improvement of the photovoltaic properties of polythiophene-based cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 63, 49–60, **2000**.
73. G. K. Mor, J. Basham, M. Paulose, S. Kim, O. K. Varghese, A. Vaish, S. Yoriya, C. A. Grimes, "High-Efficiency Förster Resonance Energy Transfer in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells", *Nano Lett.* 10, 2387–2394, **2010**.
74. J. I. Basham, G. K. Mor, C. A. Grimes, "Förster Resonance Energy Transfer in Dye-Sensitized Solar Cells", *ACS Nano*. 4, 1253–1258, **2010**.