در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۱۱، شماره ۱، (۱۴۰۰) ۱۰-۱

نوع مقاله: مروری

DOR: 20.1001.1.22517278.1400.11.1.1.9

مروری بر حساس‌کننده‌های باکتریایی قابل استفاده در ابزارهای فوتوولتائیک

مژگان حسین‌نژاد[1*]، سید مسعود اعتضاد[2]

۱- استادیار، الف)گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

۲- استادیار، گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۸/۲۵ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۱۱/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۱۵ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۰۰/۰۳/۱۷

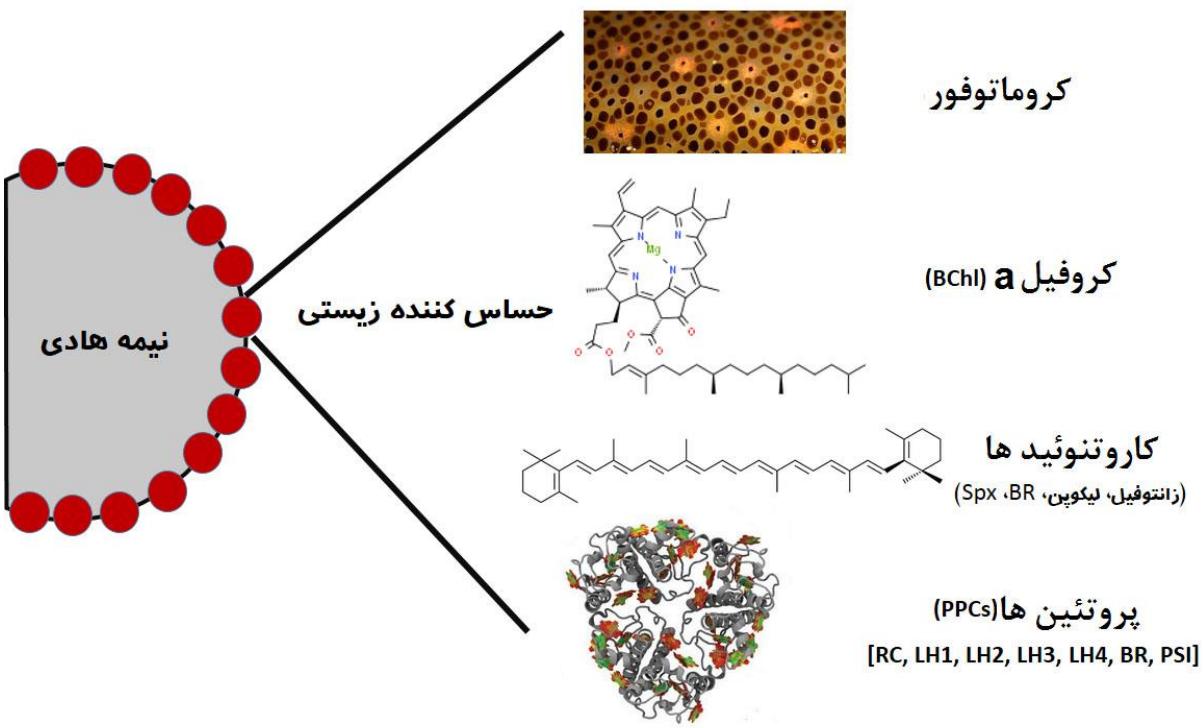
چکیده

بیش از ۳/۵ بیلیون سال است که پروتئین‌ها و مواد طبیعی، در اثر دریافت نور، انرژی تولید می‌کنند. استفاده از مهندسی ژنتیک و تهیه مواد رنگزای زیستی، مجموعه‌ای از ترکیبات جدید دارای ویژگی‌های منحصربه‌فرد را ارائه کرده است. سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزای زیستی، نویدبخش تولید افزاره‌های کاملا زیستی برای تولید انرژی الکتریکی هستند. در این مقاله یک مطالعه جامع بر روی سازوکار استفاده از مواد رنگزای زیستی در سلول‌های خورشیدی بهبود یافته ارائه شده است. پروتئین‌ها، کلروفیل‌ها و کاروتنوئیدها در میان انواع حساس‌کننده‌های زیستی، بالاترین بازده تبدیل را در سلول خورشیدی نشان می‌دهند. مانند سایر حساس‌کننده‌ها، شکاف باند از ویژگی‌های مهم در عملکرد نهایی ترکیب نوری است. میانگین تئوری شکاف باند HOMO تا LOMO برای آنتوسیانین، کاروتنوئید، کلروفیل، سیانین، زانتین و کومارین به ترتیب ۲/۴۶، ۵/۲۲، ۴/۱۳، ۱/۱۳، ۳/۱۵ و ۲/۲۲ الکترون ولت است. هرچه شکاف باند حساس‌کننده، پایین‌تر باشد، تهییج الکترون لایه ظرفیت و تشکیل جفت الکترون- حفره تسهیل می‌گردد. بالاترین بازده تبدیل برای سلول خورشیدی حساس‌شده به ماده رنگزای زیستی PPB+Spx بوده و در حدود ۴٪ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

مواد رنگزای زیستی، سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، پروتئین، مواد رنگزای باکتریایی، حساس‌کننده.

چکیده تصویری



*نویسنده مسئول: hosseinnezhad-mo@icrc.ac.ir

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technolog

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 11, No.1, (2021) 1-10
Type: Review paper

مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

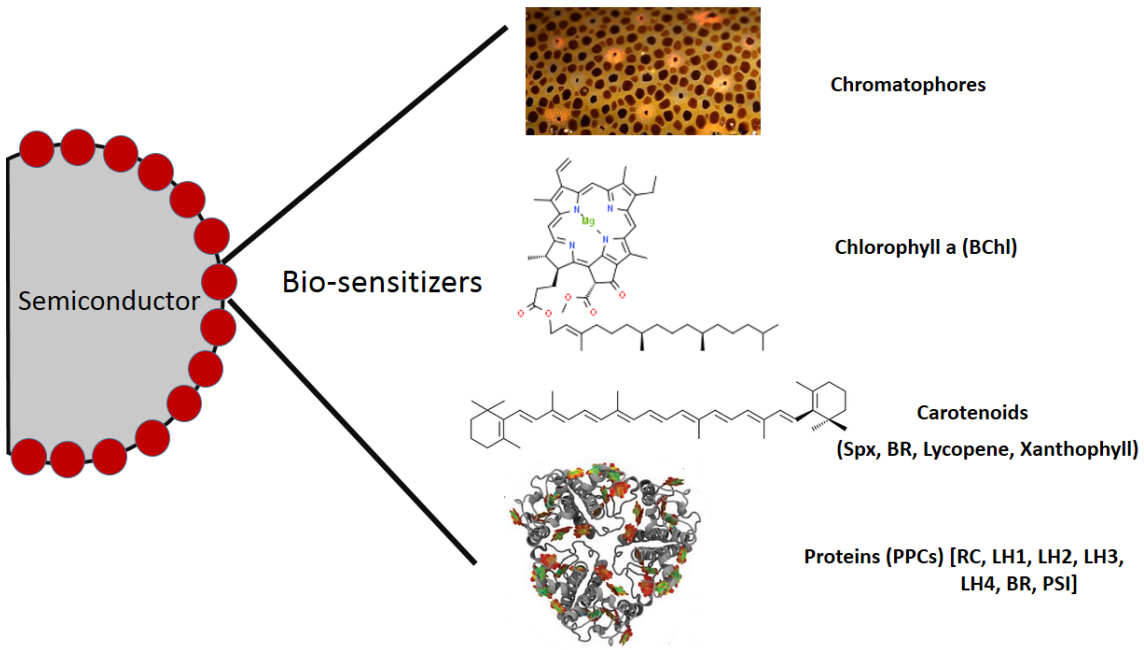
A Review of Bacterial-sensitizers for Photovoltaic Devices

Mozhgan Hosseinnezhad[*1], Seyed Masoud Etezad[2]
1- a) Department of Organic Colorants; Institute for Color Science and Technology, b) Center of Excellence for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P. O. Box. 16765-654.
2- Environmental research Department, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box. 16765-654, Tehran, Iran.

