



مروری بر مواد رنگزای طبیعی مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی نانو ساختار

مژگان حسین‌نژاد^{۱*}، کمال‌الدین قرنجیگ^{۲،۳}

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

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

۳- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴

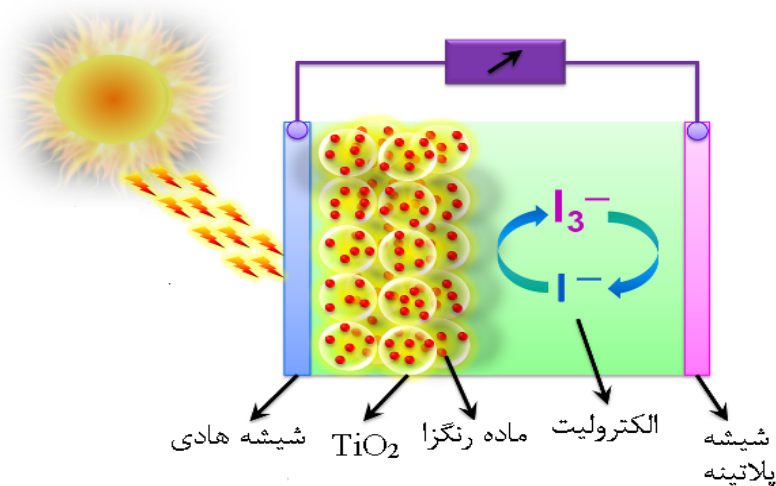
تاریخ دریافت: ۹۳/۶/۳۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۸/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۹/۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۹/۱۰

چکیده

مواد رنگزا یکی از اجزاء اصلی سلول‌های خورشیدی نانو ساختار است که نقش تولید الکترون را برعهده دارد. یکی از مهم‌ترین طبقات مواد رنگزای قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی، مواد رنگزای طبیعی است که به دلیل قیمت پایین و عدم وجود مخاطرات محیط زیستی بسیار مورد توجه هستند. اجزاء متنوعی از گیاهان مانند گلبرگ گل‌ها، برگ و پوست درختان به عنوان مواد حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی استفاده شده و عملکرد آنها مورد ارزیابی قرار گرفته است. اگر چه مواد رنگزای طبیعی کاربردهای متنوع و گسترده‌ای دارند اما این پژوهش به طور خلاصه به معرفی مواد رنگزای طبیعی قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی نانو ساختار حساس شده به مواد رنگزا می‌پردازد.

واژه‌های کلیدی

سلول خورشیدی، مواد رنگزای طبیعی، بازده تبدیل، حساس‌کننده نوری.





Review on the Natural Dye for Nanostructure Dye-sensitized Solar Cells

Mozhgan Hosseinnezhad^{1*}, Kamaladin Gharanjig^{2,3}

1-Assistant Professor, Department of organic colorants, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2-Associate Professor, Center of Excellence of color science and technology, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

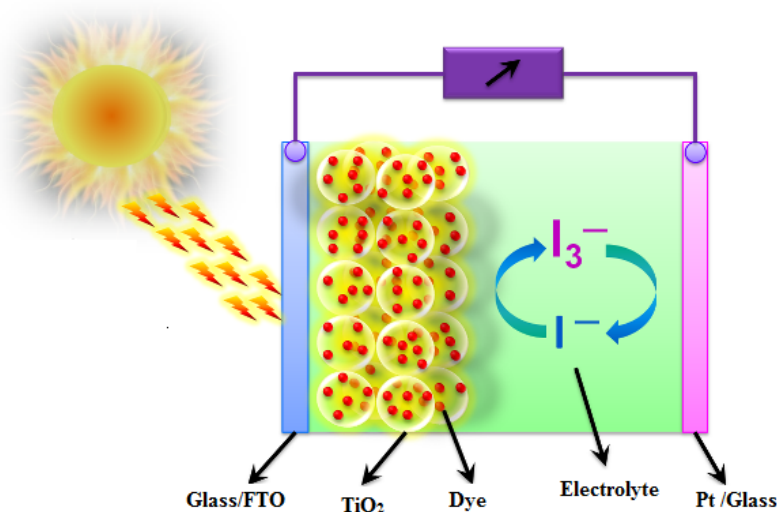
3- Associate Professor, Department of organic colorants, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

