

مروری بر مواد رنگزای کمپلکس آلی-معدنی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی

مژگان حسین‌نژاد

۱- دانشیار، الف-گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۴/۲۰ تاریخ بازبینی نهایی: ۰۰/۰۷/۰۷ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۷/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیک: ۰۰/۰۹/۲۲

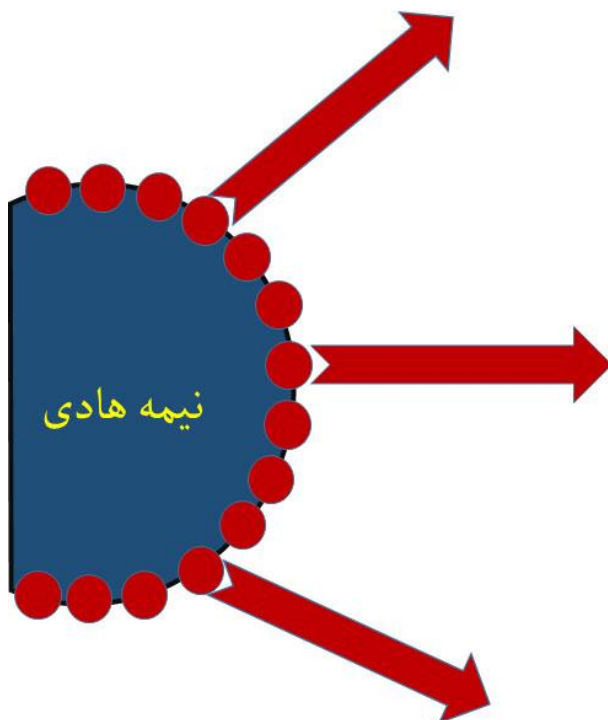
چکیده

امروزه برای تولید انرژی از سوخت‌های فسیلی که منابع پایان‌پذیر هستند، استفاده می‌شود. با توجه به میزان مصرف انرژی و روند رو به رشد آن، معرفی منابع جدید تولید انرژی ضروری است. خورشید، به عنوان یک منبع تجدیدپذیر انرژی، که علاوه بر دوست‌دار محیط‌زیست بودن، به صورت نامحدود نیز در دسترس است، توجه جامعه جهانی را به خود جلب کرده است. انرژی خورشیدی، با استفاده از ابزارهای فوتولتائیک، مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا، جایگزین ارزان و قابل قبول در مقابل ابزارهای فوتولتائیک مرسوم مانند سلول‌های خورشیدی معدنی، لایه نازک و یا هیبریدی هستند. عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا وابسته به مواد رنگزا، الکترولیت و نیمه‌هادی است. مواد رنگزای آلی-معدنی یک طبقه مهم از ترکیبات حساس به نور بوده که برای کاربرد در ساختار سلول خورشیدی مناسب هستند. این ترکیبات، عملکرد بسیار خوبی در سلول خورشیدی داشته و بازده ۲۰٪ نیز برای آن‌ها گزارش شده است. مهم‌ترین فلز مورد استفاده در سنتز این ترکیبات، روتنیم بوده که بهترین بازده را نشان داده است. این مقاله مروری بر انواع کمپلکس‌های آلی-معدنی که به عنوان حساس‌کننده (مواد رنگزا) در سلول خورشیدی قابل استفاده هستند را ارائه می‌دهد.

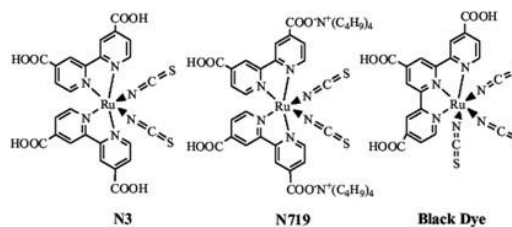
واژه‌های کلیدی

سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، حساس‌کننده، کمپلکس فلزی، روتنیم، پورفیرین.

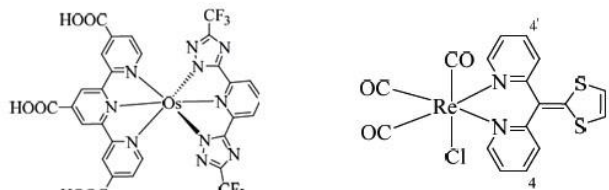
چکیده تصویری



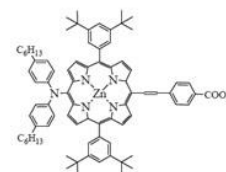
حساس‌کننده‌های آلی-فلزی بر پایه روتنیم



حساس‌کننده‌های آلی-فلزی عاری از روتنیم



حساس‌کننده‌های بر پایه پورفیرین



Review on Metal-based Complex Dyes for Dye-sensitized Solar Cells

Mozhgan Hosseinezhad ^{a, b}

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.