Abstract
Evolution has been optimizing proteins for light reception and energy conversion for more than 3.5 billion years. The use of genetic engineering and bio-dyes has provided an array of new materials that have enhanced properties. Dye-sensitized solar cells based on bio-photosensitizers (bio-sensitized DSSCs) are promising bio-photoelectronic devices for electrical energy preparation. In this paper, a comprehensive study was presented on the mechanisms involved in the utilization of bio-dyes for an improved bio-sensitized DSSCs performance. Protein complexes, and chlorophyll a and carotenoids are among many bio-photosensitizers demonstrating high incident photon-to-current efficiency (IPCE). Like other sensitizers, the band- gap is an important factor in final performance of the optical component. Theoretical-average HOMO-to-LUMO band-gaps of 2.46, 5.22, 4.13, 1.13, 3.15, and 2.22 eV were calculated for anthocyanin, carotenoid, chlorophyll, cyanine, xanthene, and coumarin, respectively. It is more probable that low dye band-gaps result in enhanced HOMO-electron excitation and e-h pair generation. The highest conversion efficiency for bio-DSSCs based on PPB+Spx is about 4%.

Keywords
Bio-dyes, Dye-sensitized solar cells, Protein, Bacterial colorant, Sensitizer.

Graphical abstract



Corresponding author: hosseinnezhad-mo@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

منابع تجدیدناپذیر انرژی مانند سوخت‌های فسیلی (نفت، گاز و زغال سنگ) نگرانی‌های زیست‌محیطی زیادی ایجاد می‌کنند و به دلیل محدودیت این ذخایر و همچنین افزایش تقاضا برای انرژی در حال پایان هستند. براساس تخمین‌های مدل‌های اقتصادی، ذخایر سوخت‌های فسیلی تا سال ۲۰۴۲ کاملا تمام می‌شوند [۱]. در مقابل، انرژی خورشیدی به صورت نامحدود، رایگان و سازگار با محیط زیست، با توان تقریبی ۱۰۱۱×۱/۸ مگاوات از زمین دریافت می‌گردد [۲]. افزاره‌های فوتوولتائیک برای استفاده از انرژی خورشیدی و تبدیل فوتون‌های ورودی به اگزیتون و در ادامه تولید انرژی الکتریکی، بسیار سودمند هستند [۳]. سلول‌های خورشیدی نسل اول و دوم که برپایه بلورهای سیلیکون می‌باشند، تجاری بوده اما قیمت آن‌ها بسیار بالا است. سلول‌های خورشیدی نسل سوم شامل سلول‌های خورشیدی پروسکایت، آلی، آلی/معدنی، حساس به مواد رنگزا، نقاط کوانتومی و دوپشته هنوز در مرحله تحقیق و توسعه برای تجاری شدن هستند [۴]. در سال ۱۹۹۱، گراتزل و اورگان، سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا[1] را با الهام از فوتوسنتز گیاهان و عکاسی نوری معرفی کردند [۵]. مشابه فتوسنتز طبیعی، در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا، از مواد رنگزای مستخرج از گیاهان و میوه‌ها برای تبدیل انرژی نور به الکتریسیته (به جای تبدیل انرژی شیمیایی که به عنوان قند و کربوهیدرات در فتوسنتز طبیعی ذخیره می‌شوند)، استفاده می‌شود. به عبارت دیگر، DSSCs، به عنوان یک فناوری فیلم نازک بوده که نور را به الکتریسته تبدیل می‌کند [۶]. پژوهش‌های متعدد و متمرکز از سال ۱۹۹۱ تا ۲۰۱۴ بر روی DSSCs، سبب کسب بازده ۱۳٪ برای این افزاره گردید [۷]. بالاترین بازده به دست آمده برای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی در حدود ۲۷٪ است. با این حال، DSSCs به دلیل مواد و اجزا ارزان قیمت، طراحی ساخت واضح و کمترین خدمات نگهداری و تعمیر، مقرون به صرفه (کمتر از ۰/۵ دلار در وزن) هستند [۸]. یک سلول خورشیدی شامل چهار بخش اصلی فوتو آند، حساس کننده، الکترولیت و الکترود مقابل است. مواد رنگزای آلی- معدنی دارای بالاترین بازده در افزاره‌های DSSCs هستند اما در مقابل گران‌قیمت، در طبیعت کم‌یاب بوده و برای انسان خطر سمیت دارند. برای حل این محدودیت، بسیاری از تحقیقات به منظور معرفی حساس‌کننده‌های طبیعی، به ویژه از نوع زیستی از منابع باکتریایی مانند لیگاندهای برداشت نور به طور طبیعی بهینه شده، پروتئین‌های دارای RC[2] و کمپلکس‌های کاروتنوئید جهت تبدیل فوتون به الکترون متمرکز شده است [۹]. مواد رنگزای منتج از منابع باکتریایی مزایای زیادی نسبت به مواد رنگزای آلی و آلی- معدنی دارند. این ترکیبات گزینه‌های نویدبخشی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی با کاربردهای روزمره مانند لباس یا کیف دستی و همچنین در دیوارهای ساختمان و پنجره‌های یکپارچه هستند [۱۰]. میکروارگانیسم‌ها انواع زیادی از مواد رنگزای پایدار مانند کاروتنوئیدها، فلاونوئیدها، کینون‌ها و روبرامین‌ها را تولید می کنند. تخمیر در مقایسه با استفاده از گیاهان و حیوانات علاوه بر بازده بیشتر در تولید مواد رنگزا، باقی‌مانده‌های کمتری نیز دارد. بنابراین، سنتز زیستی مواد رنگزا از طریق فرآیندهای تخمیر در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳، ۴]. ازدیدگاه فنی، مواد رنگزای زیستی سنتزشده می توانند به عنوان کروموفورهای اصلی باشند که با اعمال تغییرات شیمیایی بیشتر، منجر به تولید مواد رنگزایی با طیف گسترده ای از فام شوند. مزایای استفاده از مواد رنگزای باکتریایی عبارتند از: ۱) باکتری‌ها و کمپلکس‌های پروتئینی آن‌ها به وفور در دسترس بوده و مقرون به صرفه هستند، ۲) استخراج مواد رنگزای زیستی آسان و قابل فرآیند بوده و قابلیت تولید در مقیاس بزرگ را دارد، ۳) مواد رنگزای زیستی قابل تجزیه، تجدیدپذیر و پایدار هستند، ۴) مواد رنگزای موجود در باکتری‌ها معمولا غیرسرطان‌زا بوده و هیچ نگرانی از نظر سلامتی برای انسان ایجاد نمی‌کند و ۵) حساس کننده‌های زیستی به دلیل طیف جذب گسترده (چند رنگ و طول موج)، می‌توانند انرژی نور بیشتری را جذب کنند [۱۱].

این مقاله مروری مواد رنگزای زیستی قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا را ارائه نموده که دارای قابلیت تبدیل نور به الکتریسته هستند. ابتدا منابع زیستی برای تولید مواد رنگزای قابل استفاده در سلول خورشیدی معرفی شده و سیستم فوتوولتائیک حساس به آن تشریح می‌گردد. ساختار شیمیایی، اطلاعات زیستی و توانایی تبدیل فوتون به الکترون در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا به منظور بهبود عملکرد آن‌ها مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۲- منابع مواد رنگزای باکتریایی قابل استفاده در سلول خورشیدی

مواد رنگزای باکتریایی فعال یا منفعل زیستی، از مولکول‌های پیچیده و ذرات ریز موجود در سیتوپلاسم باکتری‌های مختلف استخراج می‌شوند. به عنوان مثال، ریبوزوم‌ها در سیتوپلاسم باکتری‌ها قادر به سنتز PPC های مختلفی مانند LH4، LH2 و RC هستند همانطور که آنزیم‌های منحصربه فردی نظیر هیدروناژ را که کاربردهای فوتوولتائیک دارند تولید می کنند. مواد رنگزای کاروتنوئیدی (زرد تا نارنجی-قرمز) توسط موجودات فوتوسنتز کننده در پاسخ به تنش‌های مختلف محیطی در بسیاری از باکتری‌ها، جلبک‌ها، قارچ‌ها و گیاهان تولید می‌شوند تا ساختار سلول‌های خود را در برابر آسیب ناشی از اکسایش محافظت نمایند. مشتقات کلروفیل II سنتز شده در سیانوباکتری‌ها، گیاهان یا جلبک‌ها، مواد رنگزایی هستند که برای کسب انرژی نورانی از طریق فوتوسنتز استفاده می‌شوند [۱۲].