Abstract

Dyes are one of the major components of the nanostructure solar cell that their role is producing electrons. One of the most important classes of dyes utilized in solar cells is natural dyes that are highly regarded due to low cost and no environment threat. Various parts of plants such as flower petals, leaves and bark have been tested as photosensitizer materials in dye-sensitized solar cells and their performance has been investigated. Although natural dyes have various applications but, this review briefly discusses dye-sensitized solar cell based on natural dyes.

Keywords

Solar cell, Natural dyes, Conversion efficiency, Photosensitizer.



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

۱- مقدمه

اولین بار در سال ۱۹۹۱ گراتزل^۱ و همکارانش در دانشگاه پلی‌تکنیک لوزان موفق شدند به صورت موفقیت‌آمیز نمونه آزمایشگاهی سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا^۲ را تهیه نمایند [۱]. این سلول از ترکیب الکترودهای نانو ساختار و یک کمپلکس آلی- معدنی تهیه گردید. پس از آن سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا موضوع تحقیق بسیاری از پژوهشگران قرار گرفت. سلول‌های خورشیدی نانو ساختار حساس شده به مواد رنگزا به صورت شمایی در شکل ۱ نشان داده شده است [۲].

اولین بخش سلول‌های خورشیدی یک لایه نانومتری از دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز^۳ و یا اکسید روی است که بر روی یک سطح هادی (برای مثال FTO^۴) لایه‌نشانی شده است و نقش آن جمع‌آوری الکترون‌های تهییج‌یافته می‌باشد. بخش دیگر یک ماده رنگزا بوده که قابلیت تهییج در برابر نور فرودی را داشته باشد، به‌علاوه بتواند این الکترون را به باند هدایت دی‌اکسید تیتانیوم انتقال دهد. بنابراین نقش این لایه تولید الکترون می‌باشد. پس از انتقال الکترون تهییج یافته، حالت پایه ماده رنگزا توسط دریافت الکترون از الکتروولیت تشکیل شده سپس این چرخه تکرار خواهد گردید. محلول الکتروولیت باید متشکل از یک زوج یون قابل احیاء باشد که یکی از الکتروولیت‌های مرسوم زوج یون‌های (I_3^-/I^-) است [۳]. گراتزل و همکارانش برای تهیه سلول خورشیدی از کمپلکس آلی- معدنی روتنیم استفاده نمودند و پس از آن نیز با معرفی مواد رنگزایی مانند N3 [۴] و N719 [۵] در توسعه این طبقه از ترکیبات تلاش نمودند. اگر چه کمپلکس‌های آلی- معدنی به دلیل جذب بالای نور و پایداری بالا بسیار مورد توجه هستند اما معایبی نیز دارند که عبارتند از: ۱- قیمت بسیار بالا، ۲- روش تهیه پیچیده و پرهزینه، ۳- فراوانی اندک روتنیم در طبیعت و ۴- عدم جذب در محدوده زیر قرمز [۶]. به دلیل این معایب، تحقیقات برای جایگزین نمودن این بخش توسط ترکیبات عاری از فلز آغاز گردید. یکی از گزینه‌های مناسب برای جایگزینی کمپلکس‌های آلی- معدنی، مواد رنگزای طبیعی است که به دلیل قیمت ارزان، در دسترس بودن و عدم وجود مشکل زیست محیطی بسیار مورد توجه هستند [۷].

