

# UTICAJ STRUKTURE AZO BOJA NA FOTONAPONSKE KARAKTERISTIKE SOLARNIH ČELIJA AKTIVIRANIH BOJOM

## INFLUENCE OF AZO DYE STRUCTURE ON PHOTOVOLTAIC CHARACTERISTICS OF DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

Luka MATOVIĆ<sup>1\*</sup>, Julijana TADIĆ<sup>1</sup>, Aleksandra MAŠULOVIĆ<sup>1</sup>, Nemanja TRIŠOVIĆ<sup>2</sup>,  
Jelena LAĐAREVIĆ<sup>2</sup>, Dušan MIJIN<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu,  
Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

<sup>2</sup> Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

*Solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom (DSSC), kao nova solarna tehnologija i glavni konkurent solarnih ćelija baziranih na silicijumu, u jeku su istraživanja poslednje dve decenije. U ovom radu sintetisano je šest azo boja na bazi benzojeve i cimetne kiseline, koje imaju ulogu generatora nosioca naelektrisanja u DSSC sistemu. Jedinjenja su okarakterisana temperaturama topljenja, UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektroskopijom. Snimljene su strujno-naponske karakteristike solarnih ćelija i određeni su osnovni operativni parametri: gustina struje kratkog spoja ( $J_{SC}$ ) i napon otvorenog kola ( $V_{OC}$ ). Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da 4-(2-hidroksinaftalen-1-ilazo)cimetna kiselina, kao i 4-[4'-(N,N-dimetilamino)fenilazo]cimetna kiselina daju najveću efikasnost fotokonverzije.*

**Ključne reči:** DSSC; nosioci šarže; benzojeva kiselina; cimetna kiselina; zavisnosti gustine struje od napona

*Dye-sensitized solar cells (DSSC), as a main competitor to a silicon solar cells, present a new solar technology which has been in constant development for the last two decades. In this paper, six azo dyes based on benzoic and cinnamic acid moiety, which represent a generators of charge carriers, has been synthesized. Compounds were characterized by melting point, UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Current density-voltage curves were recorded in order to determine basic DSSC operating parameters i.e. short-circuit current density ( $J_{SC}$ ) and open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ). Based on the obtained results, 4-(2-hydroxynaphthalenazo)cinnamic acid and 4-[4'-(N,N-dimethylamino)phenylazo]cinnamic acid have shown the most significant energy conversion efficiency*

**Key words:** DSSC; charge carriers; benzoic acid; cinnamic acid; current density-voltage curves

### 1 Uvod

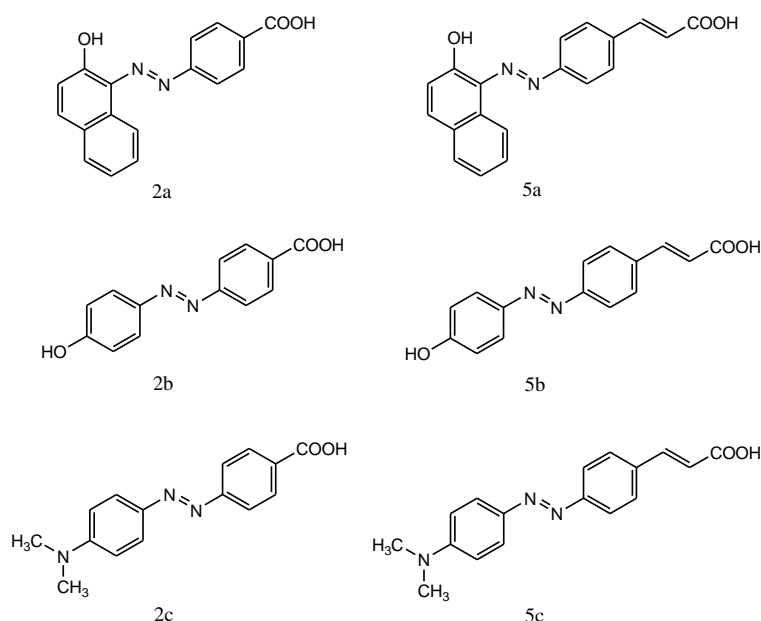
Solarne ćelije aktivirane bojom (eng. Dye-sensitized solar cells, DSSC), predstavljaju multi-komponentni sistem, u kome sve komponente rade sinergistički, kako bi upadna svetlost bila transformisana u električnu struju [1,2]. Fotosenzitivizator – molekul boje, kao jedna od glavnih komponenti, ima višestruku ulogu u ovom sistemu. Da bi bio validan, mora ispunjavati nekoliko uslova: (i) posedovanje termo- i fotostabilnosti (ii) posedovanje mogućnosti apsorpcije u što široj oblasti apsorpcionog spektra (UV i bliska IR) i (iii) deponovanje molekula boje na poluprovodni sloj TiO<sub>2</sub> mora biti optimalno, što znači da se boja mora dobro adsorbovati na površinu TiO<sub>2</sub>, preko odgovarajućih funkcionalnih grupa (–COOH, –SO<sub>3</sub>H, –PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> itd.) [3,4]. U skladu sa tim, azo boje su privukle veliku pažnju poslednjih godina. Azo boje, kao fotoaktivna jedinjenja, odlikuju se odličnim optičkim svojstvima i hemijskom stabilnošću. Poseduju mogućnost supstitucije različitih hemijskih grupa na glavnu hromoforu, pri čemu se mogu poboljšavati hemijska i fizikohemijska svojstva ovih molekula. Zahvaljujući intermolekulskim  $\pi$ - $\pi^*$  prelazima poseduju velike vrednosti molarnih apsorpcionih