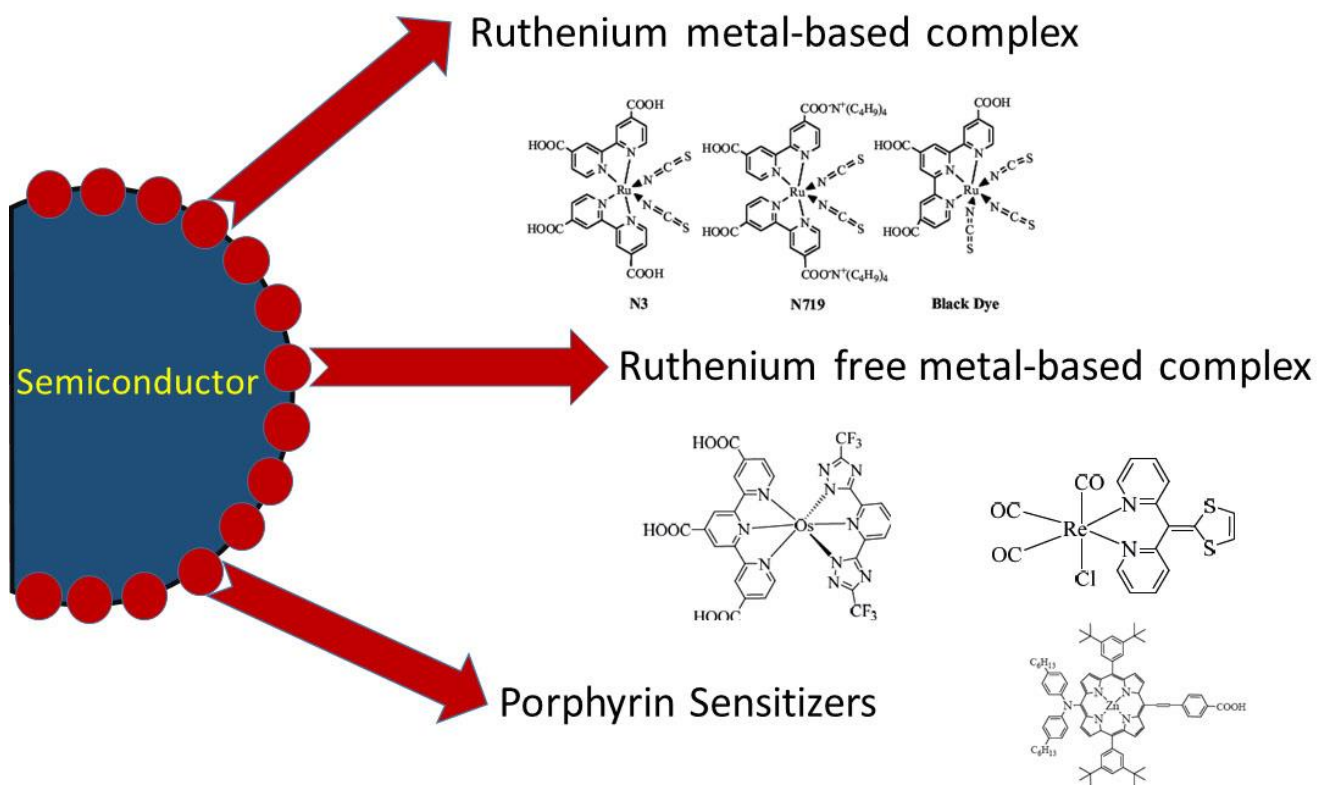
Abstract

Nowadays, fossil fuels, which are limited sources, are used to produce energy. According to energy consumption and its growing trend, it is necessary to introduce new sources of energy production. As a renewable, eco-friendly and abundant energy source, the sun has attracted the attention of the world. Solar energy is directly converted into electric energy with the help of photovoltaic devices. Dye-sensitized solar cells deliver a cheaper and dependable alternative for numerous photovoltaic devices such as mineral, thin-film, and hybrid solar cells. The performance of dye-sensitized solar cells depended on photosensitizer (Dye), electrolyte, and the semiconductor. Organometallic complex dyes are an important group of photosensitizer compounds that are suitable for use in the solar cell structure. These compounds illustrate an excellent performance in DSSCs, and an efficiency of about 17% was reported. The most important metal used in the synthesis of these compounds is ruthenium, which has shown the best efficiency. This article provides an overview of the types of organic-mineral complexes as sensitizers (dyes) in dye-sensitized solar cells.

Keywords

Dye-sensitized solar cells, Sensitizers, Metal-based complex, Ruthenium, Porphyrins.

Graphical abstract



۱- مقدمه

اکسید رسانای شفاف، لایه نیمه‌هادی، حساس‌کننده (مواد رنگزا)، الکترولیت و یک الکتروود شمارنده (الکتروود مقابل) برای تکمیل مدار الکتریکی (شکل ۱) [۴، ۵]. نقش TCO برای ایجاد هدایت پذیری زیرآیند در لایه فوتوآند و الکتروود مقابل است. شیشه یک زیرآیند ارزان، در دسترس و با شفافیت بالا می‌باشد که در ناحیه مرئی و زیرقرمز طیف الکترومغناطیس فعال است. برای ایجاد هدایت الکتریکی در شیشه، یک سمت آن با TCO پوشش داده می‌شود. برای ایجاد هدایت الکتریکی، ترکیبات مختلفی مورد ارزیابی قرار گرفته که تاکنون TCO بهترین عملکرد را نشان داده است. این ترکیب برای سایر زیرآیندها نیز قابل استفاده است اما باید شفافیت کافی برای عبور نور فراهم باشد [۶]. هریک از اجزای سلول‌های خورشیدی (فوتوآند، روش‌های لایه‌نشانی، نیمه‌هادی‌های مصرفی، الکترولیت، انواع زیرآیندها و حساس‌کننده) دارای حوزه وسیعی برای مطالعه و تحقیق بوده و موضوع پژوهش‌های زیادی می‌باشند. در این مقاله، هدف معرفی مواد رنگزای کمپلکس فلزی مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان بخش حساس‌کننده است. برای این منظور ابتدا به معرفی بخش حساس‌کننده پرداخته و در ادامه کمپلکس‌های فلزی مورد استفاده در این بخش، چالش‌ها و مزایای آن مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- حساس‌کننده در سلول خورشیدی

حساس‌کننده‌ها بخش جدایی ناپذیر از DSSC هستند. عملکرد این بخش در سلول خورشیدی، جذب نور خورشید به صورت مستقیم و تهییج در اثر جذب نور است. به عبارت دیگر الکترون ظرفیت حساس‌کننده با جذب نور خورشید، تهییج شده و به پایین‌ترین تراز خالی انرژی منتقل می‌شود. مهم‌ترین ویژگی‌های یک حساس‌کننده عبارتند از:

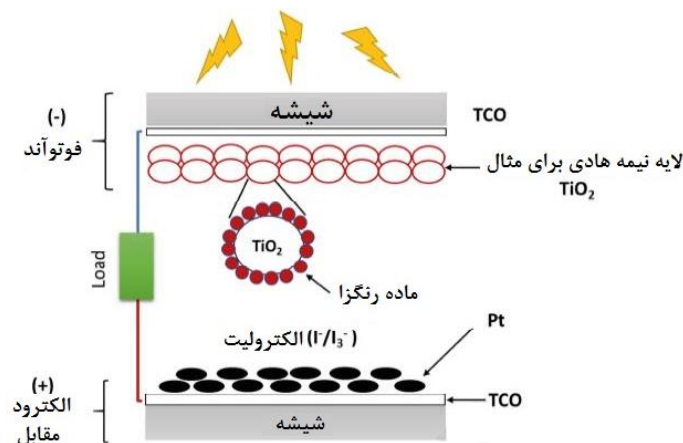
- ۱- وجود طیف جذبی وسیع که ترجیحاً بیشتر ناحیه مرئی را پوشش دهد.
- ۲- وجود گروه‌های الکترون‌کشنده قوی بر روی ساختار شیمیایی ماده رنگزا تا برهم‌کنش مناسبی بین ماده رنگزا و سطح نیمه‌هادی فراهم شود.

مصرف انرژی روزانه حدود ۱۷/۴ تراوات تخمین زده شده که این انرژی از منابعی مانند گاز طبیعی، سوخت‌های فسیلی و زغال سنگ تامین می‌شوند. آلودگی هوا و اثرات گلخانه‌ای دو نمونه مهم از مخاطرات محیط‌زیستی ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی هستند. آزاد شدن گازهایی مانند دی‌اکسیدکربن، متان و اکسیدهای نیتروژن که جاذب پرتو زیرقرمز بوده، سبب افزایش دما، ذوب شدن یخ‌ها و بالا آمدن سطح آب اقیانوس‌ها می‌شود. علاوه بر آن، سوخت‌های فسیلی یک منبع غیرتجدیدپذیر بوده که برای بازتولید آن صد‌ها میلیون سال زمان لازم است. با توجه به افزایش روزافزون نیاز به انرژی در زندگی بشر، یافتن یک منبع جایگزین برای تولید انرژی غیرقابل اجتناب می‌باشد. بنابراین معرفی منابع تولیدکننده دوست‌دار محیط‌زیست، پایدار و ارزان قیمت دارای اهمیت به سزایی است [۱، ۲].

