سنتز و مشخصه‌یابی رنگدانه آلی پورفیرین *TCPP* در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه *DSSC*

اصغر حجازی پور*، محمدرضا زمانی میمیان؛ دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فیزیک
سولماز زرگری؛ دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی
ادریس فیض‌آبادی؛ دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فیزیک

چکیده

در این تحقیق رنگدانه‌ای آلی به‌نام پورفیرین [۱](***TCPP***) ساخته و برای مشخصه‌یابی این رنگدانه طیف جذبی ***UV-Vis*** آن گرفته شد و با نمونه‌های سایر مقاله‌ها مقایسه شد. از این رنگدانه در ساخت سلولی خورشیدی حساس شده با رنگدانه [۲](***DSSC***) استفاده شد که پس از مشخصه‌یابی این سلول، عملکرد آن اندازه‌گیری و مشاهده شد. طیف جذبی پورفیرین به‌دست آمده در این پژوهش منطبق با نمونه‌های مشابه در سایر مقاله‌های خارجی و داخلی است که صحت کیفیت پورفیرین به‌دست آمده را تأیید می‌کند و شدت جذب زیادی برای این رنگدانه به‌دست آمد که منجر به افزایش جذب این رنگدانه در ناحیهٔ نور مرئی می‌شود. سلول ساخته شده بر پایهٔ این رنگدانه عملکرد خوبی در مقایسه با موارد مشابه دارد، به‌طوری‌که ولتاژ مدار باز ۰/۴۹ ولت و چگالی جریان اتصال کوتاه ۳/۶ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و بازدهی ۰/۷% به‌دست آمد.

مقدمه

رنگدانه‌ها به‌عنوان مادهٔ حساس به نور درسلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه (*DSSC*) نقش مهمی در جذب نور خورشید و تولید فوتوالکترون دارند. مکانیزم عمل رنگدانه در سلول*DSSC* بدین صورت است که ابتدا فوتون‌های نور ورودی به سلول با رنگدانه جذب می‌شوند.هر رنگدانه بر اساس اختلاف انرژی بین تراز *HOMO* و تراز *LUMO* آن رنگدانه، تعدادی از این فوتون‌ها که انرژی آن‌ها با اختلاف انرژی این دو تراز برابر باشد را جذب می‌کند. فوتون جذب شده با رنگدانه، یک الکترون را از تراز *HOMO* رنگدانه برانگیخته کرده و به تراز *LUMO* آن منتقل می‌کند و از آن‌جا وارد تراز نوار رسانش نیمه رسانای TiO_2 می‌شود. سپس TiO_2، که لایه‌ای نازک متخلخل است، این الکترون را به‌سمت الکترود آند سلول منتقل کرده و وارد مدار می کند [۱].

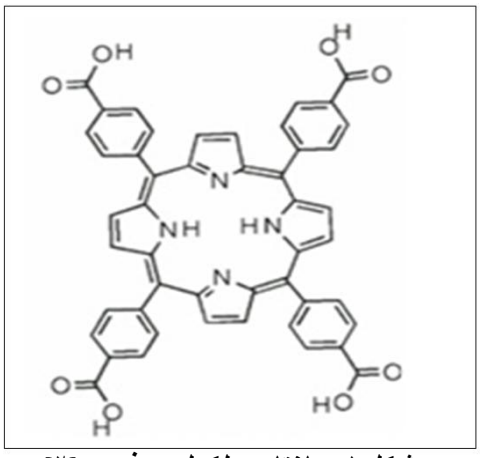
واژه‌های کلیدی: سلول خورشیدی, رنگدانه، پورفیرین
دریافت ۹۲/۲/۱۴ پذیرش ۹۳/۴/۳