۲- مواد رنگزای طبیعی

مواد رنگزای طبیعی یک گزینه مناسب برای جایگزینی بخش گران‌قیمت حساس به نور سلول‌های خورشیدی است. در دو دهه گذشته اجزاء مختلف گیاهان مانند گلبرگ گل‌ها، برگ و پوست درختان به عنوان مواد حساس کننده در ساختار سلول خورشیدی مورد استفاده و ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که برخی از آنها عملکرد قابل قبولی در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا دارند [۸]. در ادامه به

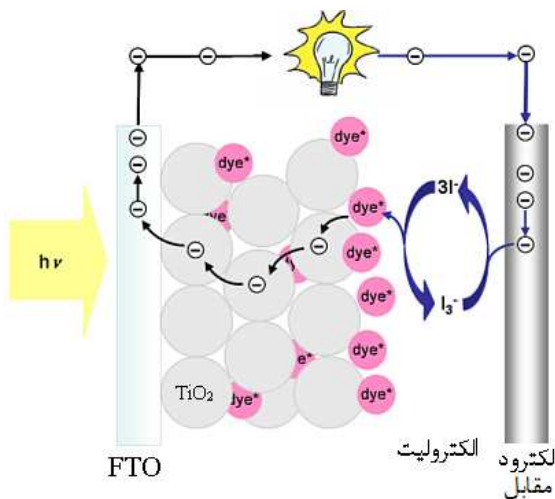
معرفی ترکیبات طبیعی قابل استفاده در سلول خورشیدی می‌پردازیم.

۱-۲- رنگدانه‌های گیاهی

رنگدانه‌های گیاهی دارای ساختارهای الکترونی مزدوج بوده که با انتقال یا انعکاس نور خورشید توسط بافت گیاهی به فام‌های گوناگون دیده می‌شوند. انسان بدون نقص کوررنگی می‌تواند طیف مرئی از ۴۳۰-۶۸۰ nm را که توسط منابع مختلف طبیعی ایجاد می‌شود به راحتی تشخیص دهد. رنگدانه‌های گیاهی براساس ساختارهای مرسوم و بیوسنتز به چهار طبقه کاراتونوئیدها^۵، فلاونوئیدها^۶، کلروفیل^۷ و آنتوسیانین‌ها^۸ تقسیم می‌شوند [۸]. هر یک از این طبقات در اجزاء مختلف منابع طبیعی گوناگون وجود داشته که پس از استخراج قابلیت استفاده در سلول‌های خورشیدی را دارند. در این ادامه به بررسی و معرفی طبقه‌های مختلف رنگدانه‌های طبیعی و کاربرد آنها در سلول خورشیدی پرداخته می‌شود.

۱-۱-۲- کاراتونوئیدها

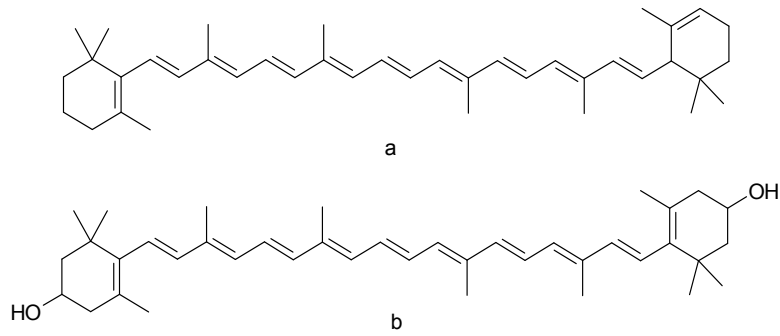
کاراتونوئیدها در بسیاری از گیاهان و میوه‌ها با رنگ‌های قرمز تیره، نارنجی و زرد وجود دارد. ساختار مولکولی کاراتونوئیدها به صورت یک زنجیر پلی‌انی ساده است که در دو انتهای آن دو حلقه وجود دارد.



شکل ۱- سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا [۲].