گروه‌های عاملی موجود، پیوندهای شیمیایی (کووالانسی) و فیزیکی، تعداد پیوندهای مزدوج دوگانه π و طول زنجیر ساختار هیدروکربن آلی برخی از عواملی هستند که باید در انتخاب ماده رنگزای زیستی ایده‌آل برای سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا مورد توجه قرار گیرند. زنجیره‌های هیدروکربنی با تعداد زیادی از واحدهای اسید کربوکسیلیک (CO_2H)، هیدروکسیل (OH) و رادیکال‌ها (=O) برای اتصال حساس کننده به سطح نیمه هادی ترجیح داده می‌شوند زیرا این گروه‌ها، مقاومت الکتریکی کمتری داشته و تزریق الکترون را تسهیل می‌کنند. تحقیقات نشان می‌دهد که حضور گروه‌های حجیم (به عنوان مثال زنجیره‌های آلکیل یا حلقه‌های آروماتیک) در ماده رنگزا، می‌تواند تجمع ماده رنگزا را کاهش و عمر الکترونی را افزایش دهد. سیستم‌های مزدوج کاروتنوئیدها به دلیل وجود الکترون‌های غیرمستقر متعدد، فام‌های قوی دارند. تهییج نوری انتقال الکترونی به یک

[1] Dye-sensitized solar cells (DSSCs)
[2] Photochemical reaction center (RC) protein

اوربیتال با سطح انرژی بالاتر (π*←π) است. معمولا، انتقال الکترونی بر اساس تهییج نوری از سطح HOMO به LUMO براساس قوانین گزینشی دوار برای انتقال‌های الکترومغناطیس انجام می‌شود. مواد رنگزای کاروتنوئیدی فقط زمانیکه دارای حداقل هشت پیوند مزدوج باشند، در ناحیه مرئی دارای فام خواهند بود و زمانیکه پیوندهای مزدوج کمتر از هشت باشد، در ناحیه فرابنفش جذب خواهد داشت. فام مواد رنگزای کاروتنوئیدی براساس تعداد پیوندهای دوگانه از نارنجی تا قرمز متغیر است [۱۳، ۱۴].

۳- مروری بر حساس‌کننده‌های زیستی قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی

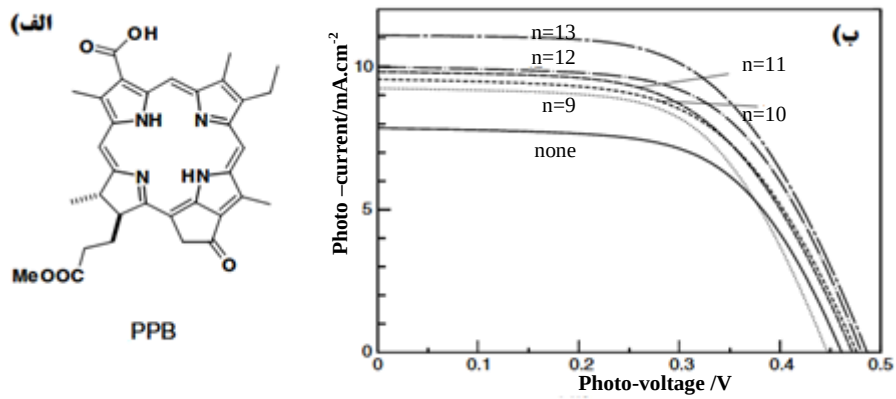
پروتئین‌های RC فتوسنتزی از یک مجموعه ماده رنگزای پروتئینی در باکتری‌ها تشکیل شده است که به عنوان جداکننده بار در ابزارهای اپتوالکترونیک قابل استفاده هستند. فیلم‌های نیمه‌هادی/پروتئینی و عملکرد آن‌ها اخیرا به دلیل نقش امیدبخش آن‌ها در توسعه حوزه الکترونیک زیستی و ابزارهای زیستی فوتوالکترونیک مورد مطالعه گسترده قرار گرفته‌اند. تمرکز اصلی تحقیقات برای حل دو محدودیت اصلی حساس‌کننده‌های زیستی بوده که عبارتند از: الف) از دست دادن انرژی به دلیل شکل‌گیری حالت جدایش بار نهایی پروتئین RC و ب) بازترکیب بار ناشی از الکترون‌های تهییج یافته که مانع از جدایش جفت الکترون-حفره شده و تبدیل فوتوالکروتونیک را با مشکل جدی روبرو می‌کند [۱۵]. مشتقات کلروفیل به عنوان یک جایگزین عالی برای حساس‌کننده‌های سنتی (مواد رنگزای آلی و آلی-معدنی) جهت تبدیل انرژی خورشید به برق در نظر گرفته می‌شوند. ترکیب کلروفیل با مواد رنگزای فتوسنتزی مانند کاروتنوئیدها، پیشرفت‌های زیادی را در عملکرد حساس‌کننده کلروفیل در سلول خورشیدی نشان داده است، زیرا کاروتنوئیدها در برداشت انرژی خورشیدی، محافظت از لایه کلروفیل و تشکیل کاتیون‌های رادیکال برای عملکرد احیایی، نقش اساسی دارند [۱۶]. وانگ و همکارانش با استفاده از کلروفیل مشتق شده (متیل-۳-کربوکسی-۳-دی‌وینیل-پیروفئوفوربید (PPB)، (شکل ۱) به عنوان یک حساس‌کننده زیستی، یک سلول خورشیدی تهیه کردند و همچنین از طول‌های مختلف کاروتنوئید به عنوان بخش الکترولیت استفاده نمودند. آرایش سلول خورشیدی زیستی تهیه شده عبارتند از: FTO/TiO_2/PPB/carotenoid/electrolyte/FTO. سلول خورشیدی تهیه‌شده به ترتیب دارای فوتوجریان و بازده ۱۱/۵ $mA.cm^{-2}$ و ۴/۱٪ است.

ترکیب PPB یک حساس‌کننده زیستی شامل اسکلت منسجم که حاوی یک گروه کربوکسیلی است که به طور مستقیم به سیستم مزدوج حلقوی متصل شده است. این استخلاف، سبب اتصال حساس‌کننده به سطح نیمه‌هادی شده که این پیوند سبب تزریق الکترون‌های تهییج یافته به سطح نیمه‌هادی می‌گردد. فاصله دهنده‌های مزدوج (به عنوان مثال اسفناج و یا رنگدانه اسپیریلوزانتین[1] (Spx))، انتقال الکترون را از دو طریق تسهیل می‌کنند که عبارتند از: الف) بازگشت ماده رنگزای تهییج یافته به سطح اولیه و ب) محبوس کردن الکترون‌های معکوس با تشکیل کاتیون‌های رادیکال که به واکنش احیایی کمک می‌کند [۱۷، ۱۸].

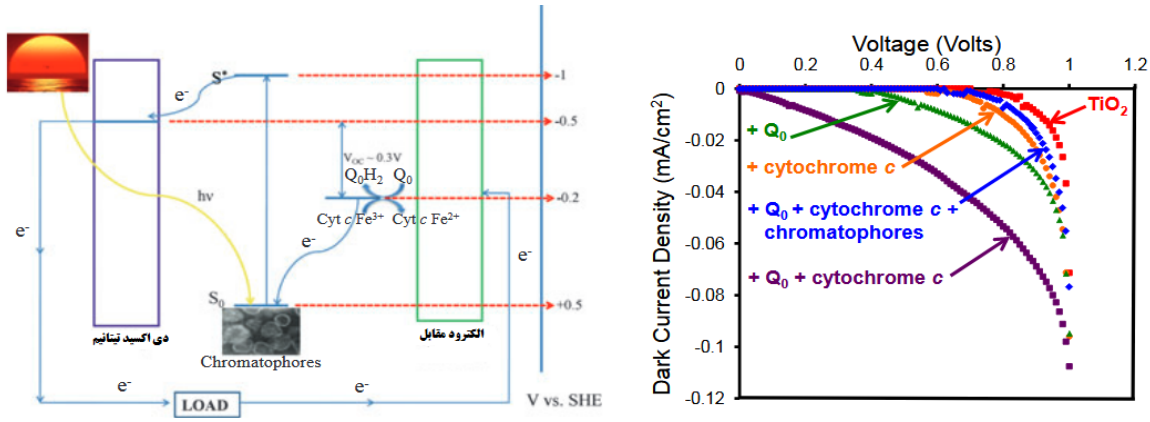
مگیس و همکارانش یک سلول خورشیدی هیبرید زیستی با استفاده از حساس‌کننده و الکترولیت زیستی طراحی و سنتز نمودند. در این سلول، باکتریوکلروفیل RC به عنوان حساس کننده و ردوسپیریلیوم[2] به عنوان الکترولیت زیستی مورد استفاده قرار گرفت. برای الکترود مقابل از طلا لایه نشانی شده بر روی شیشه استفاده شد و نتایج نشان داد که فوتوجریان افزایش چشمگیری خواهد داشت. بازده سلول تهیه شده در حدود ۰/۸۷ درصد گزارش گردید [۱۹]. ورونویچ[3] و همکارانش یک سلول خورشیدی هیبرید زیستی تهیه نمودند که در آن از سویه S1 ردوسپیریلیوم به عنوان حساس‌کننده و کوئینون Q0 و سیتوکروم C به عنوان الکترولیت استفاده شده است. آرایش سلول خورشیدی تهیه شده به صورت FTO/TiO_2/حساس کننده/الکترولیت+تفلون/Pt/FTO است (شکل ۲).