***نویسنده مسئول** asghar_hejazipour@physics.iust.ac.ir

۱. Tetrakis 4-Carboxy Phenyl Porphyrine ۲. Dye-Sensitized Solar Cell

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

اختلاف انرژی ترازهای *HOMO* و *LUMO* در رنگدانه که مستقیماً روی شدت جذب نور با رنگدانه تأثیرگذار است، گسترهٔ طول موجی‌ای که رنگدانه در آن گستره دارای پیک‌های جذبی باشد، توانایی رنگدانه در برقرار کردن اتصال با نیم‌رسانای TiO_2، از جمله عواملی هستند که در افزایش یا کاهش بازدهی، تأثیرگذارند. در این مقاله رنگدانه‌ای آلی به‌نام پورفیرین، سنتز و مشخصه یابی شد. ساختار مولکول پورفیرین در شکل ۱ آمده است:



شکل ۱. ساختار مولکول پورفیرین [۲]

رنگدانه ***TCPP*** دارای چهار گروه کربوکسیل برای اتصال به سطح TiO_2 است. چنان‌که از شکل این مولکول مشخص است این مولکول دارای یک ساختار کاملا متقارن است. ساختار کاملاً متقارن مولکول ***TCPP***، باعث شده است که از میان فوتوالکترون‌های تولید شده به‌وسیلهٔ این مولکول، فقط تعدادی از آن‌ها موفق به انتقال به نیم‌رسانای TiO_2 شوند، زیرا فوتوالکترون‌های تولید شده در مولکول ***TCPP***، تحت کشش چهار نیروی یک‌سان به‌وسیلهٔ گروه‌های ***COOH–*** از چهار طرف هستند، که برآیند نیروهای وارد شده به بسیاری از این الکترون‌ها صفر است و عملاً چنین الکترون‌هایی از مولکول خارج نمی‌شوند. بنا بر این تنها آن دسته از فوتوالکترون‌های تولیدی در مولکول ***TCPP*** به نیم‌رسانای TiO_2 منتقل می‌شوند که برآیند نیروهای وارد بر آن‌ها از طرف چهار گروه کربوکسیل، صفر نباشد. بنا بر این تعداد فوتوالکترون‌های تزریق شده از مولکول ***TCPP*** به نیم‌رسانای TiO_2 بسیار کاهش می‌یابد که این امر باعث کاهش چگالی جریان سلول و متعاقباً کاهش بازدهی سلول ساخته شده بر پایه این رنگدانه خواهد شد. در مقالهٔ حاضر برای نخستین بار در ایران از این رنگدانه برای ساخت سلول‌های خورشیدی ***DSSC*** استفاده شد. از آن‌جا که می‌توان به‌همراه این رنگدانه از رنگدانه‌های مکمل دیگری برای ساخت سلول‌های ترکیبی که منجر به افزایش گستره طیف جذبی سلول می‌شود استفاده کرد، ساخت این سلول مقدمه‌ای برای انجام این امر گردید.

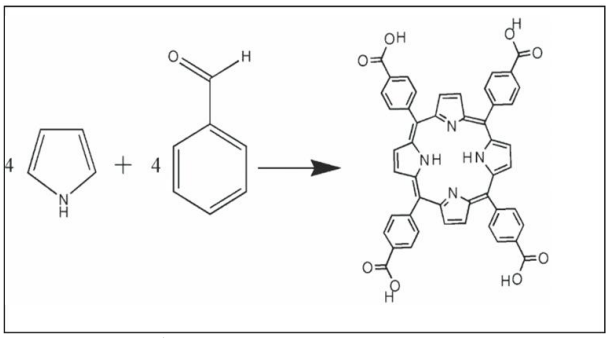
مراحل آزمایش و بحث

با توجه به ساختار بحث شده در بخش قبل، این مراحل برای ساخت پورفیرین طی شد:

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

۷۰ میلی‌لیتر اسید پروپیونیک به‌عنوان کاتالیزور و محیط واکنش، درون بالنی ته‌گرد ریخته شد سپس ۰/۰۰۴ مول از ماده ۴-کربوکسی بنزآلدهید به اسید در حال رفلاکس اضافه شد. پس از ۱۵ دقیقه، محلول ۰/۰۰۷ مول پیرول در اسید پروپیونیک قطره قطره به محیط واکنش اضافه شد و رفلاکس به‌مدت ۲ ساعت ادامه یافت. محلول جگری رنگ حاصل حاوی رسوب تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین است. پس از سرد شدن محلول تا دمای محیط و فیلتر کردن آن ، این رسوب جدا شد و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا اسید پروپیونیک آن شسته شود و دیگر بوی اسید پروپیونیک ندهد. در پایان رسوب حاصل با ستون کروماتوگرافی به‌وسیلهٔ حلال متانول خالص‌سازی شد.