⁵ Carotenoids
⁶ Flavonid
⁷ Chlorophyll
⁸ Anthocyanin

¹ Gratzel
² Dye-sensitized solar cells
³ Anatase
⁴ Fluorine doped tin oxide (FTO)



شکل ۲- ساختار مولکولی (a) آلفاکارائونوئید و (b) آلفازانتوفیل [۸].

جدول ۱- ویژگی‌های فوتولتائیک مشتقات کاراتونوئیدها در سلول خورشیدی [۹-۱۵].

مرجع	η (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mA\ cm^{-2}$)	تصویر	نام
۹	۰/۲۲	۰/۳۰	۰/۲۲	۰/۲۰		میوه اژدها
۱۰	۱/۵۰	۰/۴۵	۰/۴۰	۰/۲۰		انار
۱۱	۰/۸۷	۰/۳۷	۰/۴۳	۵/۵۰		فلفل
۱۲	۱/۱۴	۰/۵۴	۰/۳۹	۵/۴۵		گل بامیه
۱۳	۰/۵۷	۰/۶۱	۰/۵۹	۱/۶۱		پوست نارنگی
۱۴	۰/۵۰	۰/۷۰	۰/۵۲	۱/۳۶		گل همیشه بهار
۱۵	۰/۸۰	۰/۴	۰/۴۳	۴/۶۵		زرشک

دارند [۸]. یکی از کاربردهای مشتقات کاراتونوئیدها سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا است که پس از استخراج از میوه یا گیاه در ساختار سلول خورشیدی اعمال می‌گردد. بازده تبدیل و ویژگی‌های فوتولتائیک^۲ برخی از این مشتقات در جدول ۱ آورده شده است [۹-۱۵].

با تغییر طول ساختار پلی‌ان، طول سیستم مزدوج تغییر می‌کند و بنابراین فام ماده رنگزا نیز تغییر خواهد کرد. اگر بر روی حلقه‌های انتهایی، اتم اکسیژن وجود داشته باشد مشتقات زانتوفیل‌ها^۱ به‌دست می‌آیند (شکل ۲). کاراتونوئیدها دارای بیشینه جذب در طول موج‌های پایین‌تر از کلروفیل هستند بنابراین با جذب نورهایی با انرژی بالا قابلیت جلوگیری از آسیب‌های غشایی و سم‌زدایی در برابر رادیکال آزاد را نیز

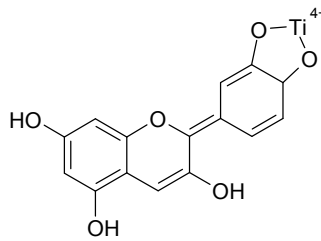
² Photovoltaic

¹ Xanthophylls

۲-۱-۲- فلاونوئیدها








تیتانیوم بسیار سریع است و از طریق جابجایی یک یون OH مخالف از سطح دی‌اکسید تیتانیوم و ترکیب آن با پروتون تزریق شده توسط ساختار فلاونوئیدها انجام می‌شود. اولین بار لودین^۱ یک ماده رنگزای فلاونوئیدها را استخراج و در ساختار سلول خورشیدی اعمال نمود که بازده تبدیل ۰/۱۲٪ را به دست آورد [۱۶]. ویژگی‌های فوتولتائیک برخی از مشتقات فلاونوئیدها در جدول ۲ ارائه شده است [۹-۱۱].

فلاونوئیدها مجموعه بزرگی از مواد رنگزای طبیعی دارای بدنه C6-C3-C6 است به عبارتی یک پایه ۱۵ کربنی شامل دو حلقه فنیل جوش خورده که توسط یک پل کربنی که خود حلقه سوم را تشکیل می‌دهد به یکدیگر متصل هستند (شکل ۳). بیش از ۵۰۰۰ فلاونوئید طبیعی از گیاهان استخراج شده است. اگر چه ساختار شیمیایی فلاونوئیدها بسیار مشابه است اما تمام آنها قابلیت جذب نور مرئی را ندارند بنابراین انتخاب یک ساختار مناسب برای استفاده در سلول‌های خورشیدی ضروری است. جذب فلاونوئیدها بر روی لایه دی‌اکسید



شکل ۳- ساختار مولکولی فلاونوئیدها [۱۶].