سیستم سلول خورشیدی با یک جریان تاریک برای ارزیابی پدیده بازترکیب در باند هدایت دی‌اکسید تیتانیم مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور کروماتوفورها بر روی الکترود نیمه هادی (سطح دی‌اکسید تیتانیم) مانند یک لایه مانع بین الکترون‌ها و حفره‌ها برای هردو سطح نیمه‌هادی و الکترولیت، سبب کاهش شدید پدیده بازترکیب می‌گردد. جریان یک سویه متوالی خوب از حساس‌کننده زیستی به دلیل توافق انرژی باند بین اجزا سیستم و اتصال خوب آن‌ها مشاهده می‌شود.

[1] Spirilloxanthin
[2] Rhodospirillum
[3] Woronowicz



شکل ۱- ساختار حساس‌کننده زیستی PPB و نمودار فوتوجریان-فوتو ولتاژ سلول خورشیدی تهیه شده با آن [۱۷].



شکل ۲- طرحواره سلول خورشیدی زیستی و نمودار فوتوجریان-فوتوولتاژ آن [۲۰].

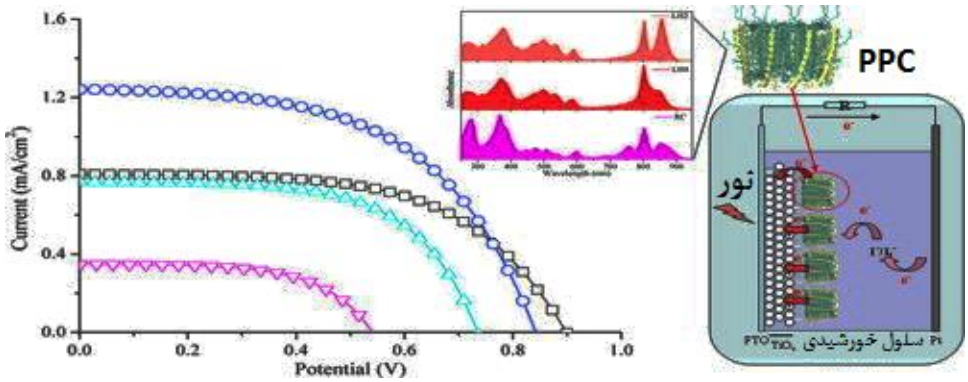
ویژگی‌های فوتوولتائیک سلول خورشیدی زیستی تهیه شده عبارتند از: Jsc=۲۴/۷ $mA.cm^{-2}$، Voc=۳۰۰mV، FF=۰/۲۹ و η= ٪۰/۰۴ [۲۰].

فیو و همکارانش مواد رنگزای زیستی مشتق از پروتئین PPC مانند LH4، LH2 و RC را بر روی فیلم دی‌اکسید تیتانیم (نیمه‌هادی) لایه‌نشانی نموده تا یک فوتوآند کارآمد برای سلول‌های خورشیدی با پیکربندی FTO/پلاتین/الکترولیت/PPC/دی‌اکسید تیتانیم/FTO تهیه نمایند. پروتئین PPC از باکتری‌های بنفش (*Rhodopseudomonas Palustris* CQV97 and *Rhodobacter Azotoformans* R7) استخراج شدند. سلول‌های خورشیدی حساس شده به LH2 قادر به تولید فوتوجریان نسبتا زیاد با پایداری درحدود ۳۰۰ ثانیه است. نتایج نشان می‌دهد که غلظت بهینه این حساس‌کننده در حدود ۴۶/۸ میکروگرم بر روی سطح نیمه‌هادی بوده و مدت زمان لایه‌نشانی در حدود ۷۲ ساعت است. سلول خورشیدی تهیه شده (شکل ۳) با این شرایط به ترتیب دارای فوتوجریان و بازده ۱/۴۶ $mA.cm^{-2}$ و ۰/۴۹ درصد بود. با این حال غلظت LH2 هیچ اثر آشکاری بر روی دو عامل فوتوولتاژ و FF نشان نداد و سلول خورشیدی حساس به RC به دلیل جداسازی بار کارآمد، دارای خواص الکتریکی بهتری بود. این حساس‌کننده زیستی، تبدیل الکتریکی سریع و بهتری داشته و حساسیت در مقابل نور بالاتری دارد. در مجموع سلول‌های خورشیدی تهیه شده با این دسته از حساس‌کننده‌های زیستی در برابر نور مرئی تا زیرقرمز پاسخگو هستند [۲۱].

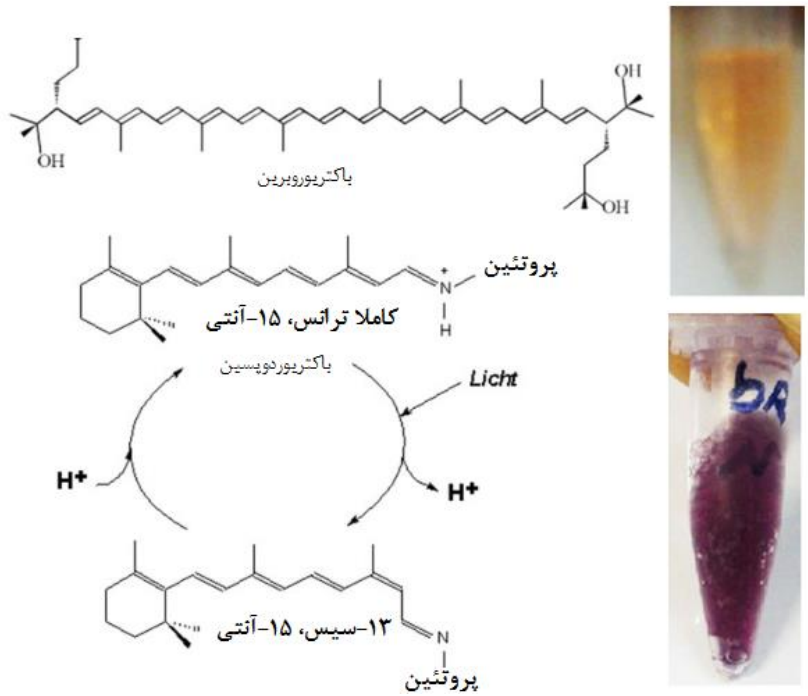
مولاییراد و همکارانش در مورد استفاده از یک طبقه ارزان قیمت از مواد رنگزای باکتریایی به عنوان حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی، تحت عنوان BR از *Bacteriorhodopsin* و *Bacterioruberin* (شکل ۴) به ترتیب مولکول‌های زیستی خودرنگ پروتئینی و کاروتنوئیدی، مطالعاتی را انجام دادند. این ترکیبات معمولا در غشا سیتوپلاسمی موجود در *Halobacterium salinarum* یافت می‌شوند [۹]. پروتئین باکتریوردوپسین شامل ۲۴۸ اسید آمینه بوده است که در غشا چربی به صورت بسته‌های مارپیچی قرار گرفته‌اند. در اثر برخورد فوتون به آن‌ها، ایزومری شدن رتینال آغاز شده و تمام آرایش‌های ترانس به ۱۳- سیس تبدیل شده و یک چرخه فوتونی پدید می‌آید [۲۲]. برای لایه نشانی این پروتئین‌ها بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیم، ۱/۵ میلی‌لیتر از محلول حاوی ۱ $mg.mL^{-1}$ از باکتریوروبرین و ۰/۱ میلی‌مول از باکتریوردوپسین، به صورت جداگانه تهیه شده و سطح نیمه‌هادی به مدت ۱۲ ساعت در آن غوطه‌ور گردید. پس از پایان لایه‌نشانی، رنگ دی‌اکسید تیتانیم به بنفش و قرمز تغییر کرد که نشان دهنده موفقیت پیوند مولکول زیستی با سطح نیمه‌هادی است. در نهایت سلول‌خورشیدی یگانه و دوپشته (با پیکربندی FTO/پلاتین/الکترولیت/باکتریوروبرین/باکتریوردوپسین/FTO/TiO_2) تهیه شد. بازده سلول‌های خورشیدی یگانه باکتریوروبرین و باکتریوردوپسین و نوع دوپشته به ترتیب ۰/۱۹، ۰/۱۶ و ۰/۴۹ درصد بود. بیشینه جذب باکتریوروبرین و اکتریوردوپسین به ترتیب ۵۶۸ و ۴۹۷ نانومتر بود و استفاده همزمان آن‌ها سبب افزایش گستره طول موج جذب نور مرئی و درنتیجه بهبود بازده تبدیل گردید [۹].