Pyrolle + (4-Carboxybenzaldehyde) → TCPP



شکل ۲. واکنش شیمیایی سنتز پورفیرین

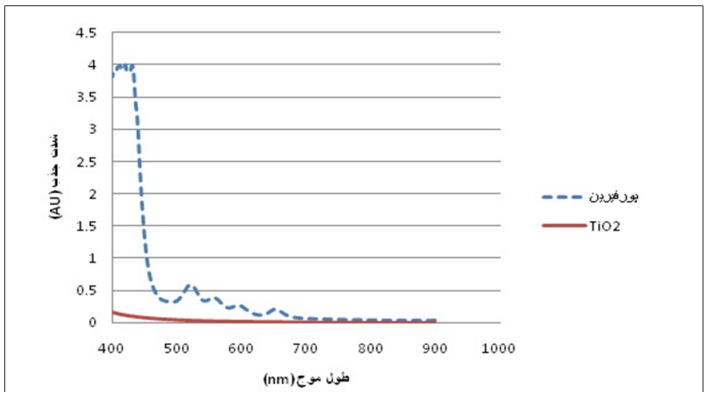
برای مشخصه‌یابی این رنگدانه ابتدا یک لایه نانومتخلخل از خمیر TiO_2 را روی یک زیرلایهٔ شیشه‌ای به ابعاد ۲/۵×۲/۵ سانتی‌متر نشانده و در دمای ۴۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت نیم ساعت سینتر شد. پس از خنک شدن لایهٔ TiO_2 تا دمای اتاق، طیف جذبی این لایه با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل *Rayliegh UV*-۲۱۰۰ آزمایشگاه اسپکتروسکوپی دانشکدهٔ فیزیک دانشگاه علم و صنعت ایران گرفته شد.

سپس این لایه را درون محلول ۰/۴ میلی‌مولار اتانولی پورفیرین به‌مدت ۱۵ ساعت غوطه‌ور کرده تا رنگدانه جذب لایه TiO_2 شود. پس از آن لایهٔ TiO_2 را از رنگدانه خارج کرده و به‌مدت ۵ دقیقه با اتانول شست و شو داده شد. در نهایت لایهٔ TiO_2 حساس شده با رنگدانه پورفیرین، به‌مدت ۳۰ ثانیه با گاز نیتروزن خشک شد. برای گرفتن طیف جذبی رنگدانه پورفیرین, طیف جذبی لایهٔ TiO_2 حساس شده به رنگدانه پورفیرین دوباره گرفته شد. طیف جذبی هر دو نمونه در شکل ۳ آورده شده است. دیده می‌شود که پورفیرین جذب شده در سطح TiO_2 شدت جذب بسیار زیادی دارد. از آن‌جاکه رنگدانه‌های آلی شدت‌های جذب زیادی دارند [۳] بنا بر این انتظار می‌رود که پورفیرین هم که رنگدانه‌ای آلی است، چنین رفتاری را نشان دهد.