\* Corresponding author, e-mail: lmatovic@tmf.bg.ac.rs

koeficijenta. Takođe, jeftinije su za proizvodnju i manje štetne po okolinu od solarnih ćelija senzitiviranih metalnim kompleksima [5,6].

## 2 Eksperimentalni deo

U cilju određivanja zavisnosti molekulske strukture od fotonaponskih karakteristika, šest monoazo boja, D- $\pi$ -A strukture, je sintetizovano u ovom radu, uključujući: ((2-hidroksinaftalen-1-il)azo)benzoevu kiselinu (**2a**), (4-(4'-hidroksifenil)azo)benzoevu kiselinu (**2b**), (4-(4'-*N,N*-dimetilaminofenil)azo)benzoevu kiselinu (**2c**), ((2-hidroksinaftalen-1-il)azo)cimetnu kiselinu (**5a**), (4-(4'-hidroksifenil)azo)cimetnu kiselinu (**5b**) i (4-(4'-*N,N*-dimetilaminofenil)azo)cimetnu kiselinu (**5c**). Svi strukturni analozi sadrže iste elektron-donorske grupe: *N,N*-dimetilamino grupu, hidroksilnu grupu i  $\beta$ -naftalensku jedinicu (Shema 1). U prvom delu rada, izvršena je sinteza pomenutih azo boja i njihova karakterizacija, a zatim su sastavljene solarne ćelije okarakterisane merenjem zavisnosti gustine električne struje ( $J_{SC}$ ) od napona otvorenog kola ( $V_{OC}$ ), koristeći solarni simulator.



Shema 1. Molekulske strukture šest sintetizovanih azo boja

### 2.1 Sinteza azo boja

Sve azo boje, kao i njihovi odgovarajući prekursori, sintetizovani su modifikovanim postupcima datim u literaturi [7-12]. Dobijena jedinjenja okarakterisana su temperaturom topljenja, UV-Vis i FT-IR,  $^1H$  i  $^{13}C$  NMR apsorpcionim spektrima, pri čemu su svi dobijeni podaci poznatih jedinjenja bili u skladu sa literaturnim [7-12].

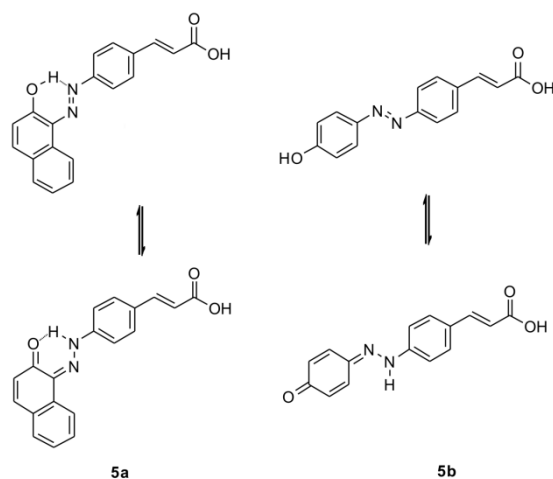
### 2.2 Priprema solarne ćelije

Priprema komponenata solarnih ćelija, kao i sastavljanje, rađeni su prema postupcima datim u literaturi [1, 13, 14].