نویدبخش‌ترین منبع انرژی تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی بوده که با تابشی در حدود ۳/۸ میلیون اگزاجول^۱ در سال در دسترس بوده و در حدود ۱۰ هزار برابر بیش از نیاز انسان‌ها است [۳]. فناوری فوتوولتائیک^۲ (PV) به دلیل امکان تبدیل انرژی نورانی خورشیدی به انرژی الکتریکی در چند دهه گذشته توجهات زیادی را به خود جلب نموده و سبب شده که مطالعات فراوانی در این حوزه انجام شود. اولین نسل از این فناوری، مربوط به سلول‌های خورشیدی سیلیکونی بوده که بازده بالایی داشته اما در مقابل دارای قیمت بالا و پیچیدگی زیادی در تولید و نگهداری هستند. برای حل این محدودیت‌ها، سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا به عنوان نسل جدید این فناوری معرفی گردید. سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا (DSSCs)، نسبت به نسل اول، قیمت پایین‌تری داشته و به شرایط محیطی حساس نیستند. به همین دلیل بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اولین DSSCs ارائه شده دارای پنج بخش اصلی بود که عبارتند از: بستر شیشه‌ای

¹ Exajoules

² Photovoltaic technologies (PV)



شکل ۱- شمایی از ساختار سلول خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا [۷].

سلول خورشیدی را تهیه کرد. در مجموع کمپلکس‌های آلی-معدنی به دو طبقه ترکیبات دارای روتنیم و عاری از روتنیم تقسیم‌بندی می‌شود [۱۲]، [۱۱] که در ادامه تشریح و بررسی خواهد شد.

۳-۱- مواد رنگزای کمپلکس آلی - معدنی دارای روتنیم

مواد رنگزای کمپلکس آلی-معدنی بر پایه روتنیم، موضوع تحقیق بسیار از گروه‌ها بوده و به عنوان ماده رنگزا در ساختار سلول خورشیدی مورد استفاده قرار گرفته است. ویژگی‌های این ترکیبات عبارتند از: بازده بالا، پایداری شیمیایی، جذب قوی انتقال بار در نور مرئی و خواص فوتوالکتروشیمیایی خوب [۱۳]. اولین بار در سال ۱۹۷۰، ترکیب تریس(۲،۲'-بای‌پیریدیل) روتنیم (II) به عنوان یک ترکیب حساس در برابر نور تهیه و معرفی گردید. از آن پس کمپلکس‌های آلی-معدنی متعددی بر پایه روتنیم تهیه گردید. تحقیقات نشان می‌دهد که این ترکیبات به دلیل توانایی بالا در جذب نور و مقاومت شیمیایی قوی یک گزینه مناسب برای کاربرد در سلول خورشیدی هستند. نتایج تجربی نیز تاییدکننده این موضوع بوده زیرا سلول‌های خورشیدی تهیه شده با این ترکیبات دارای بازده بالا در حدود ۱۰٪ و بالاتر هستند. ترکیب سیس-بیس (ایزوتیوسیاناتو) بیس (۲،۲'-بای‌پیریدیل-۴،۴'-دی‌کربوکسیلاتو) روتنیم II برای اولین بار توسط گراتزل و همکارانش تهیه و در ساختار سلول خورشیدی مورد مطالعه قرار گرفت. این ترکیب با ویژگی‌های فیزیکی خوب، تحت عنوان N3 در بسیاری از تحقیقات به عنوان ماده رنگزای شاهد استفاده می‌شود. این گروه برای توسعه و بهبود عملکرد این ترکیبات دو ماده رنگزای دیگر از همین طبقه تهیه و معرفی نمودند. دو ماده رنگزای [ایزوسیانواتو]-۲،۲'-تری‌پیریدیل-۴،۴'-تری‌کربوکسیلاتو] روتنیم II به نام Black dye و ترکیب دی (تترابوتیل‌آمونیم) سیس-بیس (ایزوسیانواتو) بیس (۴-کربوکسیلیک اسید-۴'-کربوکسیلات-۲،۲'-بای‌پیریدین) روتنیم II با عنوان N719 در سطح تجاری توسط شرکت‌های آلدریچ و مرک تولید و عرضه می‌گردد. ساختار شیمیایی این مواد رنگزا در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۴]. برای افزایش بازده و پایداری سلول‌های خورشیدی، تحقیقات زیادی بر روی توسعه و سنتز مواد رنگزای برپایه روتنیم انجام شده است. دایان و همکارانش مشتقات جدیدی از کمپلکس‌های روتنیم با بدنه دی‌آمینوبنزن با استخلاف‌های متنوع، تهیه نمودند. نتایج نشان داد این ترکیبات دارای ویژگی‌های اپتوالکترونیک خوبی بوده و برای استفاده در سلول خورشیدی بسیار مناسب هستند. سلول‌های خورشیدی تهیه شده با این ترکیبات بازدهی در حدود ۲/۲۵ تا ۰/۶۴٪ نشان دادند. پایین بودن بازده این ترکیبات به دلیل آرایش غیرهم‌صفحه آن‌ها است اما در مقابل خواص ثباتی این ترکیبات کم‌نظیر می‌باشد. بهترین نتیجه برای ماده رنگزای دارای استخلاف بنزوفنون به دست آمد، بنابراین این گروه می‌تواند در طراحی نهایی یک ماده رنگزا با بازده بالا بسیار اثربخش باشد. ساختار و نمودار پاسخ سلول خورشیدی تهیه شده با این ترکیبات در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۶].

۳- قرارگیری تراز انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی بالاتر از سطح انرژی باند هدایت نیمه هادی، برای انتقال ترمودینامیکی الکترون تهییج یافته

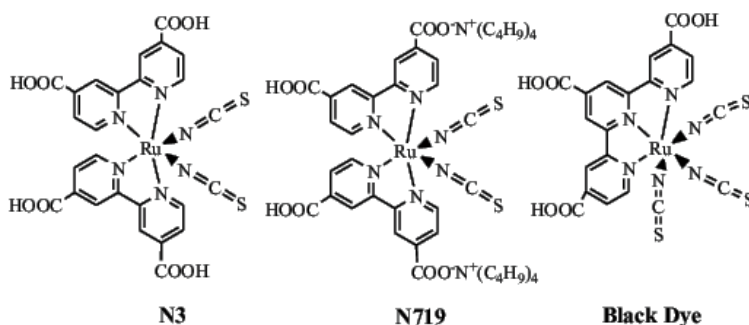
۴- قرارگرفتن سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی پر، پایین تر از سطح انرژی الکتروولت برای بازگشت سریع ماده رنگزا به حالت پایه پس از تهییج و انتقال الکترون

۵- پایداری حساس‌کننده در حدود 10^8 چرخه پاسخ باشد که معادل ۲۰ سال فعالیت و کارکرد در سلول خورشیدی است.