اورونزو و همکارانش برای اولین بار از باکتری‌های قطب جنوب مقاوم در برابر پرتو فرابنفش برای تولید مواد رنگزای غیرفوتوسنتزی برای کاربرد در سلول خورشیدی استفاده کردند. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که باکتری‌های موجود در منطقه قطب جنوب با بهبود ساختار DNA خود، دارای مقاومت در برابر پرتو فرابنفش هستند. ابتدا این باکتری‌ها از خاک جزیره شاه جورج قطب جنوب جمع‌آوری شده و سپس برای استخراج ماده رنگزا، مورد بررسی قرار گرفتند. دو نوع ماده رنگزای *Hymenobacter* sp. به رنگ قرمز و *Chryseobacterium* sp. به رنگ زرد مربوط به طبقه کاروتنوئیدها خالص‌سازی گردید (شکل ۵). بیشینه جذب ماده رنگزای زرد و قرمز به ترتیب ۴۵۰ و ۴۷۸ نانومتر است. فیلم دی‌اکسید تیتانیم به صورت جداگانه با هردو ماده رنگزا، از طریق غوطه‌وری در محلول ماده رنگزا با غلظت ۱۰ $mg.ml^{-1}$ (دوبار)، لایه‌نشانی گردید. سلول خورشیدی تهیه شده با ماده رنگزای زرد و قرمز به ترتیب دارای بازده ۰/۰۳۲۳ و ۰/۰۳۳۲ درصد بودند. قابلیت مقاومت در برابر نور این دو ماده رنگزا در زمان‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و چنانکه انتظار می‌رفت، کاروتنوئیدهای مقاوم در برابر پرتو فرابنفش، برای مدت زمان قابل‌قبول در معرض نور نسبتا پایدار بودند [۲۳، ۱۰]. مونتاگنی و همکارانش از یک ماده رنگزای زانتوفیل استخراج شده از *Hymenobacter* sp. به دست آمده از قطب جنوب، برای تهیه سلول خورشیدی استفاده نمودند. فرض بر این بود که باکتری‌های قطب جنوب برای تولید این نوع مواد رنگزا، جهت جذب نور حتی در شرایط تابش غیرمستقیم خورشید تکامل یافته‌اند. برای بهبود بازده سلول خورشیدی از حساس کننده کمکی پلی‌ساکارید مانند α-۱،۴-گلوکان[1] به همراه ماده رنگزای استخراج شده از باکتری استفاده شد.

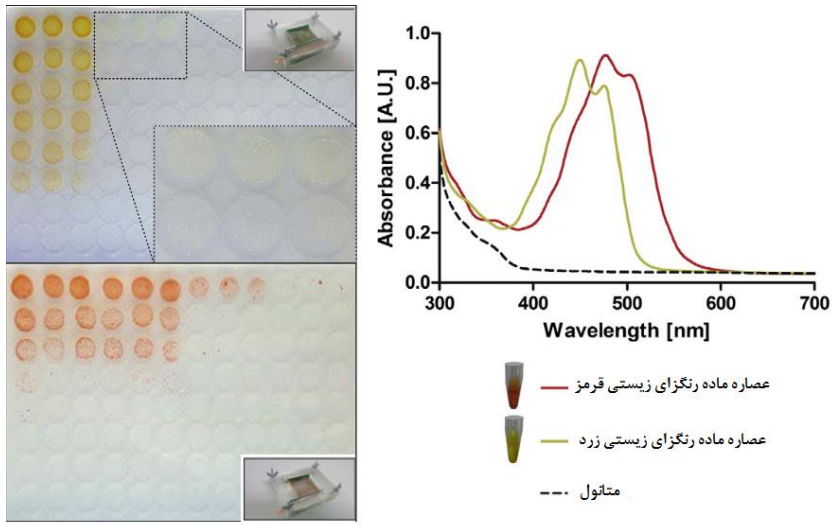
[1] α-1,4-glucan



شکل ۳- طرح‌واره سلول خورشیدی مشتق از پروتئین PPC و نمودار فوتوجریان-فوتوولتاژ آن [۲۱].



شکل ۴- ساختار باکتریوردوپسین و باکتریوروبرین [۹].



شکل ۵- استخراج و طیف جذبی ماده رنگزای استخراج شده از باکتری موجود در قطب جنوب [۱۰].

سه محلول از ماده رنگزای زانتوفیل استخراج شده شامل ۱) نارنجی نسبتا خالص، ۲) نارنجی کاملا خالص و ۳) نارنجی کاملا خالص به همراه اسیدچنودی‌اکسی‌چلیک برای لایه نشانی نیمه‌هادی به مدت یک شبانه‌روز استفاده شد. نارنجی کاملا خالص از طریق خالص‌سازی نمونه استخراج شده اولیه (نارنجی نسبتا خالص) با ستون‌های سیلیکا یکبار مصرف تهیه شد. سلول خورشیدی با پیکربندی مرسوم با استفاده از سه فوتوآند بالا، تهیه گردید. بالاترین بازده تبدیل در حدود ۰/۰۳ درصد برای ماده رنگزای زانتوفیل نسبتا خالص به دلیل وجود پلی‌ساکاریدهای جدا نشده به دست آمد. جذب ماده رنگزای زانتوفیل برروی سطح نیمه‌هادی از طریق گروه‌های هیدروکسی بوده که پلی‌ساکاریدها به دوام این برهم‌کنش‌ها کمک می‌کنند [۲۴].