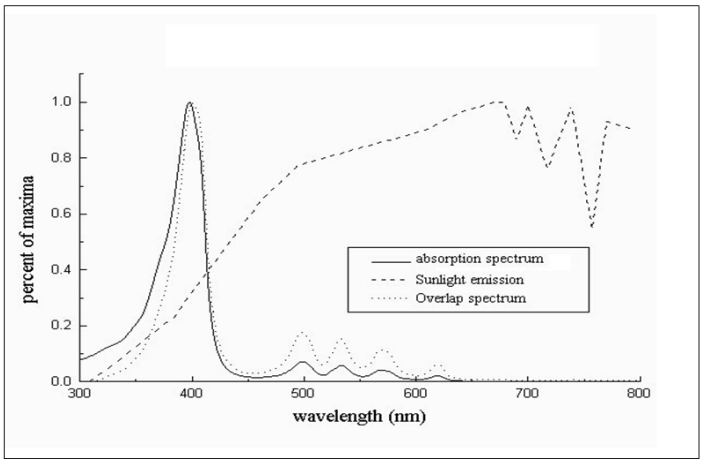
با مقایسهٔ طیف جذبی پورفیرین سنتز شده در این مقاله با طیف جذبی پورفیرین در مقاله‌های مختلف می‌توان به صحت نتایج به‌دست آمد اطمینان حاصل کرد. به‌عنوان مثال ترونشین[۱] و همکارانش یک رنگدانه پورفیرین سنتز و مشخصه‌یابی کردند که در آن، چهار پیک جذبی کوچک و یک پیک جذبی بزرگ در طیف جذبی پورفیرین مشاهده شد (شکل ۴).

۱. *M. Tronchin*

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

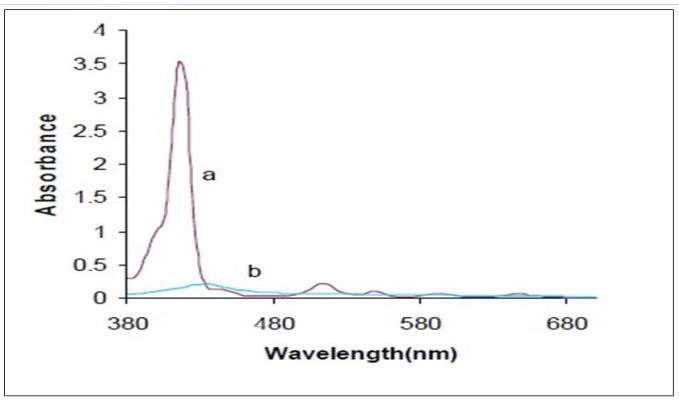


شکل۳. مقایسه شدت جذب پورفیرین و TiO_2



شکل ۴. طیف جذبی پورفیرین سنتز شده به‌وسیلهٔ ترونشین و همکارانش با خط توپر نشان داده شده است [۴]

همچنین دکتر کاشانی مطلق و همکارانش طی پژوهشی که در آن به کاربردهای پورفیرین در پزشکی پرداخته است، طیف جذبی پورفیرین و پیک‌های جذبی آن را اندازه‌گیری کرده است (شکل ۵).



شکل ۵. طیف جذبی *a*) محلول پورفیرین در کلروفرم ، *b*) نانوذرات پورفیرین که توسط دکتر کاشانی مطلق و همکارانش سنتز شده است.*[5]*

با مقایسهٔ مشخصات مربوط به رنگدانه پورفیرین سنتز شده در این مقاله با آنچه تاکنون پژوهشگران فوق الذکر انجام داده‌اند و اطمینان یافتن از درستی سنتز انجام شده، این رنگدانه در ساخت یک سلول *DSSC*

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

استفاده شد. مراحل ساخت سلول به اختصار بدین‌صورت انجام شد :