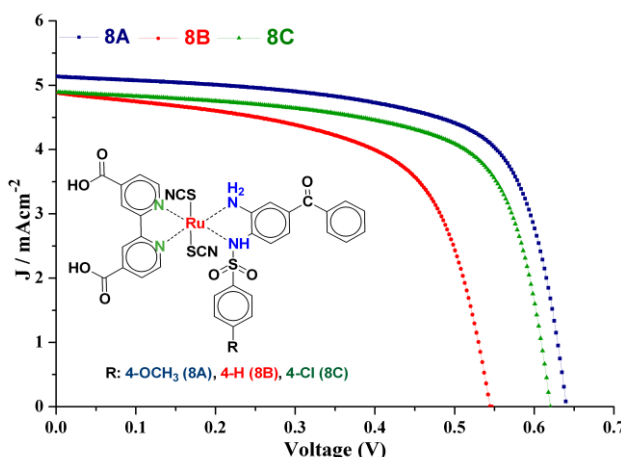
۶- پایداری مطلوب گرمایی، الکتروشیمیایی و نوری [۸].
اتصال ماده رنگزا به سطح نیمه‌هادی به شدت وابسته به گروه‌های الکترون‌کشنده، موسوم به گروه‌های لنگری است. در میان کمپلکس‌های آلی-فلزی مورد استفاده در سلول خورشیدی، ترکیبات بر پایه روتنیم بهترین عملکرد فوتوولتائیک را نشان می‌دهند. حساس‌کننده‌های مورد استفاده در سلول خورشیدی، به سه طبقه کمپلکس‌های آلی-معدنی، ترکیبات آلی عاری از فلز و مواد رنگزای طبیعی طبقه‌بندی می‌شوند. حساس‌کننده‌های آلی عاری از فلز دارای ساختار شیمیایی D- π -A هستند که در آنها D گروه دهنده، π پل مزدوج و A بخش الکترون‌کشنده است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که بازده و عملکرد این ترکیبات متأثر از شیمی الکتروولت می‌باشد به عبارت دیگر بازده فوتوولتائیک مواد رنگزای آلی در حضور الکتروولت مایع حداقل ۴۰٪ بیش از الکتروولت‌های نیمه‌جامد و یا جامد است. این نکته می‌تواند در توسعه تجاری ابزارهای فوتوولتائیک محدودیت ایجاد کند [۹]. مواد رنگزای طبیعی به دلیل قیمت پایین، دوست‌دار محیط‌زیست بودن، سهولت دسترسی و عدم سمیت، به عنوان یک گزینه مناسب برای کاربرد در سلول خورشیدی پیشنهاد می‌شوند. فلاونوئیدها، آنتوسیانین‌ها و کاروتنوئیدها در ساختار سلول خورشیدی به کار رفته و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بالاترین بازده برای مواد رنگزای مستخرج از تربچه و بر پایه آنتوسیانین به دست آمده است. با این وجود بازده این ترکیبات بسیار پایین بوده و این موضوع مهمترین مانع برای توسعه و تجاری‌سازی آن‌ها است [۱۰]. تحقیقات نشان می‌دهد که بالاترین بازده برای مواد رنگزای آلی-معدنی به دست آمده است. از طرف دیگر این ترکیبات دارای پایداری خوبی نیز می‌باشند. در ادامه به معرفی و بررسی این ترکیبات پرداخته می‌شود.

۳- مواد رنگزای کمپلکس آلی - معدنی

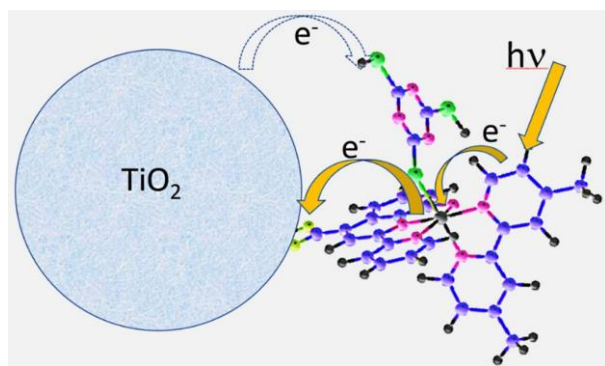
مواد رنگزای کمپلکس آلی-معدنی دارای ساختار شیمیایی پیچیده‌ای شامل یک فلز مرکزی و چند لیگاند متصل به آن می‌باشند. اتصال و ایجاد پیوند ماده رنگزا به سطح نیمه‌هادی، براساس نوع لیگاند مورد استفاده، متغیر خواهد بود. به عبارت دیگر، لیگاندهای متصل به فلز مرکزی، عامل اصلی در کنترل ویژگی‌های مختلف ماده رنگزا خواهد بود. به منظور بهبود بازده و عملکرد سلول خورشیدی حساس شده به ماده رنگزا، این بخش (لیگاندها) باید مورد توجه قرار گیرد. با اصلاح و تغییر لیگاندها، می‌توان گستره وسیعی از مواد رنگزای آلی-معدنی مناسب برای



شکل ۲- ساختار شیمیایی سه ماده رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه روتنیم [۱۵].



شکل ۳- ساختار شیمیایی و نمودار فوتوجریان-فوتولناز سلول خورشیدی بر پایه ماده رنگزای کمپلکس فلزی روتنیم [۱۶].



شکل ۴- انتقال الکترون و پدیده بازترکیب در سطح تیتانیوم حساس شده به ماده رنگزای آلی فلزی دارای لیگاند دی-متیل بای پیریدین [۱۸].

بنابراین برای هدایت موثر الکترون‌ها لازم است تعداد گروه‌های الکترون‌کننده افزایش یابد. بازده این سه ترکیب در سلول خورشیدی ۰/۳۵، ۰/۷ و ۰/۱۹ بوده که برای ترکیبات آلی- معدنی بسیار پایین است [۱۸]. لیو و همکارانش سه ماده رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه روتنیم برای استفاده در سلول خورشیدی سنتز نمودند. آنها از آرایش D-[M]-A- π -A' (شکل ۵) برای طراحی مولکولی استفاده کرده و از بنزوتیودی‌آزول به عنوان یک گروه الکترون‌گیرنده قوی در ساختار مولکولی ماده رنگزا استفاده نمودند. مواد رنگزای سنتز شده قدرت رنگی بالایی داشته و بازده ۶/۴۵-۳/۱۱٪ در ساختار سلول خورشیدی نشان دادند.

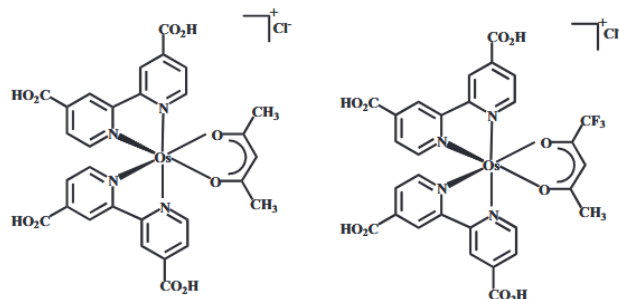
پاشایی و همکارانش سه ماده رنگزای جدید بر پایه روتنیم با حضور استخلاف ۱،۰،۱- فنانترویلین-۵،۶- دی‌ایمین به عنوان لیگاند ثابت و سه لیگاند متفاوت دیگر سنتز نمودند. در این پژوهش اثر حضور سه نوع لیگاند ایزوسیانات، ۲،۲- دی‌پیریدین-۴،۴- دی‌کربوکسیلیک اسید و دی‌ایمینوپنتانن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که ماده رنگزای دارای لیگاند دی‌ایمینوپنتانن دارای طول عمر بیشتری (تقریباً دوبرابر) نسبت به دو ترکیب دیگر است.

بازده سه ترکیب سنتز شده در سلول خورشیدی به ترتیب ۳/۴۰، ۴/۴۱ و ۶/۱۱٪ بوده و برای مقایسه افزاره‌های تهیه شده ماده رنگزای N3 به‌عنوان شاهد انتخاب گردید که بازده آن در ساختار سلول خورشیدی ۸/۳۳٪ به دست آمد [۱۷]. آرکیو و همکارانش سه ماده رنگزای جدید بر پایه کمپلکس روتنیم با استفاده از سه لیگاند، مونوکربوکسی‌تری‌پیریدین، دی‌متیل بای پیریدین و تریمر کاپتوترازین برای کاربرد در ساختار سلول خورشیدی تهیه نمودند. در این پژوهش برهم‌کنش ترکیبات سنتز شده با سطح دی‌اکسید تیتانیوم مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که برخلاف انتظار میزان پدیده بازترکیب در سطح نیمه‌هادی بسیار بالا بوده و به همین دلیل میزان جریان نوری به دست آمده بسیار کمتر از حد انتظار است (شکل ۴).