ماده رنگزای لیکوپن[1] حساس به نور و به عنوان یک ماده زیستی برای کاربردهای فوتوولتائیک به صورت ژنتیکی در باکتری E.coli تولید گردید. لیکوپن نوعی کاروتنوئید طبیعی بوده که سبب ایجاد رنگ قرمز-نارنجی در گوجه فرنگی و برخی از باکتری‌ها می‌شود. ماده رنگزای لیکوپن یک ماده واسطه احیایی پایدار بوده که در محدوده ۵۲۰-۳۸۰ نانومتر نور را جذب کرده و سبب تهییج الکترون‌های HOMO می‌شود. بنابراین به عنوان حساس کننده در کاربردهای فوتوولتائیک و کاتالیزور نوری قابل استفاده است. سیرواستاوا و همکارانش E.coli را با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، کپسوله کرده و یک شبکه متخلخل با ریخت پوسته-هسته به صورت لیکوپن/E.coli/دی‌اکسید تیتانیم برای کاربرد در سلول خورشیدی تهیه نمودند. کامپوزیت لیکوپن/E.coli دارای جذب در ناحیه مرئی در ۵۹۵، ۴۸۵ و ۴۵۰ نانومتر بوده که برای تهیه سلول خورشیدی مطلوب است. سلول خورشیدی تهیه شده با این لایه دارای بازده ۰/۰۵۷ درصد در شرایط پرنور و کم نور است [۲۵]. گووزل و همکارانش از پروتئین RC به عنوان حساس‌کننده زیستی در تهیه سلول خورشیدی استفاده نمودند. ویژگی‌های فوتوولتائیک سلول خورشیدی تهیه شده با این پروتئین عبارتند از Voc=۰/۵۰V، Jsc=۸۸۸μA.cm^{-2}، FF=۰/۵۰ و η=٪۰/۲۲. افزاره تهیه شده برای ۱۰۹ بار در برابر تابش نور پاسخگو بوده و در شرایط ملایم نیز کار می‌کند [۲۶]. رانجیتا و همکارانش، PSII باکتری را به عنوان حساس‌کننده زیستی در سلول خورشیدی حاوی دی‌اکسید تیتانیم اعمال نمودند. بازده و فوتوولتاژ سلول خورشیدی تهیه شده به ترتیب ۰/۳۶ درصد و ۰/۷۵ ولت گزارش شد. آنها نقره را دی‌اکسید تیتانیم دوپ نموده و اثر کامپوزیت را در بازده بررسی نمودند. نتایج نشان داد که کاربرد کامپوزیت، بازده را در حدود ۱۵٪ افزایش می‌دهد [۲۷]. کانکار و همکارانش باقیمانده سلولی هالوآرکئا[2] حاوی باکتریوردوپسین را در ساختار سلول خورشیدی دارای دی‌اکسید تیتانیم اعمال نمودند. سلول خورشیدی تهیه شده با استفاده از این باکتری، به ترتیب دارای بازده و فوتوولتاژ ۰/۱۱ درصد و ۰/۵۲ ولت بود [۲۸]. جورجر و همکارانش دو ماده رنگزای پروتئینی LH2 و LH4 در سلول خورشیدی استفاده کردند. آنها اثر فوتوآند (دی‌اکسید تیتانیم و اکسید روی) را در حضور این دو پروتئین مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان داد که بازده سلول خورشیدی تهیه شده با استفاده از دی‌اکسید تیتانیم درحدود ۲۰٪ بیشتر از اکسید روی است [۲۹]. زیود و همکارانش از دو باکتری *P. aeruginosa* و *E. coli* در سلول خورشیدی دارای فوتوآند اکسید روی استفاده کردند. سلول خورشیدی تهیه شده به ترتیب بازده ۰/۱۷ و ۰/۳۴ درصد را نشان داد. سلول خورشیدی تهیه شده با این دو باکتری قابلیت پاسخگویی در شرایط ملایم نوری را داشت [۳۰].

۴- جداسازی باکتری‌ها و فرآیندهای استخراج زیستی

مواد رنگزای زیستی را می‌توان از اندام‌های مختلف نظیر میوه، گل، برگ‌ها، دانه‌ها، پوست و سبزیجات و نیز بخش‌های مختلف سلول استخراج نمود. مولکول‌های استخراج شده زیستی (محصولات طبیعی)، می‌توانند به عنوان مواد اولیه مقرون به صرفه و سبز برای سنتز نقاط کوانتومی کربن یا نقاط کوانتومی گرافنی برای کاربرد در الکترود مقابل مورد استفاده قرار گیرند. استخراج مواد رنگزای زیستی فرآیندی پیچیده بوده که مستلزم شناخت ماهیت مواد رنگزا و شناسایی ویژگی‌های حلالیت آن‌ها است. برای استخراج مواد رنگزای طبیعی از منابع باکتریایی چندین روش قابل استفاده وجود دارد. کربوهیدارت‌ها، پروتئین‌ها، کلروفیل‌ها و تانن‌ها، نمونه‌هایی از مواد طبیعی هدفمند برای تهیه و استخراج مواد رنگزای طبیعی هستند. روش‌های استخراج مرسوم برای این منظور عبارتند از: استخراج در آب، حلالی، قلیایی/اسیدی، ماکروویو و فراصوت، تخمیر و آنزیمی. مراحل استخراج مواد رنگزای در آب عبارتند از: جمع‌آوری و تمیز کردن منابع طبیعی، خیساندن، جوشاندن، صاف کردن و سانتریفیوژ برای جداسازی مواد باقی‌مانده. استخراج قلیایی و اسیدی برای جداسازی مواد رنگزای گل‌ها، برخی مواد رنگزای فلاون (با استفاده از آب اسیدی) و مواد رنگزای دارای گروه‌های فنلی (محلول در قلیا) استفاده می‌شود. افزودن اسید یا قلیا سبب تسهیل آبکافت گلیکوزیدها و رسوب آن‌ها می‌شود. استخراج با کمک روش ماکروویو و فراصوت نیاز به آمایش منابع طبیعی داشته و این فرآیند در آب یا دیگر حلال‌ها انجام می‌شود. تشکیل و فروپاشی حباب‌ها در اطراف منابع، سبب استخراج مواد رنگزا می‌گردد. استخراج مواد رنگزای نیل توسط آنزیم‌ها انجام می‌شود به این صورت که پس از خیساندن برگ نیل به مدت ۱۰ تا ۱۵ ساعت در آب، گلوکوزیدیندین[3] توسط آنزیم ایندیمولسین[4] به گلیکوز و ایندوکسیل مایل به زرد شکسته می‌شود. استخراج آنزیمی توسط آنزیم‌هایی از جمله سلولز، آمیلاز، پتیناز برای استخراج مواد رنگزا از بافته‌های طبیعی پیچیده حاوی سلولز، نشاسته و پروتئین استفاده می‌شود. استخراج حلال نیاز به حلال‌های آلی مانند استن، کلروفرم، اتانل و متانل یا مخلوط آب/الکل دارد [۳۱]. جدول ۱ خلاصه‌ای از روش استخراج و جداسازی مواد رنگزای زیستی قابل استفاده در سلول خورشیدی را تشریح می‌کند.

۵- سطوح انرژی مواد رنگزای زیستی

در مواد رنگزای زیستی مانند دیگر طبقات حساس‌کننده‌ها، دو سطح انرژی HOMO و LUMO وجود دارد. تحت تابش نور، الکترون موجود در

[1] Lycopene
[2] Haloarchaea
[3] Glucosideindican
[4] Indimulsin

HOMO تهییج شده و به سطح انرژی LUMO منتقل می‌گردد. سپس الکترون تهییج یافته به باند هدایت نیمه‌هادی رفته و ماده رنگزا با دریافت الکترون از الکترون به حالت پایه خود باز می‌گردد. میزان انتشار الکترون به اختلاف سطوح انرژی حساس‌کننده، الکترولیت و نیمه‌هادی بستگی دارد. سطوح انرژی HOMO و LUMO را می‌توان براساس محاسبات شیمی کوانتومی، مهندسی نمود و با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی و جذب UV-Vis محاسبه نمود [۳۳].

میانگین تئوری شکاف باند[1] HOMO تا LOMO برای آنتوسیانین، کاروتنوئید، کلروفیل، سیانین، زانتین و کومارین به ترتیب ۲/۴۶، ۵/۲۲، ۴/۱۳، ۱/۱۳، ۳/۱۵ و ۲/۲۲ الکترون ولت است. هرچه شکاف باند حساس‌کننده پایین‌تر باشد، تهییج الکترون لایه ظرفیت و تشکیل جفت الکترون-حفره تسهیل می‌گردد. در نتیجه مواد رنگزای آنتوسیانین، سیانین و کومارین به دلیل شکاف باند پایین‌تر (کمتر از ۲/۴۶ الکترون ولت)، بازده تبدیل بالاتری را نشان می‌دهد. در مقابل مواد رنگزای کاروتنوئید و زانتین به دلیل شکاف باند بالا (بیشتر از ۳/۱۵ الکترون ولت)، بازده تبدیل قابل‌قبولی ندارند. البته شکاف باند تنها عامل کنترل کننده در عملکرد حساس کننده زیستی در سلول خورشیدی نیست. زیرا کلروفیل‌ها در این مورد یک استثنا بوده که با وجود پهنای باند بزرگ، عملکرد قابل‌قبولی در سیستم‌های فوتوولتائیک دارند [۳۵، ۳۴]. تعامل ماده رنگزا با سطح نیمه‌هادی، گروه‌های جانبی موجود و سازوکار تشکیل پیوند بر عملکرد سلول خورشیدی تاثیر مهمی دارد. پروتئین‌ها و کاروتنوئیدها دارای ساختار کمپلکسی مشابهی بوده و عملکرد آن‌ها از نظر سطوح انرژی و بازده تبدیل مشابه یکدیگر است. در مجموع استفاده از مواد رنگزای زیستی به دلیل امکان تشکیل سطح انرژی HOMO مثبت‌تر، دارای انتقال الکترونی راحت‌تر به باند هدایت نیمه‌هادی و افزایش انتقال جدایش بار باشد.