برای تهیه آند، لایهٔ TiO_2 به‌روش دکتر بلید روی زیرلایه *FTO* نشانده شد و در دمای ۴۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت ۳۰ دقیقه سینتر شد. سپس زیرلایه خنک شده به‌مدت ۲۰ ساعت درون محلول اتانولی ۰/۴ میلی‌مولار رنگدانه پورفیرین غوطه‌ور شد. پس از آن زیرلایه از محلول رنگدانه خارج شده و با اتانول شسته شد و سپس خشک گردید. برای تهیهٔ کاتد پس از ایجاد دو سوراخ با مته ۰/۶ میلی‌متر در یک زیرلایه *FTO*، چند قطره محلول اتانولی ۰/۵ میلی‌مولار H_2PtCl_6 روی آن چکانده و به‌مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۴۷۰ درجهٔ سانتی‌گراد حرارت داده شد. پس از خنک شدن کاتد، آن را روی آند گذاشته و فاصلهٔ بین آن‌ها با قطعه‌ای سورلین به ضخامت ۵۰ میکرون برای آب‌بندی سلول پر می‌شود. سپس محلول الکترولیت ید از طریق سوراخ‌های کاتد به درون سلول تزریق شد و سپس سوراخ‌ها بسته شد. و به این ترتیب سلول آماده مشخصه‌یابی شد. این سلول با دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی ساخته شده در آزمایشگاه لایه‌های نازک دانشکدهٔ فیزیک دانشگاه علم و صنعت ایران با توان ورودی ۸۰ mW/cm^2 مشخصه‌یابی شد. عملکرد تعدادی از نمونه‌های ساخته شده ضمن این تحقیق در جدول ۱ و عملکرد سلول بهینه شده در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱. عملکرد برخی از سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایهٔ رنگدانه پورفیرین

عملکرد سلول	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{max} (v)	J_{max}(mA/cm^2)	*FF*	η %
پورفیرین(۱)	۰/۴۸	۳/۴	۰/۲۵	۲/۴	۰/۳۱	۰/۶۸
پورفیرین(۲)	۰/۴۳	۰/۶۵	۰/۲۴	۰/۴۶	۰/۴۰	۰/۱۴
پورفیرین(۳)	۰/۴۴	۰/۹	۰/۳	۰/۶	۰/۴۳	۰/۲۱

جدول ۲. عملکرد سلول خورشیدی بهینه شده ساخته شده بر پایهٔ رنگدانه پورفیرین

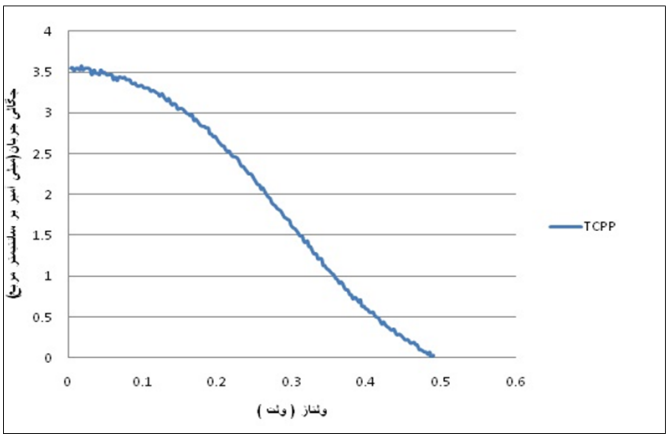
عملکرد سلول	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{max} (v)	J_{max}(mA/cm^2)	*FF*	η %
پورفیرین	۰/۴۹	۳/۶	۰/۲۳	۲/۴۳	۰/۳۲	۰/۷

نمودار چگالی جریان- ولتاژ این سلول نیز در شکل ۶ آورده شده است

نوسانات جریان روی محور ولتاژ در نمودار تاریکی، نشان‌دهندهٔ وجود جریان‌های نشتی در سلول است، به‌همین دلیل *FF* این سلول مقدار کمی دارد. وجود این جریان‌ها بیشتر به‌دلیل بازترکیب بارها در مرز TiO_2 با رنگدانه و جریان تاریک در مرز TiO_2 با الکترولیت است. وجود جریان تاریک بدین معنی است که در نقاطی از سطح TiO_2 رنگدانه جذب نشده است. با وجود آن‌که شدت جذب رنگدانه پورفیرین نسبتاً زیاد است یکی از دلایل کم بودن بازدهی پورفیرین نسبت به رنگدانه‌های کمپلکس روتنیوم این است که مولکول آن کاملاً متقارن است به‌علاوه این مولکول یک کمپلکس نیست، بنا بر این از این رنگدانه انتظار چنین بازدهی می‌رفت. در حالی‌که در سلول‌های ساخته شده با کمپلکس‌های روتنیوم به‌دلیل تقارن نداشتن مولکول آن شاهد بازدهی‌های به مراتب بیش‌تری نسبت به‌سایر رنگدانه‌های هستیم. با این حال استفاده از رنگدانه پورفیرین در ساخت سلول