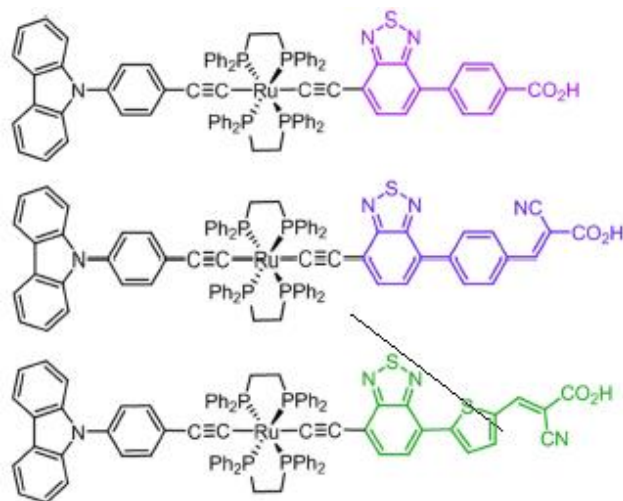
هر دو لیگاند دو و سه دندانه عملکرد مناسبی بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیوم دارند. با اینحال مواد رنگزای دارای یک گروه کربوکسی، بازده مناسبی در سلول خورشیدی ندارند. دو ماده رنگزای سنتز شده بر پایه روتنیم و اسمیم با لیگاندهای مشابه به ترتیب بازده ۸/۸۵ و ۷/۴۷٪ را نشان می‌دهند. چنانکه انتظار می‌رفت بازده ماده رنگزای بر پایه روتنیم بالاتر بوده اما قیمت تمام شده ماده رنگزای بر پایه اسمیم بسیار پایین‌تر خواهد بود [۲۲]. اسوتیا و همکارانش مروری بر روی روش سنتز مواد رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه اسمیم و عملکرد آن‌ها در سلول خورشیدی انجام دادند. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که حضور همزمان گروه‌های تیو سیانو و کربوکسی سبب بهبود بازده سلول خورشیدی شده و حتی عملکردی قابل رقابت با مواد رنگزای بر پایه روتنیم خواهد داشت. اسمیم در آرایشی با گروه‌های مذکور تهیه و با غلظت‌های (۰/۱ تا ۲ مولار) مختلف در ساختار سلول خورشیدی اعمال گردید. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت ماده رنگزا، بازده سلول خورشیدی نیز بهبود می‌یابد. در روشی دیگر، از لیگاند بتادی کتونات بیس (بای‌پیریدیل) برای سنتز مواد رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه اسمیم استفاده گردید (شکل ۶). نتایج نشان داد که حضور اتم فلورور می‌تواند بازده سلول خورشیدی را تا ۱۵۰٪ افزایش دهد. بنابراین عملکرد این مواد رنگزا بسیار وابسته به لیگاند مورد استفاده خواهد بود [۲۳].

کامردی و همکارانش یک سری مواد رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه رنیوم سنتز نمودند (شکل ۷). برای این منظور از ۴،۴-دی‌کربوکسی-۲،۲-بای‌پیریدین و لیگاندهای حاوی انواع مختلف هالید و سیانید استفاده گردید. مواد رنگزای سنتز شده دارای نشر در ناحیه ۶۵۰-۶۰۰ نانومتر با نیمه‌عمر نشر بیش از ۵۰ نانوثانیه هستند. بازده سلول خورشیدی تهیه شده با این ترکیبات در حدود ۰/۱۶۶-۰/۲۴۴٪ بوده و بالاترین بازده معادل ۰/۱۶۶٪ مربوط به استفاده از ید در ساختار ماده رنگزا بود. برای مقایسه نتایج به دست آمده از N3 به عنوان ماده رنگزای شاهد استفاده شد که بازده آن در سلول خورشیدی ۰/۴۳٪ گزارش گردید [۲۴].

این گروه در تحقیقی دیگر، یک سری از مواد رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه رنیوم با آرایش $Re(5-R-phen)(CO)_3(X)$ را سنتز نمودند که در آن Phen گروه ۱،۰،۱-فنانترویلین، CO_2NH_2 ، CO_2H ، CN و R=H گروه X کلر و پیریدین است.



شکل ۶- ساختار مواد رنگزای بر پایه اسمیم دارای لیگاند بتادی کتونات بیس (بای‌پیریدیل) [۲۳].



شکل ۵- ساختار شیمیایی سه ماده رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه روتنیم دارای گروه بنزوتیودی‌آزول [۱۹].

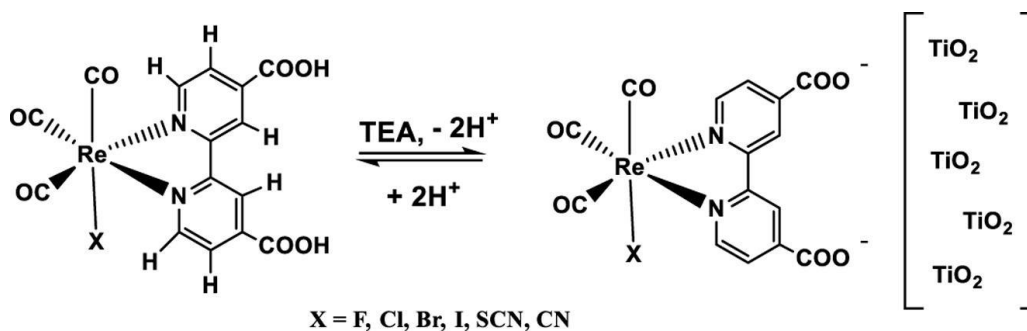
نتایج نشان داد که ماده رنگزای کمپلکس فلزی دارای گروه‌های تیاژول و سیانوآکرلیک اسید بالاترین بازده (۶/۴۵٪) را در ساختار سلول خورشیدی نشان می‌دهند [۱۹]. جین و همکارانش سه ماده رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه روتنیم با ساختار D2- π -A و آرایش Y برای استفاده در سلول خورشیدی تهیه نمودند. نتایج نشان داد که بازده سلول خورشیدی تهیه شده با این مواد رنگزا در حدود ۷/۹۶-۷/۲۴٪ می‌باشد. به منظور بررسی اثر حضور دو گروه الکترون‌دهنده یک ماده رنگزای کمپلکس فلزی با آرایش مشابه اما یک گروه الکترون‌دهنده تهیه و در ساختار سلول خورشیدی اعمال شد. نتایج نشان داد که حضور دو گروه الکترون‌دهنده، بازده افزاره را تا بیش از ۲۰٪ بهبود می‌دهد. ضمناً برای مقایسه نتایج با یک ماده رنگزای مرسوم از N719 به عنوان ماده رنگزای شاهد استفاده شد که بازده سلول خورشیدی شامل آن ۶/۷۵٪ به دست آمد. بنابراین نتایج نشان می‌دهد که مواد رنگزای سنتز شده دارای عملکرد خوب و قابل رقابت با مواد رنگزای تجاری هستند [۲۰].