جدول ۱- روش استخراج و جداسازی مواد رنگزای زیستی قابل استفاده در سلول خورشیدی.

ماده رنگزای باکتریایی	جداسازی باکتری‌ها و استخراج ماده رنگزا	η(٪)	رفرنس
کلروفیل a همراه با کاروتنوئیدها (اسپیریلوزانتین)	اسپیریلوزانتین از سویه Rhodospirillum rubrum S1 جدا شد. باکتریوکلروفیل و لیپیدها با شستشوی سلول‌ها با متانول برداشته، سانتریفیوژ شدند، با استن شسته و دوباره سانتریفیوژ شدند. سلول‌های حاصل با بنزن شسته و سانتریفیوژ شدند (۳ مرتبه) تا پس ازدو فاز شدن محلول بنزن در برابر آب(حاوی NaCl)، کاروتنوئیدها کاملا استخراج شوند. لایه بنزن حاوی کاروتنوئیدها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با فشار کم صاف شد.	۴	[۲۱]
کروماتوفور[2]	سلول‌های Rhodospirillum rubrum به مدت سه روز تحت نور خورشید و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد کشت داده شدند. سلول‌ها با روش فشار فرانسوی لیز شده و کروماتوفورها با استفاده از شیب چگالی ساکارز جدا شدند. سپس مخلوط جدا شده، سانتریفیوژ شده و در Na_2HPO_4 ۰/۱ مولار به حالت سوسپانسیون در آمد. فراکسیون غشا خالص (لیپید) در فاز اسید تری کلرواستیک رسوب شده توسط دو استخراج کلروفرم- متانل به دست آمد.	۰/۰۱	[۱۰]
PPCs (LH2)	PPC های باکتریایی با استفاده از سویه CQV97 و R7 جدا شده از ماسه انجام شد. سویه ها در شرایط بی‌هوازی در محیط اصلاح شده Ormerod در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت گرماگذاری شدند. سپس PPC ها با کروماتوگرافی تبادل آنیونی (DEAE) و کروماتوگرافی ژل فیلتراسیون خالص شدند.	۰/۴۹	[۲۱]
PPCs (RC)	استخراج مانند PPCs (LH2) انجام شد.	۰/۵۷	[۲۱]
پروتئین‌های باکتریوردوپسین و کاروتنوئیدهای باکتریوروبرین (BRs)	برای استخراج باکتریورودوپسین و باکتریوبرین به ترتیب از دو سویه NRC-1 H. salinarum و R1 استفاده شد. سلول‌های سویه با پودر کوارتز آسیاب شده، با اتانول، اتر و محلول آبی ۱۵٪NaCl برای جداسازی مواد آلی استخراج شدند. لایه آلی روی سولفات سدیم بی آب خشک شد و با محلول بنزن روی ستون ژل سیلیکا بارگذاری شد. رنگیزه‌های باکتریوبروبرین با استن بنزن (۴۲:۵۸) رقیق شده، جمع‌آوری گردیده و تحت خلاء غلیظ شدند. باکتریوبرین در استن حل شد و در تاریکی با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن ذخیره شد.	۰/۱۶	[۱۰]
کاروتنوئید زانتوفیل (زرد)	جداسازی باکتری‌ها با سوسپانسیون خاک جمع آوری شده حاوی زیست توده‌ها در آب مقطر انجام شد. نمونه‌ها به شدت هم زده شدند و به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد انکوبه و سپس به مدت دو روز در محیط R2A آگار کشت شدند. از روش کشت خطی برای به دست آوردن سویه‌های خالص استفاده شد که در آن جدایه‌های انتخاب شده با توالی 16S rRNA شناسایی شدند. مواد رنگزا با استفاده از کیت DNeasy® Blood & Tissue شرکت کیاژن استخراج شدند.	۰/۰۳۲۳	[۱۰]
کاروتنوئید زانتوفیل (قرمز)	فرآیند استخراج مانند کاروتنوئید زانتوفیل (زرد) انجام شد.	۰/۰۳۳۲	[۱۰]

[1] Band gap
[2] Chromatophores

(ادامه جدول ۱)

ماده رنگزای باکتریایی	جداسازی باکتری‌ها و استخراج ماده رنگزا	η(٪)	رفرنس
کاروتنوئید زانتوفیل (نارنجی خالص)	ابتدا سلول‌ها در محیط R2 کشت و سپس سانتریفیوژ شدند. رسوب سلول‌ها در اتانل ۹۸٪ به حالت سوسپانسیون درآمد. سپس در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تیمار شدند تا مواد رنگزای قرمز به نارنجی تبدیل شوند. سپس نمونه ها دوباره سانتریفیوژ شدند و مواد رویی با غشا استریل صاف شدند. کاروتنوئیدهای استخراج شده از Hymenobacter sp. برای استفاده‌های بعدی در تاریکی و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.	۰/۰۰۸	[۲۴]
کاروتنوئید زانتوفیل (نسبتا نارنجی)	فرآیند استخراج مانند کاروتنوئید زانتوفیل (نارنجی خالص) انجام شد.	۰/۰۳	[۲۴]
کاروتنوئید لیکوپن	تولید این ماده رنگزا بدون ایزوله کردن و عملیات اضافه و از طریق دستورزی ژنتیکی جهت تولید زیاد در باکتری E.Coli BL21 انجام می‌شود.	۰/۰۵۷	[۲۵]
فتوسیستم I تریمریک (PSI)	PSI تریمریک از تیلاکوئیدهای سیانو باکتری گرمادوست Termosynechococcus جدا شد. PSI از سلول‌های منجمد جدا شده، در بافر شستشو و سوربیتول به حالت سوسپانسیون درآمده، با محتوای کلروفیل a همگن شد. پس از افزودن لیزوزیم به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد همزده شد. مخلوط حاصل سانتریفیوژ و مواد رویی دور ریخته شد. فاز باقیمانده پلت مجددا به حالت سوسپانسیون درآمده و دو بار با روش فشار فرانسوی (آمینو) با فشار سلول ۲۰۰۰۰ psi عبور داده شده و با NaBr ۳ مولار شسته شد. پس از سانتریفیوژ با شیب چگالی، نوارهای سبز نمونه PSI جمع شده با دیالیز در برابر MES و ستون تبادل آنیونی خالص شدند.	۰/۰۸	[۳۲]

۶- نتیجه‌گیری

استخراج مواد رنگزای باکتریایی فرآیندی پیچیده بوده که مستلزم شناخت ماهیت مواد رنگزا و شناسایی ویژگی‌های حلالیت آن‌ها است. روش‌های استخراج عبارتند از: استخراج در آب، حلالی، قلیایی/اسیدی، ماکروویو و فراصوت و آنزیمی که هریک برای منابع مختلف می‌تواند موثر باشد. مواد رنگزای زیستی استخراج شده از کمپلکس‌های پروتئینی (RC، BR و LH2)، مشتقات کلروفیل و کاروتنوئیدها بهترین عملکرد را در سلول خورشیدی داشته و بازده آن‌ها در حدود ۴-۰/۱۶ درصد است. در مقابل کاروتنوئیدهای زانتوفیل استخراج شده از باکتری‌های قطب جنوب کمترین عملکرد در تبدیل فوتوولتائیک (۰/۰۳-۰/۰۰۸ درصد) را دارند اما پایداری آن‌ها در برابر تابش نور بسیار بالا است. در نتیجه مواد رنگزای آنتوسیانین، سیانین و کومارین به دلیل شکاف باند پایین‌تر (کمتر از ۲/۴۶ الکترون ولت)، بازده تبدیل بالاتری را نشان می‌دهد. تعامل ماده رنگزا با سطح نیمه‌هادی، گروه‌های جانبی موجود و سازوکار تشکیل پیوند بر عملکرد سلول خورشیدی تاثیر مهمی دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مادی و معنوی پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نمایند.

۷- مراجع

1. S. Shafiee, E. Topal, "When will fossil fuel reserves be diminished?", Energy Policy, 37, 181-189, **2009**.
2. B. Parida, S. Iniyan, R. Goic, "A review of solar photovoltaic technologies", Renew. Sustain. Energy Rev., 15, 1625-1636, **2011**.