جدول ۲- ویژگی‌های فوتولتائیک مشتقات فلاونوئیدها در سلول خورشیدی [۹-۱۱].

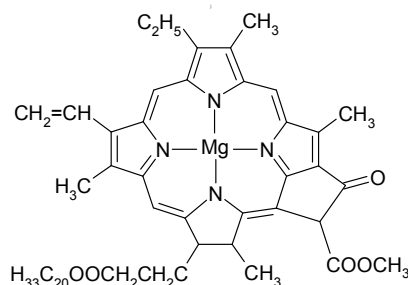
مرجع	η (%)	FF	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	تصویر	نام
۹	۰/۰۵۹	۰/۶۳	۰/۴۱	۰/۲۳		پیاز
۹	۰/۳۲	۰/۶۱	۰/۶۲	۰/۸۵		بنفشه
۱۰	۰/۴۸	۰/۴۰	۰/۳۵	۳/۴۰		مرکبات
۱۰	۱/۰۴	۰/۳۶	۰/۴۷	۶/۲۰		بلوبری
۱۰	۱/۱۷	۰/۶۳	۰/۶۷	۰/۶۹		مانگوستین
۱۰	۰/۲۸	۰/۵۶	۰/۵۴	۰/۹۱		تمشک
۱۱	۰/۴۸	۰/۷۶	۰/۲۸	۲/۲۹		توت فرنگی

¹ Ludin

۳-۱-۲- کلروفیل








کلروفیل یک رنگدانه سبز موجود در برگ سبزی‌ها، جلبک‌ها و برخی باکتری‌ها است. شش نوع ساختار متفاوت برای کلروفیل موجود در منابع طبیعی مختلف شناسایی شده است که اغلب آنها از نوع آلفا هستند. ساختار مولکولی کلروفیل شامل یک حلقه کلرین با اتم مرکزی منیزیم است که دارای دنباله‌های هیدروکربنی متنوع (بر اساس نوع کلروفیل) می‌باشد (شکل ۴). کلروفیل رنگدانه اصلی در سیستم‌های فوتوسنتز کننده طبیعی است. کلروفیل و مشتقات آن به عنوان یک ماده حساس به نور در سلول‌های خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا استفاده می‌شوند. بیشترین بازده تبدیل به‌دست آمده مربوط به مشتق متیل-ترانس-۳-کربوکسی-پیروفیورید آلفا است [۱۶]. کلروفیل دارای بیشینه طول موج جذب در ۶۷۰ nm است

بنابراین به عنوان ماده حساس به نور قابلیت استفاده در سلول خورشیدی را دارد و از آنجاکه دارای هیچ نوع فلز سنگین مضر نیز نمی‌باشد از لحاظ زیست محیطی بسیار مورد توجه است. اما^۱ و کومور^۲ مشتق کلروفیل e₆ که دارای سه گروه کربوکسیلات در ساختار مولکولی است را از طریق آبکافت کلروفیل به‌دست آوردند. طیف جذبی این مشتق مشابه کلروفیل است. این مشتق در ساختار سلول خورشیدی اعمال شده که J_{sc} Voc و FF به ترتیب ۰/۳۰۵ mAc^m²، ۴۲۶ mV و ۰/۴۵٪ است [۱۷]. ویژگی‌های فوتولتائیک برخی از کلروفیل‌های استخراج شده از منابع مختلف در جدول ۳ آورده شده است [۱۳، ۱۴، ۱۶-۱۸].



شکل ۴- ساختار مولکولی کلروفیل [۱۶].

جدول ۳- ویژگی‌های فوتولتائیک مشتقات کلروفیل در سلول خورشیدی [۱۳-۱۸].