۳-۲- مواد رنگزای کمپلکس فلزی عاری از روتنیم

اگرچه بازده تبدیل مواد رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه روتنیم بالا است اما محدودیت‌هایی مانند قیمت بالای روتنیم، منابع محدود طبیعی و ضریب جذب پایین آن، دانشمندان را به سوی جایگزینی این فلز ترغیب کرده است. فلزاتی برای این منظور پیشنهاد شده که: رنیوم^۱ (Rh)، اسمیم^۲ (Os) و پلاتین (Pt) [۲۱]. در ادامه به تشریح آخرین تحقیقات انجام شده بر روی این فلزات اشاره خواهد شد.

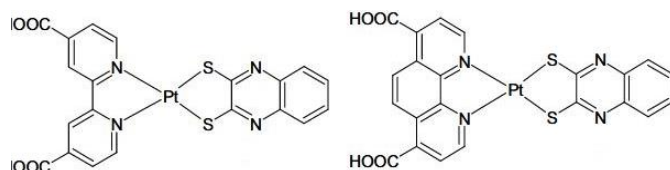
چی و همکارانش از لیگاندهای آزیولیت برای سنتز مواد رنگزای کمپلکس فلزی با استفاده از دو فلز روتنیم و اسمیم استفاده نمودند. مواد رنگزای سنتز شده در ساختار سلول خورشیدی اعمال شدند. نتایج نشان داد که

¹ Rhenium
² Osmium



X = F, Cl, Br, I, SCN, CN

شکل ۷- مواد رنگزای سنتز شده با استفاده از رنیم در ساختار شیمیایی [۲۴].



شکل ۸- ساختار شیمیایی دو ماده رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه پلاتین [۲۷].

پورفیرین ادغام چهار حلقه پیرولیک است که از طریق چهار پل متین برای تولید یک ماکروسیکل متصل شده‌اند (شکل ۹ الف). مواد رنگزای آلی بر پایه پورفیرین به دلیل رفتار نوری مناسب، حساس کننده‌های امیدوار کننده‌ای برای کاربرد در ساختار سلول خورشیدی هستند. پورفیرین‌ها دارای دو باند جذبی در ناحیه ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر و دیگری بین ۵۵۰ تا ۷۵۰ نانومتر هستند. استخلاف‌های متنوعی می‌توانند بر روی ساختار حلقوی بزرگ پورفیرین قرار گرفته و بدین‌وسیله باندهای جذبی بهینه شده و بهترین عملکرد در ساختار سلول خورشیدی به دست آید [۲۸]. در سال ۲۰۰۰، تاچیانا و همکارانش یک ماده رنگزای آلی بر پایه پورفیرین سنتز نمودند و تولید پرسرعت و ترمودینامیکی الکترون در تتراکس- (۴- کربوکسی فنیل) پورفیرین را گزارش دادند (شکل ۹ ب). آنها نشان دادند که عملکرد ماده رنگزای سنتز شده مشابه حساس کننده‌های بر پایه روتنیم است [۲۹]. سپس تحقیقات بر روی طراحی و سنتز مواد رنگزای بر پایه پورفیرین به منظور استفاده در سلول خورشیدی آغاز گردید. تجمع پورفیرین در سطح نیمه‌هادی‌ها به ویژه دی‌اکسید تیتانیم، که باعث کاهش تزریق الکترون تولیدی و ایجاد پدیده باز ترکیب قبل از انتقال الکترون به آن می‌شود، از محدودیت‌های اساسی مواد رنگزای پورفیرین است. بنابراین استفاده از مواد کمکی جهت کاهش این تجمعات ناخواسته، ضروری است. تحقیقات نشان می‌دهد که چنودئوآکسی چولیک اسید (CDCA)^۲، هگزادئوسیلمالونیک اسید (HDMA)^۳ و دی‌نئوهگزیل بیس (۳،۳-دی‌متیل بوتیل) فسفونیک اسید (DINHOP)^۴ بهترین عملکرد را به عنوان ترکیب ضد تجمع دارند. قراردادن یک زنجیره طولانی آلکیل بر روی هسته پورفیرین سبب کاهش

مواد رنگزای تهیه شده با استفاده از روش‌های دستگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت و ساختار شیمیایی پیش‌بینی شده تأیید گردید. نتایج مطالعات ولتامتری چرخه‌ای نشان داد که مواد رنگزای سنتز شده قابل استفاده در سلول خورشیدی بوده و انتقالات الکترونی به صورت ترمودینامیکی انجام می‌شود. مواد رنگزای سنتز شده دارای نشر در ناحیه ۶۰۰-۵۵۰ نانومتر با نیمه‌عمر نشر بیش از ۱۳۰ نانوثانیه هستند. بازده سلول خورشیدی تهیه شده با این ترکیبات در حدود ۱/۲۹-۰/۷۷٪ بود. برای مقایسه نتایج به دست آمده از N3 به عنوان ماده رنگزای شاهد استفاده شد که بازده آن در سلول خورشیدی ۶/۱۷٪ گزارش گردید [۲۵].

وو و همکارانش یک کمپلکس جدید بر پایه پلاتین برای استفاده در سلول خورشیدی طراحی و با استفاده از واکنش تراکمی نوونگال سنتز نمودند. طول موج بیشینه جذب ماده رنگزای سنتز شده در محلول و بر روی دی‌اکسید تیتانیم به ترتیب ۳۵۷ و ۳۹۱ نانومتر بوده که نشان‌دهنده جذب موثر در ناحیه زیرقرمز است. بنابراین این ماده رنگزا برای استفاده در افزاره‌های کاربردی در محیط‌های تاریک بسیار مناسب است. بازده سلول خورشیدی تهیه شده با این ماده رنگزا در حدود ۳/۲۸٪ گزارش شده است [۲۶]. سکار و همکارانش اثربخشی فلزات مختلف در تهیه کمپلکس‌های آلی-معدنی حساس به نور را مورد ارزیابی و بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که مواد رنگزای کمپلکس آلی-معدنی بر پایه پلاتین با آرایش مسطح مربعی حاوی لیگاندهایی از ۴،۴-دی‌کربوکسی-۲،۲-بای‌پیریدین و کوئینوزالین-۳،۲-دی‌تیولایت (شکل ۸) حساسیت قابل توجهی در برابر نور داشته و برای کاربرد در سلول خورشیدی مناسب هستند. ترکیبات اشاره شده در شکل ۸ دارای بازده تبدیل ۲/۶ و ۲/۳۳٪ می‌باشند [۲۷].

۳-۳- مواد رنگزای کمپلکس فلزی بر پایه پورفیرین^۱

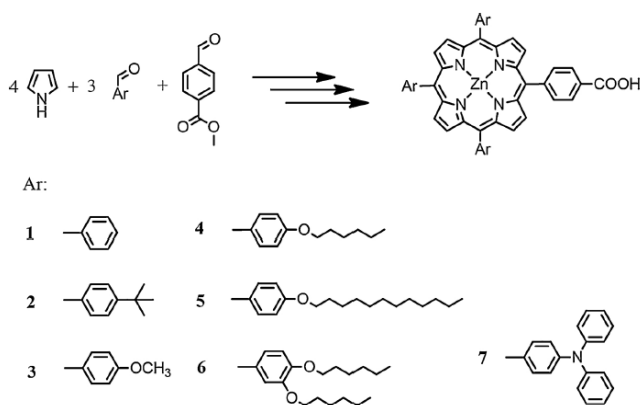
پورفیرین‌ها مواد رنگزای آلی طبیعی یا مصنوعی هستند که نقطه اشتراک آن‌ها وجود حلقه پورفیرین به عنوان جزئی از ساختار شیمیایی است.