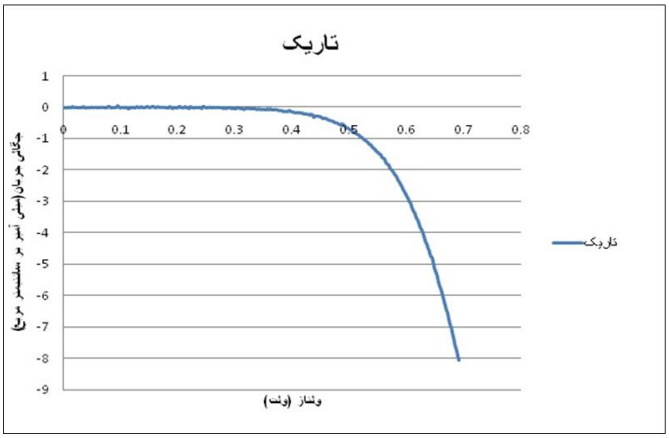
[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

خورشیدی همچنان طرفداران زیادی دارد [۶]، [۷]. برای مقایسهٔ بازدهی به‌دست آمده در این مقاله با کارهای مشابه، به ذکر چند نمونه می‌پردازیم. کالیان کامر[۱] و همکارانش بازدهی ۲/۳۸% را برای سلول ساخته شده با پورفیرین گزارش کرده‌اند. یکی از دلایل زیاد بودن این بازدهی، استفاده از لایهٔ TiO_2 با اندازهٔ نانوذرات در حدود ۴۰۰ نانومتر به‌عنوان لایهٔ پراکننده در سلول بوده است. نقش این لایه بدین‌صورت است که نانوذرات بزرگ این لایه باعث می‌شود که نور ورودی به سلول، به دفعات در سلول پراکنده شده و فوتوالکترون‌های بیش‌تری تولید شود [۸]. در حالی‌که در سلول ساخته شده در پژوهش حاضر، از چنین لایهٔ پراکننده‌ای استفاده نشده است.



شکل ۶. نمودار چگالی جریان – ولتاژ سلول *DSSC* ساخته شده بر پایه رنگدانه پورفیرین (*TCPP*)

نمودار چگالی جریان- ولتاژ این سلول در حالت تاریکی در شکل ۷ آورده شده است



شکل ۷. نمودار چگالی جریان – ولتاژ سلول *DSSC* ساخته شده بر پایه پورفیرین در حالت تاریکی

۱. Kalyan Kumar

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

نتیجه‌گیری

رنگدانه ساخته شده در این پژوهش در مقایسه با نمونه‌های مراجع ذکر شده، خواص جذبی خوبی دارد. پورفیرین شدت جذب نور را نسبت به لایهٔ TiO_2 افزایش چشمگیری داد. بازدهی به‌دست آمده برای سلول ساخته شده در این مقاله با توجه به شرایط ساخت، مانند استفاده نکردن از لایهٔ پراکننده و کمک جاذب‌ها، مقدار چشمگیری است. انتظار می‌رود که اگر خطاهای آزمایش کاسته شود و از مواد با کیفیت خوب برای ساخت سلول استفاده شود می‌توان عدد بازدهی را افزایش داد.عوامل گوناگونی در افزایش بازده سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگ پورفیرین وجود دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به ترکیب کردن پلیمرهای‌هادی و پورفیرین [۹]، ترکیبات پورفیرینی دارای ساختاردهندهٔ -سیستم پای-پذیرنده [۱۰]، ترکیبات پورفیرینی با گستردگی سیتم پای [۱۱] و کامپوزیت پورفیرین با نانوساختارهای کربنی [۱۲] اشاره کرد. با توجه به تحقیقات انجام شده بر روی این رنگ، به‌نظر می‌رسد که رنگ مذکور قابلیت افزایش بازده را داشته باشد. ما در ابتدای کار، تحقیق خود را با ساختار ساده این رنگ شروع کردیم و ساختارهای پیچیده تر این ترکیب و همچنین انواع کامپوزیت آن با نانوساختارهای کربنی در دست بررسی هستند.