مرجع	η (%)	FF	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	تصویر	نام
۱۳	۱/۰۲	۰/۶۳	۰/۴۰	۴/۰۴		نعناع
۱۴	۰/۳۶	۰/۶۶	۰/۵۷	۰/۹۶		برگ سبز چای
۱۴	۰/۱۵	۰/۴۷	۰/۳۸	۰/۸۲		جلبک
۱۴	۰/۴۵	۰/۳۶	۰/۲۵	۵/۰۰		باکتری سیانو
۱۶	۰/۵۹	۰/۵۹	۰/۴۱	۰/۴۶		برگ خرززه
۱۷	۰/۵۹	۰/۳۹	۰/۴۳	۳/۵۲		کلروفیل
۱۸	۰/۱۳	۰/۵۱	۰/۵۵	۰/۴۷		اسفناج

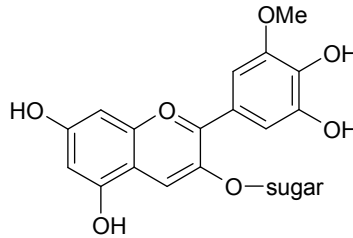
¹ Amao

² Komor

۲-۱-۴- آنتوسیانین‌ها

پیوند دهند و به راحتی روی آن جذب شوند. این ویژگی سبب می‌شود آنتوسیانین‌ها بتوانند در ساختار سلول خورشیدی استفاده شوند. بالاترین بازده تبدیل برای مواد رنگزای طبیعی مربوط به تربچه و معادل ۱/۷٪ [۹] است که متعلق به طبقه آنتوسیانین‌ها است [۱۸]. ویژگی‌های فوتولتائیک برخی از آنتوسیانین‌های استخراج شده از منابع مختلف در جدول ۴ آورده شده است [۹, ۱۰, ۱۸].

بیشترین ترکیبات طبیعی حساس به نور جزء طبقه آنتوسیانین‌ها می‌باشند. آنتوسیانین‌ها به صورت طبیعی در گل‌ها، میوه‌ها، برگ درختان، دانه‌ها و ریشه گیاهان وجود دارند. ساختار مولکولی آنتوسیانین‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. مولکول آنتوسیانین دارای گروه کربونیل و هیدروکسی است بنابراین این ترکیبات می‌توانند با سطح دی‌اکسید تیتانیم تشکیل



شکل ۵- ساختار مولکولی آنتوسیانین [۹].

جدول ۴- ویژگی‌های فوتولتائیک مشتقات آنتوسیانین در سلول خورشیدی [۹-۱۸].

مرجع	η (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mA\ cm^{-2}$)	تصویر	نام
۹	۱/۷	۰/۴۲	۰/۶۰	۶/۶		تربچه
۱۰	۱/۲۳	۰/۴۴	۰/۵۴	۵/۲۰		پرتقال خونی
۱۰	۱/۲۲	۰/۴۳	۰/۶۷	۴/۵		گل عطری
۱۰	۰/۹۸	۰/۵۲	۰/۵۴	۳/۵		برگ درخت راش
۱۸	۰/۹۵	۰/۳۶	۰/۴۷	۶/۲		گل ختمی
۱۸	۱/۵۰	۰/۵۴	۰/۵۹	۹/۰		انگور سیاه

۴- نتیجه‌گیری

آن‌ها ادامه دارد. مواد رنگزای طبیعی به چهار طبقه آنتوسیانین‌ها، فلاونوئیدها، کارتونوئیدها و کلروفیل تقسیم می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد که تمام مواد رنگزای طبیعی قابلیت استفاده در سلول خورشیدی را ندارند زیرا به دلیل عدم وجود گروه‌های عاملی مناسب مانند کربونیل و هیدروکسی امکان جذب آن‌ها بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیم وجود ندارد بنابراین انتخاب یک ساختار مناسب برای این منظور ضروری است. بالاترین بازده تبدیل به‌دست آمده برای سلول‌های خورشیدی بر پایه مواد رنگزای طبیعی مربوط به ترکیب با ۱/۷٪ در طبقه آنتوسیانین‌ها است.

سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا برای تولید انرژی الکتریکی از نور خورشیدی استفاده می‌شوند. ماده رنگزا یکی از اجزاء اصلی سلول خورشیدی است که نقش تولید الکترون را بر عهده دارد. مواد رنگزای طبیعی حساس در برابر نور یکی از گزینه‌های مناسب برای این منظور می‌باشند. ویژگی‌های این ترکیبات عبارتند از: عدم آلاینده‌گی محیط زیست، قیمت پایین تولید، مدل‌های چند رنگی قابل طراحی، فناوری آماده‌سازی ساده و دردسترس بودن گسترده. اگر چه بازده تبدیل به‌دست آمده برای مواد رنگزای طبیعی در سلول‌های خورشیدی پایین‌تر از آن است که تجاری شوند اما مطالعات برای بهبود شرایط و بهینه‌سازی

۵- مراجع

- M. Hosseinnzhad, K. Gharanjig, S. Moradian, "Effect of anti-aggregation agent on photovoltaic performance of indoline sensitized solar cells", *Mater. Technol.*, 30, 189-192, **2015**.
- J. Thomas, "Photovoltaics and thin-film transistors", <http://www.treehugger.com>, 17 February, **2007**.
- E. Becquerel, "Two layer organic photovoltaic cell", England, John Wiley & sons, **2004**.
- V. Singh, R. Kanaparathi, L. Giribabu, "Emerging molecular design strategies of unsymmetrical phthalocyanines for dye-sensitized solar cells applications", *RSC Advanced*, 4, 6970-6984, **2014**.
- G. Xue, Y. Guo, T. Yu, M. Gratzel, "Degradation mechanisms investigation for long-term thermal stability of dye-sensitized solar cells", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 1496-1511, **2009**.
- J. Halme, "Dye-sensitized nanostructures and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests", New York, Dyers Company Publication Trust, **2002**.
- L. Tain, T. Oreilly, D. Zerulla, J. Sheridan, "Characterising dye-sensitised solar cells", *Optik*, 122, 1225-1230, **2011**.
- K. Davies, "Plant pigments and their manipulation", New York, USA: Blackwell Publishing Ltd., **2004**.
- Ram, N. Nayan, "Fabrication and analysis of dye-sensitized solar cell using natural dye extracted from dragon fruit", *Int. J. Integr. Eng.*, 2, 55-62, **2010**.
- K. Wongcharee, V. Meeyoo, S. Chavadej, "Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 566-71, **2007**.
- M. H. Bazargan, "Performance of nanostructured dye-sensitized solar cell utilizing natural sensitizer operated with platinum and carbon coated counter electrodes digest", *J. Nanomater. Biostructures*, 4, 723-727, **2009**.
- G. Calogero, G. D. Marco, S. Cazzanti, S. Caramori, R. Argazzi, A. D. Carlo, "Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild Sicilian prickly pear fruits", *Int. J. Mol. Sci.*, 11, 254-267, **2010**.
- J. Fernando, G. Senadeera, "Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices", *Curr. Sci.*, 95, 663-666, **2008**.
- 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**.
- M. Hamadani, J. Safaei-Ghomi, M. Hosseinpour, R. Massoni, V. Jabbari, "Uses of new natural dye photosensitizers in fabrication of high potential dye-sensitized solar cells (DSSCs)", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 27, 733-739, **2014**.
- N. A. Ludin, A. Mahmoud, A. Mohamad, A. Kadhum, K. Sopian, N. Karim, "Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 31, 386-396, **2014**.
- Y. Amao, K. Tasuka, "Bio-photovoltaic conversion device using chlorine-e₆ derived from chlorophyll from Spirulina adsorbed on ananocrystalline TiO₂ film electrode", *Biosens Bioelectron*, 19, 843-847, **2004**.
- M. Narayan, "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 16, 208-215, **2012**.