^۲ Chenodeoxycholic acid

^۳ Hexadecylmalonic acid

^۴ Dineohexyl bis (3,3- dimethylbutyl) phosphinic acid

^۱ Porphyrin



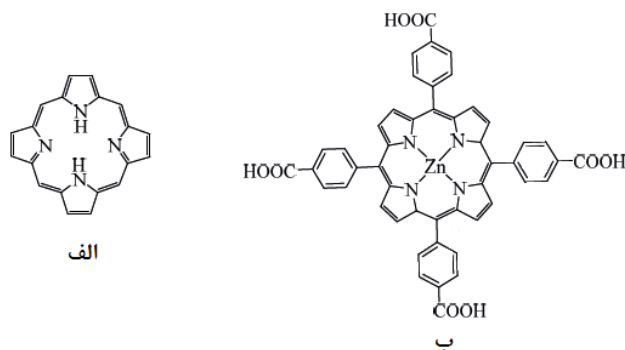
شکل ۱۰- ساختار شیمیایی مواد رنگزای سنتز شده بر پایه پورفیرین روی [۳۲].

۴- نتیجه‌گیری

هدف از این مقاله، معرفی اجمالی امیدوارکننده‌ترین طبقه مواد رنگزا یعنی ترکیبات آلی-معدنی است که به عنوان حساس کننده در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا قابل استفاده هستند. چنانکه پیش از این اشاره شد، انواع حساس کننده‌ها شامل ترکیبات آلی-معدنی، مواد آلی عاری از فلز و ترکیبات طبیعی می‌باشند. از دیدگاه زیست محیطی بهترین گزینه، ترکیبات طبیعی می‌باشند اما این مواد اغلب دارای بازده بسیار پایینی (کمتر از ۰.۲٪) هستند. اگرچه بازده ترکیبات آلی بالاتر از مواد طبیعی است اما همچنان از بازده ترکیبات آلی-معدنی فاصله بسیار زیادی دارد. اولین ماده رنگزای آلی-معدنی که به عنوان حساس کننده در سلول خورشیدی استفاده شد بر پایه روتنیم بود که کمترین بازده آن بیش از ۱۰٪ بود. امروزه، ترکیبات بر پایه روتنیم تجاری شده‌اند، اما همچنان با چالش‌هایی مانند هزینه‌های زیاد تولید، پیچیدگی سنتز و خالص‌سازی و محدودیت منابع روبرو می‌باشند. تاکنون بیشترین بازده برای ترکیب آلی-معدنی سنتز شده با استفاده از روتنیم و حلقه‌های فنیل استخلاف شده به عنوان لیگاند (دو گروه الکترون‌دهنده)، در حدود ۲۰٪ گزارش شده است. حساس کننده‌های برپایه پورفیرین یک طبقه امیدبخش برای استفاده به عنوان حساس کننده در سلول‌های خورشیدی هستند. آرایش شیمیایی این طبقه مانند مواد رنگزای آلی عاری از فلز به صورت معماری D-π-A با انتخاب استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده، می‌تواند بازده بسیار خوبی از سلول خورشیدی ارائه دهد. نقطه ضعف این طبقه، ایجاد تجمع‌های ناخواسته بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیم در هنگام لایه نشانی بوده که می‌توان با قراردادن گروه‌های آلکیل زنجیره بلند، این محدودیت را کنترل نمود. میانگین بازده این ترکیبات در سلول خورشیدی در حدود ۱۲٪ تخمین زده شده است. اغلب حساس کننده‌های معرفی شده دارای بیشینه جذب در محدود ۴۵۰-۵۵۰ نانومتر بوده که این بدان معنا است که اغلب این ترکیبات دارای فام‌های نارنجی تا قرمز هستند. بنابراین تحقیقات آینده باید متمرکز بر روی معرفی مواد رنگزایی باشد که در طول موج‌های طولانی در نزدیکی زیر قرمز جذب داشته باشند و دارای سرعت تزریق الکترون بالایی به سطح نیمه‌هادی باشند. در

تجمعات ناخواسته و ایجاد برهم‌کنش مناسب بین ماده رنگزا، دی‌اکسید تیتانیم و الکترولیت می‌گردد [۲۸]. در ادامه چند پژوهش انجام شده در این خصوص تشریح می‌گردد.

یان و همکارانش برای اولین بار از استخلاف تری‌پتیسین^۱ بر روی پورفیرین استفاده نموده و دو ماده رنگزا برای کاربرد در سلول خورشیدی تهیه نمودند. تحقیقات نشان داد که استفاده از این استخلاف، سبب تولید ماده رنگزایی با ساختاری سخت شده که تجمعات ناخواسته بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیم را به حداقل می‌رساند. از طرف دیگر این استخلاف از اختلاط ماده رنگزا با انواع الکترولیت نیز جلوگیری می‌کند و حساسیت در برابر نور بسیار بالایی دارد. مواد رنگزای سنتز شده در ساختار سلول خورشیدی بازده‌ای در حدود ۲۶٪ ارائه نمودند [۳۰]. ژاوو و همکارانش مواد رنگزای حساس به نور با آرایش D-π-A بر پایه پورفیرین را سنتز نموده و اثر گروه‌های الکترون‌دهنده بر روی خواص فوتوولتائیک را مورد ارزیابی قرار دادند. برای این منظور از دو گروه الکترون‌کشنده اسید سالیسیلیک و اسید بنزوئیک استفاده نمودند. نتایج نشان داد که بازده این مواد رنگزا در سلول خورشیدی به ترتیب ۱۲/۷ و ۱۰/۵٪ می‌باشد، بنابراین گروه الکترون‌کشنده اسید سالیسیلیک، عملکرد بهتری در سلول خورشیدی دارند. از طرف دیگر برای کاهش اثر تجمعات ناخواسته از گروه‌های آلکیل زنجیر بلند بر روی بدنه اصلی استفاده گردید [۳۱]. ژاو و همکارانش یک سری از پورفیرین روی با آرایش A3B را برای استفاده در سلول خورشیدی سنتز نمودند (شکل ۱۰). در این ترکیبات از استخلاف‌های مختلف آلکیل مانند فنیل، متوکسی‌فنیل، دودکسیل‌کسی‌فنیل، هگزیل‌کسی‌فنیل، دی‌فنیل‌آمینو به عنوان گروه الکترون‌دهنده و اسید کربوکسیلیک به عنوان گروه الکترون‌کشنده استفاده شد. اثر تعداد و طول زنجیره‌های آلکیل بر روی خواص فوتوولتائیک ترکیبات سنتز شده، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این عوامل بر روی خواص فوتوولتائیک موثر است و با افزایش طول زنجیره، بازده سلول خورشیدی افزایش می‌یابد که تایید کننده نتایج سایر تحقیقات منتشر شده بود. بالاترین بازده به دست آمده در این تحقیق، معادل ۸/۲۹٪ است [۳۲].