۳. م. حسین‌نژاد، م. قهاری، "مروری بر نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیانیم مورد استفاده در سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا"، نشریه مطالعات در دنیای رنگ، ۹، ۶۴-۵۵، **۱۳۹۸**.

4. D. Wu, W. Chen, T. Wang, F. Li, J. Li, E. Wang, "Synthesis of copper(II)–imidazole complex modified sandwich-type polyoxometalates for enhancing the power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells", Dye Pig. 168, 151-159, **2019**.
5. M. Hosseinnezhad, M. Ghahari, H. Shaki, J. Movahedi, "Investigation of DSSCs performance: The Effect of 1,8-naphthalimide Dyes and Na-doped TiO_2", Prog. Color Colorants Coat. 13, 177-185, **2020**.

۶. م. حسین‌نژاد، "مروری بر عملکرد سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا دارای پلیمرهای شفاف"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۰، ۱۰-۱، **۱۳۹۹**.

7. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. azeeruddin, M. Gratzel, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers", Nat. Chem. 6, 242-247, **2014**.
8. V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar, "Recent improvements in dye sensitized solar cells: a review", Renew. Sustain. Energy Rev. 52, 54-64, **2015**.
9. A. Molaeirad, S. Janfaza, A. Karimi-Fard, B. Mahyad,

"Photocurrent generation by adsorption of two main pigments of Halobacterium salinarum on TiO_2 nanostructured electrode", Biotechnol. Appl. Biochem. 62, 121-125, **2015**.
10. N. Ordenes-Aenishanslins, G. Anziani-Ostuni, M. Vargas-Reyes, J. Alarcon, A. Tello, J.M. Perez-Donoso, "Pigments from UV-resistant antarctic bacteria as photosensitizers in dye sensitized solar cells", J. Photochem. Photobiol. B Biol. 162, 707-714, **2016**.
11. L.P. Heiniger, P.G. O'Brien, N. Soheilnia, Y. Yang, N.P. Kherani, M. Gratzel, G.A. Ozin, N. tetreault, "See-through dye-sensitized solar cells: photonic reflectors for tandem and building integrated photovoltaics", Adv. Mater. 25, 5734-5741, **2013**.
12. N. Vsevolodov, "Biomolecular Electronics: An Introduction via Photosensitive Proteins", Birkhäuser Pub, **2012**.
13. G.K. Chandi, B.S. Gill, "Production and characterization of microbial carotenoids as an alternative to synthetic colors: a review", Int. J. Food Prop. 14, 503-513, **2011**.
14. D. Yu, M. Wang, G. Zhu, B. Ge, S. Liu, F. Huang, "Enhanced photocurrent production by bio-dyes of photosynthetic macromolecules on designed TiO_2 film", Sci. Report. 5, 9375-9382, **2015**.
15. Y. Lu, M. Yuan, Y. Liu, B. Tu, C. Xu, B. Liu, D. Zhao, J. Kong, "Photoelectric performance of bacteria photosynthetic proteins entrapped on tailored mesoporous WO_3-TiO_2 films", Langmuir. 21, 4071-4076, **2005**.
16. H. A. Frank, G. W. Brudvig, "Redox functions of carotenoids in photosynthesis", Biochem., 43, 8607-8615, **2004**.
17. X.F. Wang, J. Xiang, P. Wang, Y. Koyama, S. Yanagida, Y. Wada, K. Hamad, S. Sasaki, H. Tamiaki, "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**.
18. H. A. Frank, G.W. Brudvig, "Redox functions of carotenoids in photosynthesis", Biochemistry, 43, 8607-8615, **2004**.
19. G.J. Magis, M.J. den Hollander, W.G Onderwaater, J.D. Olsen, C.N. Hunter, T.J. Aartsma, R.N. Frese, "Light harvesting, energy transfer and electron cycling of a native photosynthetic membrane adsorbed onto a gold surface", Biochim. Biophys. Acta. Biomembr. 1798, 637-645, **2010**.
20. K. Woronowicz, S. Ahmed, A.A. Biradar, A.V. Biradar, D.P. Birnie, T. Asefa, R.A. Niederman, "Near- IR absorbing solar cell sensitized with bacterial photosynthetic membranes", Photochem. Photobiol. 88, 1467-1472, **2012**.
21. Q. Fu, C. Zhao, S. Yang, J. Wu, "The photoelectric performance of dye-sensitized solar cells fabricated by assembling pigment-protein complexes of purple bacteria on nanocrystalline photoelectrode", Mater. Lett. 129, 195-197, **2014**.
22. M. Dowrkin, S. Falkow, "*The Prokaryotes: Vol. 3: Archaea. bacteria: firmicutes, actinomycetes*", Springer, New York, **2006**.
23. D. Correa-Llanten, M. J. Amenabar, J. M. Blamey, "Antioxidant capacity of novel pigments from an Antarctic bacterium", J. Microbiol. 50, 374-379, **2012**
24. T. Montagni, P. Enciso, J. J. Marizcurrena, S. C. Sowinski, C. Fontana, D. Daryt, M. F. Cerda, "Dye sensitized solar cells based on Antarctic Hymenobacter sp. UV11 dyes", Environ. Sustain. 1, 89-97, **2018**.
25. S. K. Srivastava, P. Piwek, S. R. Ayakar, A. Bonakdarpour, D.P. Wilkinson, V.G. Yadav, "A biogenic photovoltaic material", Small, 14, 1870121, **2018**.
26. R. Guzel, F. Yediyidiz, Y.S. Ocak, F. Yilmaz, A. Ersoz, R. Say, "Photosystem (PSII)-based hybrid nanococktails for the fabrication of BIO-DSSC and photo-induced memory device", J. Photochem. Photobiol. A Chem. 401, 112743, **2020**.
27. S. Ranjitha, V. Aroulmoji, T. Selvankumar, C. Sudhakar, V. Harihakar, "Synthesis and development of novel sensitizer from spirulina PSII pigment with silver doped TiO_2 nano particles for bio-sensitized solar cells", Biomass Bioenergy, 141, 105733, **2020**.
28. P. P. Kanekar, S.O. Kulkarni, C. V. Jagtapi, V. S. Kadam, H. M. Pathan, "A novel approach for the development of bio-sensitized solar cell using cell lysate of a haloarchaeon *Halostagnicola larsenii* RG2.14 (MCC 2809) containing bacteriorhodopsin", Sol. Energy, 212, 326-331, **2020**.
29. T. Joerger, K. Joerger, E. Olsson, C.G. Grangvist, "Bacteria as workers in the livingfactory: metal-accumulating bacteria and their potential for materials science", Tre. BioTechnol. 21, 15-22, **2021**.
30. A. H. Zyoud, M. Dwikat, S. Al-Shakhshir, S. Ateeqr, J. Istaiwa, M. H. Halal, M. Kharoof, S. Alami, H. Kelani, G. Campet, H. S. Hilal, "ZnO nanoparticles in complete photo-mineralization of aqueous gram negative bacteria and their organic content with direct solar light", Sol. Energy Mater. Sol. 169, 30-37, **2019.**
31. S. Bhandari, D. Mondal, S.K. Nataraj, R. G. Balakrishna, "Biomolecule-derived quantum dots for sustainable optoelectronics", Nanoscale. Adv. 1, 913-936, **2019**.
32. A. Mershin, K. Matsumoto, L. Kaiser, D. Yu, M. Vaughn, M. K. Nazeeruddin, B.D. Bruce, M. Gratzel, S. Zhang, "Self-assembled photosystem-I biophotovoltaics on nanostructured TiO_2 and ZnO", Sci. Rep. 234, 1-7, **2012.**
33. E. Maleki, M. Ranjbar, S.A. Kahani, "The effect of antisolvent dropping delay time on the morphology and structure of the perovskite layer in the hole transport material free perovskite solar cells", Prog. Color Colorants Coat. 14, 47-54, **2021**.
34. Y. Qian, Y. Ni, S. Yue, W. Li, S. Chen, Z. Zhang, L. Xie, M. Sun, Y. Zhao, W. Huang, "Spiro[fluorene-9,9' -xanthene]- based universal hosts for understanding structure-property relationships in RGB and white PhOLEDs", RSC Adv. 5, 29828-29836, **2018**.
35. B. B. Carbas, A. M. Onal, "New fluorene-xanthene-based hybrid electrochromic and fluorescent polymers via donor-acceptor approach", Electrochim. Acta. 66, 38-44, **2012**.