## 3 Rezultati i diskusija

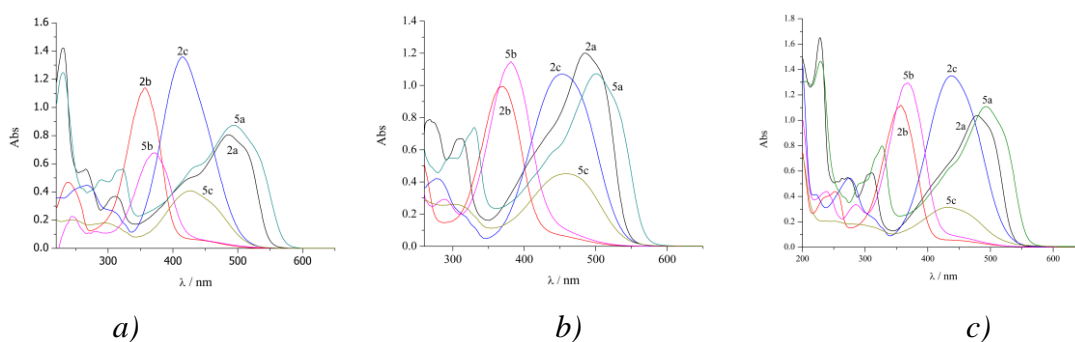
### 3.1 Tautomerizam i solvatohromizam azo boja

Teoretski, četiri od šest sintetizovanih azo molekula poseduju sposobnost tautomerije, zbog prisustva hidroksidne grupe u *o*- i *p*- položaju u odnosu na azo vezu (Shema 2). U molekulima **2a** i **5a** dolazi do formiranja jakih intramolekulskih vodoničnih veza u oba tautomera, što dovodi do formiranja pseudo-šestočlanog prstena, koja doprinosi dodatnoj stabilizaciji ovih molekula u odnosu na ostale strukturne analoge iz obe serije.



Shema 2. Prikaz tautomernih oblika i intramolekulske vodonične veze u molekulu 5a (slična shema se može prikazati za jedinjenje 2a)

Kako bi se detaljnije proučio solvatohromizam šest sintetizovanih monoazo boja, boje su rastvorene u tri rastvarača različite polarnosti: etanolu, DMSO-u i acetonitrilu (Slika 1).



Slika 1. Apsoptionske krive šest sintetizovanih azo boja u tri rastvarača: a) etanolu, b) DMSO-u i c) acetonitrilu

Apsoptionski maksimumi molekula odgovaraju  $\pi-\pi^*$  prelazima između dva fenilna jezgra, tj. fenilnog jezgra i 2-hidroksinaftalenske jedinice molekula, dok pikovi na nižim talasnim dužinama odgovaraju  $n-\pi^*$  prelazima između fenilnog jezgra benzoeve/cimetne kiseline i azo grupe molekula. Ovakav trend je dosledan u sva tri rastvarača.

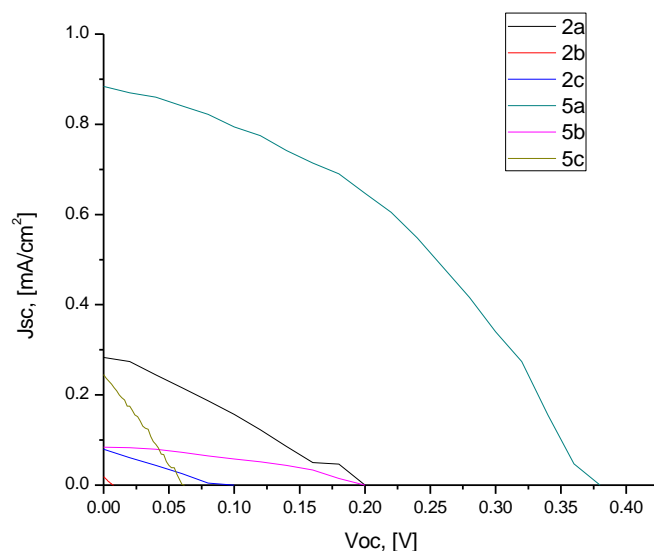
### 3.2 Određivanje fotonaponskih karakteristika

U cilju određivanja fotonaponskih karakteristika, solarne ćelije su osvetljavane UV lampom, marke Osram (Osram halogen lamp), pri čemu su mereni napon i jačina generisane struje. Snaga UV lampe je iznosila 300 W, dok je osvetljenost solarne ćelije iznosila AM 1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>). Efektivna površina svih solarnih ćelija je bila uniformna i iznosila je 0.25 cm<sup>2</sup>. Eksperimentalno dobijeni podaci gustine električne struje kratkog spoja ( $J_{sc}$ ) i napona otvorenog kola ( $V_{oc}$ ), su kasnije korišćeni za određivanje osnovnih parametara rada solarne ćelije, kao što su faktor punjenja ( $ff$ ) i efikasnost konverzije solarne ćelije ( $\eta$ ), prikazanim jednačinama 1 i 2.

$$ff = \frac{J_{mp} \times V_{mp}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times ff}{P_{in}} \quad (2)$$

Na Slici 2 prikazan je dijagram zavisnosti eksperimentalno određenih vrednosti  $J_{sc}$  i  $V_{oc}$  šest sintetizovanih azo boja.