شکل ۹- ساختار شیمیایی (الف) پورفیرین و (ب) ماده رنگزای سنتز شده برپایه پورفیرین توسط تاجیبانا [۲۹].

¹ Triptycene

تشکر و قدردانی

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

دو دهه گذشته، پیشرفت‌های زیادی در زمینه توسعه ابزارهای تولیدکننده انرژی به دست آمده است. اما امروزه بیشتر از هر زمان دیگر لازم است که تحقیقات بر روی تولید ابزارهای تامین‌کننده انرژی با پایداری بالا و قابلیت تجاری شدن متمرکز شود.

۵- مراجع

1. B. Seger, *General rights Global Energy Consumption: The Numbers for Now and in the Future*, 2017.
۲. م. حسین نژاد، م. قهاری، "مروری بر نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیانیم مورد استفاده در سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا"، نشریه مطالعات در دنیای رنگ، ۹، ۵۵-۶۴، ۱۳۹۸.
3. M.A. Hasan, K. Sumathy, "Photovoltaic thermal module concepts and their performance analysis: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 1845-59, 2010.
4. D. Ganta, K. Combrink, R. Villanueva, "Advances in Solar Energy Research", Springer publication, chapter 3, p. 129-155, 2019.
5. J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68, 234-246, 2017.
6. T. Minami, "Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes", *Thin Solid Films.* 516, 5822-5828, 2008.
7. M. Yahy, A. Bouziani, C. Ocak, Z. Seferoğlu, M. Sillanpää, "Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions", *Dye Pigm.* 192, 109227, 2021.
8. F. Babar, U. Mehmood, H. Asghar, M. H. Mehdi, A. Ul Haq Khan, H. Khalid, N. Ul Huda, Z. Fatima, "Nanostructured photoanode materials and their deposition methods for efficient and economical third generation dye-sensitized solar cells: A comprehensive review", *Renew. Sustain Energy Rev.* 129, 109919, 2020.
9. D. K. Kumar, J. Kříž, N. Bennett, B. Chen, H. Upadhayaya, K. R. Reddy, V. Sadhu, "Functionalized metal oxide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs): A review", *Mater. Sci. Energy Technol.* 3, 472-481, 2020.
10. M. Hosseinneshad, K. Gharanjig, M. Khodadadi Yazdi, P. Zarrintaj, S. Moradian, M. R. Saeb, F. J. Stadler, "Dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers: A green view from Iran", *J. Alloy Compoun.* 828, 154329, 2020.
11. J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 5848-5860, 2012.
12. M. Seifpanah Sowmehearaee, M. Ranjbar, M. Abedi, F. Rouhani, A. Morsali, "The Effect of Zn (II) Containing Metal-Organic Frameworks on Perovskite Solar Cells", *Prog. Color Colorants Coat.* 14, 259-267, 2021.
13. S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin, "Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell", *Sol. Energy.* 80, 209-214, 2006.
14. E. Kouhestanian, S. A. Mozaffari, M. Ranjbar, H. Salar Amoli, "Enhancing the electron transfer process of TiO₂-based DSSC using DC magnetron sputtered ZnO as an efficient alternative for blocking layer", *Org. Electron.* 86, 105915, 2020.
15. S. Shalini¹, R. Balasundaraprabhu, T. Satish Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu, S. Prasanna, "Enhancing the electron transfer process of TiO₂-based DSSC using DC magnetron sputtered ZnO as an efficient alternative for blocking layer", *Int. J. Energy Res.* 40, 1303-1320, 2016.
16. S. Dayan, N. Kayaci, N. K. Özpozan, "Improved performance with molecular design of Ruthenium(II) complexes bearing diamine-based bidentate ligands as sensitizer for dye-sensitized solar cells (DSSC)", *J. Mol. Struct.* 1209, 127920, 2020.
17. B. Pashaei, H. Shahroosvand, "Molecularly Engineered Ruthenium Polypyridyl Complexes for using in Dye-sensitized Solar Cell", *Inorg. Chem. Commun.* 112, 107737, 2020.
18. J.S. Aguire-Araque, R.R. Guimaraes, H.E. Toma, "Chemistry of ternary monocarboxyterpyridine-bipyridinetrimercaptotriazine ruthenium complexes and application in dye sensitized solar cells", *Polyhedron.* 182, 114513, 2020.
19. S. Lyu, C. Bertrand, T. Hamamura, L. Ducasse, T. Toupance, C. Olivier, "Molecular engineering of ruthenium-diacetylilide organometallic complexes towards efficient green dye for DSSC", *Dye Pigm.* 158, 326-333, 2018.
20. L. Jin, Sh. Shi, C. Zhao, X. Yu, J. Lu, Q. Wang, Y. Wei, "Y-shaped organic dyes with D2-π-A configuration as efficient co-sensitizers for ruthenium-based dye sensitized solar cells", *J. Power Sourc.* 481, 2021, 228952.
21. S. Arora Abrol, C. Bhargava, P. Kumar Sharma, "Material and its selection attributes for improved DSSC", *Matertoday*, 42, 1477-1484, 2021.
22. Y. Chi, K. L. Wu, T.C. Wei, "Ruthenium and Osmium Complexes That Bear Functional Azolate Chelates for Dye-Sensitized Solar Cells", *ACES*, 10, 1098-1115, 2015.
23. T. Swetha, K.R. Reddy, S.P. Singh, "Osmium polypyridyl and their applications to dye-sensitized solar cells", *J. Chem. Sco. Japan*, 15, 457-474, 2019.
24. V. Komreddy, K. Ensz, H. Nguyen, D.P. Rillema, "Synthesis and characterization of rhenium(I) 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine tricarbonyl complexes for solar energy conversion", *Inorg. Chem. Acta.* 511, 119815, 2020.
25. V. Komreddy, K. Ensz, H. Nguyen, D.P. Rillema, "Design, synthesis, and photophysical properties of Re(I) tricarbonyl 1,10-phenanthroline complexes", *J. Mol. Struct.* 1223, 128739, 2021.
26. W. Wu, X. Xu, H. Yang, J. Hua, X. Zhang, L. Zhang, Y. Long, H. Tian, "D-π-M-π-A structured platinum acetylilide sensitizer for dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem.* 21, 10666-10671, 2011.
27. N. Sekar, V.Y. Gehlot, "Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments", *Resonance.* 15, 819-831, 2019.

28. L. Zhang, J.M. Cole, "Dye aggregation in dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem A*, 5, 19541-19559, **2017**.
29. Y. Tachibana, S.A. Haque, I.P. Mercer, J.R. Durrant, D.R. Klug DR, "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**.
30. M. Yan, Q. Wang, Y. Zhu, M.L. Han, Y. Yan, J. Zheng, "Effect of triptycene unit on the performance of porphyrin-based dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 416, 11335, **2021**.
31. H. Zhou, J.M. Ji, H.K. Kim, "Porphyrin sensitizers with acceptor structural engineering for dye-sensitized solar cells", *Dye Pigment*, 187, 109082, **2021**.
32. A.V. Ezhov, A.E. Aleksandrov, K.A. Zhdanova, A.P. Zhdanov, I.N. Klyukin, K. Y. Zhizhin, N. A. Bragina, A. F. Mironov, A. R. Tameev, "Synthesis of Zn(II) porphyrin dyes and revealing an influence of their alkyl substituents on performance of dye-sensitized solar cells", *Synth. Metal*, 269, 116567, **2020**.