منابع

1. Antonio Luque, Steven Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, Copyright © (2011).
2. S. Lipstman, S. Muniappan, I. Goldberg, "Interwoven hydrogen-bonded network assembly and supramolecular isomerism of porphyrin as its dimethylformamide solvate", Crystal Structure Communications, Vol 63 (2007).
3. SeWoong Park1, Kyungtae Lee1, Doh-Kwon Lee1, Min Jae Ko1, Nam-Gyu Park2 and Kyungkon Kim, "Expanding the spectral response of a dye-sensitized solar cell by applying a selective positioning method", IOP science,Vol22 (2011).
4. M. Tronchin, G. Juri, M, Neumann, "Sunlight- promoted photosesitizing and photophysical properties of porphyrins", J.photochem. phtotobiol. A:Chem, Vol 83, (1994).

۵. محمدمهدی کاشانی مطلق، رحمت‌الله رحیمی، مرضیه جواهری کچوسنگی، *خواص طیفی نانوذرات پورفیرین*، همایش ملی یافته‌های نوین شیمی در صنعت و پزشکی، اسفند (۱۳۸۷).

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

6. Ivana Radivojevic, Giorgio Bazzan, Benjamin P. Burton-Pye, Kemakorn Ithisuphalap, Raihan Saleh, Michael F. Durstock, Lynn C. Francesconi, and Charles Michael Drain, "Zirconium(IV) and Hafnium(IV) Porphyrin and Phthalocyanine Complexes as New Dyes for Solar Cell Devices", J. Phys. Chem. C 116 (2012) 15867.

7. Aaron S. Hart, Chandra B. KC, Habtom B. Gobeze, Lindsey R. Sequeira, and Francis D'Souza, "Porphyrin-Sensitized Solar Cells: Effect of Carboxyl Anchor Group Orientation on the Cell Performance", ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (2013).

8. Kalyan Kumar Pasunooti, Jun-Ling Song, Hua Chai, Pitchamuthu Amaladass, Wei-Qiao Deng, Xue-Wei Liu,"Synthesis, characterization and applicationof trans-D-B-A-porphyrin based dyes in dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol 218 (2011) 219-225.

9. Na Xiang, Xianwei Huang, Xiaoming Feng, Yijiang Liu, Bin Zhao, Lijun Deng, Ping Shen, Junjie Fei, Songting Tan, "The structural modification of thiophene-linked porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells", Dyes Pigments, 88 (2011).

10. Xuebin Huang, Chunli Zhu, Shiming Zhang, Weiwei Li, Yunlong Guo, Xiaowei Zhan, Yunqi Liu and Zhishan Bo, "Porphyrin-Dithienothiophene π-Conjugated Copolymers: Synthesis and Their Applications in Field-Effect Transistors and Solar Cells", Macromolecules, 41(2008).

11. Cheng-Wei Lee, Hsueh-Pei Lu, Nagannagari Masi Reddy, Hsuan-Wei Lee, Eric Wei-Guang Diau, Chen-Yu Yeh, "Electronically coupled porphyrin-arene dyads for dye-sensitized solar cells", Dyes Pigments, 91 (2011).

12. Hironobu Hayashi, Ian V. Lightcap, Masahiko Tsujimoto, Mikio Takano, Tomokazu Umeyama, Prashant V. Kamat, and Hiroshi Imahori, "Electron Transfer Cascade by Organic/Inorganic Ternary Composites of Porphyrin, Zinc Oxide Nanoparticles, and Reduced Graphene Oxide on a Tin Oxide Electrode that Exhibits Efficient Photocurrent Generation", J. Am. Chem. Soc., 133 (2011).

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]