Slika 2. Dijagram zavisnosti eksperimentalno dobijenih vrednosti  $J_{sc} - V_{oc}$  šest ispitivanih azo boja

Izračunate vrednosti faktora punjenja ( $ff$ ) i efikasnosti konverzije ( $\eta$ ) šest sintetizovanih azo boja prikazani su u Tabeli 1.

Tabela 1. Izračunate vrednosti  $ff$  i  $\eta$

Jedinjenje	$ff$	$\eta$ [%]
<b>2a</b>	0,28	0,016
<b>2b</b>	0,22	$3,1 \times 10^{-5}$
<b>2c</b>	0,22	0,0018
<b>5a</b>	0,40	0,14
<b>5b</b>	0,37	0,062
<b>5c</b>	0,28	0,0043

- $ff$  - faktor punjenja
- $\eta$  - efikasnost konverzije

### 3.3 Korelacija između solvatohromizma, strukturnik karakteristika azo boja i $J_{sc}$

Sa Slike 2 se može uočiti da su azo boje **2a** i **5a** dale najveće vrednosti  $J_{sc}$  i  $V_{oc}$ , a samim tim i efikasnosti konverzije solarnih ćelija u obe serije sintetizovanih molekula. Takođe, primećuje se da su svi molekuli iz serije **5a-c** generisali veće količine  $J_{sc}$  i  $V_{oc}$  u odnosu na svoje strukturne analoge iz **2a-c** serije, sa izuzetkom molekula **5c**, koji je dao nešto niže vrednosti napona otvorenog kola, poredeći ga sa **2c**. Serijskom analizom, uočava se da je molekul **2a** je dao veće količine generisane struje od druga dva molekula (**2b** i **2c**). Razlog tome je batohromno pomeranje apsorpcionog maksimuma molekula **2a** u odnosu na **2b** i **2c** (Slika 1), usled boljeg elektron-donorskog efekta 2-hidroksi-naftalenske jedinice u odnosu na *N,N*-dimetilamino- (**2c**) i hidroksilnu grupu (**2b**). Takođe, u molekulu **2a** dolazi do uspostavljanja intramolekulske vodonične veze (Shema 3), što takođe doprinosi da ovaj molekul apsorbuje na višim talasnim dužinama. Isti trend se može uočiti i u **5a-c** seriji [15],[16]. Sa druge strane, unakrsnom analizom, uočava se da molekul **5a**, usled proširene konjugacije u odnosu na svog strukturnog analoga, **2a**, apsorbuje na većim talasnim dužinama, a samim tim generiše veće količine električne struje. Slična analogija se uočava i kod ostalih molekula iz serije **5a-c**. Iz svega navedenog se može izvući zaključak da produženjem konjugacije dolazi do batohromnog pomeranja

apsorpcionih maksimuma molekula, što rezultira u apsorpciji na višim talasnim dužinama. Ovo, dalje, rezultira generisanjem većih količina  $J_{SC}$  i  $V_{OC}$  prilikom osvetljenja solarne ćelije, što dovodi do bolje efikasnosti konverzije DSSC.

#### 4 Zaključak

U ovom radu sintetizovano je šest monoazo boja na bazi benzoeve (**2a-c**) i cimetne kiseline (**5a-c**), pri čemu su ispitane njihove strujno-naponske karakteristike. Produženjem konjugacionog niza, pri zameni benzoeve, cimetnom kiselinom u molekulu, dolazi do pomeranja apsorpcionih maksimuma molekula ka većim talasnim dužinama u UV spektru (batohromni pomeraj). Sličan efekat ima i uvođenje različitih elektron-donorskih funkcionalnih grupa, pri čemu se 2-hidroksinaftalenska jedinica pokazala boljom elektron-donorskom grupom od *N,N*-dimetilamino- i hidroksilne grupe. Ovo je rezultiralo generisanjem većih količina električne struje molekula **5a-c** serije, a samim tim i boljom efikasnošću konverzije solarnih ćelija senzitiviziranim ovim molekulima. Isto tako, proširena konjugacija u molekulu **5a**, omogućava apsorpciju na većim talasnim dužinama u UV spektru, što rezultira generisanjem većih vrednosti  $J_{SC}$  i  $V_{OC}$  u odnosu na **2a**.

#### Zahvalnica

Istraživanja u ovom radu izvršena su u okviru aktivnosti na projektu OI 172013, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

#### 5 Reference

- [1] **Nakajima K., K. Ohta, H. Katayanagi, K. Mitsuke**, Photoexcitation and electron injection processes in azo dyes adsorbed on nanocrystalline  $TiO_2$  films, *Chemical Physics Letters*, 510 (2011), 4-6, pp. 228-233.
- [2] **Han M., X. Zhang, X. Zhang, C. Liao, B. Zhu**, Azo-coupled zinc phthalocyanines: Towards broad absorption and application in dye-sensitized solar cells, *Polyhedron*, 85 (2015), pp. 864-873.
- [3] **Dinçalp H., F. Toker, I. Durucasu, N. Avcibaşı, S. Icli**, New thiopene-based azo ligands containing azo methane group in the main chain for determination of copper(II) ions, *Dyes and Pigments*, 75 (2007), 1, pp. 11-24.
- [4] **Grätzel M.**, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2003), 2, pp. 145-153.
- [5] **Novir S.B., S. M. Hashemianzadeh**, Quantum chemical investigation of structural and electronic properties of *trans*- and *cis*-structures of some azo dyes for dye-sensitized solar cells, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1102 (2017), pp. 87-97.
- [6] **Prajongtat P., S. Suramitr, S. Nokbin, K. Nakajima, K. Mitsuke**, Density functional theory study of adsorption geometries and electronic structures of azo-dye based molecules on anatase  $TiO_2$  surface for dye-sensitized solar cell applications, *Journal of Molecular graphics and Modeling*, 76 (2017), pp. 551-561.
- [7] **Faridoon, A. L. Edkins, M. Isaacs, D. Mnkandhla, H. C. Hoppe**, Synthesis and evaluation of substituted 4-(*N*-benzylamino)cinnamate esters as potential anti-cancer agents and HIV-1 integrase inhibitors, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26 (2016), 15, pp. 3810-3812.
- [8] **Skinner W.A., M. G. M. Schelstraete, B. R. Baker**, Potential Anticancer agents. XLVIII. Analogs of Chlorambucil. VI.2 Ring Isomers, *Journal of Organic Chemistry*, 26 (1961), pp. 1554-1557.
- [9] **Fukuda H., K. Nishikawa, Y. Fukunaga, K. Okuda, K. Kodama**, Synthesis of fluorescent molecular probes based on *cis*-cinnamic acid and molecular imaging of lettuce roots, *Tetrahedron*, 72 (2016), 41, pp. 6492-6498.
- [10] **Haba O., H. Itabashi, S. Sato, K. Machida, T. Koda**, UV-Induced Stable Planar Alignment of Nematic Liquid Crystals Using a Polypropyleneimine Dendrimer Having a Mesogen

Consisting of Cinnamate and Azobenzene Moieties, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 610 (2015), 1, pp. 201-209.

- [11] **Folcia C.L., I. Alonso, J. Ortega, J. Etxebarria, I. Pintre**, Achiral Bent-Core Liquid Crystals with Azo and Azoxy Linkages: Structural and Nonlinear Optical Properties and Photoisomerization, *Chemistry of Materials*, 18 (2016), 19, pp. 4617-4626.
- [12] **Adegoke O.A., O. S. Idowu, A. A. Olaniyi**, Synthesis and spectroscopic characterization of 4-carboxyl-2,6-dinitrophenylazohydroxynaphthalenes, *Dyes and Pigments*, 77 (2008), 1, pp. 111-117.
- [13] **Zhang L., J. M. Cole, C. Dai**, Variation in Optoelectronic Properties of azo Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Semiconductor Interfaces with Different Adsorption Anchors: Carboxylate, Sulfonate, Hydroxyl and Pyridyl Groups, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014), 10, pp. 7535-7546.
- [14] **Zhang L., J. M. Cole**, TiO<sub>2</sub>-Assisted Photoisomerization of Azo Dyes Using Self-Assembled Monolayers: Case Study on para-Methyl red Towards Solar-Cell Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014), 5, pp. 3742-3749.
- [15] **Chen X. C., T. Tao, Y. G. Wang , Y. X. Peng , W. Huang**, Azo-hydrazone tautomerism observed from UV-Vis spectra by pH control and metal-ion complexation for two heterocyclic disperse yellow dyes, *Dalton Transactions*, 41 (2012), pp. 11107-11115.
- [16] **Mirković J., J. Rogan, D. Poletti, V. Vitnik, Ž. Vitnik**, On the structures of 5-(4-, 3- and 2-methoxyphenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone: An experimental and theoretical study, *Dyes and Pigments*, 104 (2014), pp. 160-168.